



**ESTUDIO DE SERIES TEMPORALES  
Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL  
MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO  
EN DISTINTAS ÁREAS DEL PAÍS VASCO**

**Ainhoa  
Inza  
Aguirre**

2010

eman ta zabal zazu



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea



**ZTF-FCT**  
Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología









**ESTUDIO DE SERIES TEMPORALES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL  
MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO EN  
DISTINTAS ÁREAS DEL PAÍS VASCO**

Memoria de tesis presentada por

**Ainhoa Inza Aguirre**

en el Departamento de Química Inorgánica en la Facultad de Ciencia y Tecnología de  
la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) para optar al grado de Doctora

Leioa, febrero de 2010





**ESTUDIO DE SERIES TEMPORALES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL  
MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO EN  
DISTINTAS ÁREAS DEL PAÍS VASCO**

**Ainhoa Inza Aguirre**

Leioa, febrero de 2010

Directores de tesis:

**Luis Ángel Ortega Cuesta**

**José Ignacio Gil Ibarguchi**

Departamento de Mineralogía y Petrología

Facultad de Ciencia y Tecnología

Universidad del País Vasco (UPV/EHU)

Tutor de doctorado:

**Luis Lezama Diago**

Departamento de Química Inorgánica

Facultad de Ciencia y Tecnología

Universidad del País Vasco (UPV/EHU)







***...gure baitan datza eguzkia***

***iluna eta izotza***

***urratu dezakeen argia***

***urtuko duen bihotza...***

**J.A. Artze**

***Aita, ama eta anaiari,  
eman didazuen guztiagatik***



## **AGRADECIMIENTOS**

En este apartado quiero expresar mi agradecimiento a todas las personas que de algún modo han hecho posible que esta memoria salga a la luz.

Este trabajo se ha realizado en el Departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencia y Tecnología de Leioa bajo la dirección del Dr. Luis Ángel Ortega y el Dr. José Ignacio Gil Ibarguchi, a quienes quiero agradecer su ayuda. Gracias por confiar en mí y darme la oportunidad de realizar esta tesis.

Al mismo tiempo, deseo hacer constatar mi agradecimiento al Dr. Xavier Querol del Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera, actualmente Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA), por compartir conmigo su amplio conocimiento acerca del material particulado atmosférico. No tengo palabras para agradecer su apoyo y dedicación.

Agradezco asimismo a la Dra. Mariví Albizu responsable de la Red de Sensores de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire y al personal del Departamento de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, actual Departamento de Medio Ambiente, Planificación Territorial, Agricultura y Pesca del Gobierno Vasco, por financiar a través de diversos proyectos de investigación las campañas de muestreo y análisis y suministrar valiosa información complementaria sobre las estaciones investigadas y su entorno.

Al Servicio de Geocronología y Geoquímica Isotópica de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) por ayudarme a poner a punto la metodología de análisis simultánea de elementos mayores y traza por ICP-MS para las muestras de material particulado atmosférico.

Al Dr. Andrés Alastuey y a la gente del Instituto Jaume Almera, hoy IDAEA, de Barcelona del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

A la Dra. Silvia Alonso del Centro de Investigación de Izaña (CSIC-AEMET), por estar siempre dispuesta a aclarar todas mis dudas sobre las intrusiones de aire africano.

Al Dr. Jesús de la Rosa del Departamento de Geología de la Universidad de Huelva.

Al Dr. Luis Lezama por ser mi tutor durante los cursos de doctorado y darme la oportunidad de presentar este trabajo en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencia y Tecnología de Leioa.

Por último, y no por ello menos importante, quiero agradecer el apoyo recibido por mi familia, amigos y compañeros.

## RESUMEN

En esta memoria se presentan los resultados de los estudios realizados con el objetivo de contribuir a un mayor conocimiento de la contaminación atmosférica por material particulado (PM, *particulate matter*), concretamente en la granulometría PM<sub>10</sub>, en el País Vasco. Para ello se han analizado las series de datos diarios de concentración de PM<sub>10</sub> obtenidas durante un periodo de 4 años (2004-2007) en distintas estaciones de medida. Por otra parte, y a partir del desarrollo de una fase experimental llevada a cabo en varios emplazamientos del País Vasco con diferentes equipos de medida, se han obtenido nuevas series de datos diarios de concentración de PM<sub>10</sub> así como la composición química de este PM. El análisis estadístico de estos datos ha permitido caracterizar sus principales fuentes de emisión, así como cuantificar los aportes de las fuentes a los niveles de inmisión de este contaminante. En todo momento se ha realizado una estimación del grado de cumplimiento de la Directiva 2008/50/CE.

La primera parte del trabajo efectuado se describe en el capítulo 3. Esta fase de la investigación se centró en el estudio de las series temporales de niveles de PM<sub>10</sub> en aire ambiente para el periodo 2004-2007 en estaciones seleccionadas del País Vasco que, tras el estudio llevado a cabo, fueron clasificadas de acuerdo con los siguientes tipos: (i) de fondo regional, (ii) rurales-suburbanos, (iii) de fondo urbano y (iv) urbanos. El intervalo de los niveles medios anuales de PM<sub>10</sub> registrados en las estaciones de los diferentes tipos establecidos para este periodo fue de: 11-13, 14-16, 21-24 y 22-37  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub>, respectivamente. Estos valores se sitúan dentro del intervalo normal establecido para los tipos de estaciones similares de la Península Ibérica.

En cuanto a los límites impuestos por la legislación (promedio anual de PM<sub>10</sub> y número de superaciones del valor límite diario), en algunas estaciones urbanas se superó el número anual permitido de 35 superaciones del valor límite diario de 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub>. También se ha constatado que los niveles de PM en las estaciones urbanas estuvieron dominados principalmente por el tráfico a lo largo del periodo estudiado.

El número de superaciones del valor límite diario de PM<sub>10</sub> en las estaciones de fondo regional estuvo muy influenciado por la entrada de masas de aire procedentes del norte de África. A partir de los datos de PM registrados para estas estaciones se ha cuantificado la contribución anual media de los episodios africanos a los niveles de

PM<sub>10</sub> en 1-2 µg/m<sup>3</sup> para el periodo 2004-2007. La contribución media del fondo continental en el País Vasco para los años 2004-2007 se ha cuantificado en 7 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, la del fondo regional en 5 µg/m<sup>3</sup>, la rural-suburbana en 3 µg/m<sup>3</sup> y las del fondo urbano y urbano en 7 y 6 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, respectivamente.

Los resultados del segundo estudio llevado a cabo se exponen en el capítulo 4. Se han determinado los niveles, composición química y fuentes del PM<sub>10</sub> en la estación ubicada en el municipio de Sondika. Para la realización de dicho estudio se utilizó un muestreador automático basado en la atenuación de la radiación beta y un captador de alto volumen Digitel DHA-80. El muestreo gravimétrico de PM<sub>10</sub> se efectuó durante periodos de quince días consecutivos para cada mes durante los periodos: 1 de Junio de 2006 a 30 de Septiembre de 2006 (verano de 2006), y 1 de Diciembre de 2006 a 31 de Marzo de 2007 (invierno de 2007).

Durante los ocho meses del estudio se obtuvieron 115 muestras de 24 h de PM<sub>10</sub> que, una vez pesadas, se analizaron químicamente. Se pudo constatar que el equipo automático BETA infravaloró los valores de concentración de PM<sub>10</sub> para el periodo de invierno con respecto al equipo manual de referencia DIGITEL. El factor de corrección (DIGITEL/BETA) fue de 1.00 para el periodo de verano 2006 y de 1.20 para el periodo de invierno 2007. Una vez aplicados los factores de corrección, en Sondika el valor medio obtenido para el periodo 1 de Junio de 2006 a 31 de Mayo de 2007 fue de 30 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>. Este valor medio se encuentra dentro del intervalo registrado para las estaciones urbanas del País Vasco (22-37 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>) y en la zona baja del intervalo calculado para estaciones urbanas (28-42 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>) y urbano-industriales (28-47 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>) de la Península Ibérica.

Los niveles medios de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM<sub>10</sub> fueron: 65, 1.2 (tanto de Cd como de As) y 17 ng/m<sup>3</sup>, respectivamente, todos ellos por debajo de los valores límite y objetivo indicados en las Directivas 2008/50/CE y 2004/107/CE. En el caso del Ni el valor medio registrado (17 ng/m<sup>3</sup>) está muy cerca del valor objetivo (20 ng/m<sup>3</sup>), cuando habitualmente el Ni en áreas urbanas presenta niveles medios por debajo de 5 ng/m<sup>3</sup>. El Mn (38 ng/m<sup>3</sup>; concentración media anual) y el V (máximo valor registrado de 22 ng/m<sup>3</sup>) tampoco superan los valores sugeridos por la Organización Mundial de la Salud (OMS).

El análisis del modelo PMF (*Positive Matrix Factorization*) ha permitido distinguir 6 factores (fuentes o tipos de fuentes) que contribuyen en la masa de las partículas PM<sub>10</sub>: industrial 1 (Zn/Pb), industrial 2 (acería), crustal, marino, tráfico y sulfato regional. La contribución de cada uno de ellos fue de 2.0, 2.4, 5.4, 3.4, 8.6 y 6.3 µg/m<sup>3</sup> (7, 8, 19, 12, 32 y 23 %), respectivamente. Esto indica que en Sondika, el tráfico es la fuente principal de impacto sobre los niveles de PM en aire ambiente. En cuanto a la fuente regional de sulfato, siguiente en importancia en cuanto a la contribución, se considera que podría estar muy influenciada por las emisiones de una refinería y las asociadas a la combustión de coque de petróleo y fuel-oil de una central térmica, así como, probablemente, procedentes de los buques.

El tercer estudio, descrito en el capítulo 5, corresponde al muestreo efectuado durante el periodo 19 de Octubre de 2006 a 26 de Enero de 2007 en el Puerto de Pasaia. Para este estudio también se contó con un muestreador automático basado en la atenuación de la radiación beta y un captador de alto volumen Digitel DHA-80, ambos equipados con cabezal de PM<sub>10</sub>. Se obtuvieron 85 muestras diarias de PM<sub>10</sub>, las cuales, tras determinar los niveles de PM<sub>10</sub> por gravimetría, se analizaron químicamente siguiendo la misma metodología que en Sondika.

Para el periodo de 19-10-2006 a 26-01-2007 se registró en Pasaia un valor medio de 63 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>. Este valor medio se encuentra muy por encima del intervalo registrado para las estaciones urbanas del País Vasco (22-37 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>) y del intervalo descrito en la bibliografía para estaciones urbanas (28-42 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>), urbano-industriales (28-47 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>) y de "hotspots" de tráfico/ industrial (37-48 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>) de la Península Ibérica. A los valores de PM<sub>10</sub> registrados les corresponde un percentil 90.4 de 141 µg/m<sup>3</sup> (valor muy superior a 50 µg/m<sup>3</sup>) de manera que en esta ubicación se supera sin duda el número de días de superación permitido para el valor límite diario establecido por la Directiva 2008/50/CE.

Los eventos de lluvia tuvieron una incidencia sumamente importante en la disminución de los niveles de PM. No obstante, se constata que el efecto de la limpieza no es suficiente para conseguir una reducción de las emisiones fugitivas de PM procedentes de la descarga de chatarra o de los acopios del muelle. Únicamente cuando no existe actividad portuaria se registran unos niveles de PM<sub>10</sub> relativamente bajos, aunque 42 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> siguen siendo niveles elevados de partículas.

En las muestras de PM<sub>10</sub> el componente más abundante fue el OM+EC, con un valor promedio de 23 µg/m<sup>3</sup>. Esta concentración representa el 35 % de la concentración total de PM<sub>10</sub> obtenida. El resto de los componentes más abundantes fueron el carbonato, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, y la sílice, SiO<sub>2</sub> (8.5 y 6.2 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente), el Ca (5.6 µg/m<sup>3</sup>), el Fe (4.8 µg/m<sup>3</sup>), el nitrato, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y el sulfato no marino, nm SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (ambos 2.5 µg/m<sup>3</sup>). Los elementos traza más abundantes son Zn, Pb, Ti, Cu, Mn, Ba, Sr y Cr encontrándose éstos en un intervalo entre 14-237 ng/m<sup>3</sup>. Se considera que todo ello está relacionado con los procesos de descarga de chatarra en la zona de estudio, además de con el tráfico asociado a la descarga y las obras de la carretera.

El análisis de PMF ha permitido distinguir 5 tipos de fuente que contribuyen en la masa de las partículas PM<sub>10</sub>: descarga de chatarra, materia mineral (crustal), aerosol marino, tráfico rodado y secundario regional. La contribución de cada uno de ellos fue de 16, 28, 3.7, 7.4 y 9.3 µg/m<sup>3</sup> (25, 44, 6, 11 y 14 %), respectivamente. Asumiendo los niveles de PM<sub>10</sub> medios atribuibles a la materia crustal y a la descarga de chatarra equivalentes a los de los fines de semana (8 y 3 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente), manteniendo los niveles medios del resto de las contribuciones (tráfico, marino y secundario), se podrían registrar niveles medios alrededor de 30 µg/m<sup>3</sup>, lo cual supone un nivel medio de PM<sub>10</sub> aceptable. Esto demuestra que en el Puerto de Pasaia el problema más importante, en cuanto a los altos niveles de PM registrados, y que debería de regularse (con buenas prácticas de trabajo) es la descarga de chatarra y el tráfico asociados al transporte de este material.

Finalmente, y en base a los resultados obtenidos, se recomienda la aplicación sistemática de las metodologías utilizadas en este trabajo al estudio de otras áreas del País Vasco así como la ampliación a los niveles PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> y la aplicación de nuevas técnicas analíticas a la investigación sobre el PM.

***Ez heldu ezeri,***

***ezpada haitzean irauteko behar duzunari***

***Ron Kauk***



## ÍNDICE

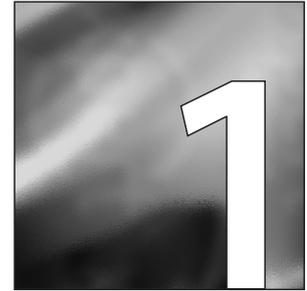
<b>1 - INTRODUCCIÓN</b>	<b>19</b>
1.1 Efectos del material particulado sobre la salud	20
1.2 Distribución granulométrica	22
1.3 Principales tipos de material particulado atmosférico	23
1.3.1 Materia mineral (o crustal)	24
1.3.2 Aerosol marino	25
1.3.3 Compuestos de azufre	25
1.3.4 Compuestos de nitrógeno	27
1.3.5 Compuestos de carbono	29
1.4 Origen y fuentes	30
1.4.1 Emisiones antrópicas	31
1.5 Marco normativo	33
<b>2 - ANTECEDENTES, OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS</b>	<b>39</b>
2.1 Antecedentes	39
2.2 Objetivos	41
2.3 Estructura de la tesis	42
<b>3 - SERIES TEMPORALES DE NIVELES DE PM<sub>10</sub> EN EL PAÍS VASCO</b>	<b>47</b>
3.1 Características de la zona de estudio: climatología y dinámica atmosférica	48
3.2 Estaciones de control y medidas realizadas	54
3.2.1 Métodos de medida de concentración de partículas PM <sub>10</sub>	56
3.3 Cuantificación de la llegada de masas de aire del continente africano	58
3.4 Resultados y discusión	60
3.4.1 Series temporales de niveles de PM <sub>10</sub> en el País Vasco.	
Estaciones de fondo regional	60
3.4.1.1 Estaciones de medida	60
3.4.1.2 Niveles de contaminantes y dinámica atmosférica	61
3.4.1.3 Niveles medios de PM <sub>10</sub>	67
3.4.1.4 Evolución estacional de los niveles de PM <sub>10</sub>	70
3.4.1.5 Variación interanual	72

3.4.1.6	Evolución diaria de los niveles de PM <sub>10</sub>	73
3.4.1.7	Contribución anual de polvo africano a los niveles de PM <sub>10</sub>	76
3.4.2	Series temporales de niveles de PM <sub>10</sub> en el País Vasco.	
	Estaciones rurales-suburbanas	79
3.4.2.1	Estaciones de medida	79
3.4.2.2	Niveles de contaminantes y dinámica atmosférica	80
3.4.2.3	Niveles medios de PM <sub>10</sub>	85
3.4.2.4	Evolución estacional de los niveles de PM <sub>10</sub>	87
3.4.2.5	Variación interanual	89
3.4.2.6	Evolución diaria de los niveles de PM <sub>10</sub>	90
3.4.2.7	Contribución anual de polvo africano a los niveles de PM <sub>10</sub>	93
3.4.3	Series temporales de niveles de PM <sub>10</sub> en el País Vasco.	
	Estaciones de fondo urbano y urbanas	96
3.4.3.1	Estaciones de medida	96
3.4.3.2	Niveles de contaminantes	98
3.4.3.3	Niveles medios de PM <sub>10</sub>	103
3.4.3.4	Evolución estacional de los niveles de PM <sub>10</sub>	108
3.4.3.5	Evolución diaria de los niveles de PM <sub>10</sub>	113
3.5	Conclusiones	118
<b>4</b>	<b>- NIVELES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE PM<sub>10</sub>. SONDIKA</b>	<b>125</b>
4.1	Área de estudio	126
4.2	Estación de medida	127
4.2.1	Equipo de medida gravimétrico de PM <sub>10</sub>	128
4.2.2	Intercomparación entre el equipo automático y gravimétrico	
	de medida de PM <sub>10</sub>	130
4.3	Tratamiento de las muestras	131
4.4	Análisis químico de las muestras	134
4.5	Identificación y contribución de fuentes de PM <sub>10</sub>	135
4.6	Resultados y discusión	136
4.6.1	Niveles de contaminantes	137
4.6.2	Dinámica atmosférica	144
4.6.3	Niveles de PM <sub>10</sub>	148

4.6.4 Composición química del material particulado	153
4.6.5 Identificación y contribución de fuentes mediante un modelo receptor	162
4.7 Conclusiones	172
<b>5 - NIVELES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE PM<sub>10</sub>. PASAIA</b>	<b>177</b>
5.1 Área de estudio	178
5.2 Unidad móvil de control de la calidad del aire	179
5.2.1 Equipo de medida gravimétrico de PM <sub>10</sub>	181
5.3 Tratamiento de las muestras	182
5.4 Análisis químico de las muestras	183
5.5 Contribución de fuentes a los niveles de PM <sub>10</sub> .	
<i>Positive Matrix Factorization (PMF)</i>	183
5.6 Resultados y discusión	184
5.6.1 Niveles de contaminantes	184
5.6.2 Dinámica atmosférica. Viento	189
5.6.3 Niveles de PM <sub>10</sub>	191
5.6.3.1 Niveles de PM <sub>10</sub> y descarga de chatarra	195
5.6.3.2 Niveles de PM <sub>10</sub> y precipitación	197
5.6.3.3 Niveles de PM <sub>10</sub> , descarga de chatarra y precipitación	198
5.6.4 Composición química del material particulado	199
5.6.5 Identificación y contribución de fuentes mediante un modelo receptor	206
5.7 Conclusiones	214
<b>6 - CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN</b>	<b>219</b>
6.1 Conclusiones	219
6.2 Futuras líneas de investigación	222
<b>7 - BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>227</b>
<b>ANEXO I</b>	<b>251</b>
<b>ANEXO II</b>	<b>267</b>



# CAPÍTULO



## INTRODUCCIÓN

---



## CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

Se denomina material particulado atmosférico (PM, del inglés *particulate matter*) al conjunto de partículas sólidas y/o líquidas, a excepción del agua pura, presentes en la atmósfera (Mészáros, 1999). Este es un concepto amplio que engloba tanto las partículas en suspensión como las partículas sedimentables (diámetro aerodinámico superior a 20  $\mu\text{m}$ ), caracterizadas por su corto periodo de permanencia en la atmósfera (del orden de horas). Con frecuencia se utiliza el término aerosol atmosférico como sinónimo de partículas atmosféricas, aunque los dos términos no sean estrictamente equivalentes ya que el término “aerosol” incluye tanto las partículas como la masa de aire que las contiene.

A la alteración de la composición natural de la atmósfera por la presencia de material particulado en ella, bien sea por aportes naturales o por aportes antropogénicos, se le denomina contaminación atmosférica por material particulado (Mészáros, 1999).

La contaminación atmosférica por PM es un área de estudio de gran interés debido a sus efectos sobre la salud de los seres vivos. En este sentido existen numerosos estudios epidemiológicos que demuestran la correlación entre las enfermedades pulmonares y/o cardiovasculares y la contaminación por PM (Dockery et al., 1993; Schwartz, 1994; Schwartz et al., 1996; Bascom et al., 1996; Dockery y Pope, 1996; Brunekreef et al., 1997; HEI, 2000; Künzli et al., 2000; Lipfert et al., 2000; Wichmann y Peters, 2000; Hoek et al., 2002; Pope et al., 2002; WHO, 2003; Pope y Dockery, 2006). También existen estudios sobre el efecto del PM sobre el balance radiativo terrestre y, por tanto, sobre el clima (EPA, 1996; Rosenfeld, 2000; Toon, 2000; IPCC, 2007), los efectos en ecosistemas por deposición, acidificación y eutrofización (US NRC, 1991; Horvath, 1992; Manson, 1992; WBG, 1998), la alteración de los materiales de construcción y recubrimientos (BERG, 1989; Laurenzi y Marabelli, 1992; Alastuey, 1994) y el impacto en la visibilidad (WHO, 2002). Por ello, el estudio de los niveles, la composición y las fuentes del PM resulta interesante y necesario.

El PM se puede clasificar atendiendo a distintos criterios, tales como: granulometría, tiempo de residencia en la atmósfera, mecanismo de formación, naturaleza o composición y origen.

En función del mecanismo de formación las partículas pueden ser primarias o secundarias. Las partículas primarias son aquellas que se emiten directamente a la atmósfera desde la fuente de emisión, mientras que las secundarias son aquellas que se generan en la atmósfera mediante procesos físico-químicos a partir de precursores gaseosos.

Según su origen las partículas pueden ser naturales o antrópicas; naturales son aquellas que la propia naturaleza hace que se encuentren en la atmósfera, mientras que las partículas antrópicas se encuentran en la atmósfera debido a la actividad humana. Dentro de esta división se puede establecer, en ambos casos, la diferencia entre PM primario y secundario.

Como consecuencia de la variabilidad de fuentes y mecanismos de formación, el PM consiste en una mezcla compleja de partículas de variada naturaleza, composición y distribución granulométrica (European Commission, 2004).

Los niveles de PM se expresan en unidades de concentración de masa, volumen, superficie o número de partículas por unidad de volumen de aire, esto es:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ,  $\text{cm}^2/\text{cm}^3$  o  $\text{n}/\text{cm}^3$ .

### ***1.1 Efectos del material particulado sobre la salud***

Numerosos estudios epidemiológicos han puesto de manifiesto la existencia de una correlación significativa entre la exposición al PM y diversos efectos adversos sobre la salud (Dockery et al., 1993; Schwartz, 1994; Schwartz et al., 1996; Bascom et al., 1996; Dockery y Pope, 1996; Brunekreef et al., 1997; Künzli et al., 2000; Wichmann y Peters, 2000; WHO, 2003; Pope y Dockery, 2006).

Los efectos que puede provocar la inhalación de PM en la salud humana dependen de varios factores, de los cuales los más importantes son el tamaño de partícula, el tiempo de exposición a un ambiente con elevados niveles de material particulado y su composición química.

Las partículas de diámetro inferior a 10  $\mu\text{m}$  pueden penetrar en la región traqueobronquial, se denominan partículas torácicas y son eliminadas por la acción ciliar. Las partículas de diámetro entre 0.1 y 2.5  $\mu\text{m}$ , denominadas partículas alveolares, pueden alcanzar la cavidad alveolar y no son eliminadas, quedando retenidas de forma crónica (Leopold et al., 1957). Este hecho, asociado a su mayor reactividad química (EPA, 1996) y a su mayor tiempo de residencia en la atmósfera, hace que sus efectos sobre la salud sean mayores. Según un estudio realizado por Pope et al. (2002) las partículas con un diámetro comprendido entre 0.1 y 2.5  $\mu\text{m}$ , capaces de depositarse en los alvéolos pulmonares, pueden provocar enfermedades como cáncer de pulmón. Ese mismo estudio indica que las partículas menores de 0.1  $\mu\text{m}$  pueden atravesar las membranas alveolares e introducirse en el sistema circulatorio, provocando daños cardiovasculares. Existen estudios en los que se comparan los efectos de la fracción fina y la gruesa, observándose que ambas fracciones producen inflamación pulmonar (Becker et al., 2003; Dick et al., 2003) y que la fracción gruesa provoca bronquiokonstricción u otros efectos (Dailey, 2002; Li et al., 2002; Brunekreef y Forsberg, 2005). Como resultado de todo esto, la Organización Mundial de la Salud (OMS) en su informe de enero de 2003 recomendó el desarrollo de la Directiva Europea de Calidad del Aire en lo referente a  $\text{PM}_{2.5}$  y, debido a los estudios que demuestran los efectos adversos de las partículas gruesas (diámetro entre 2.5 y 10  $\mu\text{m}$ ) sobre la salud (Pekkanen et al., 1997; Künzli et al., 2000; Brunekreef y Forsberg, 2005), sugirió garantizar la vigencia de la normativa respecto al control de  $\text{PM}_{10}$  (WHO, 2003).

En cuanto al tiempo de exposición, los efectos sobre la salud se observan tanto en episodios de contaminación crónicos (se considera episodio crónico una exposición a niveles relativamente elevados durante un periodo largo de tiempo) como agudos (exposición a niveles muy elevados durante un tiempo corto) (WHO, 2002). Ambos tipos de episodio conllevan aumentos en los ingresos hospitalarios por enfermedades respiratorias y cardiovasculares, siendo éstas las principales causas de los incrementos en la mortalidad (Schwartz, 1994; Dockery y Pope, 1996; WHO, 2003).

Independientemente del tamaño de partícula y del tiempo de exposición, los efectos del PM en la salud dependen de la composición química de éste. Aunque su efecto no está bien determinado, la mayoría de los estudios apuntan a que el mayor impacto en la salud lo causan las partículas de carbono elemental (EC), compuestos orgánicos (OM, especialmente los PAHs), sulfatos y nitratos, y determinados metales (As, Cd,

Fe, Zn, Ni) (Wichmann y Peters, 2000; WHO, 2003). En áreas urbanas la mayoría de las partículas con esta composición se acumulan en la fracción  $PM_{2.5}$ , lo que contribuye a aumentar su efecto adverso sobre la salud.

## **1.2 Distribución granulométrica**

Las partículas atmosféricas en suspensión pueden tener diferentes tamaños y el diámetro puede variar entre nanómetros (nm) y decenas de micras ( $\mu m$ ). Los distintos rangos de tamaños de partícula se denominan “modas” y están relacionados en su mayoría con el mecanismo de formación. Así, las modas principales son: nucleación ( $< 0.02 \mu m$ ), Aitken ( $0.02-0.1 \mu m$ ), acumulación ( $0.1-1 \mu m$ ) y moda gruesa ( $> 1 \mu m$ ) (Warneck, 1988; EPA, 1996; Seinfeld y Pandis, 1998) (Figura 1.1). La denominación de las partículas varía en función del ámbito de estudio. En ciencias atmosféricas se denominan “partículas ultrafinas” a las partículas de diámetro inferior a  $0.1 \mu m$  y “partículas finas” a aquellas partículas de diámetro  $< 1 \mu m$ , mientras que en epidemiología esta última definición abarca hasta las partículas de diámetro  $< 2.5 \mu m$ . Por lo tanto, en estudios epidemiológicos se hace referencia a partículas gruesas a partir de  $2.5 \mu m$  de diámetro, mientras que en ciencias de la atmósfera se consideran gruesas las partículas de diámetro superior a  $1 \mu m$ . Las modas expuestas suelen diferenciarse cuando las medidas se realizan sobre la concentración en número de partículas.

Para el estudio de la calidad de aire se suelen utilizar concentraciones de PM en masa ( $\mu g/m^3$ ) y, por lo general, no se distinguen las modas expuestas sino que las partículas se clasifican en otras fracciones granulométricas: PST,  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$  (Figura 1.1). El término PST se refiere a las partículas en suspensión totales, mientras que los términos  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$  corresponden a las partículas con diámetro inferior a 10, 2.5 y  $1 \mu m$ , respectivamente. Concretamente, se define  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$  como la masa de partículas que atraviesa un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 10, 2.5 y  $1 \mu m$ , respectivamente, con una eficiencia de corte del 50 %.

En la Figura 1.1 se expone una clasificación de las partículas en función de su tamaño.

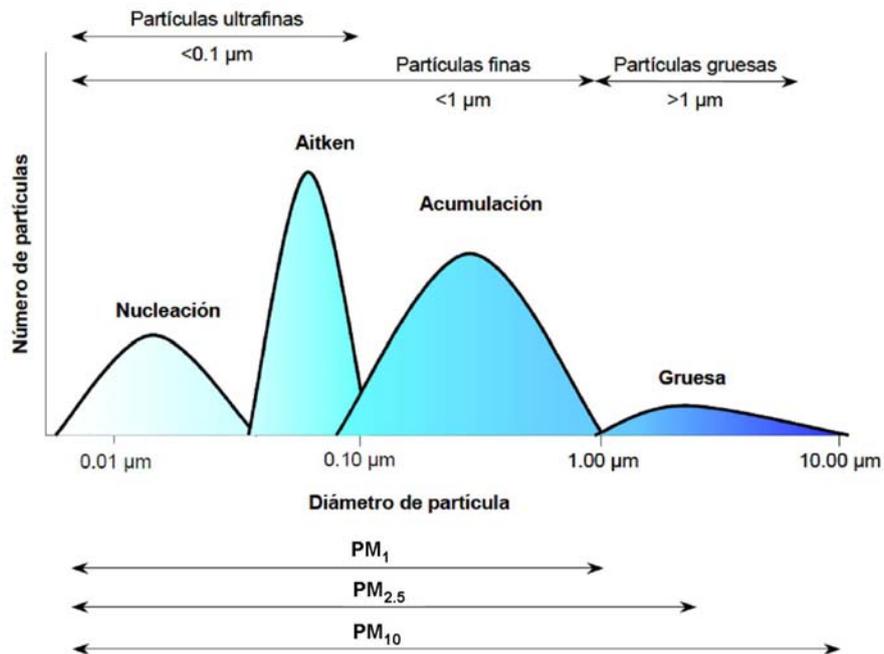


Figura 1.1. Distribución del número de partículas en función del diámetro (modificado de EPA, 1996).

La granulometría del PM depende del punto de muestreo por lo que no existe una relación universal entre  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  (Van Dingenen, 2004). Existen, no obstante, estudios que afirman que la relación  $PM_{2.5}/PM_{10}$  tiende a aumentar con la concentración de  $PM_{10}$ , con la excepción de los casos de estaciones de muestreo influenciadas directamente por emisiones primarias de tráfico, cementeras, emisiones cerámicas, minería, construcción-demolición y agricultura, en las que se observa la tendencia opuesta (Querol et al., 2001a; Van Dingenen, 2004).

### 1.3 Principales tipos de material particulado atmosférico

En este apartado se distinguen los principales componentes de PM en base a su composición química.

### **1.3.1 Materia mineral (o crustal)**

La materia mineral, también denominada crustal, entra a formar parte de la atmósfera por medio de la acción del viento sobre la superficie terrestre en forma de emisiones fugitivas. Las emisiones de materia mineral representan el 44 % de las emisiones globales a nivel terrestre (Duce et al., 1995; IPCC, 2001). Las mayores emisiones de este tipo de partículas se producen en regiones áridas y semiáridas, las cuales se concentran en las latitudes comprendidas aproximadamente entre 10 y 35° N donde se incluyen el norte de África, Oriente medio y Asia central (Prospero et al., 2002). En el sur de Europa la presencia de partículas minerales en la atmósfera se puede deber tanto a la resuspensión local como a los aportes por transporte a larga distancia, tales como las intrusiones de masa de aire del norte de África (Querol et al., 1996, 1998b; Rodríguez et al., 2001; Escudero et al., 2005).

La distribución granulométrica de este tipo de partícula tras su emisión en el área fuente es relativamente constante y se concentra principalmente en tres modas, de diámetros: 1.5, 6.7 y 14.2  $\mu\text{m}$  (Alfaro et al., 1998). La emisión de dicha materia depende, entre otros factores, de la velocidad del viento, la superficie del suelo, la humedad y la cobertura vegetal (Marticorena et al., 1997).

La composición química y mineralógica de estas partículas varía de una región a otra dependiendo de las características y composición de los suelos pero, generalmente, está constituida por calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ], arcillas [sobre todo caolinita,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , e illita,  $\text{K}(\text{Al,Mg})_3\text{SiAl}_{10}(\text{OH})$ ], feldespatos [ $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  y  $(\text{Na,Ca})(\text{AlSi})\text{O}_8$ ] y cantidades inferiores de sulfato cálcico ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y óxidos de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), entre otros (Glaccum y Prospero, 1980; Schütz y Sebert, 1987; Adedokun et al., 1989; Ávila et al., 1997; Caquineau et al., 1998, Querol et al., 2002a).

A pesar de que la mayor parte de las emisiones de materia mineral son naturales, también pueden ser emitidas de forma significativa por algunas fuentes antropogénicas, como las actividades de construcción, minería, fabricación de cerámica o cemento. Localmente, también el tráfico puede contribuir a la emisión de materia mineral a través de la erosión del firme de rodadura (Querol et al., 2001a).

### **1.3.2 Aerosol marino**

El aerosol marino es el segundo tipo de partícula con mayor importancia en cuanto al volumen total de emisiones a escala global. Representa el 38 % de las emisiones globales terrestres (IPCC, 2001). Al igual que el material particulado mineral, las partículas de aerosol marino poseen en su mayoría un origen natural y primario, y son emitidas directamente a la atmósfera. Existen dos mecanismos principales de formación de este tipo de partícula: (i) la agitación de la superficie de los mares y océanos por acción del viento, y (ii) la ruptura de burbujas de aire que alcanzan la superficie de los océanos (Warneck, 1988). El número de partículas de origen marino en la capa límite oceánica es directamente proporcional a la velocidad del viento (Pósfai y Molnár, 2000).

Aunque tradicionalmente se ha considerado que el aerosol marino se encuentra en la moda gruesa (Woodcock, 1972), Mártensson et al. (2002) han demostrado que también se genera un número importante de partículas de 20 nm. No obstante, el rango de tamaño habitual (considerando la concentración en masa) del aerosol marino se encuentra entre 1 y 5  $\mu\text{m}$  (Querol et al., 2001a), con una moda menor entre 5 y 10  $\mu\text{m}$  (Alastuey et al., 2000), aunque dado que los iones que lo forman son solubles en agua dependerá de la humedad relativa.

La composición química del aerosol marino deriva de su fuente de origen: el agua de los mares y océanos. En el aerosol marino se observan las mismas relaciones que las observadas para los principales elementos presentes en el agua de mar (Mészáros, 1999). Así, la fracción primaria del aerosol marino está principalmente compuesta por cloruro sódico (NaCl) y, en menor medida, por otras formas de cloruros y sulfatos (como  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

### **1.3.3 Compuestos de azufre**

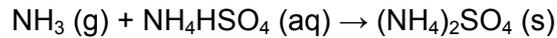
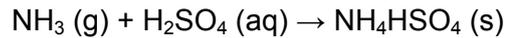
Representan aproximadamente el 7-10 % de las emisiones globales terrestres de material particulado (IPCC, 1996 y 2001). Los compuestos de azufre presentes en la atmósfera tienen generalmente un origen secundario, ya que se generan como

resultado de la oxidación de precursores gaseosos, principalmente de  $\text{SO}_2$ . La granulometría de este tipo de partículas suele ser fina, con un diámetro inferior a  $1 \mu\text{m}$  (EPA, 1996; Querol et al., 1998 a y b, 2001a). También existen fuentes, tanto naturales como antrópicas, de sulfatos primarios, tales como los yacimientos yesíferos o los procesos industriales de producción de ácido sulfúrico, o bien la producción y manipulación de productos minerales como el yeso. Los sulfatos de origen no natural constituyen la fracción principal del material particulado atmosférico antrópico y las emisiones antrópicas son responsables del 60-80 % del azufre en la atmósfera a escala global (Chuang et al., 1997).

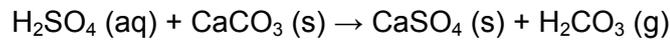
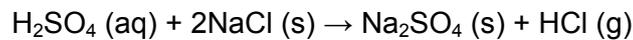
Las principales fuentes naturales de gases precursores de sulfatos son esencialmente las emisiones biogénicas y las volcánicas (Andreae y Crutzen, 1997). Además, sobre la superficie de los mares y océanos se encuentra una amplia variedad de compuestos orgánicos y microorganismos que emiten gases sulfurados, tales como el dimetil sulfuro (DMS,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) y el carbonilo sulfuro (COS) (Sieburth, 1982; Andreae, 1986). El DMS emitido es uno de los principales precursores de los sulfatos atmosféricos en regiones remotas de los océanos, oxidándose a  $\text{SO}_2$  mediante diferentes reacciones para formar finalmente  $\text{SO}_4^{2-}$ . La segunda fuente natural de  $\text{SO}_2$  son las emisiones volcánicas, las cuales inyectan grandes cantidades de este compuesto a niveles elevados de la atmósfera (Keppler, 1999).

El principal precursor gaseoso de los sulfatos de origen antrópico es el  $\text{SO}_2$  emitido en procesos de combustión de combustibles fósiles con alto contenido en azufre, principalmente carbón y fuel-oil en centrales térmicas, los motores de los buques y complejos industriales. Los sulfatos se originan a partir de la oxidación del  $\text{SO}_2$  a ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). La velocidad de formación del sulfato depende de la intensidad de la radiación solar (Mészáros, 1973; Mészáros y Vissy, 1974; Heintzenberg, 1985).

Debido a que la presión de vapor del ácido sulfúrico es muy reducida, este compuesto no se encuentra en fase gaseosa en la troposfera (Mészáros, 1999) sino que condensa rápidamente para formar diminutas gotas de una solución de ácido sulfúrico. En condiciones atmosféricas normales, estas partículas ácidas acuosas pueden ser neutralizadas parcial o totalmente por amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) o amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) dando lugar a sulfato ácido de amonio ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ) (Junge, 1963) o sulfato neutro de amonio [ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ].



El  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  es un compuesto altamente estable en la atmósfera por lo que se utiliza frecuentemente como trazador de procesos de transporte a larga distancia (Warneck, 1988; Seinfeld y Pandis, 1998; Mészáros, 1999). En ambientes con bajas concentraciones de  $\text{NH}_4^+$  y altas concentraciones de carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ) y/o cloruro sódico ( $\text{NaCl}$ ) se puede producir la neutralización del ácido sulfúrico dando lugar a sulfato cálcico ( $\text{CaSO}_4$ ) o sulfato sódico ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (Querol et al., 1996, 1998a).



#### **1.3.4 Compuestos de nitrógeno**

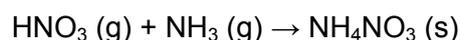
Los compuestos de nitrógeno representan aproximadamente el 2-5 % de las emisiones globales terrestres de material particulado (IPCC, 2001). Al igual que los sulfatos, los nitratos son mayoritariamente secundarios y provienen de la reacción de precursores gaseosos tanto naturales como antrópicos, principalmente óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ). Las emisiones antrópicas de estos compuestos a escala global son tres veces mayores que las emisiones naturales (Mészáros, 1993). La granulometría de estas partículas suele ser también inferior a  $1 \mu\text{m}$  (Mildford y Davidson, 1987; EPA, 1996, Querol et al., 2001 a y b).

Los compuestos de nitrógeno de origen natural proceden mayoritariamente de las emisiones de los suelos (nitrificación,  $\text{N}_2\text{O}$ ), los incendios forestales ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ), las descargas eléctricas ( $\text{NO}$ ) y las emisiones biogénicas ( $\text{NH}_3$ ) (Seinfeld y Pandis, 1998).

La producción antrópica de gases precursores de nitratos secundarios se da en procesos de producción eléctrica (combustión de gas, fuel-oil y carbón) y otros procesos de combustión a temperaturas elevadas (capaces de oxidar el  $\text{N}_2$  atmosférico), tales como los que ocurren en los motores de los vehículos, la quema de biomasa o el proceso de fusión de fritas cerámicas.

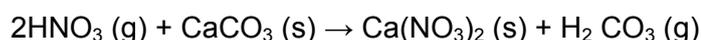
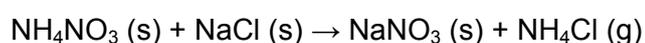
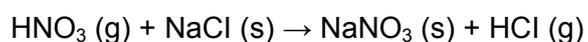
Los principales gases precursores emitidos (por fuentes naturales y antrópicas) son NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> cuya oxidación en la atmósfera da lugar mayoritariamente a la formación de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) (Warneck, 1988; Mészáros, 1999) y amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

En condiciones normales, el ácido nítrico reacciona con el amoníaco presente en la atmósfera dando lugar a la formación de nitrato amónico (Harrison y Pio, 1983; EPA, 1996) según la siguiente reacción:



El nitrato amónico es inestable, de modo que a más de 20 °C se volatiliza parcialmente dando lugar de nuevo a ácido nítrico gaseoso y a más de 25 °C la volatilización es total (Schaap et al., 2004). Dicha volatilización puede tener lugar tanto en la atmósfera como en el filtro donde se muestrea el material particulado. Por este motivo el nitrato amónico suele presentar una marcada estacionalidad con máximos invernales y mínimos estivales en entornos como la Península Ibérica (Stelson et al., 1979; Mészáros y Horváth, 1984; Willison et al., 1985; Seidl et al., 1996; Querol et al., 1998 a y b, 2001a). En medio ácido (por ejemplo, en presencia de sulfatos ácidos no neutralizados por amonio), el nitrato amónico se disocia (Gebhart et al., 1994) y se forma sulfato amónico. Según Lazaridis et al. (2002) hasta que todo el sulfato no esté completamente neutralizado por amonio para formar (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, no se formará NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Esto explica también la mayor estabilidad atmosférica del sulfato amónico y su uso como trazador de transporte a larga distancia.

En atmósferas marinas o terrestres altamente influenciadas por el mar, con concentraciones elevadas de Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup>, tanto el ácido nítrico como el nitrato amónico pueden formar NaNO<sub>3</sub> y Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, al igual que el sulfato (Harrison y Pio, 1983; Warneck, 1988; Harrison y Kitto, 1990; Wakamatsu et al., 1996; Pio y Lopes, 1998; Querol et al., 1998a). El ácido nítrico también puede reaccionar con partículas terrestres de carbonato de cálcico, CaCO<sub>3</sub>, y, en menor proporción, magnésico (Wall et al., 1988). Estos compuestos tienen un tamaño de partícula superior al de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, situándose en la moda gruesa.



### 1.3.5 Compuestos de carbono

Los compuestos de carbono representan entre el 2 y el 5 % de las emisiones globales terrestres (IPCC, 2001). Estos compuestos comprenden una amplia variedad de especies naturales y antrópicas de composición y estructura diversa, cuya característica común es la presencia de carbono en su composición. El carbono presente en la atmósfera ( $C_{\text{Total}}$ , carbono total) se puede encontrar como carbono elemental (EC), carbono orgánico (OC) y, de manera minoritaria, como carbono en forma de carbonatos (principalmente  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{MgCO}_3$ , naturales y/o antrópicos). La distribución de tamaño de partícula de carbono total es bimodal, con una moda inferior a  $2.5 \mu\text{m}$  y otra superior a  $10 \mu\text{m}$ , correspondientes a las partículas orgánicas antropogénicas y a carbonatos minerales, respectivamente (Querol et al., 2001a).

El carbono elemental tiene su origen esencialmente en emisiones primarias antrópicas, tales como las debidas a procesos de combustión incompleta. Diversos estudios (Wolff y Korsog, 1985; Pratsinis et al., 1988; Hansen y Rosen, 1990; Keeler et al., 1990; Begum et al., 2005) han puesto en evidencia que los motores diésel constituyen la principal fuente de carbono elemental. Las partículas de EC tienen una granulometría fina, en torno a  $0.1 \mu\text{m}$ .

Los compuestos de carbono orgánico, por otra parte, pueden ser emitidos directamente a la atmósfera (por fuentes naturales y antrópicas) o bien formarse por condensación de compuestos orgánicos volátiles (COVs, también de origen natural o antrópico).

La emisión de compuestos orgánicos de origen natural se produce esencialmente a través de la vegetación, la superficie de los océanos y los suelos, y puede dar lugar a partículas tanto primarias como secundarias. Las primarias están constituidas principalmente por compuestos vegetales y edafológicos, tales como esporas, polen, ácidos húmicos y fúlvicos, microorganismos y hongos (Blanchard y Syzdek, 1982; Artaxo et al., 1994; Campbell et al., 1999), siendo variable su granulometría. Las secundarias son producto de la oxidación en la atmósfera de los gases orgánicos emitidos principalmente por la vegetación. La composición de dichos gases orgánicos, así como la de las partículas atmosféricas resultantes es muy variable.

Las partículas carbonosas antrópicas primarias tienen su principal fuente en los procesos de combustión (tanto asociados al tráfico rodado como a la generación eléctrica y otros procesos industriales). En áreas urbanas, caben destacar las emisiones de los vehículos diésel cuya contribución a los niveles de materia carbonosa es cinco veces superior a la de los motores de gasolina (Kim y Hopke, 2003). En cuanto a las partículas carbonosas antrópicas de origen secundario, aproximadamente el 50 % provienen de la evaporación de gasolina, la gasolina líquida y las emisiones de los vehículos (Watson et al., 2001). Las partículas resultantes tienen una distribución de tamaño de partícula muy amplia, desde menos de 1  $\mu\text{m}$  hasta 10  $\mu\text{m}$ , con un máximo en la moda fina y sobre todo ultrafina. También contribuyen a los niveles de OC la fabricación y manipulación de pinturas y disolventes.

#### **1.4 Origen y fuentes**

Tal y como se ha comentado en el inicio de este capítulo las partículas pueden ser naturales o antrópicas, según su origen, y primarias y secundarias en función de su mecanismo de formación.

Las principales fuentes de partículas primarias naturales son: (i) las **emisiones fugitivas de los suelos** y los aportes procedentes de **transportes a larga distancia** que dan lugar a partículas minerales, (ii) el **aerosol marino** procedente de la superficie de mares y océanos, y (iii) las fuentes biogénicas constituidas principalmente por restos vegetales y microorganismos. Las emisiones volcánicas también son una fuente de partículas primarias naturales pudiendo tener ocasionalmente una relevancia considerable.

Pese a que la mayor parte del material particulado atmosférico de tipo natural es primario también puede, en parte, ser secundario. Las principales fuentes naturales de gases precursores de partículas secundarias son: las emisiones de  $\text{SO}_2$  volcánicas, el dimetil sulfuro de origen biogénico marino, la transpiración de los suelos (Roelle et al., 2001; Batty et al., 2003), los rayos (Price et al., 1997 a y b) y las grandes zonas forestales que emiten vapores orgánicos debido a la transpiración de las plantas.

Las principales fuentes antrópicas de material particulado se encuentran en zonas urbanas e industriales; destacan el tráfico, las emisiones tanto canalizadas como fugitivas derivadas de la actividad industrial (transporte, minería, manipulación de material pulverulento al aire libre, sector energético, etc.), las emisiones generadas en actividades de construcción y demolición, algunas actividades agrícolas (quema de biomasa, arado, etc.), las emisiones del transporte marítimo, y las emisiones procedentes del sector residencial y servicios.

#### **1.4.1 Emisiones antrópicas**

En zonas urbanas el **tráfico rodado** constituye generalmente la fuente más importante de partículas primarias, procediendo éstas de las emisiones de los motores de los vehículos, del desgaste del firme de rodadura, los neumáticos y frenos, así como de la resuspensión del material depositado en el suelo (European Commission, 2004). Existen numerosos estudios sobre la resuspensión de material particulado debido al tráfico (Nicholson, 2000; Johansson, 2002; Pregger y Friedrich, 2002; Winiwarter et al., 2002). Las partículas emitidas por los motores son principalmente materia carbonosa de color negro (BC, *black carbon*) de granulometría fina (todas las partículas son  $< 2.5 \mu\text{m}$  y, en gran parte,  $< 0.5 \mu\text{m}$ ) (EPA, 1995; TNO, 1997; Jiang et al., 2005), mientras que las partículas generadas de forma mecánica son de granulometría gruesa. El tráfico provoca también la emisión de algunos elementos traza, tales como K, Pb, Br o Cl procedentes del motor (Pacyna, 1998), y Sb, Cu, Zn, Mo, Ba, Cd, Cr, Mn y Fe procedentes de la erosión de frenos y neumáticos (Pakkanen et al., 2001; Sternbeck et al., 2002; Harrison et al., 2003; Uexküll et al., 2005; Wåhlin et al., 2006; Amato et al., 2009). Además, emite  $\text{NO}_x$ , precursores de compuestos de nitrógeno (Singh y Sloan, 2006).

Otra fuente importante de emisiones antrópicas está relacionada con los **procesos de combustión** que tienen lugar en centrales térmicas y otros sectores industriales, o bien con el transporte marítimo y el sector residencial. La distribución de tamaño de partícula emitida en estos procesos depende del combustible utilizado y de la naturaleza del propio proceso de combustión. Los combustibles sólidos generan más emisiones y de tamaño de partícula más grueso que los combustibles líquidos; éstos a su vez generan emisiones de partículas más gruesas que los combustibles gaseosos,

cuyas emisiones se sitúan en el rango inferior a 1  $\mu\text{m}$ . Como ya se ha indicado en el apartado 1.3.3 de este capítulo, la utilización de carbón y fuel-oil como combustible genera emisiones de gases precursores de compuestos de azufre. Como elementos traza característicos de procesos de combustión de fuel-oil o coque de petróleo destacan el Ni y el V. Mientras que las emisiones de las **plantas de refino** equipadas con FCC (*fluid catalytic converters*) tienden a ser ricas en La, las **centrales térmicas** y el **tráfico marítimo** pueden producir emisiones de partículas enriquecidas en V, entre otros elementos (Dzubay et al., 1988; Olmez et al.; 1988; Huffman et al., 2000; Izquierdo et al., 2007). En las plantas de refino, así como en las centrales térmicas, se producen emisiones con altas concentraciones de  $\text{SO}_2$  que se transforma en  $\text{SO}_4^{2-}$ . Por último, en áreas con influencia de **industrias del acero** se han señalado niveles elevados de Cr, Mn, Ni, Zn, Mo, Cd, Se, Sn y Pb (Querol et al., 2007; Querol et al., 2008).

Algunas actividades agrícolas, como la quema de biomasa, también son emisoras considerables de partículas. Otras actividades agrícolas generadoras de emisiones de partículas son la preparación de tierras (arado), aplicación de fertilizantes, cosechado, etc. Las actividades agropecuarias generan también amonio que reacciona con gases ácidos para dar lugar a partículas secundarias. Además, grandes zonas de cultivo emiten vapores orgánicos que también dan lugar a partículas orgánicas secundarias.

En la Figura 1.2 se presenta una compilación, para los 15 Estados Miembros de la Unión Europea, de la contribución de siete de los principales sectores generadores de emisiones de  $\text{PM}_{10}$  y precursores gaseosos.

Se observa que las emisiones globales de  $\text{PM}_{10}$  están dominadas por los procesos industriales (29 %), el transporte por carretera (20 %) y otras fuentes (que incluyen principalmente la combustión de fuel-oil para calefacción en el sector residencial) (20 %) y, en menor medida, por la agricultura (10 %) y la industria energética (9 %). Respecto a las emisiones de  $\text{NO}_x$ , casi la mitad de las emisiones (45 %) son debidas al transporte por carretera y, en menor medida, a otros tipos de transporte (18 %). La industria energética y los procesos industriales también contribuyen a las emisiones de  $\text{NO}_x$  (17 y 13 %, respectivamente). Las emisiones de  $\text{SO}_2$  están claramente dominadas por la industria energética (62 %), a la que le siguen los procesos industriales (24 %). Los NMVOC se emiten principalmente por procesos industriales, como por ejemplo la fabricación y manipulación de disolventes (41 %), y por el

transporte por carretera (30 %). Finalmente, prácticamente la totalidad del  $\text{NH}_3$  emitido (94 %) procede de la agricultura.

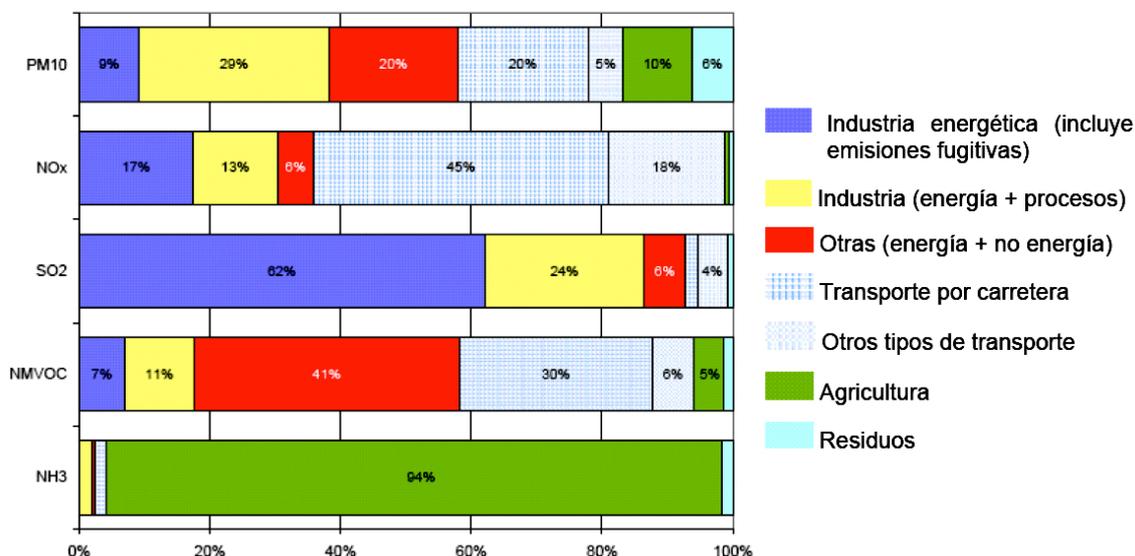


Figura 1.2. Contribución sectorial al  $\text{PM}_{10}$  y precursores gaseosos para los 15 estados Miembros de la Unión Europea (European Commission, 2004). NMVOC: compuestos orgánicos volátiles no metánicos.

### 1.5 Marco normativo

Como ya se ha indicado, el seguimiento de los niveles del material particulado en la atmósfera es uno de los parámetros clásicos de control en las redes de vigilancia de calidad del aire, como consecuencia de sus efectos nocivos sobre la salud humana, los ecosistemas y el clima.

Hasta el año 2001 el control del material particulado atmosférico se realizaba mediante la medida de humos negros (HN) y de partículas en suspensión totales (PST) (Directivas Europeas 80/779/CEE y su posterior modificación 89/427/CEE). A partir de julio de 2001 entró en vigor la Directiva Europea 1999/30/CE que establecía “valores límite y, en su caso, umbrales de alerta con respecto a las concentraciones de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y para el medio ambiente en su conjunto”.

Esta nueva directiva produjo un cambio en los parámetros de medida pasándose a medir PM<sub>10</sub>, definido legalmente como la masa de partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 10 µm con una eficiencia de corte del 50 %, en vez de HN y PST, y estableciendo una mayor restricción en los valores límite. Esta directiva proponía su implantación por medio de dos fases, 2005 y 2010, aunque los valores indicativos fijados para 2010 no llegaron a ser ratificados.

Por ello, la nueva Directiva 2008/50/CE, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa, establece como valores límite de PM<sub>10</sub> los fijados para 2005 por la Directiva 1999/30/CE: valor límite anual de 40 µg/m<sup>3</sup> y límite diario de 50 µg/m<sup>3</sup> para el percentil 90.4, con 35 superaciones anuales permitidas. Además de estos valores límite de PM<sub>10</sub>, en la nueva directiva se establece un valor objetivo para PM<sub>2.5</sub> de 25 µg/m<sup>3</sup> para 2010, que se convertirá en valor límite en 2015.

Tabla 1.1. Valores límite anual y diario de PM<sub>10</sub> y número de superaciones del valor límite diario y valores objetivo y límite anual para PM<sub>2.5</sub> establecidos por la Directiva Europea 2008/50/CE.

Parámetro de referencia	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>
Valor objetivo anual (µg/m <sup>3</sup> )		25 (2010)
Valor límite anual (µg/m <sup>3</sup> )	40	25 (2015)
Valor límite anual, Fase 2 (µg/m <sup>3</sup> )		20 (2020)
Valor límite diario (µg/m <sup>3</sup> )	50	
Número de superaciones del valor límite diario permitidas	35	

El grado de cumplimiento de los valores límite, tanto diario como anual, establecidos por la Directiva 2008/50/CE para PM<sub>10</sub> puede estar sujeto en ciertas regiones europeas a la influencia de determinados fenómenos naturales. Esto se definen legalmente como los aportes de emisiones de agentes contaminantes no causadas directa ni indirectamente por actividades humanas, lo que incluye fenómenos naturales tales como las erupciones volcánicas, movimientos sísmicas, focos geotérmicos o incendios de zonas silvestres, fuertes vientos, aerosoles marinos y resuspensión atmosférica o transporte de partículas naturales procedentes de regiones áridas. En este sentido, la directiva considera que, cuando las contribuciones naturales a los

contaminantes del aire ambiente puedan determinarse con la certeza suficiente y cuando las superaciones sean debidas en todo o en parte a esas contribuciones naturales, se podrán sustraer en la evaluación del cumplimiento de los valores límite de calidad del aire.

Además de los valores límite de  $PM_{10}$  y de los valores objetivo y límite de  $PM_{2.5}$ , la Directiva 2008/50/CE establece un valor límite anual de contenido de Pb en  $PM_{10}$  de  $500 \text{ ng/m}^3$ , a cumplir desde el año 2005, mientras que la Directiva 2004/107/CE establece valores objetivo para los elementos As, Cd y Ni en  $PM_{10}$  de 6, 5 y  $20 \text{ ng/m}^3$ , respectivamente, a cumplir desde diciembre del año 2012. Por último, la Guía de calidad del aire de la OMS propone un valor límite anual de Mn de  $150 \text{ ng/m}^3$  y un valor diario de V de  $1000 \text{ ng/m}^3$  que no deberían superarse nunca.



**CAPÍTULO**



**ANTECEDENTES, OBJETIVOS  
Y ESTRUCTURA DE LA TESIS**

---



## **CAPÍTULO 2 - ANTECEDENTES, OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS**

### **2.1 Antecedentes**

Los primeros trabajos realizados sobre PM en el País Vasco, en cuanto a obtención de niveles de concentración, caracterización química e identificación de fuentes se llevaron a cabo fundamentalmente por el grupo de investigación del Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera (actualmente Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, IDAEA) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Barcelona, en colaboración con el Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) y con el Departamento de Ordenación del Territorio, Vivienda y Medio Ambiente, más tarde Departamento de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio y actualmente Departamento de Medio Ambiente, Planificación Territorial, Agricultura y Pesca, del Gobierno Vasco (Viana, 2003; Viana et al., 2003, 2006).

En una primera fase, se seleccionaron los datos correspondientes al periodo comprendido entre los años 1996 y 2000 de 12 estaciones de la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire del Gobierno Vasco para el estudio de las series temporales de niveles de TPS (para 11 de las estaciones seleccionadas) y PM<sub>10</sub>. Los principales resultados de ese trabajo se encuentran recogidos en la Tesis Doctoral de M.M. Viana (Viana, 2003) y las publicaciones subsecuentes de esta autora y colaboradores (Viana et al., 2003, 2006; Querol et al., 2004a, 2004b, 2007, 2008; Moreno et al., 2006). De esta manera se determinaron niveles medios en los distintos entornos de medida, variaciones estacionales, situaciones episódicas de altos niveles de concentración características de la zona y se realizó una estimación del grado de cumplimiento de los requerimientos de la Directiva 1999/30/CE en lo referente a valor límite de concentración de PM. Además, a lo largo del 2001, se estudiaron los niveles de material particulado PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>, así como la composición química del material particulado PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en la localidad de Llodio. Por último se identificaron y cuantificaron las principales fuentes de material particulado PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en ese emplazamiento, todo lo cual también fue incorporado a la mencionada Tesis Doctoral y trabajos subsecuentes del equipo del Instituto Jaume Almera.

Con posterioridad a estos estudios, el mismo grupo de trabajo, contando ya con la incorporación de la autora de la presente memoria a partir de 2004, realizó una serie de estudios centrados en estaciones consideradas representativas de áreas con influencia de emisiones industriales, como por ejemplo Abando, Basauri y Beasain. Se trataba de evaluar en la medida de lo posible, y aplicando una metodología similar a la utilizada en la Tesis Doctoral de M.M. Viana y en trabajos similares realizados por otros equipos de investigación, esto es, muestreo sistemático abarcando diferentes estaciones del año, análisis químicos completos, modelizaciones, etc., la situación de aquellas áreas con posible influencia de actividades tales como refinerías de petróleo, centrales térmicas, industrias del cemento, metalúrgicas, químicas, etc., de fuerte implantación en algunas zonas del País Vasco.

La experiencia y datos adquiridos en el desarrollo de todos estos trabajos, cuyos principales resultados se encuentran recogidos en una serie de informes entregados a los organismos competentes del Gobierno Vasco, sirvió para plantear como tema central del presente trabajo el estudio detallado de dos áreas seleccionadas pertenecientes a tipologías poco estudiadas hasta la fecha en el País Vasco: una zona urbana con influencias múltiples (Sondika, con tráfico, industrias variadas, aeropuerto, etc.) y una zona portuaria (Pasaia). Al mismo tiempo, se planteó conseguir la puesta a punto e implementación de una metodología más robusta de análisis químico del PM que la utilizada en estudios previos. Para ello, debía llevarse a cabo una optimización del tratamiento de las muestras y el uso de la espectrometría de masas con fuente de plasma (ICP-MS) tanto para el análisis de elementos mayores como de los elementos menores y traza. En la misma línea, se ha trabajado en el desarrollo de un método específico del análisis de ión amonio mediante cromatografía iónica, técnica muy precisa en comparación con las habituales pero apenas usada hasta la fecha con estos fines. Por último, se ha llevado a cabo una interpretación de los datos aplicando los algoritmos y modelos más recientes y fiables, no utilizados en estudios previos sobre estaciones de la zona de estudio. Por todo ello, este estudio se presenta como una continuación del trabajo iniciado a principios de la década por el grupo de investigación del Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera del CSIC y pretende constituir una mejora y ampliación de la información existente sobre contaminación atmosférica por material particulado, concretamente en la granulometría PM<sub>10</sub>, en el País Vasco, planteándose, además, nuevas pautas de trabajo para futuros estudios sobre este tema.

## **2.2 Objetivos**

Para llevar a cabo el estudio cuyos resultados se presentan in extenso en los capítulos siguientes de la presente memoria se han considerado los siguientes objetivos específicos:

1. La interpretación de la variabilidad temporal de niveles de  $PM_{10}$  en estaciones de la red de control de calidad del aire en el País Vasco.
2. La cuantificación de los episodios de aportes a larga distancia de partículas naturales (episodios africanos) que puedan inducir a la superación de los niveles límite de  $PM_{10}$  en aire ambiente.
3. El análisis químico cuantitativo de los componentes específicos del  $PM_{10}$  en aire ambiente (metales y otros componentes traza, con especial énfasis en Pb, As, Cd y Ni).
4. La identificación y el cálculo de la contribución de las principales fuentes de  $PM_{10}$  en el País vasco.

Los resultados que se exponen en los siguientes capítulos resumen los datos obtenidos para estos 4 objetivos del proyecto. Así, se exponen de modo resumido los resultados referentes a la evaluación de los niveles de  $PM_{10}$  junto con la interpretación de su variabilidad temporal y la influencia de episodios de contaminación de origen natural (africanos) para el periodo 2004-2007. Además, para los años 2006-2007 se llevaron a cabo sendos estudios de niveles y composición química de  $PM_{10}$  en dos emplazamientos concretos (Sondika y Pasaia). Finalmente se identificaron y cuantificaron los aportes de las principales fuentes de emisión a los niveles de  $PM_{10}$  en aire ambiente para ambos casos.

### **2.3 Estructura de la tesis**

Para lograr los objetivos planteados en el apartado anterior se han realizado los siguientes trabajos de investigación:

#### 1. Estudio de series temporales de niveles de $PM_{10}$ en el País Vasco

El primer estudio, descrito en el capítulo 3, se centra en el análisis de la series temporales de niveles de  $PM_{10}$  y otras especies gaseosas contaminantes, como  $CO$ ,  $NO_x$ ,  $SO_2$  y  $O_3$ , en estaciones de los siguientes tipos: (i) de fondo regional, (ii) rurales-suburbanos, (iii) de fondo urbano, y (iv) urbanos, del PaísVasco.

En esta primera fase se han recopilado los niveles medios de concentración de partículas en los distintos entornos de medida del País Vasco y se ha evaluado la variabilidad estacional. Además, se han cuantificado las situaciones episódicas de altos niveles de concentración relacionadas con intrusiones de masas de aire de origen africano y se ha realizado una estimación del grado de cumplimiento de la Directiva 2008/50/CE en lo referente al valor límite de concentración de partículas  $PM_{10}$ . Para concluir se han comparado los resultados obtenidos con los de la bibliografía.

#### 2. Estudio de niveles y composición química de $PM_{10}$ en Sondika

El segundo estudio, presentado en el capítulo 4, ha consistido en la obtención de nuevas series de datos de concentración de  $PM_{10}$  y su caracterización físico-química en el municipio de Sondika con el objeto de identificar y cuantificar las principales fuentes a los niveles en aire ambiente de  $PM_{10}$ . En este estudio se incluye un apartado dedicado a las especies gaseosas contaminantes como  $CO$ ,  $NO_x$ ,  $SO_2$  y  $O_3$ .

### 3. Estudio de niveles y composición química de PM<sub>10</sub> en Pasaia

Este trabajo, descrito en el capítulo 5, ha consistido en la obtención de nuevas series de datos de concentración de PM<sub>10</sub> y su caracterización físico-química en el Puerto de Pasaia. En este estudio también se incluye un apartado dedicado a las especies gaseosas contaminantes como CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>. El objetivo de este estudio ha sido estimar las contribuciones a los niveles de PM<sub>10</sub> de las diferentes fuentes de emisión, tanto naturales como urbanas/industriales, a fin de demostrar el impacto de las emisiones de determinadas actividades portuarias en los niveles y composición del material particulado en el área del puerto.

Para la realización de los trabajos de investigación mencionados se ha contado con varias fuentes de financiación de entre las que cabe destacar: (i) la Beca Predoctoral de Formación del Personal Investigador desde 2004 hasta 2007 en el contexto del Proyecto de Investigación del Ministerio de Ciencia y Tecnología “Estudio del material particulado atmosférico en áreas urbanas del norte de España con influencia de emisiones industriales siderometalúrgicas y de tráfico”, y (ii) el Departamento de Ordenación del Territorio, Vivienda y Medio Ambiente, más tarde Departamento de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio del Gobierno Vasco, que ha financiado a través de diversos Proyectos de Investigación anuales las campañas de muestreo y análisis, y ha suministrado valiosa información complementaria sobre las estaciones investigadas y su entorno.



**CAPÍTULO**



**SERIES TEMPORALES DE NIVELES DE PM<sub>10</sub>  
EN EL PAÍS VASCO**

---



### **CAPÍTULO 3 - SERIES TEMPORALES DE NIVELES DE PM<sub>10</sub> EN EL PAÍS VASCO**

En esta primera fase del trabajo se han seleccionado y recopilado series de datos diarios de concentración de PM<sub>10</sub> y otras especies gaseosas contaminantes (como CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>) de Gipuzkoa, Bizkaia y Álava entre los años 2004 y 2007. Todos los datos proceden de estaciones de medida pertenecientes a la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire del Departamento de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio del Gobierno Vasco y se pueden consultar en la dirección <http://www.ingurumena.ejgv.euskadi.net>.

Se han seleccionado estaciones situadas en 4 tipos de entornos: (i) de fondo regional, (ii) rurales-suburbanos, (iii) de fondo urbano y (iv) urbanos. Las estaciones de fondo regional al no verse afectadas directamente por las emisiones de partículas de fuentes locales, como el tráfico y otras fuentes antropogénicas, han sido consideradas como de referencia a la hora de caracterizar los episodios de transporte a larga distancia de masas de aire de origen africano.

El papel que juega la meteorología, y en particular, la frecuencia de precipitación en la variabilidad de los niveles de PM es fundamental. Por eso, además de las variables meteorológicas locales medidas por cada estación, se han recopilado datos de precipitación procedentes de algunas estaciones meteorológicas pertenecientes a la Agencia Vasca de Meteorología, Euskalmet.

El objetivo de esta primera fase del trabajo ha sido obtener una estimación de los niveles medios de PM<sub>10</sub> en los distintos entornos de medida del País Vasco y evaluar la variabilidad estacional. Además, se ha tratado de cuantificar las situaciones episódicas de altos niveles de concentración relacionadas con intrusiones de masas de aire de origen africano y se ha realizado una estimación del grado de cumplimiento de la Directiva 2008/50/CE en lo referente al valor límite de PM<sub>10</sub>. Para concluir se han comparado los resultados obtenidos con los de la bibliografía.

### **3.1 Características de la zona de estudio: climatología y dinámica atmosférica**

El País Vasco se sitúa en el norte de la Península Ibérica entre dos importantes cadenas montañosas: la Cordillera Cantábrica al oeste y los Pirineos al este (Figura 3.1). Un complejo de montañas menores y valles con diferentes orientaciones conforman la transición entre los valles bajos próximos a la costa y las dos áreas fuente de aire del norte de la península: la Meseta Norte, que descarga en el Océano Atlántico, y el Valle del Ebro, que drena al Mar Mediterráneo.

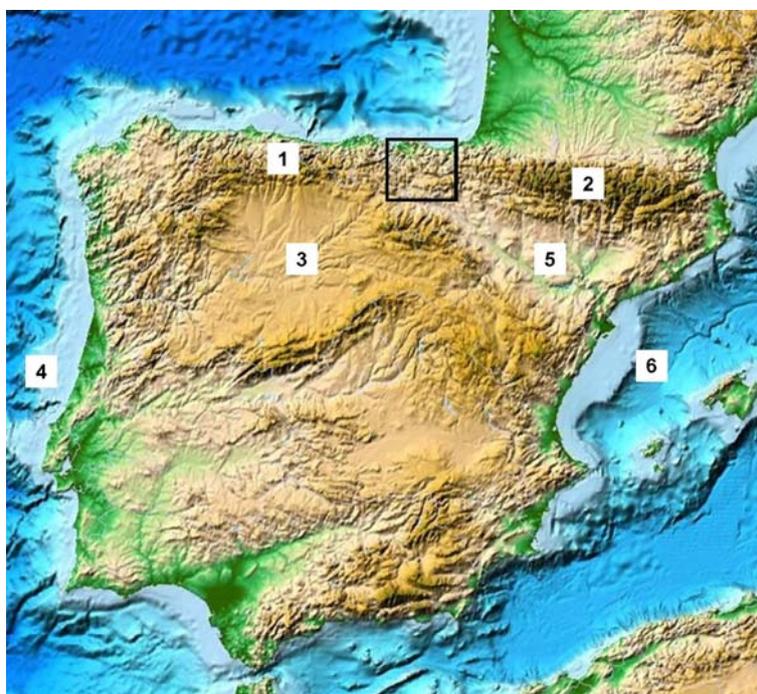


Figura 3.1. Situación geográfica de la zona de estudio. 1: Cordillera Cantábrica; 2: Pirineos; 3: Meseta Norte; 4: Océano Atlántico; 5: Valle del Ebro; 6: Mar Mediterráneo.

En la zona de estudio se pueden distinguir, a grandes rasgos, tres zonas climáticas diferentes (Figura 3.2): (i) la vertiente atlántica al norte, (ii) una zona media en el centro y (iii) el extremo sur que entra en la depresión del Ebro y Rioja Alavesa (<http://www.euskalmet.euskadi.net>).

La vertiente atlántica comprende la totalidad de las provincias de Gipuzkoa y Bizkaia y el norte de Álava. Presenta un clima atlántico, muy lluvioso y moderado en cuanto a temperaturas, que se expresa fundamentalmente en la suavidad de los inviernos.

La zona media, que ocupa gran parte de Álava, se presenta como una zona de transición entre el clima atlántico y el mediterráneo. En los valles occidentales de Álava y la Llanada Alavesa el clima continúa siendo del tipo atlántico, con precipitaciones menores que en la vertiente atlántica, mientras que más al sur, en la zona que comprende aproximadamente Treviño y Montaña Alavesa, se va pasando a un clima de tipo mediterráneo, con veranos más cálidos y algo más secos, y lluvias anuales moderadas.

En el sur, en la zona de la depresión del Ebro ocupada por la Rioja Alavesa, se pasa ya a un clima con veranos claramente secos y calurosos de tipo mediterráneo con inviernos bastante fríos y de escasas precipitaciones.



Figura 3.2. Zonas climáticas de la zona de estudio (Euskalmet).

Las estaciones de control cuyos datos se han evaluado en esta primera fase del trabajo se localizan principalmente en la vertiente atlántica (zona norte, de color verde en la Figura 3.2) y zona media o de transición (de color amarillo y naranja en la Figura 3.2).

Las estaciones meteorológicas de LASARTE, DERIO, SALVATIERRA y SUBIJANA, pertenecientes a la Agencia Vasca de Meteorología, Euskalmet, se han considerado representativas del área de estudio. LASARTE y DERIO serían representativas de la climatología de la vertiente atlántica, SALVATIERRA de la Llanada Alavesa y SUBIJANA de Treviño y Montaña Alavesa. Los datos de temperatura y precipitación se pueden consultar en <http://www.euskalmet.euskadi.net> y quedan sintetizados en las Figuras 3.3 y 3.4, respectivamente.

Los valores medios de temperatura registrados durante el periodo 2004-2007 para LASARTE, DERIO, SALVATIERRA y SUBIJANA fueron de 14, 13, 11 y 12 °C, respectivamente. En cuanto a las medias anuales, no se observaron grandes variaciones respecto de las medias registradas para el periodo considerado. Sólo el año 2006 fue algo distinto a los demás años con medias anuales de temperatura de 15, 14, 12 y 13 °C para LASARTE, DERIO, SALVATIERRA y SUBIJANA, respectivamente.

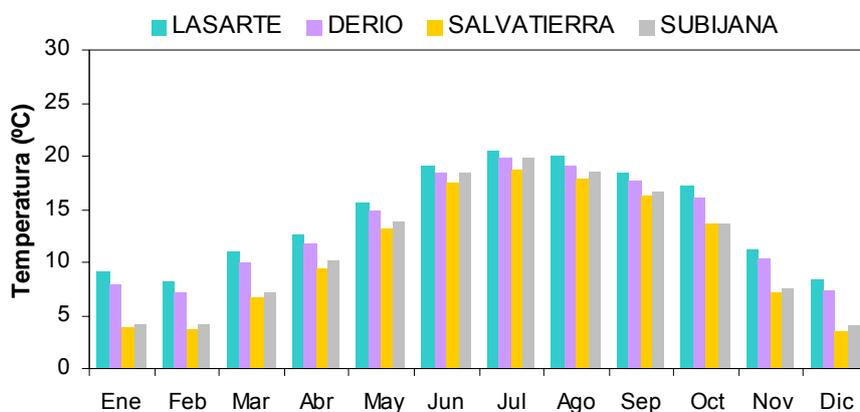


Figura 3.3. Promedio mensual de la temperatura registrada en las estaciones meteorológicas de LASARTE, DERIO, SALVATIERRA y SUBIJANA para el periodo 2004-2007.

En cuanto a las variaciones de las temperaturas medias mensuales, estas fueron bastante significativas. En la Figura 3.3 se observa que el mes más frío fue Diciembre, con una media de 8 y 7 °C para LASARTE y DERIO y 4 °C para SALVATIERRA y SUBIJANA, mientras que el más caluroso fue Julio, con una media de 21 y 20 °C para LASARTE y DERIO y 19 y 20 °C para SALVATIERRA y SUBIJANA. En la zona costera, de LASARTE y DERIO, la diferencia de temperatura entre los meses más

fríos y los más cálidos fue de 13 °C mientras que en el interior, SALVATIERRA y SUBIJANA, fue de 15-16 °C.

En general se registraron mayores temperaturas en las estaciones meteorológicas de la costa que en las estaciones del interior, aunque dichas diferencias de temperatura costa-interior fueron menores durante los meses de primavera-verano.

Las precipitaciones medias para el periodo 2004-2007 fueron de 1370 mm en LASARTE, 1156 mm en DERIO, 791 mm en SALVATIERRA y 734 mm en SUBIJANA, con 182, 174, 152 y 159 días de precipitación, respectivamente.

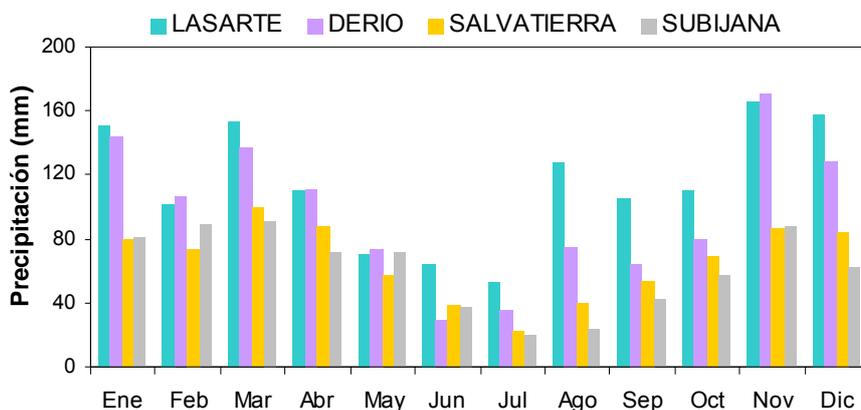


Figura 3.4. Promedio mensual de la precipitación acumulada para el periodo 2004-2007 en LASARTE, DERIO, SALVATIERRA y SUBIJANA.

Tal y como se observa en la Figura 3.4 la tendencia de las precipitaciones mensuales fue de aumentar en invierno y de disminuir en verano para las cuatro estaciones consideradas. Las precipitaciones medias anuales variaron de 1185, 1018, 633 y 524 mm en LASARTE, DERIO, SALVATIERRA y SUBIJANA para el año 2006, a 1501 mm en LASARTE para el año 2007 y 1294, 877 y 828 mm en DERIO, SALVATIERRA y SUBIJANA para el año 2005. La frecuencia interanual de las precipitaciones varió de 168, 164, 129 y 149 días al año (2006) a 198, 194, 178 y 180 días al año (2004) para las cuatro estaciones consideradas.

Se observa por tanto que desde la costa hacia el interior, tanto la frecuencia de precipitación como su volumen anual disminuyen. Las diferencias costa-interior en

cuanto a precipitación, al igual que para la temperatura, son mayores en invierno que en verano.

Estas diferencias meteorológicas las debemos encuadrar dentro de la dinámica atmosférica del País Vasco que se encuentra influenciada por el anticiclón de las Azores en sus diferentes ubicaciones a lo largo del año.

En invierno, el anticiclón de las Azores, que presenta su mínima intensidad, se localiza por lo general al oeste (Millán et al., 1997; Martín-Vide y Olcina, 2001) favoreciendo la entrada de masas de aire atlánticas al País Vasco. Como consecuencia, en invierno se dan los escenarios meteorológicos adecuados para una mejor ventilación de la zona mediante el sucesivo paso de frentes y borrascas que impiden la acumulación atmosférica de partículas en suspensión (Viana et al., 2003). Asimismo, de forma esporádica pueden producirse bloqueos anticiclónicos en los meses de invierno, capaces de provocar situaciones episódicas de contaminación como los registrados por Millán et al. (1984) en el área de Bilbao y desembocadura del Nervión.

En verano, el anticiclón de las Azores, que presenta una mayor intensidad en esa época, se extiende desde el Atlántico norte hacia Europa occidental afectando también al tercio norte de Península Ibérica (Millán et al., 1997). Este escenario coincide con frecuencia con el desarrollo de una baja térmica sobre la Meseta peninsular debido al intenso calentamiento del terreno. Tal situación favorece un gradiente de presiones muy bajo en el País Vasco y, como consecuencia, las circulaciones de carácter local son las que predominan la dinámica atmosférica de la zona. Se puede concluir que en el País Vasco, en verano, la dinámica atmosférica está definida por las brisas de mar en la costa y por los vientos de ladera en el interior.

La dinámica atmosférica y los episodios de contaminación local, principalmente de ozono y compuestos orgánicos volátiles, en el País Vasco han sido descritos por diversos autores como Millán et al. (1984), Alonso et al. (1999, 2000) y Gangoiti et al. (2002), entre otros.

La Figura 3.5 muestra la evolución horaria de la velocidad y dirección de viento durante los años 2006 y 2007 en la estación de PAGOETA ubicada en la costa del País Vasco. En esta figura se aprecian dos patrones claramente diferentes en invierno y verano, especialmente patente para el año 2006. Durante los meses Abril-

Septiembre se observaron ciclos diarios bien definidos de derrame de brisas de mar que se repitieron con una frecuencia significativa la cual quedó marcada en los registros de promedio mensual.

Esta tendencia es típica en las estaciones ubicadas en la costa. A medida que vamos hacia el interior las brisas van perdiendo importancia y, tal y como se ha dicho anteriormente, la dinámica atmosférica está definida por los vientos de ladera.

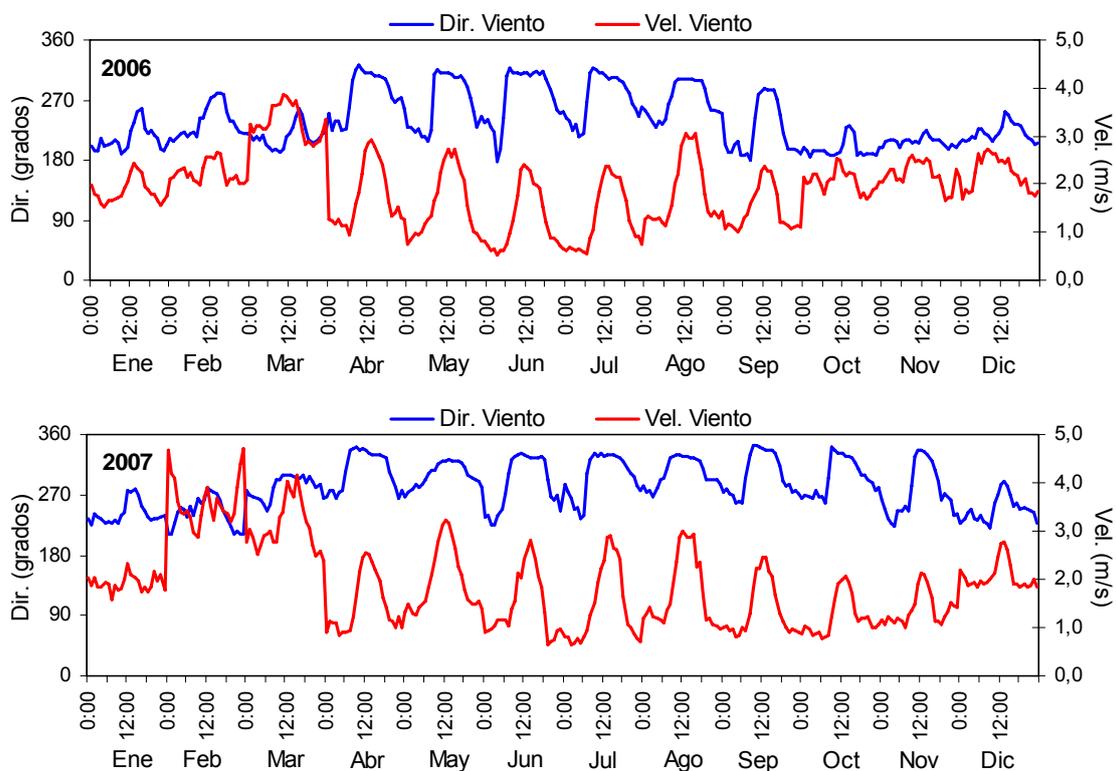


Figura 3.5. Evolución anual de los niveles horarios (hora GMT) de la dirección y velocidad de viento registrados durante los años 2006 y 2007 en una estación de la costa del País Vasco (PAGOETA).

### **3.2 Estaciones de control y medidas realizadas**

Para el estudio de las series temporales de PM<sub>10</sub> en el País Vasco, se han seleccionado 12 estaciones de la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire del Departamento de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio del Gobierno Vasco situadas en las provincias de Gipuzkoa, Bizkaia y Álava (Figura 3.6 y Tabla 3.1).

Las estaciones estudiadas las hemos dividido en cuatro grupos en función del grado de influencia de las emisiones antropogénicas. Los grupos y las estaciones incluidas en cada uno de ellos se indican a continuación:

1. Dos estaciones de **fondo regional**, IZKI y VALDEREJO, localizadas en entornos rurales-remotos sin influencia directa de emisiones de tipo antropogénico local.
2. Dos estaciones de carácter **rural-suburbano**, PAGOETA y MUNDAKA, localizadas en entornos rurales sin influencia directa de fuentes antropogénicas locales de consideración.
3. Dos estaciones de **fondo urbano**, PUYO y FARMACIA, localizadas en entornos urbanos, pero suficientemente alejadas de cualquier vía de tráfico y, por tanto, afectadas por la masa aérea de fondo urbana.
4. Seis estaciones **urbanas**, EASO, RENTERÍA, MAZARREDO, PARQUE EUROPA, AVDA. GASTEIZ y TRES DE MARZO, dispuestas en entornos más o menos afectados por las fuentes locales de emisión, mayoritariamente tráfico.

En la Figura 3.6 y Tabla 3.1 también se han incluido las cuatro estaciones **meteorológicas** de LASARTE, DERIO, SALVATIERRA y SUBIJANA presentadas en el apartado 3.1 de este capítulo.



Figura 3.6. Localización de las estaciones de medida seleccionadas para el estudio de series temporales de niveles de  $PM_{10}$  en el País Vasco. 1: IZKI; 2: VALDEREJO; 3: PAGOETA; 4: MUNDAKA; 5: PUYO; 6: FARMACIA; 7: EASO; 8: RENTERÍA; 9: MAZARREDO; 10: PARQUE EUROPA; 11: AVDA. GASTEIZ; 12: TRES DE MARZO; 13: LASARTE; 14: DERIO; 15: SUBIJANA y 16: SALVATIERRA.

Tabla 3.1. Localización y características de las estaciones seleccionadas para el estudio de series temporales de niveles de  $PM_{10}$  en el País Vasco.

Estación	Latitud	Longitud	Altitud (m.s.n.m)	Tipo de estación	Periodo
AVDA. GASTEIZ	42° 51' 17" N	02° 40' 50" O	517	Urbano	2004-2007
DERIO	43° 17' 36" N	02° 51' 07" O	30	Meteorológica	2004-2007
EASO	43° 18' 44" N	01° 58' 51" O	10	Urbano	2006-2007
FARMACIA	42° 50' 26" N	02° 40' 23" O	550	Fondo Urbano	2004-2007
IZKI	42° 39' 11" N	02° 30' 05" O	819	Fondo Regional	2004-2007
LASARTE	43° 15' 09" N	02° 01' 11" O	18	Meteorológica	2004-2007
MAZARREDO	43° 16' 03" N	02° 56' 06" O	33	Urbano	2004-2007
MUNDAKA	43° 24' 22" N	02° 42' 14" O	116	Rural-Suburbano	2004-2007
PAGOETA	43° 15' 02" N	02° 09' 18" O	215	Rural-Suburbano	2004-2007
PARQUE EUROPA	43° 15' 10" N	02° 54' 08" O	76	Urbano	2004-2007
PUYO	43° 18' 10" N	01° 59' 04" O	88	Fondo Urbano	2004-2007
RENERÍA	43° 18' 52" N	01° 53' 58" O	23	Urbano	2004-2007
SALVATIERRA	42° 51' 29" N	02° 23' 38" O	589	Meteorológica	2004-2007
SUBIJANA	42° 49' 10" N	02° 53' 31" O	537	Meteorológica	2004-2007
TRES DE MARZO	42° 51' 20" N	02° 40' 05" O	518	Urbano	2004-2007
VALDEREJO	42° 52' 31" N	03° 13' 53" O	911	Fondo Regional	2004-2007

### 3.2.1 Métodos de medida de concentración de partículas $PM_{10}$

En las estaciones presentadas en la Figura 3.6 y Tabla 3.1 se utilizaron equipos de medida automáticos para la determinación de concentración de partículas  $PM_{10}$ . Se trató de equipos basados en distintos sistemas de medida, tales como atenuación de la radiación beta y microbalanza oscilante (Williams et al., 1993).

Los equipos automáticos de este tipo tienen la ventaja de proporcionar los datos de concentración prácticamente en tiempo real y con una resolución temporal elevada, lo que permite estudiar la evolución de la concentración de partículas a lo largo del día.

El principio en el que se basa el monitor BETA es el descenso prácticamente exponencial en el número de partículas beta transmitidas a través de una muestra de partículas recogidas en un filtro según aumenta la masa retenida. La medida de la concentración de  $PM_{10}$  se realiza por medio del cálculo de la atenuación de la radiación beta al atravesar una muestra recogida sobre un filtro de fibra de vidrio durante 1 hora. Los filtros se encuentran montados sobre un rodillo que avanza una posición cada hora (Figura 3.7).

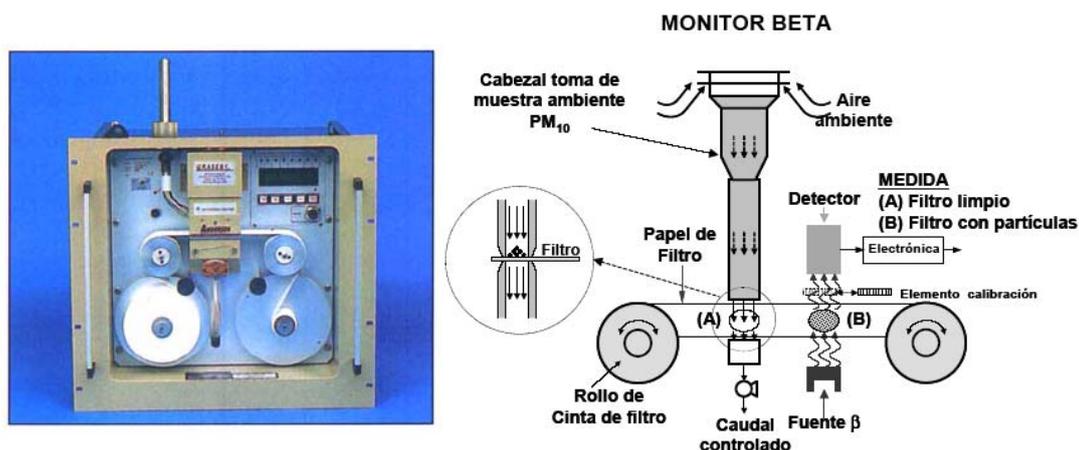


Figura 3.7. Monitor BETA y esquema de funcionamiento (cortesía de SIR S.A.).

Las partículas beta son emitidas como una distribución de energía continua por una fuente de radioisótopos y su intensidad se mide con un contador de electrones adecuado. El cabezal de entrada de aire, así como el conducto con el que está unido

al sensor, suelen estar sometidos a una temperatura superior a la temperatura ambiente de manera constante. De este modo se elimina el contenido en humedad del flujo de aire muestreado que podría alterar la medida de la masa de material particulado recogida.

En el sistema de microbalanza o TEOM (tapered-element oscillating microbalance), la muestra de partículas es recogida sobre un filtro colocado sobre una microbalanza oscilante (Patashnick y Rupprecht, 1991). Su frecuencia natural de oscilación es proporcional a su masa y, por lo tanto, el cambio que se produzca en ésta dependerá de la masa de partículas depositada en el filtro. Según se incrementa la masa de partículas recogidas decrece la frecuencia de oscilación.

La oscilación es generada y mantenida por un sistema de retroalimentación electrónico y la frecuencia de oscilación es detectada por un par LED-fototransistor alineado perpendicularmente al plano de oscilación del elemento. Este sistema es muy sensible a los cambios de masa y proporciona valores aproximadamente cada trece segundos, promediando concentraciones cada media hora u hora completa. Para mantener esta precisión se ha de mantener el elemento oscilante a una temperatura constante para minimizar efectos de expansión y contracción térmica. Por ello y para evitar interferencias asociadas a la presencia de humedad, la cámara de muestreo y la entrada de aire se mantienen entre 30 y 50 °C, según equipos.

Existen diversos estudios que demuestran que ambos sistemas de medida pueden infravalorar los valores de concentración de masa de PM<sub>10</sub> que proporcionan (Allen et al., 1997; European Commission, 2002). El problema estaría asociado a la evaporación de elementos semivolátiles orgánicos e inorgánicos por efecto del calentamiento al que se somete a los sistemas. El grado de infravaloración no tiene por qué ser constante y depende de la concentración de elementos semivolátiles y de las condiciones ambientales que afecten al punto de muestreo en cuestión (APEG, 1999).

Como a día de hoy todavía no se dispone de factores para corregir los posibles errores de medida obtenidos mediante los métodos automáticos para las 12 estaciones consideradas, y el objetivo que se persigue en esta parte del trabajo es comparar los niveles de PM<sub>10</sub> en distintos entornos de medida del País Vasco, se decidió no corregir ninguno de los resultados de PM<sub>10</sub> que se presentan en esta primera fase del trabajo,

suponiendo que los datos brutos serían más comparables entre sí que si aplicamos a unos el factor de corrección calculado y a otros no.

Por ello, las conclusiones que se obtengan de los datos de muestreo automático de PM<sub>10</sub> deben manejarse con cautela y deberían de ser precisados mediante un estudio complementario de intercomparación siguiendo la metodología propuesta por el EC Working Group on Particulate Matter (European Commission, 2002) tal y como se describe en el apartado 4.2.2 del capítulo 4.

Además de estos equipos de muestreo y medida de partículas en suspensión, casi todas las estaciones seleccionadas contaron con instrumentación automática para la medida de concentración de contaminantes gaseosos (CO, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> y SO<sub>2</sub>) por métodos convencionales (fotometría de infrarrojo no dispersivo, quimioluminiscencia, fotometría ultravioleta y fluorescencia ultravioleta, respectivamente). Asimismo, en la mayoría de las estaciones seleccionadas se registraron los parámetros meteorológicos básicos (velocidad y dirección del viento, temperatura, humedad, presión y radiación). Todos los datos fueron registrados cada quince minutos y procesados como medias horarias.

### ***3.3 Cuantificación de la llegada de masas de aire del continente africano***

Las masas de aire provenientes del continente africano pueden transportar polvo mineral desde zonas áridas del norte de África (Figura 3.8) y provocar importantes aumentos en los niveles promedio, tanto diarios como anuales, de PM<sub>10</sub> en la Península Ibérica (Querol et al., 1998 a y b). La máxima probabilidad de ocurrencia de este tipo de episodios suele ser Febrero-Marzo y Junio-Octubre (Rodríguez et al., 2001; Viana et al., 2003; Escudero et al., 2005), aunque es posible detectar algunos episodios esporádicos a lo largo de todo el año.

La identificación de los días de aporte de materia mineral de origen africano al norte de la Península Ibérica durante el periodo 2004-2007 se ha realizado a partir de los datos suministrados como fruto del convenio de colaboración para el estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado en suspensión en la Península

Ibérica establecido entre el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, el Consejo Superior de Investigaciones Científicas y la Agencia Estatal de Meteorología.

La contribución del polvo africano a los niveles diarios y anuales de  $PM_{10}$  durante los episodios africanos se cuantificó aplicando la metodología propuesta por Escudero et al. (2007). Para ello resultan fundamentales las estaciones de fondo regional presentadas en la Figura 3.6 y la Tabla 3.1 del apartado 3.2 de este capítulo, debido a la marcada influencia de las fuentes locales en el resto de las estaciones consideradas. Primero se calculó el valor diario de  $PM_{10}$  aportado por el fondo regional, aplicando el percentil 30 medio móvil mensual para cada día de medida sin tener en cuenta los días de episodios africanos. A continuación se sustrajo el citado valor diario de  $PM_{10}$  del fondo regional a la media diaria de  $PM_{10}$  registrada en dicha estación para cada día afectado por el aporte africano. La diferencia sería la carga neta diaria de polvo africano.

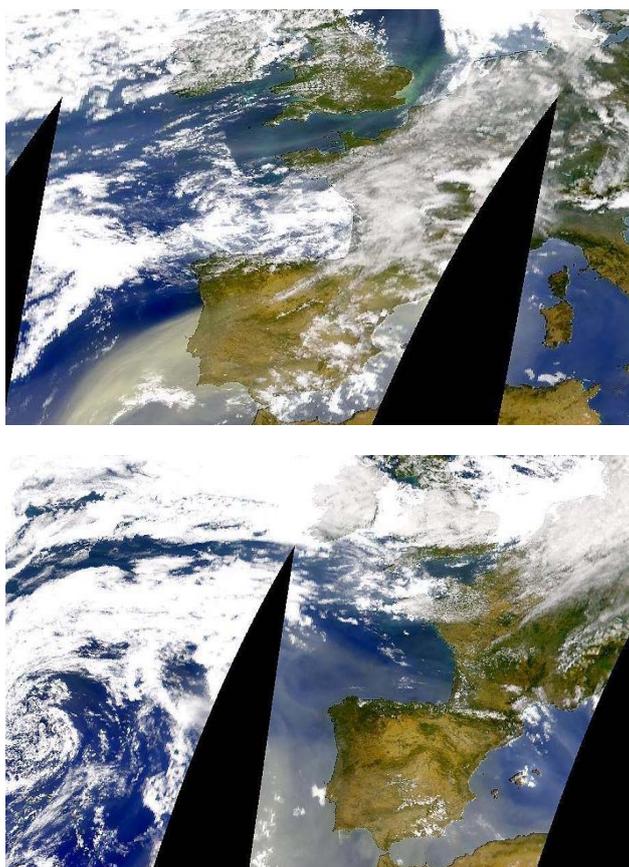


Figura 3.8. Imágenes satélite del proyecto SeaWiFS NASA correspondientes al día 23 (arriba) y 25 (abajo) de Julio de 2004.

### **3.4 Resultados y discusión**

#### **3.4.1 Series temporales de niveles de PM<sub>10</sub> en el País Vasco. Estaciones de fondo regional**

En este apartado se presentan los resultados obtenidos a partir del estudio de la variabilidad de los niveles de partículas PM<sub>10</sub> en aire ambiente registrados en las dos estaciones de medida de fondo regional del País Vasco, IZKI y VALDEREJO.

El objetivo de esta evaluación ha sido obtener una estimación de los niveles medios de concentración de partículas PM<sub>10</sub> en el fondo regional y determinar las variaciones estacionales. Además, se ha cuantificado la contribución del polvo africano a los niveles anuales de PM<sub>10</sub> durante los episodios africanos identificados.

##### **3.4.1.1 Estaciones de medida**

La estación de control y vigilancia de la calidad del aire de IZKI (42° 39' 11" N, 02° 30' 05" O) está situada a 819 m sobre el nivel del mar en el Parque Natural de Izki. El Parque Natural de Izki es un área eminentemente forestal con una superficie de 9.143 ha que está localizado en la provincia de Álava en la comarca de la Montaña Alavesa.

En cuanto a la estación de VALDEREJO (42° 52' 31" N, 03° 13' 53" O), se sitúa a 911 m sobre el nivel del mar, en el Parque Natural de Valderejo localizado al oeste de la provincia de Álava en un amplio valle rodeado de paredones calizos y con una superficie de 3.500 ha.

Ambos parques se localizan en la zona climática media o de transición con un clima de tipo mediterráneo, con veranos cálidos y algo secos, y lluvias anuales moderadas.

Además, se han considerado los datos de precipitación de la estación meteorológica de SUBIJANA para estudiar la posible influencia de la precipitación en los niveles de partículas PM<sub>10</sub> registrados en las dos estaciones de control.

### 3.4.1.2 Niveles de contaminantes y dinámica atmosférica

Entre los años 2004 y 2007 las estaciones de IZKI y VALDEREJO registraron niveles medios de 12 y 13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en PM<sub>10</sub>, respectivamente. Para este periodo, en la estación de IZKI se registraron valores medios del orden de 4 y 8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, 75  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de O<sub>3</sub> y 4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de SO<sub>2</sub>, mientras que en VALDEREJO fueron de 6 y 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, 72  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de O<sub>3</sub> y 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de SO<sub>2</sub>. Así pues, se puede observar que los niveles medios registrados, tanto de partículas como de contaminantes gaseosos, fueron similares en las dos estaciones de fondo regional estudiadas.

Tabla 3.2. Niveles medios de NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, PM<sub>10</sub> y SO<sub>2</sub> en IZKI, VALDEREJO y estaciones de fondo regional EMEP ([www.troposfera.org](http://www.troposfera.org)) para el periodo 2004-2007.

Estación	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	O <sub>3</sub>	PM <sub>10</sub>	SO <sub>2</sub>
	2004-2007				
O Saviñao	6	7	60	13	3
Niembro	7	8	68	18	5
Cabo de Creus	5	6	80	20	1
Peñausende	5	5	75	18	2
Campisábalos	3	4	74	12	1
Els Torms	5	6	76	12	1
Risco Llano	4	4	89	15	1
Barcarrota	4	4	64	15	1
Zarra	4	4	80	18	1
Viznar	8	9	87	22	1
<b>IZKI</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>75</b>	<b>12</b>	<b>4</b>
<b>VALDEREJO</b>	<b>6</b>	<b>10</b>	<b>72</b>	<b>13</b>	<b>5</b>

Si comparamos los niveles de los contaminantes gaseosos registrados en IZKI y VALDEREJO con los registrados durante el mismo periodo de tiempo en las estaciones de fondo regional EMEP (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air pollutants in Europe, Tabla 3.2.) se observa que las concentraciones medidas estuvieron dentro del intervalo de las registradas para las zonas rurales de la Península Ibérica en cuanto a niveles de NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>, pero entre los niveles altos en cuanto a NO<sub>x</sub> (por tanto a NO) y sobre todo a SO<sub>2</sub>.

La mayor parte de las estaciones EMEP registraron valores entorno a 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $\text{SO}_2$  y sólo las estaciones de Peñausende, O Saviñao y Niembro, que registraron niveles de 2, 3 y 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $\text{SO}_2$ , presentaron concentraciones equivalentes a las de las estaciones de IZKI y VALDEREJO. Estas tres estaciones EMEP se sitúan en la zona norte de la Península Ibérica y en alguno de los casos se supone que hubo una cierta influencia de las emisiones de  $\text{SO}_2$  derivados de los procesos de combustión a nivel regional.

A pesar de todo, y tal y como veremos a lo largo del estudio, los niveles de los contaminantes gaseosos registrados en las estaciones de fondo regional de IZKI y VALDEREJO fueron bajos, exceptuando el ozono, en comparación con los niveles registrados en las estaciones rurales-suburbanas, de fondo urbano y urbanas de la zona de estudio. Aún así, la diferencia existente en cuanto a niveles de NO y  $\text{SO}_2$  respecto a la mayoría de estaciones EMEP hace suponer que en el caso de las estaciones estudiadas podría haber alguna influencia de aporte antropogénico de contaminantes atmosféricos a escala regional superior a las estaciones remotas EMEP.

En la Figura 3.9 y 3.10 se representan los patrones medios diarios de evolución horaria de concentración de  $\text{PM}_{10}$  y de contaminantes gaseosos en las estaciones de VALDEREJO e IZKI para el periodo 2004-2007. Dicho patrón se calculó para cada parámetro, promediando los valores de concentración a la misma hora para todos los días de cada mes. Debido a su escasa variación no se han incluido los valores de NO y  $\text{SO}_2$  para la estación de IZKI.

En la estación de VALDEREJO, los niveles más altos de concentración de las especies contaminantes se produjeron en los meses de primavera-verano con una clara tendencia a disminuir en los meses de otoño-invierno.

Contrariamente a lo que se observa en estaciones urbanas (Zabalza et al., 2007; Moreno et al., 2009), no existe una correlación inversa entre la concentración de  $\text{NO}_2$  y el  $\text{O}_3$ . De hecho, todos los contaminantes gaseosos (NO,  $\text{NO}_2$  y  $\text{SO}_2$ , incluso CO aunque no se incluya en la figura), además de las partículas  $\text{PM}_{10}$ , presentan patrones de evolución horaria muy similares que varían casi en concordancia con el  $\text{O}_3$ , lo cual puede indicar que la variabilidad a escala horaria de los niveles de todos los

contaminantes estuvo controlada por procesos atmosféricos activados por el ciclo solar.

El máximo de  $O_3$  se registró a primera hora de la tarde (13:00 horas GMT en invierno y 15:00 horas GMT en verano), consecuencia probablemente de la mayor radiación ultravioleta y de la mayor actividad fotoquímica de la atmósfera, mientras que el máximo de  $PM_{10}$ , y demás contaminantes, se registra algo más tarde (17:00 horas GMT tanto en invierno como en verano), en relación con los vientos de ladera que presentan su máximo desarrollo más tarde. Esta diferencia horaria de los máximos fue mayor en invierno que en verano debido probablemente a que en verano estos vientos podrían desarrollarse antes como consecuencia de la mayor radiación solar en esta época del año. La radiación solar en invierno se inicia hacia las 7:00 y desaparece hacia las 18:00 horas GMT mientras que en verano se inicia a las 5:00 y desaparece a las 18:00 horas GMT. Los vientos de ladera se inician hacia las 8:00 y 7:00 horas GMT y desaparecen hacia las 18:00 y 20:00 horas GMT para invierno y verano, respectivamente.

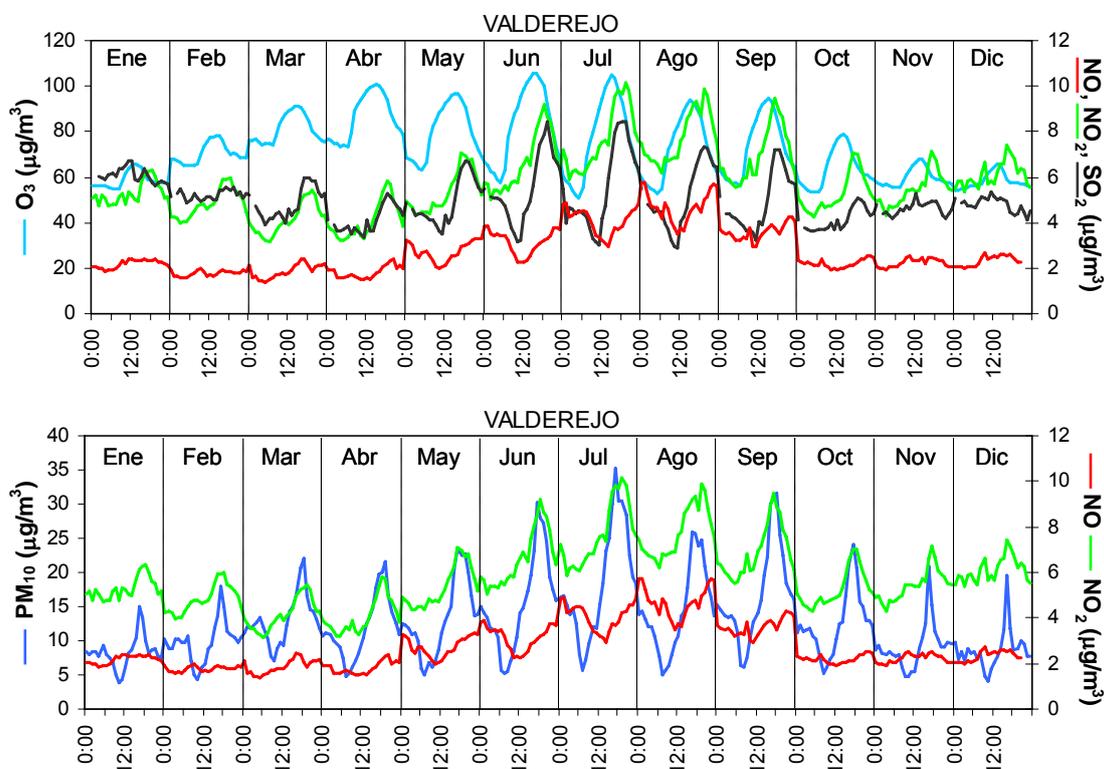


Figura 3.9. Evolución anual de los niveles horarios (hora GMT) de  $PM_{10}$  y contaminantes gaseosos para la estación de VALDEREJO durante el periodo 2004-2007.

En la estación de IZKI, con excepción del  $NO_2$ , los valores más altos de concentración de las especies contaminantes,  $PM_{10}$  y  $O_3$ , se produjeron en los meses de primavera-verano con una clara tendencia a disminuir en los meses de otoño-invierno. El  $NO_2$  por su parte, registró sus valores más altos en los meses de otoño y fundamentalmente en los de invierno. Se observa una diferencia progresiva, de invierno a verano, en los niveles de  $O_3$  y  $NO_2$  debido probablemente a que la mayor radiación solar y la mayor altura de la capa de mezcla en verano favorecieron la formación de  $O_3$  y el descenso de los niveles de  $NO_2$ .

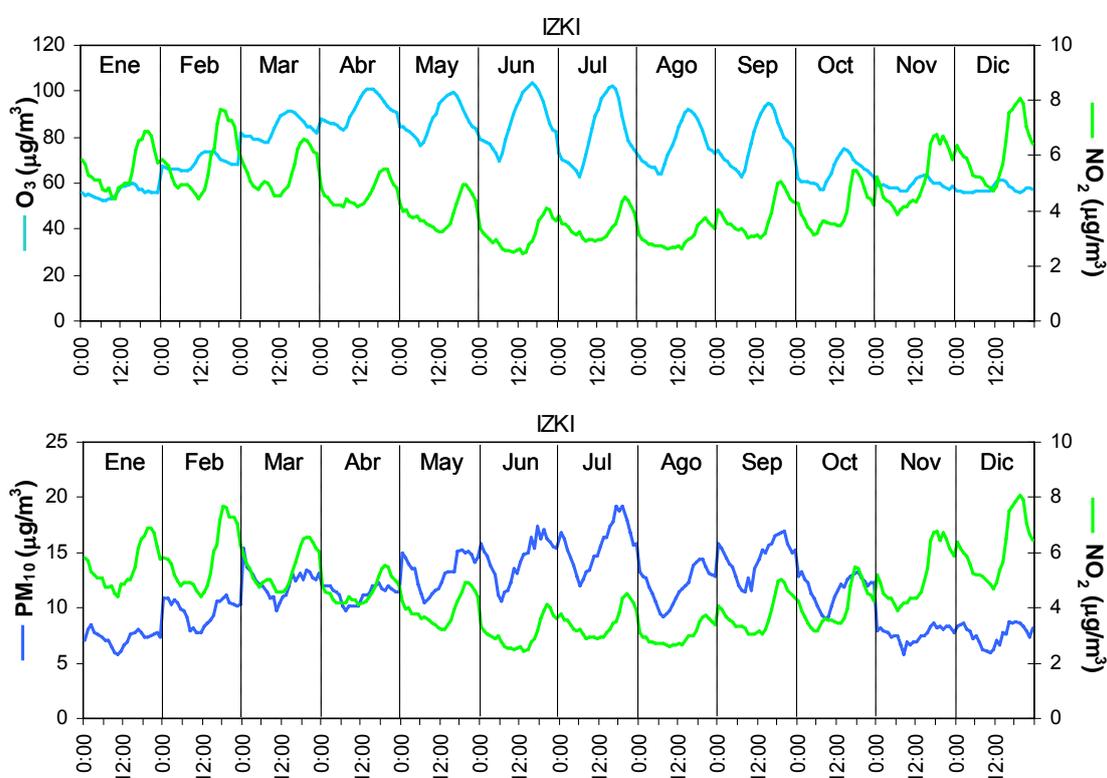


Figura 3.10. Evolución anual de los niveles horarios (hora GMT) de  $PM_{10}$  y contaminantes gaseosos para IZKI para el periodo 2004-2007.

Existe una buena correlación entre la variación temporal de los niveles de  $PM_{10}$  y los de  $O_3$  durante todo el año, lo cual puede indicar que la variabilidad a escala horaria de los niveles de ambos contaminantes en la estación de IZKI también estuvo controlada por procesos atmosféricos activados por el ciclo solar. Al igual que en la estación de VALDEREJO el máximo de  $O_3$  se observó a primera hora de la tarde, mientras que el máximo de  $PM_{10}$  se registró algo más tarde, probablemente en relación con los vientos

de ladera que presentaron su máximo desarrollo más tarde. Esta diferencia horaria de los máximos también fue mayor en invierno que en verano en la estación de IZKI.

La evolución horaria de los niveles de PM<sub>10</sub> tanto en IZKI como en VALDEREJO se estudiará con más detalle en el punto 3.4.1.6 de este capítulo.

Con objeto de realizar un estudio detallado de las posibles relaciones entre los niveles de contaminantes atmosféricos y los aportes externos marcados por la dirección de viento se elaboraron para los meses Enero-Febrero y Julio-Agosto (representativos de las estaciones invierno y verano, respectivamente) una serie de rosas de los vientos en las cuales se representó la concentración del contaminante en cuestión con respecto a la dirección de origen del mismo en las estaciones de IZKI y VALDEREJO.

Este procedimiento permite visualizar de modo rápido la situación de las posibles fuentes de emisión de contaminantes con respecto a la localización de las estaciones de control.

En las Figuras 3.11 (IZKI) y 3.12 y 3.13 (VALDEREJO) se presentan las rosas de los vientos calculadas a partir de los datos horarios de partículas y contaminantes gaseosos en función de la dirección de viento para los años 2006 y 2007.

Estas figuras muestran que en la estación de IZKI todos los contaminantes (incluidos el NO y SO<sub>2</sub>, no presentados aquí) procederían de dos direcciones principales, N120 y N300, coincidiendo con la orientación del valle. Para el PM<sub>10</sub> y el NO<sub>2</sub> se observan concentraciones mayores según la dirección N300 que no aparece en el caso de los demás contaminantes.

En la estación de VALDEREJO, en cambio, los contaminantes no presentaron ninguna orientación preferente. En las Figuras 3.12 y 3.13 se observa que la llegada de los contaminantes se produjo con una intensidad prácticamente similar desde todas las direcciones.

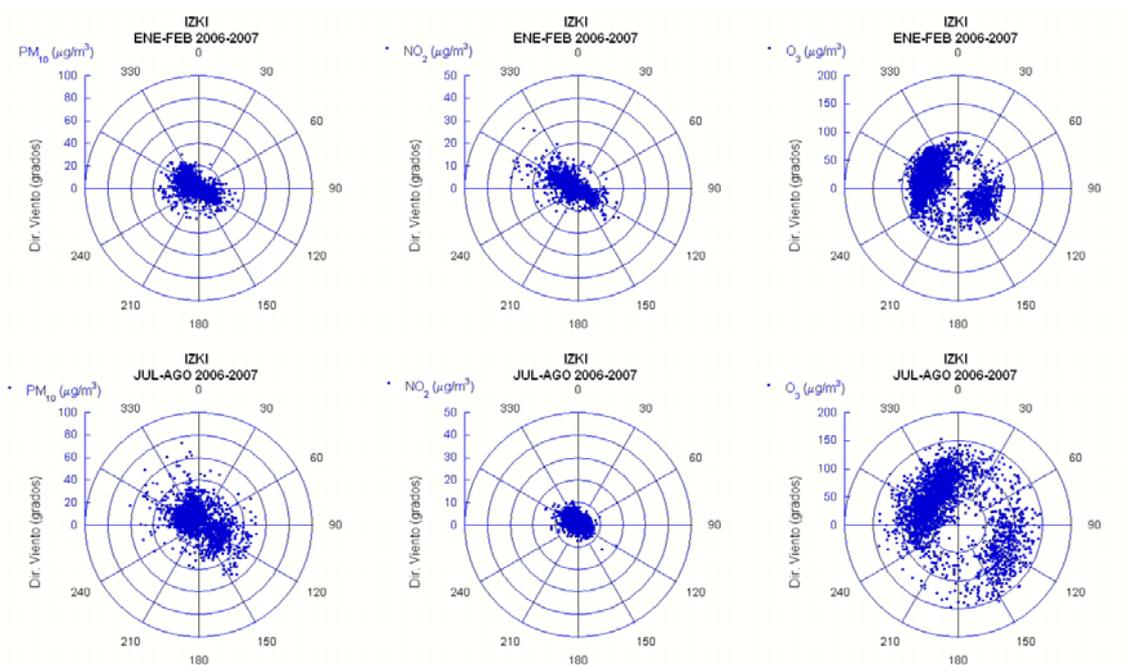


Figura 3.11. Rosas de viento calculadas a partir de los niveles horarios de  $PM_{10}$  y contaminantes gaseosos ( $NO_2$  y  $O_3$ ) en función de la dirección de viento en la estación de IZKI para los meses Enero-Febrero (invierno) y Julio-Agosto (verano) durante los años 2006 y 2007.

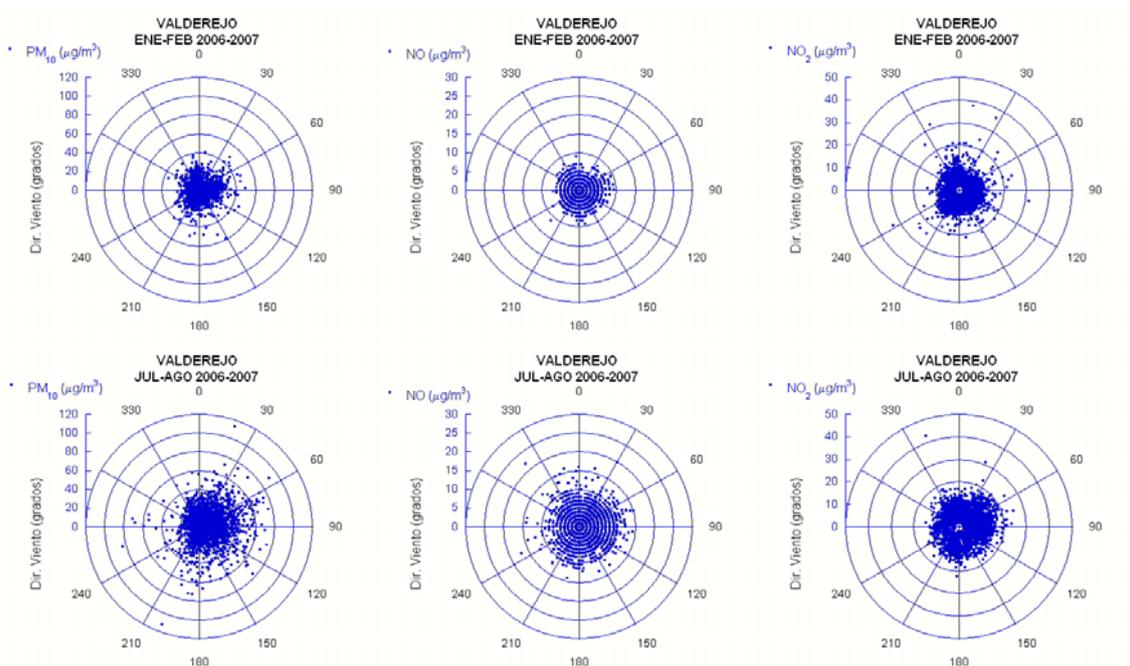


Figura 3.12. Rosas de viento calculadas a partir de los niveles horarios de  $PM_{10}$  y contaminantes gaseosos ( $NO$  y  $NO_2$ ) en función de la dirección de viento en la estación de VALDEREJO para los meses Enero-Febrero (invierno) y Julio-Agosto (verano) para los años 2006 y 2007.

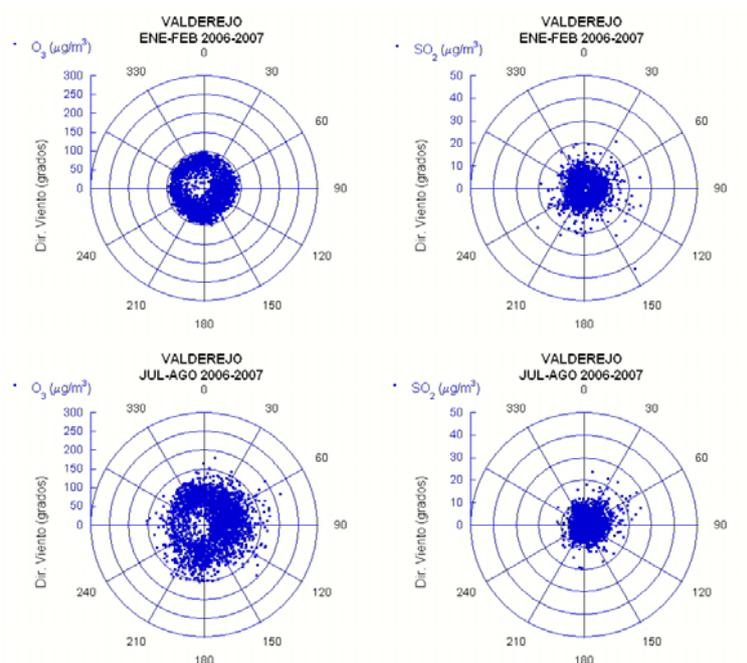


Figura 3.13. Rosas de viento calculadas a partir de los niveles horarios de  $PM_{10}$  y contaminantes gaseosos ( $O_3$  y  $SO_2$ ) en función de la dirección de viento en la estación de VALDEREJO para los meses Enero-Febrero (invierno) y Julio-Agosto (verano) durante los años 2006 y 2007.

### 3.4.1.3 Niveles medios de $PM_{10}$

En la Tabla 3.3 se muestran los niveles promedio anuales y la media de  $PM_{10}$  registrados en IZKI y VALDEREJO, así como los registrados en estaciones de fondo regional EMEP para el periodo 2004-2007. La localización geográfica de cada estación se muestra en la Figura 3.14.

Como se ha mencionado anteriormente, los niveles medios de  $PM_{10}$  registrados en las estaciones de IZKI y VALDEREJO fueron 12 y 13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente, para el periodo 2004-2007. Si comparamos estos niveles con los registrados para el mismo periodo de tiempo en las estaciones de fondo regional EMEP (Tabla 3.3) dichas concentraciones se sitúan entre las más bajas de las registradas para las estaciones de fondo regional de la Península Ibérica.

De la Tabla 3.3 y Figura 3.14 se deduce que las estaciones de fondo regional situadas en las regiones atlánticas y centrales de la Península Ibérica presentaron niveles de  $PM_{10}$  relativamente bajos (con concentraciones de 12 a 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en O Saviñao,

Campisábalos, Peñausende y Risco Llano), a excepción de la estación de Niembro, respecto a los elevados niveles registrados en estaciones equivalentes de emplazamientos del sur peninsular (con niveles de 18 a 22  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Barcarrota y Viznar). En el este los niveles registrados fueron intermedios: de 15 a 18  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , excluyendo la estación de Cabo de Creus que registró un valor medio de 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Esta distribución puede ser debida: i) a la mayor frecuencia e intensidad de los episodios africanos y ii) a la menor frecuencia de la precipitación en áreas del sur y del este respecto de las regiones atlánticas de la Península (Pérez et al., 2008a) y a que las condiciones atmosféricas nord-atlánticas favorecen la dispersión de contaminantes frente a las mediterráneas las cuales por el contrario favorecen la baja dispersión de dichos contaminantes.

Tabla 3.3. Niveles promedio anuales y la media de PM<sub>10</sub> en las estaciones de fondo regional EMEP ([www.troposfera.org](http://www.troposfera.org)), IZKI y VALDEREJO para el periodo 2004-2007.

Estación	2004	2005	2006	2007	Media
O Saviñao	14	14	13	12	13
Niembro	16	17	18	20	18
Cabo de Creus	21	21	19	19	20
Els Torms	22	17	17	17	18
Campisábalos	13	12	12		12
Peñausende	13	13	11	11	12
Risco Llano	16	15	13		15
Zarra	17	15	14	14	15
Barcarrota	19	19	16	18	18
Viznar	24	22	20	21	22
<b>IZKI</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>12</b>	<b>12</b>	<b>12</b>
<b>VALDEREJO</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>13</b>	<b>13</b>	<b>13</b>



Figura 3.14. Localización de las estaciones de IZKI y VALDEREJO y de las estaciones de fondo regional EMEP. 1: O Saviñao; 2: Niembro; 3: Cabo de Creus; 4: Peñausende; 5: Campisábalos; 6: Els Torms; 7: Risco Llano; 8: Zarra; 9: Barcarrota; 10: Viznar.

En la Figura 3.15 se presentan los intervalos de los niveles medios anuales y valores medios de PM<sub>10</sub> para IZKI y VALDEREJO comparados con las estaciones de fondo regional EMEP para el periodo 2004-2007, y con estaciones seleccionadas de zonas rurales europeas para el año 2006.

Si comparamos los niveles medios de PM<sub>10</sub> de IZKI y VALDEREJO con los registrados en emplazamientos similares de algunos países europeos (Figura 3.15) observamos que las concentraciones medias obtenidas en las estaciones del País Vasco fueron

relativamente bajas. Si consideramos los datos del Airbase para el año 2006 los niveles de IZKI y VALDEREJO estarían entre los niveles máximos registrados en los países escandinavos (excluyendo Dinamarca), que presentaron niveles de  $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Noruega) a  $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$  (Suecia), y los valores mínimos registrados tanto en las estaciones rurales del oeste, centro y este de Europa, con niveles medios de  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Irlanda) a  $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Holanda), como en las zonas del este y centro de los países mediterráneos, con concentraciones de  $PM_{10}$  de  $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Macedonia) a  $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Chipre).

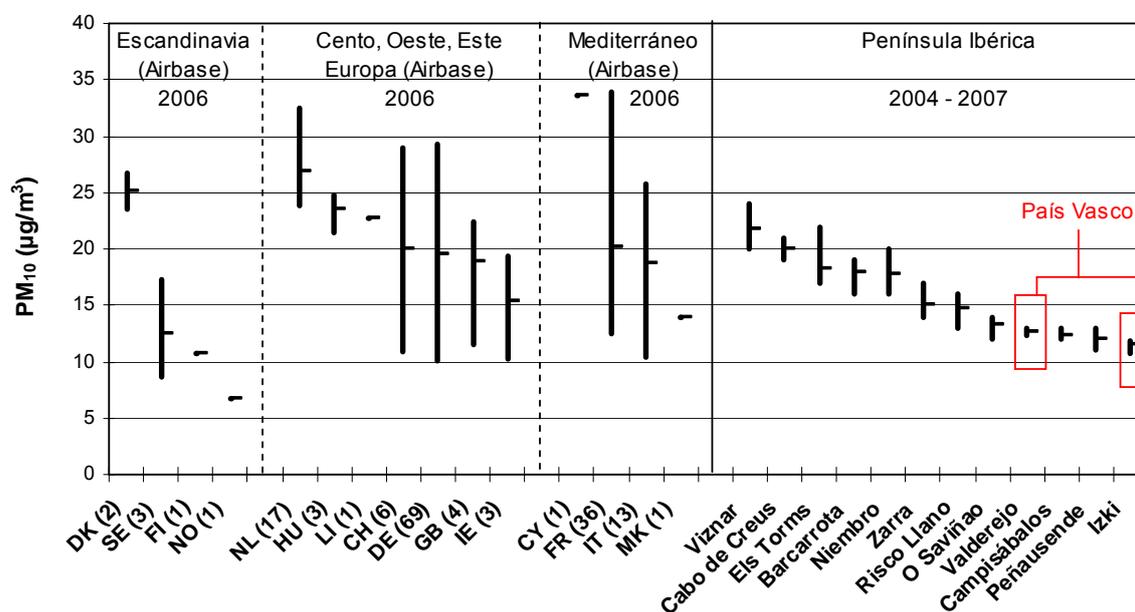


Figura 3.15. Intervalo de niveles medios anuales y valores medios de  $PM_{10}$  para las estaciones de medida de IZKI y VALDEREJO comparados con las estaciones de fondo regional EMEP para el periodo 2004-2007, y datos de zonas rurales de algunos países europeos disponibles en el Airbase 2006 ([http://air-climate.eionet.europa.eu/databases/airbase/airview/index\\_html](http://air-climate.eionet.europa.eu/databases/airbase/airview/index_html)).

El intervalo de los niveles medios anuales de  $PM_{10}$  registrados en las estaciones de fondo regional del País Vasco durante el periodo 2004-2007 fue de  $11-13 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Tabla 3.3). Estos valores están dentro del intervalo normal descrito para estaciones EMEP de la Península Ibérica ( $11-24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) para el mismo periodo de tiempo.

### 3.4.1.4 Evolución estacional de los niveles de $PM_{10}$

Los niveles mensuales medios de  $PM_{10}$  para el periodo 2004-2007 en las estaciones de IZKI y VALDEREJO presentaron una clara tendencia estacional (Figura 3.16), con un máximo prolongado durante los meses de verano y valores mínimos durante los de invierno en ambos casos, comportamiento típico observado en otras áreas de fondo regional de la Península Ibérica (Querol et al., 2001a y b, 2004a, 2008; Viana et al. 2002, 2003; Escudero et al., 2005). Sobre esta tendencia estacional se solapa un incremento puntual en el mes de Marzo y un descenso considerable en Agosto.

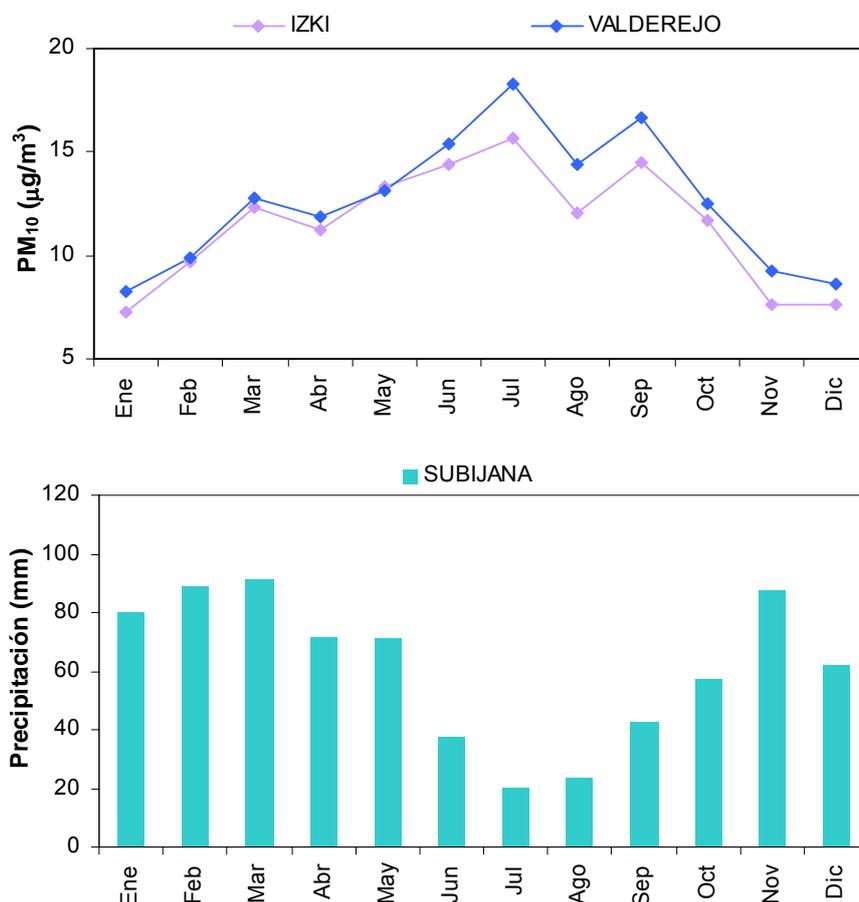


Figura 3.16. Variación estacional de los niveles mensuales medios de  $PM_{10}$  en las estaciones de IZKI y VALDEREJO y promedio de la precipitación mensual acumulada en la estación de SUBIJANA para el periodo 2004-2007.

Durante el invierno, el menor espesor de la capa de mezcla y la frecuente presencia de inversiones térmicas próximas a la superficie favorece la acumulación de contaminantes en las proximidades de sus áreas de emisión, constituidas habitualmente por núcleos urbanos e industriales (Viana et al. 2003; Pérez et al., 2008a). Las zonas de fondo regional, alejadas de estos puntos, y en ocasiones por encima de la inversión térmica, registran así niveles mínimos de contaminantes de origen antropogénico, entre ellos el material particulado.

Como consecuencia de la mayor radiación solar incidente en los meses de verano y del calentamiento de la superficie, la atmósfera adquiere mayores propiedades dispersivas al incrementar la potencia de la capa de mezcla. Los contaminantes emitidos en zonas urbanas e industriales pueden ser así transportados a mayores distancias, alcanzando de esta manera entornos considerados de fondo regional. Estos hechos, asociados a la mayor frecuencia de episodios africanos, la mayor resuspensión, la menor precipitación (Figura 3.16) y la mayor intensidad de generación fotoquímica de material particulado secundario en la época estival, pudieron ser la causa de que en zonas de fondo regional como IZKI y VALDEREJO los niveles de PM<sub>10</sub> aumentaran en verano.

El origen del máximo relativo al mes de Marzo fue estrictamente natural, ya que se encontró ligado a la incursión de masas de aire africano con elevada carga particulada. Estos aportes se produjeron de manera importante sobre todo durante el mes de Marzo del año 2005, tal y como se presentará en el punto 3.4.1.7 de este capítulo, de tal manera que su impacto queda reflejado en el promedio mensual de un periodo de 4 años.

El descenso del mes de Agosto pudo estar asociado al mayor volumen de precipitación registrado (Figura 3.16) respecto al mes de Julio, así como a las menores emisiones asociadas a una menor actividad debido al periodo vacacional de verano respecto a los meses de Julio y Septiembre.

## 3.4.1.5 Variación interanual

Los niveles promedio anuales de PM<sub>10</sub> reflejados en la Tabla 3.3 para IZKI y VALDEREJO no presentaron ninguna tendencia interanual significativa desde el año 2004 al 2007, aunque en el 2005 se observa en ambas estaciones un incremento de 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  del nivel promedio anual de PM<sub>10</sub> respecto del 2004 que se mantuvo hasta el 2007. Así se pasó de 11  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (IZKI) y 12  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (VALDEREJO) de PM<sub>10</sub> para el año 2004 a 12 y 13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en las mismas estaciones durante los años 2005, 2006 y 2007. En base a esto podemos concluir que la variabilidad de los niveles de PM<sub>10</sub> en el periodo, relativamente corto, que se ha estudiado, es baja.

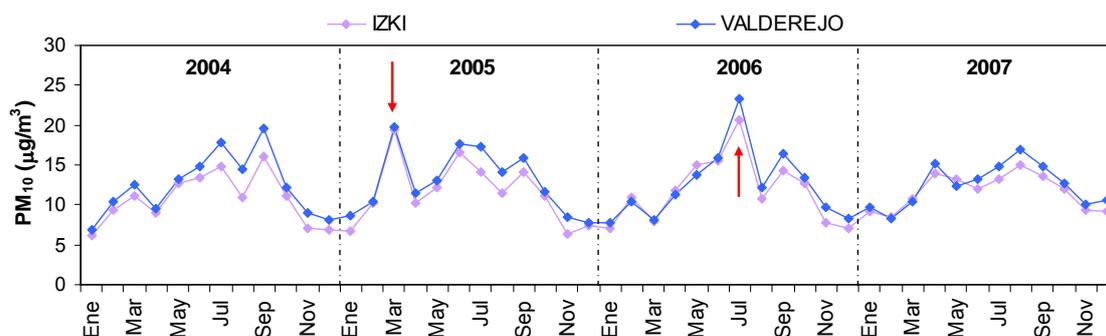


Figura 3.17. Variación interanual (2004-2007) de los promedios mensuales de PM<sub>10</sub> en las estaciones de IZKI y VALDEREJO.

Si consideramos las medias mensuales de PM<sub>10</sub> para las dos estaciones seleccionadas durante el mismo periodo de tiempo (Figura 3.17) tampoco se observa ninguna tendencia mensual-interanual significativa. Lo más destacable (marcado con flechas rojas en la Figura 3.17) en las dos estaciones estudiadas fue el aumento puntual de los niveles medios mensuales de PM<sub>10</sub> durante el mes de Marzo del año 2005 y Julio de 2006. En la estación de IZKI se registró una media mensual de 19  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub> en Marzo de 2005 frente a los 11  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y 11  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de los años 2004, 2006 y 2007, y una media de 21  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en el mes de Julio del año 2006 frente a los 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 14  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y 13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  registrados para 2004, 2005 y 2007. En la estación de VALDEREJO la concentración de partículas en Marzo de 2005 fue de 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  frente a los 13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para 2004, 2006 y 2007, y de 23  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Julio de 2006 frente a los 18  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 17  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de los años 2004,

2005 y 2007. Estos máximos estuvieron directamente relacionados con la llegada de las masas de aire de polvo africano a las estaciones de medida que se comentan en el apartado 3.4.1.7.

#### **3.4.1.6 Evolución diaria de los niveles de $PM_{10}$**

Las estaciones de IZKI y VALDEREJO se caracterizaron por presentar niveles relativamente bajos de  $PM_{10}$  durante la noche, con un mínimo matinal hacia las 10:00 horas GMT durante los meses de invierno y 7:00 horas GMT en los meses de verano (Figura 3.18). Los niveles medios horarios de  $PM_{10}$  fueron de  $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (mínimo de invierno) y  $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (mínimo de verano) para IZKI, y de  $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para VALDEREJO. Durante el día los niveles de  $PM_{10}$  incrementan progresivamente, alcanzando los niveles máximos hacia las 17:00 horas GMT tanto en invierno como en verano. Los máximos valores medios horarios de  $PM_{10}$  registrados fueron de  $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (máximo de invierno) y  $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (máximo de verano) para IZKI y  $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para VALDEREJO. Esta diferencia de los niveles horarios de  $PM_{10}$  es mucho más acentuada en VALDEREJO que en IZKI.

Esta evolución diaria de los niveles de  $PM_{10}$  podría ser atribuida al siguiente proceso (Font I., 2000): durante la mañana, los contaminantes atmosféricos se van acumulando en los valles, a medida que avanza el día se activan las brisas de ladera (consecuencia de la mayor insolación) lo que hace que las masas de aire envejecidas sean transportadas y asciendan desde el valle aumentando los niveles de  $PM_{10}$  en las estaciones de fondo regional sitas en emplazamientos más elevados. El descenso nocturno de las brisas y de la altura de la capa de mezcla hace que los niveles disminuyan por la noche. Estos niveles nocturnos bajos registrados tanto en la estación de IZKI como en VALDEREJO se consideraron representativos del fondo continental (Pérez et al., 2008a).

Partiendo de la base de que algunas especies semivolátiles (como el nitrato amónico y algunos compuestos orgánicos) son estables a bajas temperaturas y alta humedad, y que a elevada temperatura y baja humedad pueden volatilizarse (Alastuey et al., 2004), ésta podría ser la causa de los mínimos de  $PM_{10}$  tan bajos registrados en VALDEREJO por la mañana.

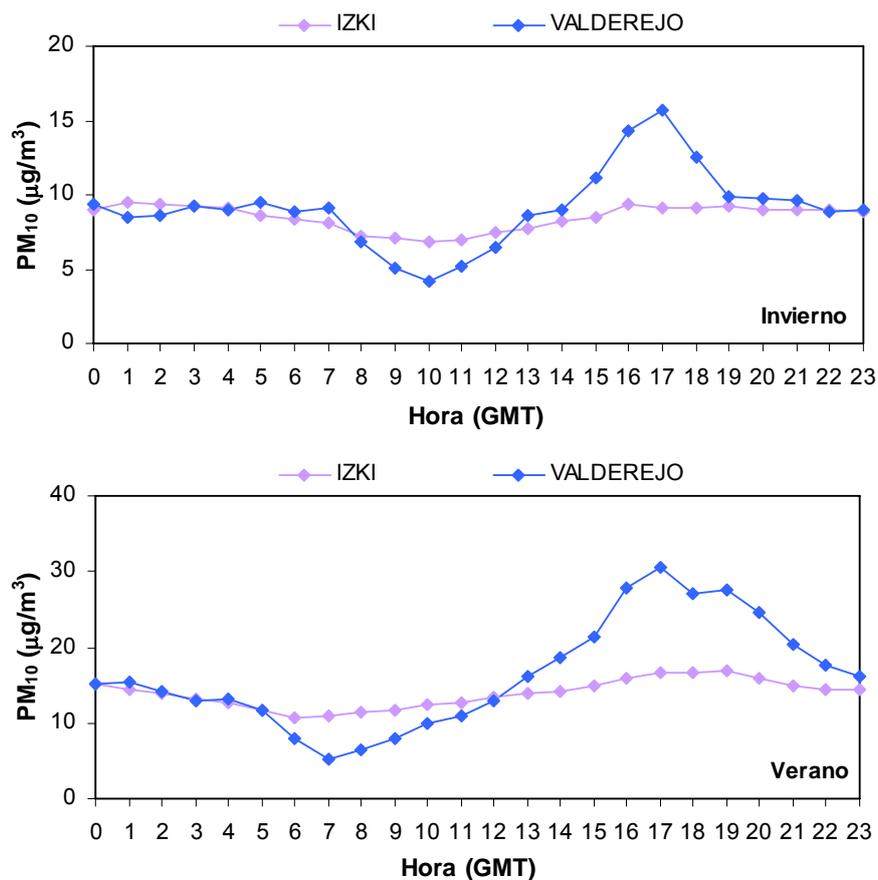


Figura 3.18. Evolución media diaria de los valores medios horarios de  $PM_{10}$  en las estaciones de IZKI y VALDEREJO para los meses de Enero y Febrero (Invierno) y Julio y Agosto (Verano) durante el periodo 2004-2007.

Por la noche a bajas temperaturas y alta humedad el nitrato amónico (sólido) es estable. A medida que la radiación solar causa un incremento de la temperatura y consecuentemente se reduce la humedad relativa (5:00 horas GMT en verano y 7:00 horas GMT en invierno) se detecta un descenso marcado en los niveles de  $PM_{10}$  (Figura 3.19), probablemente por la volatilización del nitrato amónico y otros compuestos orgánicos semivolátiles. Los niveles de  $PM_{10}$  en VALDEREJO disminuyen hasta las 7:00 horas GMT en verano y 10:00 horas GMT en invierno. Ello podría deberse a que en estas horas es cuando se acopla el transporte de material particulado desde el valle por las brisas de ladera descritas anteriormente. De no producirse dicho aporte los niveles de  $PM_{10}$  seguirían disminuyendo probablemente por volatilización.

Nótese además que el mínimo de  $PM_{10}$  varía de las 10:00 horas GMT en invierno a las 7:00 horas GMT en verano y que el comienzo del descenso de los niveles de  $PM_{10}$

también varía igualmente de las 7:00 horas GMT en invierno a 5:00 horas GMT en verano. En este último caso los periodos temporales coinciden con las horas medias cuando comienza a descender la humedad e incrementar la temperatura (Figura 3.19)

En verano los niveles de  $PM_{10}$  por la noche alcanzan  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y disminuyen a partir de las 5:00 horas GMT, registrando los mínimos a las 7:00 horas GMT con niveles de  $PM_{10}$  de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , probablemente por volatilización de los compuestos citados anteriormente. En invierno los niveles de  $PM_{10}$  disminuyen de 9 a  $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . La menor diferencia de los niveles en invierno se debe posiblemente a que en verano los contrastes de la radiación y por tanto de temperatura y humedad son mayores que en invierno (Figura 3.19) y esto se refleja en una mayor volatilización del nitrato amónico y otros compuestos orgánicos semivolátiles, y por tanto en una mayor diferencia noche-día de los niveles de  $PM_{10}$  registrados en VALDEREJO.

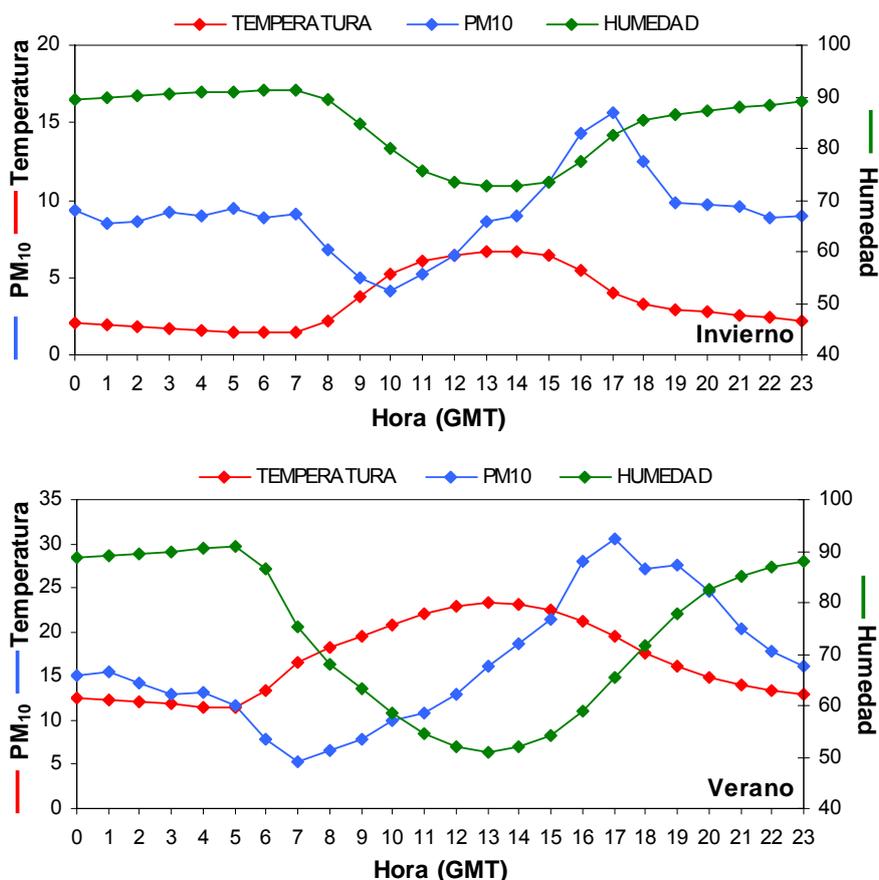


Figura 3.19. Evolución media diaria de los valores medios horarios de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y humedad en la estación de VALDEREJO para los meses de Enero y Febrero (Invierno) y Julio y Agosto (Verano) durante el periodo 2004-2007.

Debido al proceso de volatilización descrito, se ha considerado que las estaciones de fondo regional IZKI y VALDEREJO no están a una altura suficiente como para que haya una contribución de contaminación puramente continental, es decir, sin un aporte regional caracterizado por las especies más reactivas de la atmósfera, como NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> y algunos compuestos orgánicos. Por ello, el nivel medio anual del fondo continental, se ha calculado como el resultado del valor medio de los niveles mínimos horarios promedio registrados en las estaciones de IZKI y VALDEREJO para los años 2004-2007. Se considera que en los mínimos no existe contribución regional y el aporte es sólo continental. El resultado obtenido para dicho nivel medio fue de 7 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>. Se ha sustraído este valor a la media del valor promedio anual de PM<sub>10</sub> de las dos estaciones para los años considerados, que presenta un valor de 12 µg/m<sup>3</sup>, cuantificándose de esta forma la contribución regional a los niveles de PM<sub>10</sub> del fondo regional en 5 µg/m<sup>3</sup>.

#### **3.4.1.7 Contribución anual de polvo africano a los niveles de PM<sub>10</sub>**

La frecuencia interanual de los episodios africanos varió de manera considerable en las estaciones de IZKI y VALDEREJO, desde el 4 % de los días al año en 2005 hasta el 18 % en 2007 durante el periodo 2004-2007. Los niveles medios anuales de PM<sub>10</sub> registrados para los días de aporte africano oscilaron entre 20 µg/m<sup>3</sup> en 2007 y 29 µg/m<sup>3</sup> en 2005 en el caso de IZKI, y entre 18 µg/m<sup>3</sup> en 2007 y 32 µg/m<sup>3</sup> en 2005 µg/m<sup>3</sup> en VALDEREJO, mientras que la media 2004-2007 registrada bajo estos escenarios fue de 22 µg/m<sup>3</sup> en las dos estaciones. Así pues, aunque en el año 2005 hubo un menor número de días africanos, estos días fueron los más intensos en cuanto a carga de partículas transportadas de todo el periodo considerado, registrándose niveles diarios de 62 µg/m<sup>3</sup> y 83 µg/m<sup>3</sup> en IZKI, y de 99 µg/m<sup>3</sup> y 77 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> en VALDEREJO, los días 20 y 21 de Marzo de 2005 (Figura 3.20).

En la Figura 3.20 se ha representado la evolución diaria de los niveles de PM<sub>10</sub> registrados en las estaciones de IZKI y VALDEREJO para el periodo 2004-2007 y su relación con los episodios africanos. En esta figura se observa que en ambas estaciones los niveles más elevados de PM<sub>10</sub> se registraron bajo la influencia de transporte de masas de aire de origen africano. En cuanto al valor límite diario de 50

$\mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$  de la Directiva Europea de Calidad de Aire 2008/50/CE, en el periodo de 4 años se registraron un total de 3 y 4 superaciones del valor límite diario de  $PM_{10}$  en IZKI y VALDEREJO, respectivamente, los cuales coincidieron en todos los casos con episodios de intrusión de masas de aire africano con alto contenido en partículas.

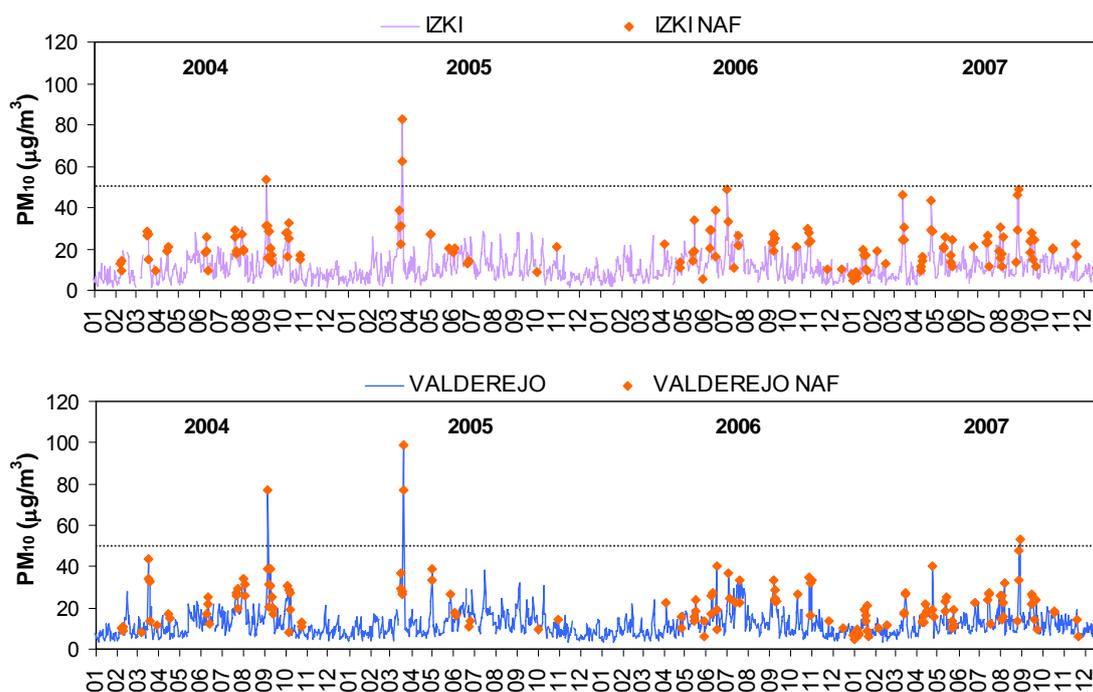


Figura 3.20. Niveles de  $PM_{10}$  registrados desde 2004 a 2007 en las estaciones de fondo regional de IZKI (arriba) y VALDEREJO (abajo) y su relación con la ocurrencia de episodios africanos (rombos naranjas).

La contribución media de los episodios africanos en IZKI y VALDEREJO para los años 2004-2007 fue de  $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$ . La mayor contribución se registró el año 2007 (alrededor de  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), seguido del año 2004 ( $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y por último de los años 2005 y 2006 ( $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). También se ha calculado para cada año la contribución media diaria de  $PM_{10}$  por episodio africano con el resultado de una máxima contribución de  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para el año 2005 y una mínima de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para el año 2007.

El año 2004 las mayores contribuciones de polvo africano a las medias mensuales se dieron en los meses de Marzo y Septiembre, que explicarían los pequeños máximos mensuales registrados para estos meses en la Figura 3.17.

En el año 2005 las máximas contribuciones a las medias mensuales de  $PM_{10}$  se registraron en los meses de Marzo, Abril, Mayo y Octubre. Esto explicaría el máximo registrado en la Figura 3.17 para el mes de Marzo. En los meses de Abril, Mayo y Octubre se registraron muchas precipitaciones, tal y como se ve en la Figura 3.21. Esto pudo ser la causa de que para estos meses los niveles mensuales de  $PM_{10}$  no presentaran incrementos importantes.

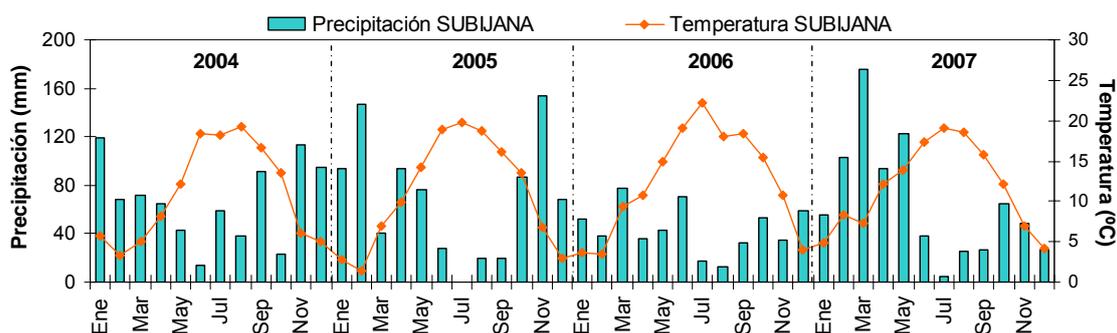


Figura 3.21. Precipitación mensual acumulada (mm) y promedio mensual de la temperatura (°C) para el periodo 2004-2007 registrados en la estación meteorológica de SUBIJANA.

El 2006 las máximas contribuciones de polvo africano fueron en los meses de Junio, Julio, Septiembre y Octubre. En ese año no se registró ningún episodio sahariano durante el mes de Marzo. Dichos episodios tuvieron su efecto en los niveles medios mensuales de los meses de Julio y Septiembre mientras que la alta precipitación registrada durante los meses de Junio y Octubre hizo que los niveles mensuales de  $PM_{10}$  no alcanzasen valores elevados.

En el año 2007 las máximas contribuciones de partículas africanas a las medias mensuales de  $PM_{10}$  se registraron en Marzo y Agosto. Marzo de 2007 fue el mes más lluvioso de todo el periodo de estudio; debido a ello los niveles registrados no fueron elevados. El máximo de  $PM_{10}$  en Agosto pudo estar relacionado con los episodios africanos identificados en ese periodo.

### **3.4.2 Series temporales de niveles de $PM_{10}$ en el País Vasco. Estaciones rurales-suburbanas**

En este apartado se presentan los resultados obtenidos a partir del estudio de interpretación de las series temporales de niveles de partículas  $PM_{10}$  en el aire ambiente registrados en las dos estaciones de medida rurales-suburbanas del País Vasco, PAGOETA y MUNDAKA.

El objetivo ha sido obtener una estimación de los niveles medios de concentración de partículas  $PM_{10}$  en las estaciones rurales-suburbanas, determinar las variaciones estacionales, cuantificar la contribución del polvo africano a los niveles anuales de  $PM_{10}$  durante los episodios africanos identificados y comparar los resultados obtenidos con los presentados en el apartado 3.4.1 para las estaciones de fondo regional, IZKI y VALDEREJO.

#### **3.4.2.1 Estaciones de medida**

La estación de control y vigilancia de la calidad del aire de PAGOETA (43° 15' 02'' N, 02° 09' 18'' O) está situada a 215 m sobre el nivel del mar en el Parque Natural de Pagoeta. Este parque, que cuenta con una extensión de 1.335 ha, se localiza al norte de la provincia de Gipuzkoa en una zona situada entre la costa y los valles interiores, con un relieve muy abrupto y fuertes diferencias de altitud.

En cuanto a la estación de MUNDAKA (43° 24' 22'' N, 02° 42' 14'' O), se sitúa a 116 m sobre el nivel del mar en el municipio de Mundaka, en la desembocadura de la ría que lleva su nombre en la provincia de Bizkaia.

Ambas estaciones se localizan en la zona climática atlántica con un clima de tipo atlántico, muy lluvioso y moderado en cuanto a temperaturas, que se expresa fundamentalmente en la suavidad de los inviernos.

Además, se han considerado los datos de precipitación de las estaciones meteorológicas de LASARTE y DERIO para estudiar la posible influencia de la

precipitación en los niveles de partículas PM<sub>10</sub> registrados en las dos estaciones de control, ambos como representativos de la climatología de la vertiente atlántica, siendo LASARTE la representativa de la zona de Gipuzkoa y DERIO de la zona de Bizkaia.

### **3.4.2.2 Niveles de contaminantes y dinámica atmosférica**

Entre los años 2004 y 2007 las estaciones de PAGOETA y MUNDAKA registraron niveles medios de 15 y 16 µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub>, respectivamente. Durante este periodo se registraron valores medios del orden de 8 y 10 µg/m<sup>3</sup> de NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, 72 µg/m<sup>3</sup> de O<sub>3</sub> y 5 µg/m<sup>3</sup> de SO<sub>2</sub> en la estación de PAGOETA y de 11 y 16 µg/m<sup>3</sup> de NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, 61 µg/m<sup>3</sup> de O<sub>3</sub> y 5 µg/m<sup>3</sup> de SO<sub>2</sub> en la estación de MUNDAKA (Tabla 3.4). Por tanto, los niveles medios de partículas registrados fueron similares en las dos estaciones estudiadas, mientras que en cuanto a los niveles de contaminantes gaseosos se observaron algunas diferencias. En MUNDAKA se registraron niveles superiores de NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> y valores inferiores de O<sub>3</sub> en comparación a los niveles registrados en PAGOETA. En cuanto al SO<sub>2</sub> las dos estaciones registraron como media 5 µg/m<sup>3</sup> de este contaminante.

En la Tabla 3.4 se presentan los niveles medios de contaminantes gaseosos registrados durante el periodo 2004-2007 en PAGOETA y MUNDAKA. También se han incluido a efectos de comparación los que presentan para el mismo periodo de tiempo las estaciones de fondo regional de IZKI y VALDEREJO.

Tabla 3.4. Niveles medios de NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, PM<sub>10</sub> y SO<sub>2</sub> en las estaciones rurales-suburbanas de PAGOETA y MUNDAKA e IZKI y VALDEREJO para el periodo 2004-2007.

Estación	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	O <sub>3</sub>	PM <sub>10</sub>	SO <sub>2</sub>
	2004-2007				
<b>PAGOETA</b>	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>72</b>	<b>15</b>	<b>5</b>
<b>MUNDAKA</b>	<b>11</b>	<b>16</b>	<b>61</b>	<b>16</b>	<b>5</b>
IZKI	4	8	75	12	4
VALDEREJO	6	10	72	13	5

En PAGOETA, excepto para el NO<sub>2</sub>, las concentraciones de los contaminantes gaseosos NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> y SO<sub>2</sub> son del orden de las registradas para la estación de VALDEREJO, y superiores a los de IZKI. El NO<sub>2</sub> fue 2 µg/m<sup>3</sup> superior al valor de VALDEREJO y el NO registró niveles de 1 µg/m<sup>3</sup> frente a los 3 µg/m<sup>3</sup> registrados en VALDEREJO.

Los niveles de NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> en la estación de MUNDAKA fueron superiores a los de las estaciones de IZKI y VALDEREJO mientras que, como cabría esperar, los niveles de O<sub>3</sub> fueron los más bajos de los registrados en las cuatro estaciones estudiadas. En cuanto a los niveles de NO fueron de 3 µg/m<sup>3</sup>, esto es, del orden de los registrados en IZKI y VALDEREJO.

En cuanto al SO<sub>2</sub>, las dos estaciones rurales-suburbanas registraron niveles del orden de los registrados en las estaciones de fondo regional: de 5 µg/m<sup>3</sup> de SO<sub>2</sub>.

Por tanto, en general, tanto los niveles de partículas como los niveles de contaminantes atmosféricos fueron ligeramente superiores en las estaciones rurales-suburbanas respecto de las de fondo regional, pero inferiores, tal y como veremos a lo largo del estudio, en comparación con los niveles registrados para estaciones de fondo urbano y urbanas del País Vasco.

En las Figuras 3.22 y 3.23 se representan los patrones medios diarios de evolución horaria de concentración de PM<sub>10</sub> y de contaminantes gaseosos en las estaciones de MUNDAKA y PAGOETA para el periodo de años 2004-2007. Debido a su escasa variación no se han incluido los valores de SO<sub>2</sub> en PAGOETA.

Los niveles de NO y NO<sub>2</sub>, trazadores típicos del tráfico y de los procesos de combustión, presentaron comportamientos parejos y típicos de entornos urbanos (Zabalza et al., 2007; Moreno et al., 2009) en MUNDAKA. El patrón diario presentó un máximo matinal para ambos contaminantes durante todo el año y un segundo máximo vespertino para el NO<sub>2</sub>, en los meses de otoño e invierno. El máximo matinal podría estar asociado a las horas de mayor tráfico de alguna zona urbana cercana que podría llegar a afectar a la estación rural-suburbana de MUNDAKA. Respecto al máximo vespertino del NO<sub>2</sub>, que tiende a desaparecer los meses de primavera y verano, podría estar asociado a que con la llegada de la noche tiene lugar una concentración de los contaminantes debido al efecto de la capa límite (Moreno et al., 2009) y es entonces

cuando se detecta dicho máximo para el  $NO_2$  pero no para el  $NO$ , hecho probablemente relacionado con el mayor tiempo de residencia del  $NO_2$  respecto al  $NO$ , que es más reactivo, especialmente en presencia de  $O_3$ . Los niveles de  $SO_2$  siguieron más o menos la tendencia horaria de  $NO$  y  $NO_2$ .

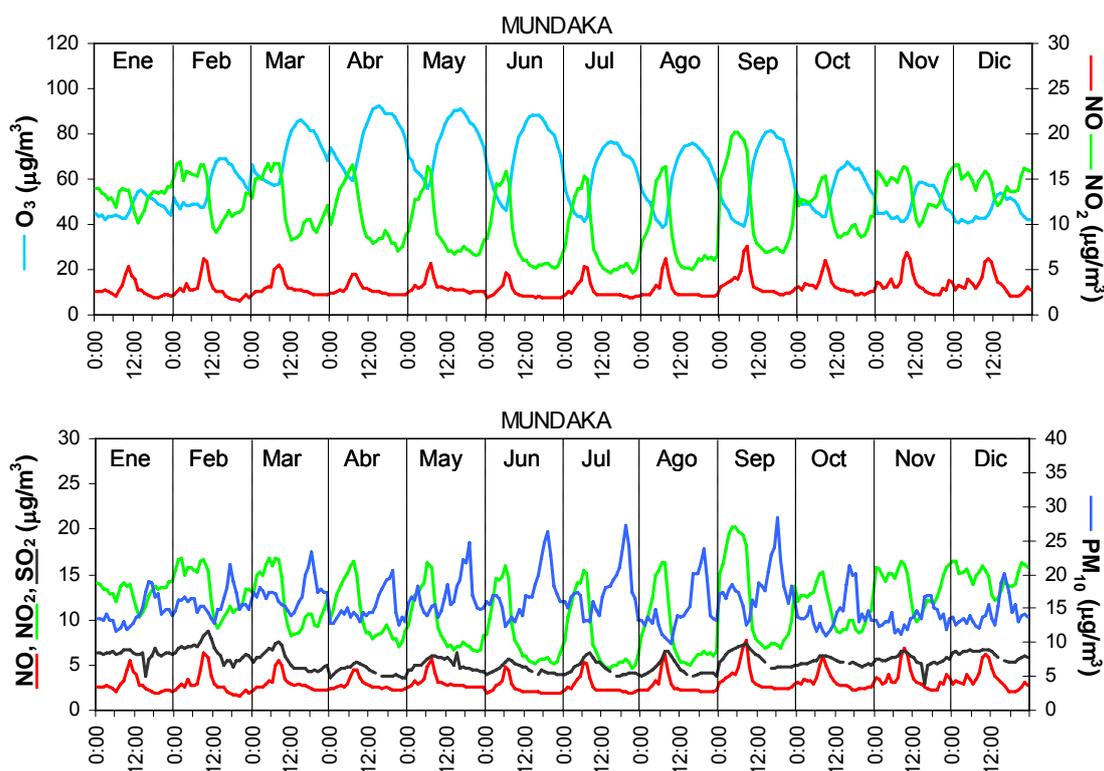


Figura 3.22. Evolución anual de los niveles horarios (hora GMT) de  $PM_{10}$  y contaminantes gaseosos para MUNDAKA para el periodo 2004-2007.

El comportamiento del  $O_3$ , fue opuesto (muy claro en los meses de primavera y verano) al del  $NO$  y  $NO_2$ , coincidiendo los máximos niveles de  $O_3$  con mínimos de  $NO$  y  $NO_2$  y viceversa. El ciclo diario de  $O_3$  en la estación de MUNDAKA fue el propio de estaciones influenciadas por el tráfico. Se observa un máximo intenso a primera hora de la tarde, consecuencia de la mayor actividad fotoquímica de la atmósfera. Los mínimos valores de  $O_3$  se registraron, coincidiendo con máximos de  $NO$  y  $NO_2$ , probablemente debido al consumo de  $O_3$  por reacción con el  $NO$  matinal por el tráfico de alguna zona urbana cercana que llegó a afectar a la estación objeto de estudio.

En cuanto a los niveles de  $PM_{10}$  en MUNDAKA, éstos presentan sus valores más altos, con máximos bien claros, casi en concordancia con los máximos de  $O_3$  durante

todo el año. Además se registró un segundo máximo, mucho menos intenso, como un hombro, coincidiendo con los máximos de  $NO$  y  $NO_2$ .

En cuanto a la estación de PAGOETA, el  $NO$ ,  $NO_2$  y  $O_3$  presentaron comportamientos parecidos al descrito para la estación MUNDAKA y, por tanto, típicos de entornos urbanos.

La evolución horaria de las partículas  $PM_{10}$  tanto en PAGOETA como en MUNDAKA se estudiará con más detalle en el punto 3.4.2.6 de este capítulo.

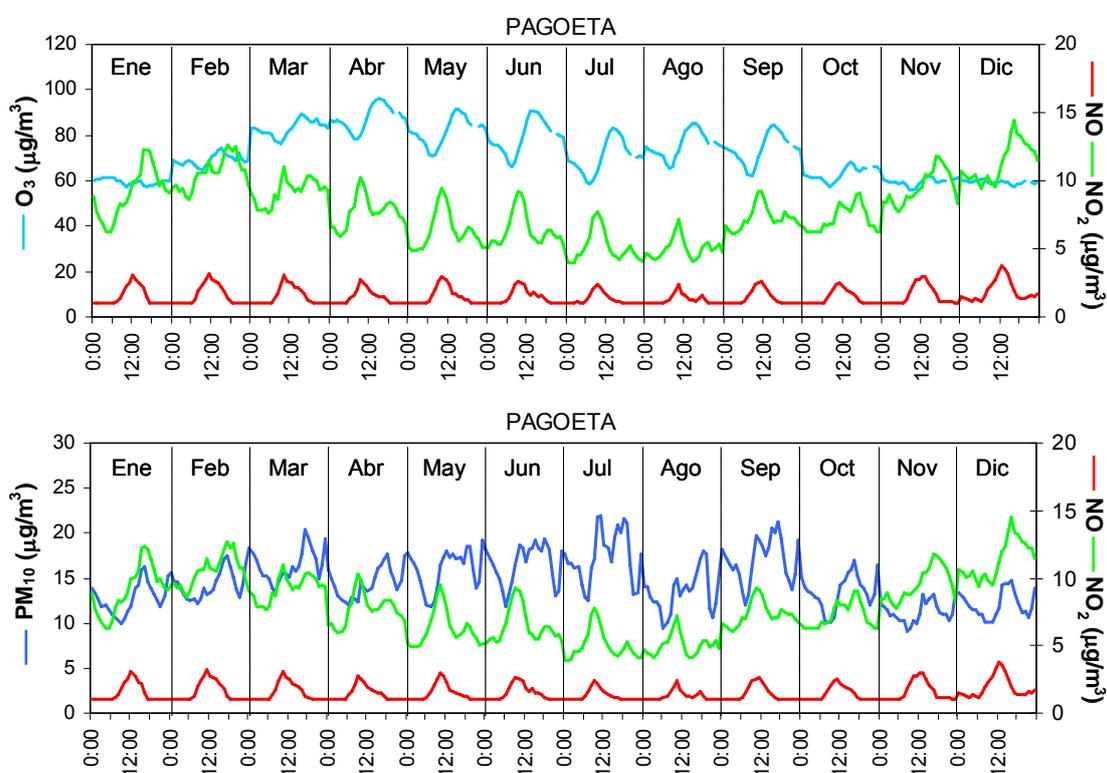


Figura 3.23. Evolución anual de los niveles horarios (hora GMT) de  $PM_{10}$  y contaminantes gaseosos para la estación de PAGOETA para el periodo 2004-2007.

Con objeto de realizar un estudio detallado de las posibles relaciones entre los niveles de contaminantes atmosféricos y los aportes externos marcados por la dirección de viento se han elaborado para los meses Enero-Febrero y Julio-Agosto (representativos de las estaciones de invierno y verano respectivamente) una serie de rosas de los vientos en las cuales se ha representado la concentración del contaminante en cuestión con respecto a la dirección de origen del mismo.

Este procedimiento permite visualizar de manera relativamente simple la situación de las posibles fuentes de emisión de contaminantes con respecto a la localización de las estaciones de control.

En las Figuras 3.24 (PAGOETA) y 3.25 (MUNDAKA) se presentan las rosas de los vientos calculadas a partir de los datos horarios de partículas y contaminantes gaseosos en función de la dirección de viento para los años 2006 y 2007.

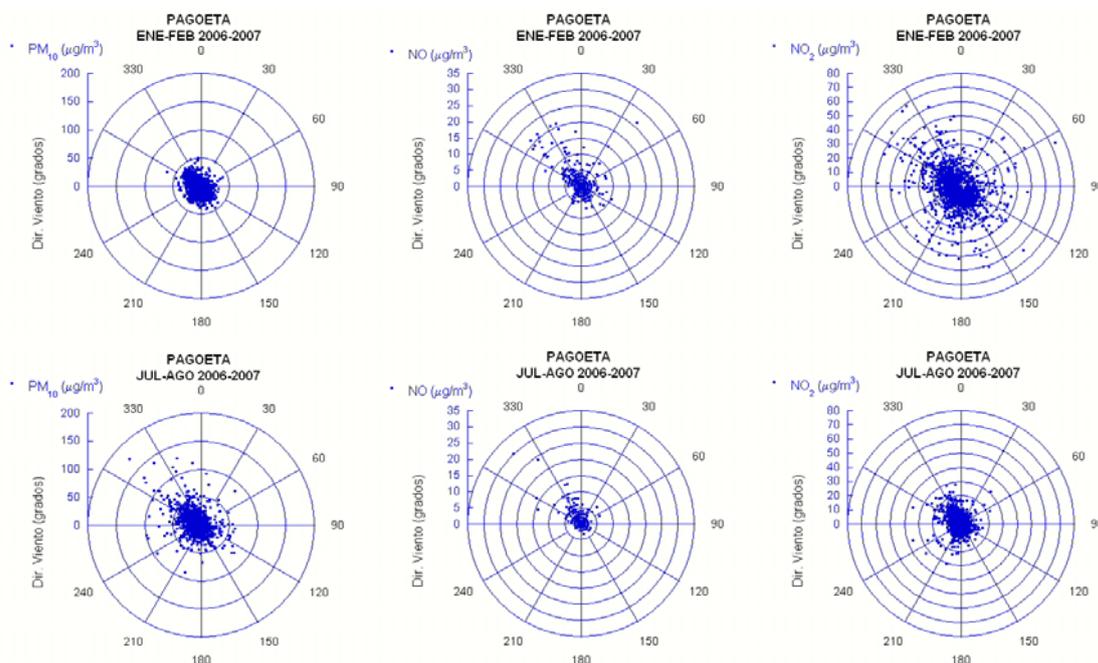


Figura 3.24. Rosas de viento calculadas a partir de los datos horarios de partículas y contaminantes gaseosos en función de la dirección de viento en la estación de PAGOETA para los meses Enero-Febrero (invierno) y Julio-Agosto (verano) en los años 2006 y 2007.

Estas figuras muestran que en la estación de PAGOETA el NO,  $NO_2$  y  $PM_{10}$  procederían de una dirección principal, N330, que coincide con la dirección de viento relacionada con el desarrollo de brisas mar-tierra y con la ubicación en esa dirección de la autopista Bilbao-Santander, A8. Por tanto la estación de PAGOETA podría considerarse como una estación rural con influencia de tráfico. En la estación de MUNDAKA, los contaminantes también presentaron una dirección predominante, en este caso N180, que en este caso coincide con la dirección de viento de desarrollo de brisa tierra-mar y con la ubicación del municipio de Gernika. Por tanto, esta estación, aunque a priori se considera rural, parece estar algo influenciada por las emisiones

procedentes de una zona urbana cercana. Por ello, ambas estaciones se han clasificado como estaciones de tipo rural-suburbano.

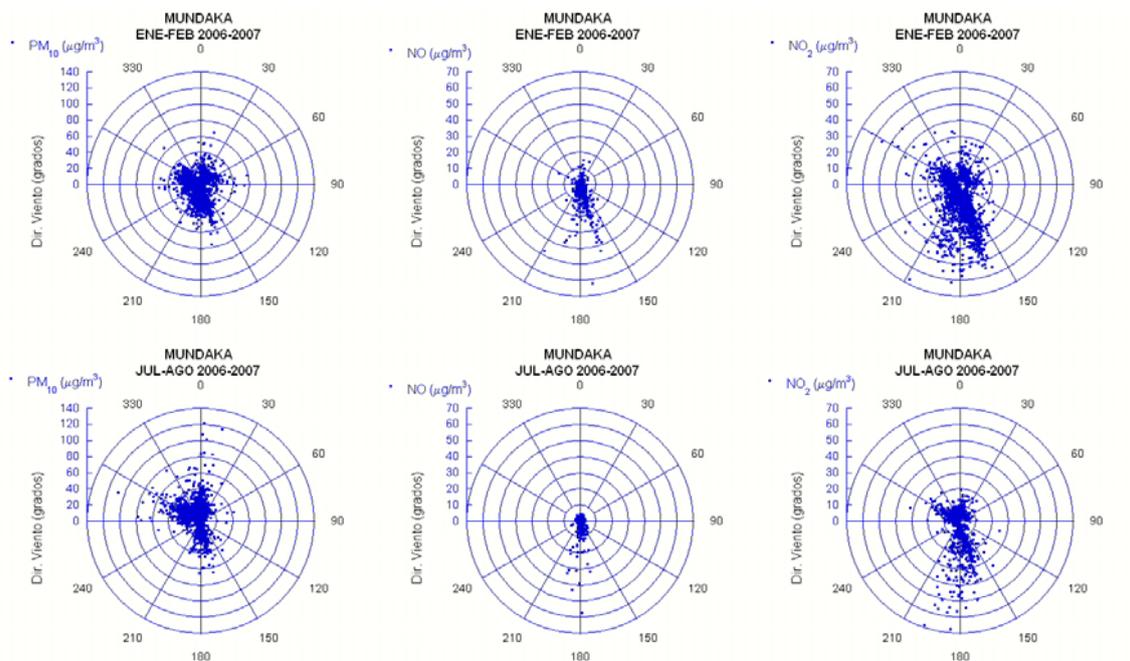


Figura 3.25. Rosas de viento calculadas a partir de los datos horarios de partículas ( $PM_{10}$ ) y contaminantes gaseosos (NO y  $NO_2$ ) en función de la dirección de viento en la estación de MUNDACA para los meses Enero-Febrero (invierno) y Julio-Agosto (verano) en los años 2006 y 2007.

Por todo ello, dada la mayor influencia de emisiones de tipo antropogénico (principalmente de tráfico) en comparación con las estaciones de fondo regional, estudiadas en el apartado anterior, las estaciones de PAGOETA y MUNDACA se han considerado aparte y se han evaluado las principales diferencias que puede haber entre las estaciones de fondo regional y rurales-suburbanas del País Vasco, en cuanto a niveles de  $PM_{10}$  en aire ambiente.

### 3.4.2.3 Niveles medios de $PM_{10}$

Como se ha mencionado anteriormente, los niveles medios de  $PM_{10}$  registrados en 2004-2007 en las estaciones de PAGOETA y MUNDACA fueron 15 y 16  $\mu g/m^3$ , respectivamente. Si comparamos estos niveles con los registrados para el mismo

periodo en las estaciones de IZKI y VALDEREJO (Tabla 3.5) dichas concentraciones fueron ligeramente superiores a las registradas en las estaciones rurales-remotas del interior.

Tabla 3.5. Niveles promedio anuales y la media de PM<sub>10</sub> en las estaciones de PAGOETA, MUNDAKA, IZKI y VALDEREJO durante el periodo 2004-2007.

Estación	2004	2005	2006	2007	Media
<b>PAGOETA</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>14</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
<b>MUNDAKA</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>16</b>	<b>16</b>	<b>16</b>
IZKI	11	12	12	12	12
VALDEREJO	12	13	13	13	13

Una vez cuantificado el nivel medio anual del fondo continental, 7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub>, y la contribución regional, 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , en el apartado 3.4.1.6 de este capítulo, se sustrajeron estos valores al valor medio de la media anual de PM<sub>10</sub> de las estaciones de PAGOETA y MUNDAKA para los años 2004-2007, 15 y 16  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente, y se cuantificó la contribución rural-suburbana, que resulto ser de 3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub> para PAGOETA y de 4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para MUNDAKA.

En la Figura 3.26 se presentan los intervalos de los niveles medios anuales y valores medios de PM<sub>10</sub> para PAGOETA y MUNDAKA comparados con las estaciones rurales-remotas de IZKI y VALDEREJO y estaciones de fondo regional EMEP durante el periodo 2004-2007.

Si comparamos los niveles medios de PM<sub>10</sub> de PAGOETA y MUNDAKA con los registrados en estaciones de fondo regional EMEP de la Península Ibérica (Figura 3.26) observamos que las concentraciones medias obtenidas en las estaciones consideradas fueron altas en comparación con las registradas en estaciones situadas en las regiones atlánticas y centrales de la Península Ibérica, siendo del orden del las registradas en el este, y bajas respecto de los elevados niveles registrados en estaciones equivalentes de emplazamientos del sur peninsular (Figura 3.14). Los niveles de PM<sub>10</sub> obtenidos en las estaciones investigadas se situaron dentro del intervalo normal para fondo rural (14-21  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) descrito por Querol et al. (2009).

El intervalo de los niveles medios anuales de PM<sub>10</sub> registrados en las estaciones rurales-suburbanas del País Vasco en el periodo 2004-2007 fue de 14-16  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Tabla 3.5). Estos valores también están dentro del intervalo normal descrito para estaciones rurales (14-21  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) por Querol et al. (2009).

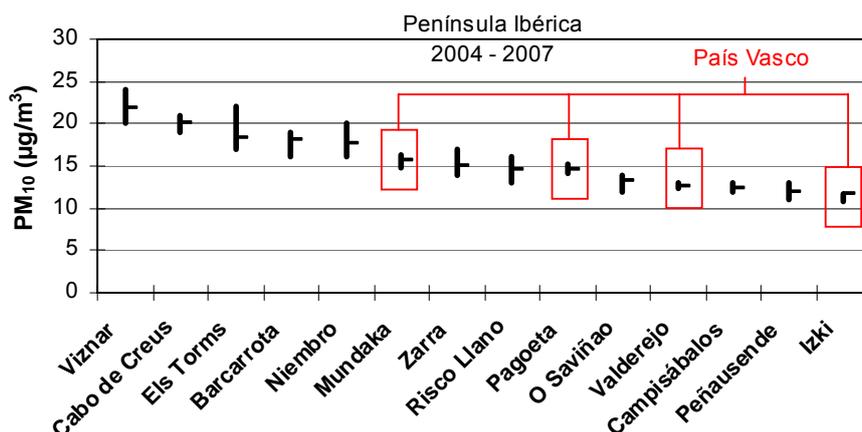


Figura 3.26. Intervalo de niveles medios anuales y valores medios 2004-2007 de PM<sub>10</sub> para las estaciones de medida de PAGOETA y MUNDAKA comparados con IZKI y VALDEREJO y las estaciones de fondo regional EMEP para el mismo periodo.

#### 3.4.2.4 Evolución estacional de los niveles de PM<sub>10</sub>

En la Figura 3.27 se presenta la variación estacional de los niveles mensuales medios de PM<sub>10</sub> en el periodo 2004-2007 en las estaciones de PAGOETA y MUNDAKA. Estos niveles se comparan con los niveles obtenidos como media, durante el mismo periodo de tiempo, de las estaciones de fondo regional del País Vasco, IZKI y VALDEREJO.

Las estaciones de MUNDAKA y PAGOETA presentaron una tendencia estacional similar entre sí, pero distinta a la observada en las estaciones de fondo regional de IZKI y VALDEREJO.

Al igual que en las estaciones de fondo regional, en ambas estaciones, se registró un incremento puntual de origen natural en el mes de Marzo debido a la incursión de masas de aire africano con elevada carga particulada, y un descenso considerable en Agosto, que pudo estar asociado al mayor volumen de precipitación registrado (Figura

3.27), así como a las menores emisiones asociadas a una menor actividad debido al periodo vacacional de verano.

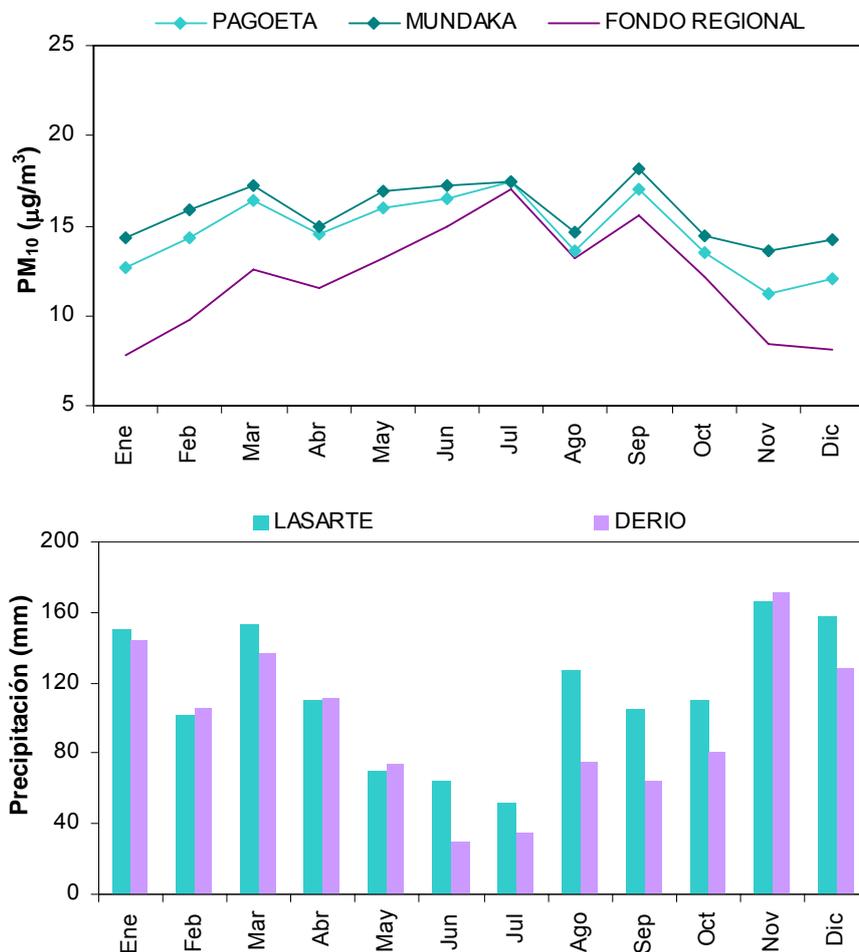


Figura 3.27. Niveles mensuales medios de  $PM_{10}$  en las estaciones de MUNDAKA, PAGOETA y estaciones de fondo regional del País Vasco y promedio de la precipitación mensual acumulada en las estaciones de LASARTE y DERIO durante el periodo 2004-2007.

Durante el resto del año los niveles medios mensuales de  $PM_{10}$  en PAGOETA y MUNDAKA se mantuvieron prácticamente constantes con una ligera tendencia a aumentar en los meses de verano y disminuir en invierno, aunque mucho menos clara que la observada en los casos de IZKI y VALDEREJO. Los valores más bajos de  $PM_{10}$  se registraron en los meses de Enero, Noviembre y Diciembre que coincidieron con meses de mayor precipitación. La diferencia en invierno entre las dos estaciones parece estar relacionado con la diferencia en la cantidad de precipitación en Noviembre y Diciembre en las dos áreas de estudio.

Como muestra de forma muy evidente la Figura 3.27 la diferencia entre los niveles de  $PM_{10}$  registrados en las estaciones rurales-suburbanas y las de fondo regional tiende a aumentar en invierno y disminuir en verano. Esto puede ser debido a que las estaciones de PAGOETA y MUNDAKA al estar a menor altitud están durante todo el año dentro de la capa de mezcla y, por tanto, se ven afectadas en mayor o menor medida por las emisiones producidas en las zonas urbanas más próximas; mientras que las de fondo regional, IZKI y VALDEREJO, al estar en altura, sólo se ven afectadas por los contaminantes emitidos en zonas alejadas durante los meses de verano, debido a la mayor capacidad dispersiva de la atmosfera al aumentar la capa de mezcla como consecuencia de la mayor radiación solar. Por otra parte, PAGOETA y MUNDAKA reciben de forma más directa la influencia de fuentes de emisión locales, con lo cual, en invierno (al haber condiciones menos dispersivas) el impacto es mayor. En verano la mezcla de la masa es tal que IZKI, VALDEREJO, PAGOETA y MUNDAKA registran niveles de  $PM_{10}$  en aire ambiente muy similares.

#### **3.4.2.5 Variación interanual**

Los niveles promedio anuales de  $PM_{10}$  reflejados en la Tabla 3.5 para PAGOETA y MUNDAKA no presentaron ninguna tendencia anual significativa desde el año 2004 al 2007, aunque el 2005 se observa en MUNDAKA, igual que en IZKI y VALDEREJO, un incremento de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  del nivel promedio anual de  $PM_{10}$  respecto al 2004, que se mantuvo hasta el 2007. Así se pasó de  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$  para el año 2004 a  $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en los años 2005, 2006 y 2007. En PAGOETA, se pasó de 15 (2004 y 2005) a 14 (2006 y 2007)  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$ , de manera que el nivel medio anual de  $PM_{10}$  disminuyó el año 2006 en  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  respecto del 2005 y se mantuvo hasta el 2007. Al igual que para las estaciones de fondo regional de IZKI y VALDEREJO, podemos concluir que la variabilidad de los niveles de  $PM_{10}$  durante el periodo plurianual estudiado es baja para las estaciones rurales-suburbanas consideradas.

Si consideramos las medias mensuales de  $PM_{10}$  para las dos estaciones seleccionadas durante el mismo periodo de tiempo (Figura 3.28) tampoco se observa ninguna tendencia mensual-interanual significativa. Lo más destacable (marcado con flechas rojas en la Figura 3.28) en las dos estaciones estudiadas fue el aumento

puntual del los niveles medios mensuales de  $PM_{10}$  en los meses de Marzo del año 2005 y Julio de 2006.

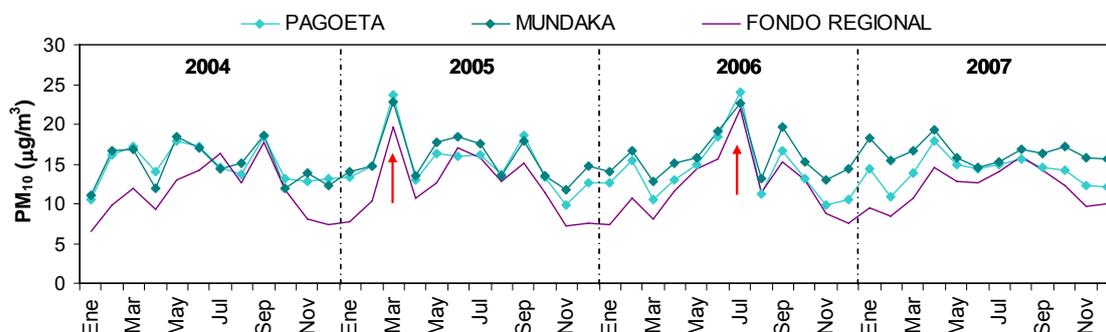


Figura 3.28. Variación interanual (2004-2007) de los promedios mensuales de  $PM_{10}$  en las estaciones de MUNDAKA, PAGOETA y de fondo regional.

En la estación de PAGOETA la concentración de partículas en Marzo de 2005 fue de  $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$  frente a los 17, 11 y  $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de 2004, 2006 y 2007, respectivamente, y de  $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en Julio de 2006 frente a los 15, 16 y  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para los años 2004, 2005 y 2007, respectivamente. En la estación de MUNDAKA se registró una media mensual de  $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$  en Marzo de 2005 frente a los 17, 13 y  $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de los años 2004, 2006 y 2007, respectivamente y una media de  $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para el mes de Julio del año 2006 frente a los 14, 18 y  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  registrados para 2004, 2005 y 2007, respectivamente. Estos máximos estuvieron directamente relacionados con la llegada de las masas de aire de polvo africano a las estaciones de medida que se comentan en el apartado 3.4.2.7, y que también se registraron en las estaciones de fondo regional de IZKI y VALDEREJO.

### 3.4.2.6 Evolución diaria de los niveles de $PM_{10}$

La estación de MUNDAKA se caracterizó por presentar niveles aproximadamente constantes durante toda la noche y prácticamente toda la mañana, con un máximo hacia las 17:00 horas GMT durante los meses de invierno y 19:00 horas GMT en los meses de verano (Figura 3.29). Los niveles medios horarios de  $PM_{10}$  fueron de  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y fueron aumentando progresivamente a partir de las 12:00 horas GMT tanto en

invierno como en verano. Los máximos valores medios de  $PM_{10}$  registrados fueron de 20 y 26  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en invierno y verano, respectivamente. En verano se observó además un pequeño mínimo, de 6:00 a 8:00 horas GMT, con niveles medios de 12  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$ .

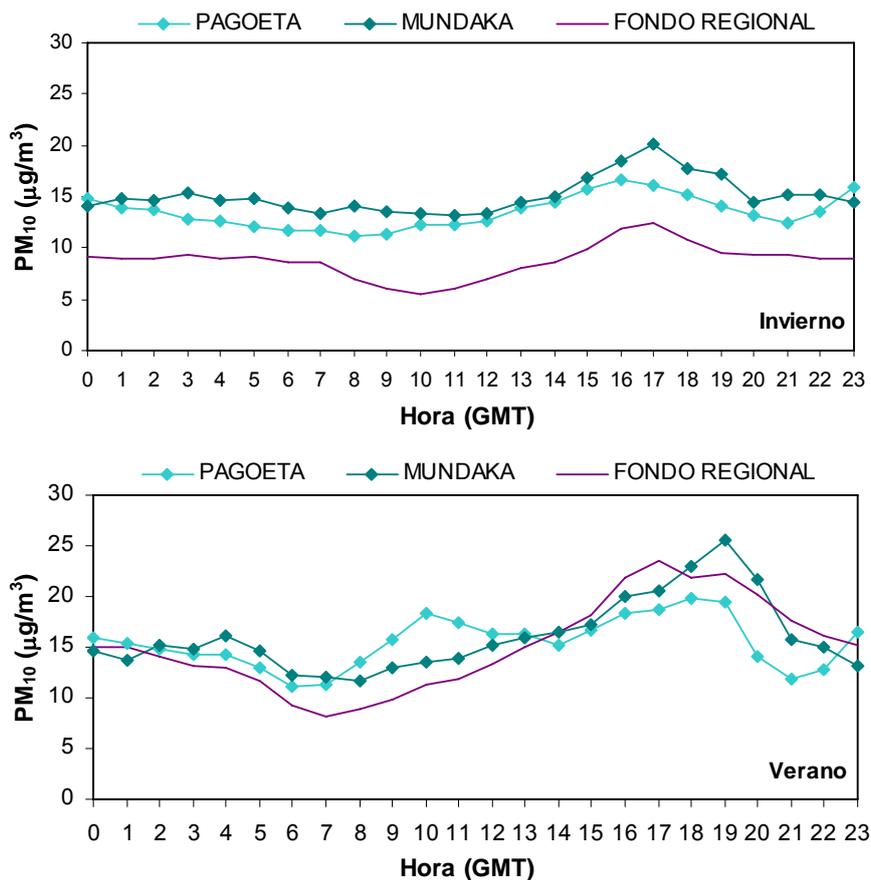


Figura 3.29. Evolución media diaria de los valores medios horarios de  $PM_{10}$  en las estaciones de MUNDAKA, PAGOETA y fondo regional para los meses de Enero y Febrero (Invierno) y Julio y Agosto (Verano) durante el periodo 2004-2007.

Tal y como se indicó en el apartado 3.4.2.2 de este capítulo, la tendencia del  $PM_{10}$  en MUNDAKA fue distinta a la observada para el  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ , que presentaron un comportamiento típico urbano o de fondo urbano, aunque con niveles más bajos que los registrados en zonas típicamente urbanas. Esto indica que la evolución horaria de las partículas no estuvo directamente controlada o influenciada por las emisiones antropogénicas, mayoritariamente de tráfico, descritas para los contaminantes gaseosos  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ .

La variación de los niveles de  $PM_{10}$  en PAGOETA fue parecida a la de MUNDAKA, con una diferencia importante en los meses de verano. En la estación de PAGOETA, en verano, además del máximo registrado hacia las 19:00 horas GMT se registró otro más temprano hacia las 10:00 horas GMT.

A diferencia de lo que ocurría en la estación de MUNDAKA, en la estación de PAGOETA la variación temporal de los niveles horarios de  $PM_{10}$  fue similar a la observada para el NO y  $NO_2$ , sobre todo para el  $NO_2$  (Figura 3.30), de manera que, en principio, se puede pensar que el ciclo diario de las partículas podría estar influenciado por emisiones antropogénicas, mayoritariamente de tráfico, señaladas para los contaminantes gaseosos NO y  $NO_2$ .

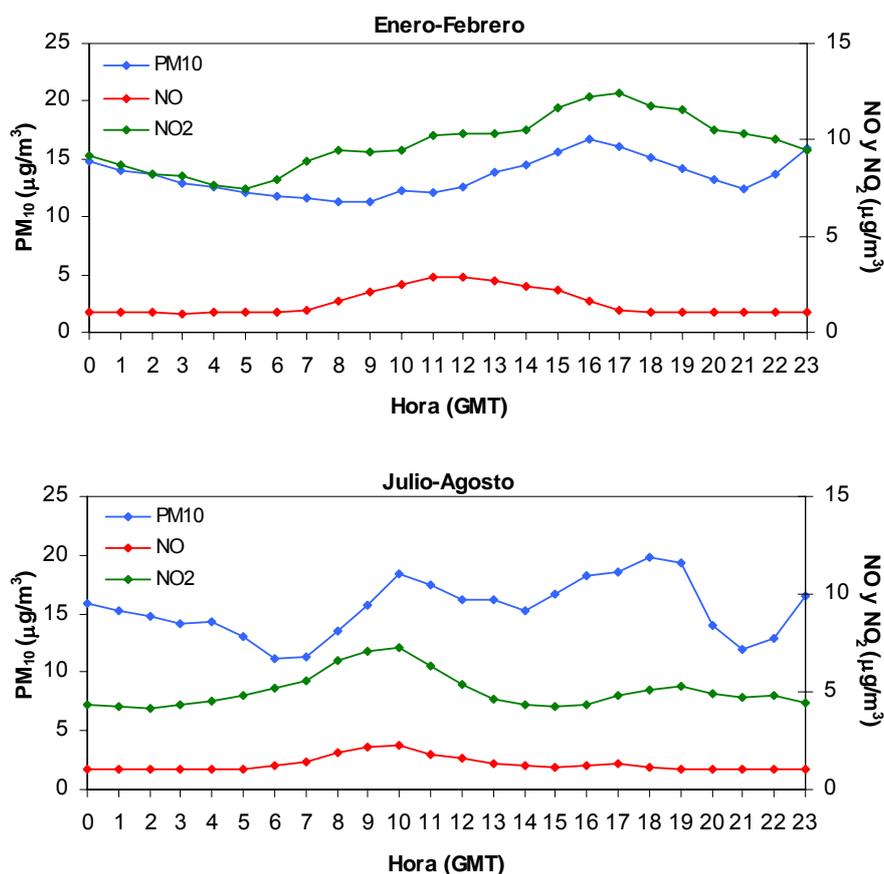


Figura 3.30. Evolución de los niveles medios horarios de  $PM_{10}$  y contaminantes gaseosos para la estación de PAGOETA para los periodos Enero-Febrero y Julio-Agosto de 2004-2007.

### 3.4.2.7 Contribución anual de polvo africano a los niveles de $PM_{10}$

La frecuencia interanual de los episodios africanos en las estaciones de PAGOETA y MUNDAKA varió, de la misma manera que en las estaciones de IZKI y VALDEREJO, de 4 % (2005) a 18 % de los días al año (2007) durante el periodo 2004-2007. Los niveles medios anuales de  $PM_{10}$  registrados en los días de aporte africano variaron entre  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en 2007 y  $33 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en 2005 en la estación de PAGOETA y entre  $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en 2007 y  $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en 2005 en la estación de MUNDAKA, mientras que el promedio 2004-2007 registrada bajo estos escenarios fue, igual que en las estaciones de fondo regional, de  $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en las dos estaciones. Por tanto, con los datos descritos se puede concluir, y tal y como se hizo en las estaciones de IZKI y VALDEREJO, que aunque el año 2005 hubo un menor número de días africanos, estos días fueron los más intensos en cuanto a carga de partículas transportadas de todo el periodo considerado, registrándose niveles de 65 y 93 y 91 y 85  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en PAGOETA y MUNDAKA, respectivamente, para los días 20 y 21 de Marzo de 2005 (Figura 3.31).

En la Figura 3.31 se representa la evolución diaria de los niveles de  $PM_{10}$  registrados en las estaciones de PAGOETA y MUNDAKA en el periodo 2004-2007 y su relación con los episodios africanos. En esta figura se observa que en ambas estaciones los niveles más elevados de  $PM_{10}$  se registraron bajo la influencia de transporte de masas de aire de origen africano. En cuanto al valor límite diario de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$ , se registraron un total de 4 superaciones de dicho valor límite diario de  $PM_{10}$  en ambas estaciones. Las cuatro en PAGOETA y tres en MUNDAKA coincidieron con episodios de intrusión de masas de aire africano con alto contenido en partículas. Sólo en la estación de MUNDAKA se registró una media diaria de  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$  el día 16/07/2006 que no se justificó con la llegada de polvo africano.

La contribución media de los episodios africanos durante los años 2004-2007 fue de  $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$  para PAGOETA y MUNDAKA. La mayor contribución se registró el año 2007 (alrededor de  $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), seguido del 2004, 2005 y 2006 (alrededor de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Comparando la contribución media anual de los episodios africanos para las estaciones de PAGOETA y MUNDAKA respecto de IZKI y VALDEREJO, 1.1 frente a  $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , la contribución en las estaciones de fondo regional fue mayor, en  $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,

debido probablemente a que dichas estaciones están a mayor altitud y a que el polvo africano tiende a viajar en altura. También se ha calculado para cada año la contribución media diaria de  $PM_{10}$  por episodio africano, con el resultado de una máxima contribución de  $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$  el año 2005 y una mínima de  $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  el año 2007. Respecto de lo obtenido en IZKI y VALDEREJO (máxima contribución de  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  el año 2005 y una mínima de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  el año 2007), aunque en general la contribución ha sido mayor en las estaciones de fondo regional, en el año 2005 la contribución fue mayor en las estaciones suburbanas debido probablemente a que al estar a menor altitud, y por tanto dentro de la capa de mezcla, se vieron afectadas además por la contaminación antropogénica local.

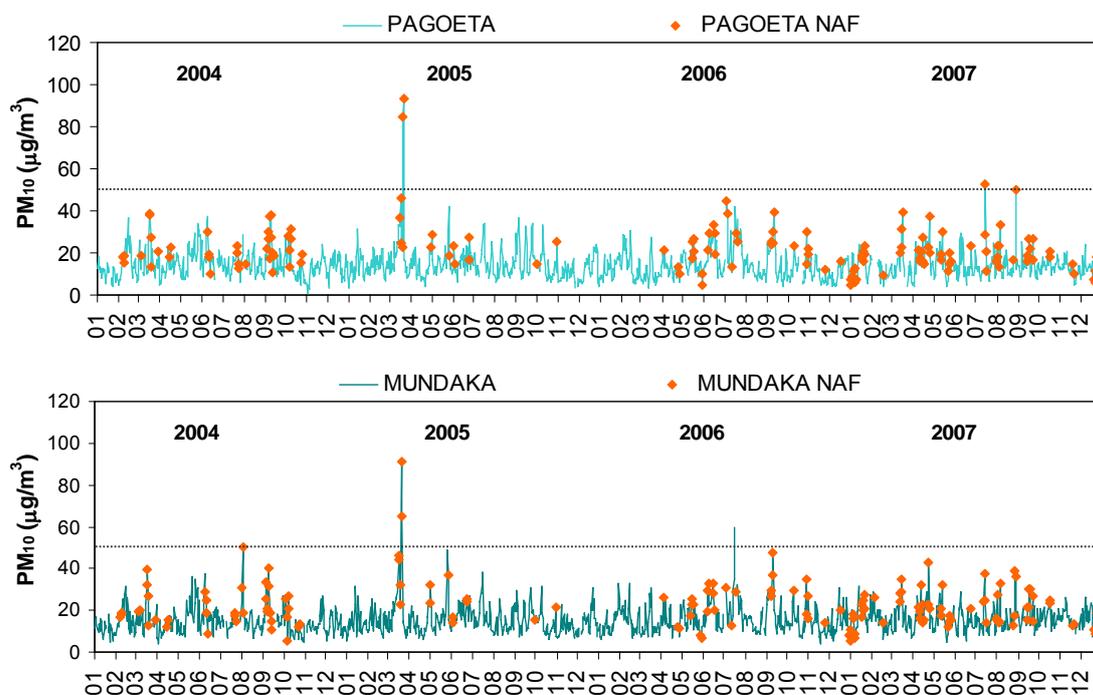


Figura 3.31. Niveles de  $PM_{10}$  registrados desde 2004 a 2007 en las estaciones rurales-suburbanas de PAGOETA (arriba) y MUNDAKA (abajo) y su relación con la ocurrencia de episodios africanos (rombos naranjas).

Durante el año 2004 las mayores contribuciones de polvo africano a las medias mensuales de  $PM_{10}$  se dieron a lo largo de los meses de Marzo y Septiembre, lo que explicarían los pequeños máximos mensuales registrados en estos meses en la Figura 3.28.

El año 2005 las máximas contribuciones africanas se registraron durante los meses de Marzo, Abril, Mayo y Octubre. Esto explicaría el máximo registrado en la Figura 3.28 para el mes de Marzo, mientras que los meses de Abril, Mayo y Octubre no presentaron incrementos importantes.

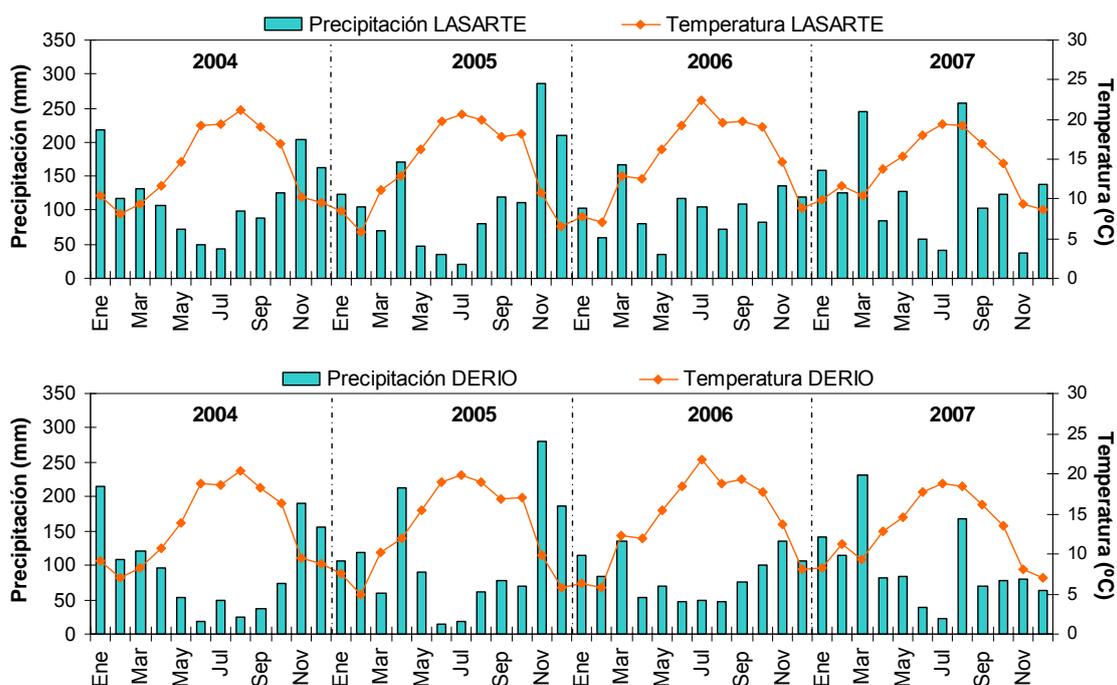


Figura 3.32. Precipitación mensual acumulada (mm) y promedio mensual de la temperatura (°C) para el periodo 2004-2007 registrados en las estaciones meteorológicas de LASARTE y DERIO. Datos Suministrados por la Agencia Vasca de Meteorología, Euskalmet.

En el 2006 las mayores contribuciones de polvo africano fueron para los meses Junio, Julio, Septiembre y Octubre. En ese año no se registró ningún episodio sahariano durante el mes de Marzo. Dichos episodios tuvieron su efecto en los niveles medios mensuales de los meses de Julio y Septiembre, mientras que en Junio y Octubre los niveles mensuales de  $PM_{10}$  no presentaron aumentos importantes.

El 2007 las máximas contribuciones de polvo africano a las medias mensuales de  $PM_{10}$  se registraron durante el mes de Marzo aunque, debido a que este fue uno de los meses más lluviosos de aquel año (Figura 3.32), los niveles de  $PM_{10}$  registrados tanto en la estación de PAGOETA como en la de MUNDAKA no fueron elevados. Los máximos de Enero y Abril no coincidieron con episodios africanos de origen natural y, por tanto, se consideraron de tipo antropogénico.

De todo esto se puede concluir que la relación entre el transporte de masas de aire de origen africano, frecuencia de precipitación y niveles de PM<sub>10</sub> fue más clara en las estaciones de fondo regional de IZKI y VALDEREJO que en las estaciones rurales-suburbanas de PAGOETA y MUNDAKA, debido probablemente a la influencia en estas últimas de fuentes de emisión antropogénicas presentes en zonas próximas.

### ***3.4.3 Series temporales de niveles de PM<sub>10</sub> en el País Vasco. Estaciones de fondo urbano y urbanas***

En este apartado se presentan los resultados obtenidos a partir del estudio de interpretación de las series temporales de niveles de PM<sub>10</sub> en el aire ambiente registrados en ocho estaciones de medida, dos de fondo urbano y seis urbanas, del País Vasco.

Los objetivos planteados en este estudio han sido: (i) obtener una estimación de los niveles medios de concentración de PM<sub>10</sub> en el fondo urbano y zonas urbanas, (ii) determinar las variaciones estacionales, (iii) identificar las situaciones episódicas de altos niveles de concentración relacionadas con intrusiones de masas de aire de origen africano, y (iv) evaluar el grado de cumplimiento de la Directiva 2008/50/CE en lo referente a los valores límite de PM<sub>10</sub>. Además, se han comparado los resultados obtenidos con los presentados en los apartados 3.4.1 y 3.4.2 para las estaciones de fondo regional y las rurales-suburbanas de la zona de estudio, respectivamente, y con los datos de la bibliografía para estaciones de la Península Ibérica.

#### ***3.4.3.1 Estaciones de medida***

Las estaciones que se presentan en este apartado se sitúan en las principales poblaciones de las provincias de Gipuzkoa, Bizkaia y Álava; Donostia-San Sebastián, Bilbao y Vitoria-Gasteiz, respectivamente. En el caso de Gipuzkoa, además, se ha considerado la estación ubicada en Errenteria. Las estaciones que se presentan a continuación son todas ellas estaciones ubicadas en entornos urbanos más o menos

influenciados por el tráfico de la ciudad tal y como veremos a lo largo de este apartado.

Las estaciones de control y vigilancia de la calidad del aire de PUYO (43° 18' 10" N, 01° 59' 04" O, 88 m.s.n.m.) y EASO (43° 18' 44" N, 01° 58' 51" O, 10 m.s.n.m.), se sitúan en la ciudad de Donostia-San Sebastián, capital de la provincia de Gipuzkoa, mientras que la estación de RENTERÍA (43° 18' 52" N, 01° 53' 58" O, 23 m.s.n.m.) se localiza en el término municipal de Errenteria.

La ciudad de Donostia-San Sebastián, municipio más habitado de Gipuzkoa, cuenta con una población de 184.248 habitantes (2008), y una superficie que alcanza los 60.89 km<sup>2</sup>.

Donostia-San Sebastián se asienta a orillas del mar Cantábrico. Tiene varias playas, siendo la más conocida la de La Concha, y un pequeño muelle al abrigo del monte Urgull. Posee además otras montañas, tanto promontorios costeros como tierra adentro, siendo su cima más alta la de Urdaburu (602 m sobre el nivel del mar). Aunque el relieve, en general, es accidentado se encuentran algunas zonas llanas de cierta amplitud donde se concentra buena parte del núcleo urbano.

La villa de Errenteria está situada a unos 7 km de Donostia-San Sebastián. El municipio tiene una superficie de 32.26 km<sup>2</sup>. Su población ronda los 40.000 habitantes y es la tercera localidad más poblada de Gipuzkoa.

Las estaciones de MAZARREDO (43° 16' 03" N, 02° 56' 06" O, 33 m.s.n.m.) y PARQUE EUROPA (43° 15' 10" N, 02° 54' 08" O, 76 m.s.n.m.) se sitúan en Bilbao, capital de la provincia de Bizkaia, a 112 km de Donostia-San Sebastián.

La villa de Bilbao, con 353.340 habitantes según el padrón de 2008, es la ciudad más poblada de la zona de estudio. Es la cabecera del área metropolitana de Bilbao, una conurbación de más de 900.000 habitantes que se extiende a lo largo de la ría de Bilbao o del Nervión.

El término municipal de Bilbao se sitúa a unos 14 km de la costa del mar Cantábrico. Se extiende por un área de 40,65 km<sup>2</sup>, a una altitud media de 19 m sobre el nivel del

mar. Es además el núcleo de la comarca del Gran Bilbao, que se encuentra rodeado por dos cadenas montañosas con una altitud media que no supera los 400 m.

Todas las estaciones presentadas hasta ahora se localizan en la zona climática atlántica con un clima de tipo atlántico, muy lluvioso y moderado en cuanto a temperaturas, que se expresa fundamentalmente en la suavidad de los inviernos.

Las estaciones de FARMACIA (42° 50' 26'' N, 02° 40' 23'' O, 550 m.s.n.m.), AVDA. GASTEIZ (42° 51' 17'' N, 02° 40' 50'' O, 517 m.s.n.m.) y TRES DE MARZO (42° 51' 20'' N, 02° 40' 05'' O, 518 m.s.n.m.) se sitúan en la ciudad de Vitoria-Gasteiz, capital de la provincia de Álava, a 103 km de Donostia-San Sebastián y a 77 km de Bilbao.

El término municipal de Vitoria-Gasteiz ocupa una superficie de 276.81 km<sup>2</sup> y se sitúa a 525 m sobre el nivel del mar en el centro de la Llanada Alavesa. Cuenta con una población de 236.477 habitantes (2008).

Las estaciones de Vitoria-Gasteiz se localizan en la zona de transición entre el clima atlántico y el mediterráneo, aunque todavía en la Llanada Alavesa el clima continúa siendo del tipo atlántico, pero con precipitaciones menores que en la vertiente atlántica.

#### **3.4.3.2 Niveles de contaminantes**

Entre los años 2004 y 2007 las estaciones de fondo urbano, FARMACIA y PUYO, registraron niveles medios de 21 y 22 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, respectivamente. Para este periodo se registraron valores medios del orden de 27 y 47 µg/m<sup>3</sup> de NO<sub>2</sub> y de NO<sub>x</sub>, 47 µg/m<sup>3</sup> de O<sub>3</sub> y 6 µg/m<sup>3</sup> de SO<sub>2</sub> en la estación de FARMACIA, y de 30 y 52 µg/m<sup>3</sup> de NO<sub>2</sub> y de NO<sub>x</sub>, 39 µg/m<sup>3</sup> de O<sub>3</sub> y 6 µg/m<sup>3</sup> de SO<sub>2</sub> en la estación de PUYO (Tabla 3.6).

En cuanto a las estaciones urbanas, entre los años 2004 y 2007, registraron valores medios de PM<sub>10</sub> de entre 23 y 32 µg/m<sup>3</sup>. Para este periodo se registraron valores medios del orden de 33 y 36 µg/m<sup>3</sup> de NO<sub>2</sub> y 63 y 85 µg/m<sup>3</sup> de NO<sub>x</sub>, 35 y 42 µg/m<sup>3</sup> de O<sub>3</sub> y 7 y 10 µg/m<sup>3</sup> de SO<sub>2</sub>.

Si comparamos estos resultados, tanto los de fondo urbano como los de zonas urbanas, con los obtenidos para las estaciones rurales-suburbanas (PAGOETA y MUNDAKA) y de fondo regional (IZKI y VALDEREJO) observamos diferencias importantes, en cuanto a niveles, para el NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> y el O<sub>3</sub>.

Los niveles de SO<sub>2</sub> en las estaciones tanto de fondo urbano como en las urbanas ubicadas en la ciudad de Donostia-San Sebastián y la próxima a ella, en Errenteria, como en la de Vitoria-Gasteiz fueron similares a los registrados para las estaciones rurales-suburbanas y de fondo regional estudiadas en apartados anteriores, mientras que fueron algo superiores para las situadas en la capital vizcaína de Bilbao.

En la Tabla 3.6 se presentan los niveles medios de contaminantes gaseosos registrados durante el periodo 2004-2007 en las estaciones de fondo urbano y estaciones urbanas del País Vasco, y se comparan con los presentados para el mismo periodo de tiempo en las estaciones rurales-suburbanas, PAGOETA y MUNDAKA, y estaciones de fondo regional, IZKI y VALDEREJO.

Como era de esperar, los niveles de los NO<sub>x</sub>, que variaron de 47 a 52 µg/m<sup>3</sup> en las estaciones de fondo urbano y de 63 a 85 µg/m<sup>3</sup> en las urbanas, fueron bastante superiores a los registrados en las estaciones de fondo regional y estaciones rurales-suburbanas que fueron de 8 a 16 µg/m<sup>3</sup>. La comparación de estos niveles indica que las estaciones tanto de fondo urbano como urbanas se encontraron bajo una importante influencia de las emisiones de los procesos de combustión, principalmente de tráfico rodado.

Dicha influencia fue diferente dependiendo de la estación, tal y como se deduce de los niveles registrados recogidos en la Tabla 3.6. Según los datos recogidos en la tabla las estaciones con menor influencia directa de tráfico fueron las de fondo urbano FARMACIA y PUYO, con niveles de NO<sub>x</sub> de alrededor de 50 µg/m<sup>3</sup>. La estación con mayores niveles de NO<sub>x</sub> y, por tanto, a priori, con mayor influencia de tráfico, fue EASO, con niveles de 85 µg/m<sup>3</sup>, seguida de RENTERÍA y MAZARREDO, con 79 y 77 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente, y TRES DE MARZO con 71 µg/m<sup>3</sup>. Las estaciones urbanas con menores niveles de NO<sub>x</sub> fueron PARQUE EUROPA y AVDA. GASTEIZ, con niveles de NO<sub>x</sub> en torno a 60 µg/m<sup>3</sup>.

En cuanto a los niveles de O<sub>3</sub>, se constata que van disminuyendo desde las estaciones rurales-suburbanas y de fondo regional, que registraron niveles entre 61 y 75 µg/m<sup>3</sup>, a las urbanas y de fondo urbano, entre 35 y 47 µg/m<sup>3</sup>.

Tabla 3.6. Niveles medios de NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, PM<sub>10</sub> y SO<sub>2</sub> en las estaciones del País Vasco durante el periodo 2004-2007. \* Periodo 2006-2007.

Estación	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	O <sub>3</sub>	PM <sub>10</sub>	SO <sub>2</sub>	Tipo de estación
<b>FARMACIA</b>	27	47	47	21	6	Fondo Urbano
<b>PUYO</b>	30	52	39	22	6	Fondo Urbano
<b>AVDA. GASTEIZ</b>	34	63	42	23	7	Urbano
<b>EASO*</b>	35	85	38	29	-	Urbano
<b>MAZARREDO</b>	36	77	35	29	10	Urbano
<b>PARQUE EUROPA</b>	35	64	40	31	10	Urbano
<b>RENTERIA</b>	33	79	35	32	7	Urbano
<b>TRES MARZO</b>	36	71	41	23	7	Urbano
PAGOETA	8	10	72	15	5	Rural-Suburbano
MUNDAKA	11	16	61	16	5	Rural-Suburbano
IZKI	4	8	75	12	4	Fondo Regional
VALDEREJO	6	10	72	13	5	Fondo Regional

En general estos niveles indicaron una escasa influencia de las emisiones de fuentes antropogénicas de carácter industrial, sobre todo para las estaciones ubicadas en Donostia-San Sebastián y Vitoria-Gasteiz, y confirmaron el carácter urbano de las estaciones consideradas. Las estaciones de control de Bilbao, debido a que registraron mayores niveles de SO<sub>2</sub>, aunque se consideran estaciones urbanas con aporte importante de tráfico, estarían en principio más influenciadas que las anteriores por fuentes antropogénicas de carácter industrial y probablemente por el tráfico de buques a través de la ría del Nervión.

En la Figura 3.33 se representan para los años 2006-2007, como ejemplos del periodo 2004-2007, los patrones medios diarios de evolución horaria de concentración de los contaminantes gaseosos NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> en las estaciones de FARMACIA y EASO, consideradas representativas de las estaciones de fondo urbano y estaciones urbanas

del País Vasco, respectivamente. Debido a su escasa variación no se han incluido los valores de  $SO_2$  en ninguna de las dos estaciones.

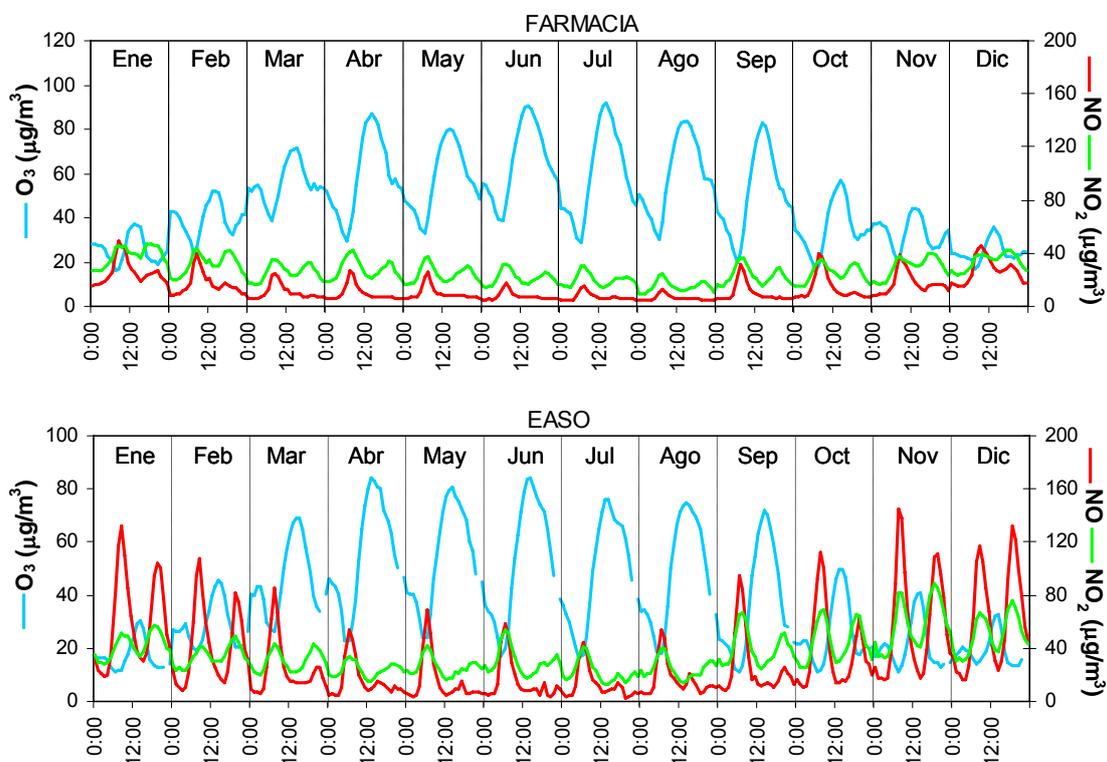


Figura 3.33. Evolución anual de los niveles horarios (hora GMT) de los contaminantes gaseosos NO,  $NO_2$  y  $O_3$  para FARMACIA (fondo urbano) y EASO (urbana) para los años 2006 y 2007.

Con excepción del  $O_3$ , en ambas estaciones, los valores más altos de concentración de las especies gaseosas NO y  $NO_2$ , trazadoras típicas del tráfico, se produjeron en los meses de otoño e invierno, debido probablemente a la menor capacidad dispersiva de la atmósfera para este periodo del año y a que las emisiones procedentes de fuentes locales fueron mayores durante estos meses.

El  $O_3$  por su parte registró sus valores más altos en los meses de primavera y verano, con un máximo pronunciado en las horas más centrales del día. La explicación de esto se encuentra en el ciclo diario de formación y eliminación del  $O_3$ , en el que intervienen los óxidos de nitrógeno, además de distintos compuestos orgánicos, y sobre todo la actividad fotoquímica de la atmósfera la cual es máxima en verano y durante las horas centrales del día. Esta tendencia descrita para el  $O_3$  coincide con la observada como

regla general en estaciones de fondo urbano y estaciones urbanas (Alonso et al., 2000; Gangoiti et al., 2002).

El comportamiento de los NO<sub>x</sub> en ambas estaciones fue opuesto al del O<sub>3</sub> presentando comportamientos típicos de entorno urbanos. El patrón diario muestra dos máximos en invierno, uno a la mañana y otro por la tarde, asociados a las horas de mayor intensidad de tráfico en la ciudad. En la Figura 3.33 se observa que el pico de la tarde en verano fue mucho menos intenso que el de la mañana, incluso desapareciendo para el NO, debido probablemente a que la mayor cantidad de O<sub>3</sub> en la atmósfera por la tarde durante los meses de verano favoreció la rápida transformación de NO a NO<sub>2</sub>.

Si comparamos la evolución horaria de los NO<sub>x</sub> en las dos estaciones consideradas, observamos una importante diferencia en cuanto a los niveles horarios registrados. En la estación urbana de EASO los máximos de NO fueron superiores a los de NO<sub>2</sub> durante la mayor parte del año, lo que indica la proximidad del foco de emisión de estos contaminantes, principalmente tráfico. La excepción la constituyen los meses de verano, meses en los que la mayor concentración de O<sub>3</sub> en la atmósfera y la mayor radiación solar pudo favorecer la rápida oxidación de NO a NO<sub>2</sub> con la consecuente disminución de los niveles horarios de NO registrados en la estación de EASO en las horas de mayor intensidad de tráfico. En cuanto a la estación de fondo urbano de FARMACIA los niveles de NO<sub>2</sub> fueron superiores a los de NO para todo el año debido probablemente a la mayor distancia del foco de emisión respecto de la estación de control así como a la reacción de formación de NO<sub>2</sub> a partir de NO.

En la Figura 3.34 se representan en los años 2006-2007 los patrones medios diarios de evolución horaria de concentración de PM<sub>10</sub> y NO<sub>x</sub> en las estaciones de FARMACIA y EASO. La evolución horaria de los niveles de PM<sub>10</sub> en la estación de EASO fue paralela a la evolución de los NO, especie trazadora típica del tráfico, durante todo el año lo cual indica la fuerte asociación entre los niveles de partículas registrados y las emisiones procedentes del tráfico. En cuanto a la evolución horaria de los niveles de PM<sub>10</sub> en la estación de fondo urbano de FARMACIA, fue paralela a la evolución de los NO<sub>2</sub>, más que para el NO, acorde con una mayor distancia del foco de emisión respecto de la estación de control y al mayor tiempo de residencia del NO<sub>2</sub> respecto al NO, que es más reactivo, especialmente en presencia del O<sub>3</sub>.

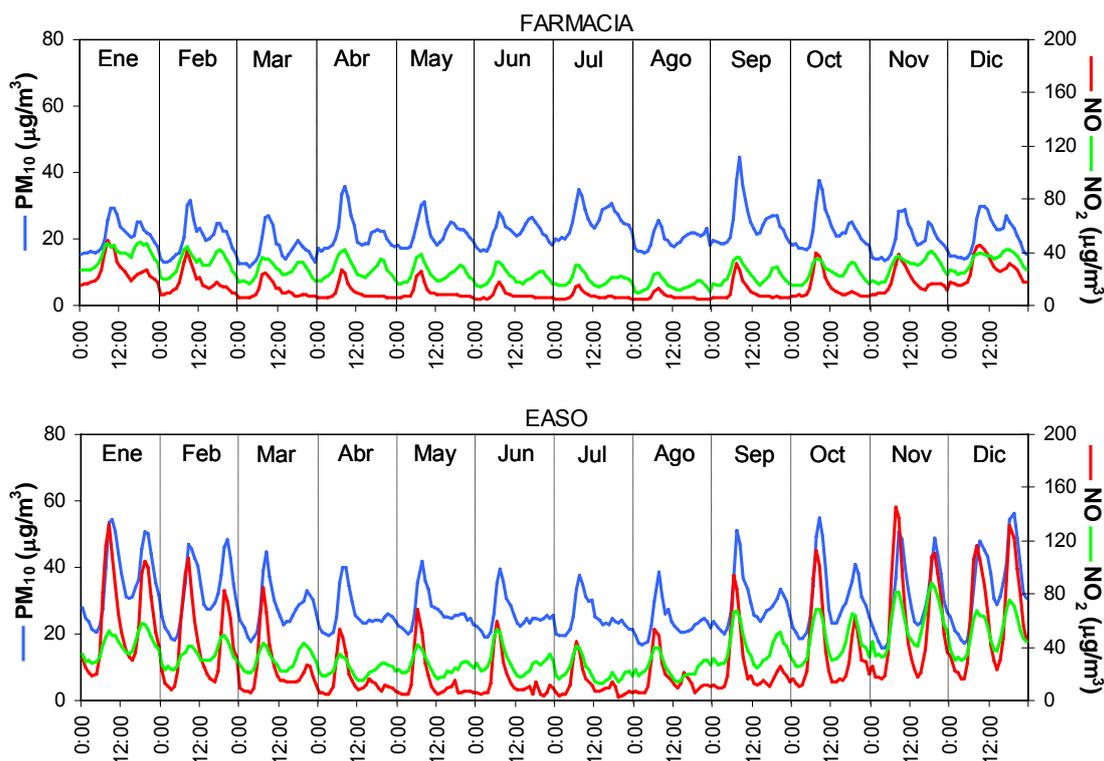


Figura 3.34. Evolución anual de los niveles horarios (hora GMT) de  $PM_{10}$  y NO y  $NO_2$  para FARMACIA (fondo urbano) y EASO (urbana) en los años 2006-2007.

La evolución horaria de los niveles de  $PM_{10}$  y contaminantes gaseosos en las demás estaciones ubicadas en los núcleos urbanos del País Vasco y estudiados en este apartado presentan pautas de evolución que se sitúan entre la presentada para la estación de fondo urbano de FARMACIA y la urbana, con fuerte influencia de tráfico, de EASO.

### 3.4.3.3 Niveles medios de $PM_{10}$

Como se ha mencionado anteriormente, los niveles medios de  $PM_{10}$  registrados en las estaciones de fondo urbano FARMACIA y PUYO fueron de 21 y 22  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente, para el periodo 2004-2007. Como era de esperar, si comparamos estos niveles con los registrados para el mismo periodo de tiempo en las estaciones rurales-suburbanas de PAGOETA y MUNDAKA, y en las estaciones de fondo regional de IZKI y VALDEREJO (Tabla 3.7) dichas concentraciones fueron bastante superiores

a las registradas en las cuatro estaciones ubicadas en dichos entornos rurales tanto suburbanos como remotos.

En cuanto a las estaciones urbanas, entre los años 2004 y 2007 registraron valores medios de PM<sub>10</sub> de entre 23 y 32 µg/m<sup>3</sup>. Las estaciones de EASO y RENTERÍA en la zona de Donostia-San Sebastián registraron niveles medios de 29 (periodo 2006-2007) y 32 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, respectivamente. Las estaciones ubicadas en Bilbao también registraron valores medios de 29 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> en MAZARREDO y 31 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> en PARQUE EUROPA. Las estaciones urbanas de Vitoria-Gasteiz, AVDA. GASTEIZ y TRES DE MARZO, registraron los niveles medios más bajos de PM<sub>10</sub>, con 23 µg/m<sup>3</sup> en ambas estaciones.

Tabla 3.7. Niveles promedio anuales y la media de PM<sub>10</sub> en las estaciones del País Vasco para el periodo 2004-2007. \* Periodo 2006-2007

Estación	2004	2005	2006	2007	Media	Tipo de estación
<b>FARMACIA</b>	22	21	22	21	21	Fondo Urbano
<b>PUYO</b>	21	24	22	22	22	Fondo Urbano
<b>AVDA. GASTEIZ</b>	23	22	23	23	23	Urbano
<b>EASO*</b>	-	-	29	29	29	Urbano
<b>MAZARREDO</b>	28	26	35	27	29	Urbano
<b>PARQUE EUROPA</b>	33	33	30	28	31	Urbano
<b>RENTERIA</b>	37	30	29	31	32	Urbano
<b>TRES MARZO</b>	25	22	22	23	23	Urbano
PAGOETA	15	15	14	14	15	Rural-Suburbano
MUNDAKA	15	16	16	16	16	Rural-Suburbano
IZKI	11	12	12	12	12	Fondo Regional
VALDEREJO	12	13	13	13	13	Fondo Regional

En la Figura 3.35 se presentan los intervalos de los niveles medios anuales y valores medios de PM<sub>10</sub> en las estaciones de fondo urbano y estaciones urbanas del País Vasco y se comparan con los valores para las estaciones rurales-suburbanas y de fondo regional de la zona de estudio durante el periodo 2004-2007.

De la comparación de los niveles medios de PM<sub>10</sub> registrados en todas las estaciones estudiadas en este capítulo se deduce que los niveles de material particulado incrementan progresivamente desde las estaciones de fondo regional a las urbanas,

como consecuencia de la influencia más o menos directa de diversos focos de emisión, principalmente tráfico rodado, en el entorno de estas últimas.

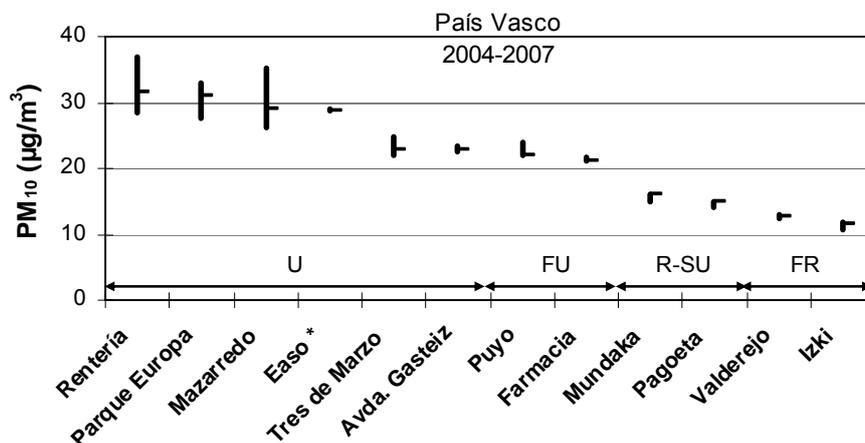


Figura 3.35. Intervalo de niveles medios anuales y valores medios de  $PM_{10}$  para las estaciones de medida de fondo regional, rurales-suburbanas, de fondo urbano y urbanas del País Vasco para el periodo 2004-2007. FR: fondo regional; R-SU: rural-suburbano; FU: fondo urbano; U: urbano. \* Periodo 2006-2007.

En resumen, es posible establecer las siguientes categorías a partir de las estaciones de muestreo seleccionadas:

Estaciones de **fondo regional**: IZKI y VALDEREJO. Presentan las medias anuales de niveles de  $PM_{10}$  más reducidas: de 11 a 13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Estaciones **rurales-suburbanas**: PAGOETA y MUNDAKA. Aunque se encuentran localizadas en entornos rurales libres de la influencia próxima de fuentes antropogénicas de consideración, presentan niveles medios anuales reducidos de  $PM_{10}$  pero superiores a las estaciones de fondo regional: de 14 a 16  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Estaciones de **fondo urbano**: FARMACIA y PUYO. Presentan medias anuales de niveles de  $PM_{10}$  de 21 a 24  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Estas estaciones se encuentran localizadas en entornos urbanos libres de la influencia de fuentes antropogénicas relevantes.

Estaciones **urbanas**: AVDA. GASTEIZ, TRES DE MARZO, EASO, MAZARREDO, PARQUE EUROPA y RENTERÍA. Presentan las medias anuales de niveles de PM<sub>10</sub> más altas: de 22 a 37 µg/m<sup>3</sup>. En estas estaciones las emisiones de tráfico rodado son el principal foco de emisión de contaminantes.

Los niveles de PM<sub>10</sub> obtenidos en las estaciones de fondo urbano se situaron entre el intervalo normal para fondo rural (14-21 µg/m<sup>3</sup>) y urbano (28-42 µg/m<sup>3</sup>) descrito por Querol et al. (2009). Las estaciones urbanas, a excepción de AVDA. GASTEIZ y TRES DE MARZO, se situaron en el intervalo normal descrito para estaciones urbanas de la Península Ibérica. Las estaciones urbanas AVDA. GASTEIZ y TRES DE MARZO se situaron muy por debajo del intervalo de variación descrito por Querol et al. (2009) y en el orden de los niveles presentados en este trabajo para las estaciones de fondo urbano. Todo esto se observa más claramente en la Figura 3.36 (Viana et al., 2003; Zabalza et al., 2006; Querol et al. 2008, 2009).

Si compramos en la Figura 3.36 los niveles de las estaciones de fondo regional y estaciones rurales-suburbanas del País Vasco estudiadas con los presentados por Querol et al. (2009), se observa que las concentraciones registradas se sitúan entre los niveles mínimos de los intervalos calculados para estaciones EMEP (13-21 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>) y estaciones rurales (14-21 µg/m<sup>3</sup>) de la península.

Una vez cuantificado el nivel medio del fondo continental, 7 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, y la contribución regional, 5 µg/m<sup>3</sup>, y la contribución rural-suburbana, 3 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, en los apartados 3.4.1.6 y 3.4.2.3 de este capítulo, se cuantificó la contribución del fondo urbano y urbano en los años 2004-2007, que resultó ser de 7 y 6 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, respectivamente (Figura 3.37), considerando para dicho periodo la media de las dos estaciones estudiadas de fondo urbano, 22 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, y el valor medio de las estaciones urbanas, 28 µg/m<sup>3</sup>.

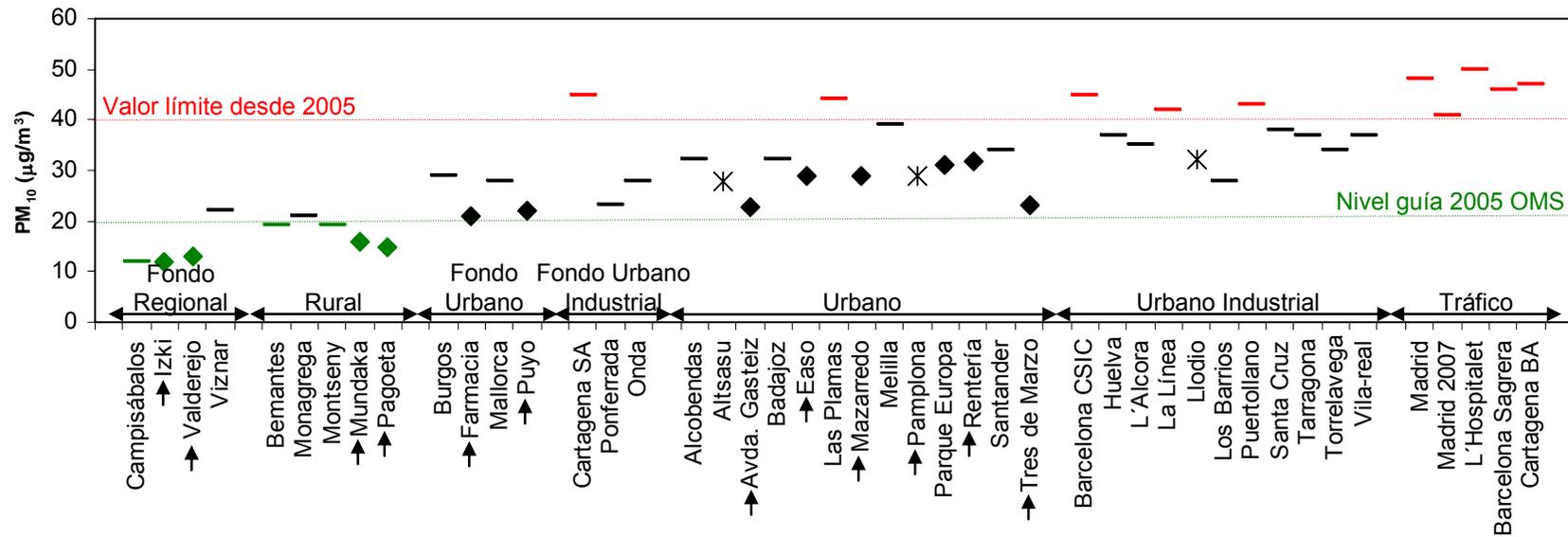


Figura 3.36. Niveles medios de PM<sub>10</sub> durante el periodo 2004-2007 para las estaciones de medida de fondo regional, rurales (rural-suburbano para Pagoeta y Mundaka), fondo urbano y urbanas analizadas en este estudio, y para las de Llodio (Viana et al., 2003), Pamplona y Altsasu (Zabalza et al., 2006) y otras estaciones de la Península Ibérica (Querol et al., 2008, 2009). Rombos: estaciones estudiadas en este trabajo. Asteriscos: estaciones del País Vasco estudiadas en otros trabajos.

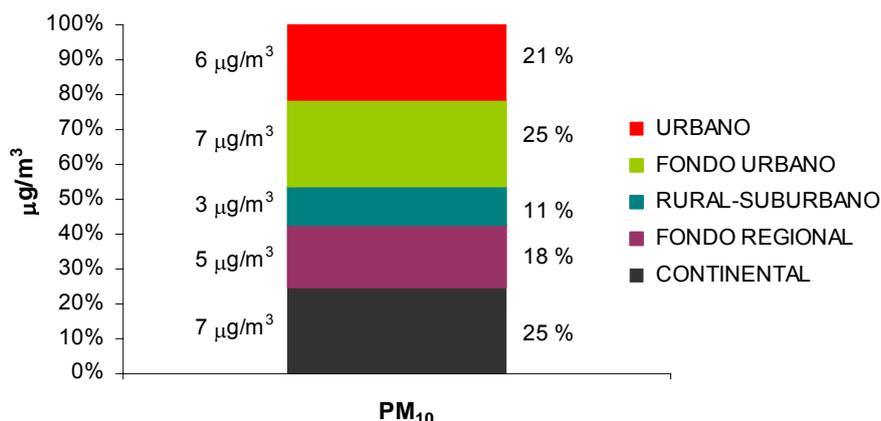


Figura 3.37. Contribución media de  $PM_{10}$  en las estaciones del País Vasco para el periodo 2004-2007.

#### 3.4.3.4 Evolución estacional de los niveles de $PM_{10}$

La variación estacional de los niveles medios de  $PM_{10}$  para el periodo 2004-2007 en las estaciones de fondo regional y urbanas seleccionadas se han representado en la Figura 3.38. Los niveles medios mensuales de estas estaciones se comparan además con los presentados para las estaciones rurales-suburbanas y de fondo regional de la zona de estudio durante el mismo periodo de tiempo. Dada la similitud entre los patrones observados para las distintas estaciones dentro de una misma categoría y con objeto de obtener una mayor claridad en la representación, se han seleccionado las siguientes categorías para realizar un estudio de detalle: fondo urbano, urbano, rural-suburbano y fondo regional. Tanto los valores individuales como los de las distintas categorías representadas en la Figura 3.38 se muestran en la Tabla 3.8.

Las estaciones de fondo urbano y urbanas del País Vasco presentaron una tendencia distinta entre sí y a la observada para las estaciones rurales-suburbanas, PAGOETA y MUNDAKA, y más aún a la observada para las de fondo regional, IZKI y VALDEREJO. Mientras que las estaciones de fondo regional presentaron un máximo prolongado durante los meses de verano y valores mínimos durante el invierno, comportamiento típico observado en otras áreas de fondo regional (Querol et al., 2001 a y b, 2004a, 2008; Viana et al. 2002, 2003; Escudero et al., 2005), las estaciones urbanas presentaron niveles más elevados de  $PM_{10}$  durante los meses de invierno, debido probablemente a las mayores emisiones antropogénicas y la menor capacidad

elevados de PM<sub>10</sub> durante los meses de invierno, debido probablemente a las mayores emisiones antropogénicas y la menor capacidad dispersiva de la atmósfera para este periodo del año. Las estaciones de fondo urbano presentaron una ligera tendencia a aumentar los niveles de PM<sub>10</sub> en verano y disminuir en invierno.

Tanto en las estaciones de fondo urbano como en las urbanas se pueden diferenciar tres periodos claramente definidos por dos mínimos que se producen en los meses de Abril y Agosto. El volumen de precipitación registrado en Abril y Agosto es de los más elevados dentro del periodo Abril-Agosto, lo cual resulta en niveles mínimos de partículas debido al proceso de lavado atmosférico. Estos mínimos pudieron además estar relacionados con el descenso de emisiones asociado a una menor actividad durante estos meses por el periodo vacacional de Semana Santa en Abril y de verano en Agosto.

Lo más destacable de la Figura 3.38 es que la diferencia de niveles registrados de PM<sub>10</sub> entre estaciones de fondo regional y urbanas tiende a aumentar en invierno (d), debido a que el estancamiento atmosférico favorece la acumulación de la contaminación local, y disminuir en verano (d'), ya que la mayor potencia de la capa de mezcla favorece el transporte de los contaminantes emitidos en zonas urbanas e industriales a entornos de fondo regional. Todo esto también queda reflejado en la Figura 3.39.

La contribución mensual continental y de fondo regional a los niveles de PM<sub>10</sub> tiende a aumentar en verano, periodo en el cual la altura de la capa de mezcla aumenta y el transporte de los contaminantes emitidos en zonas urbanas e industriales a entornos de fondo regional es mayor, mientras que la contribución rural-suburbana y urbana aumenta durante los meses de invierno, debido probablemente a la menor capacidad dispersiva de la atmósfera para este periodo del año y a que las emisiones procedentes de fuentes locales suele ser mayores durante estos meses del año. En cuanto a la contribución mensual del fondo urbano no presenta una variación estacional tan clara aunque tiende a aumentar los meses de invierno. La elevada contribución continental en el mes de Marzo podría estar asociada al transporte de material particulado desde el continente africano, que tiende a viajar en altura tal y como se ha discutido en el apartado 3.4.1.7 de este capítulo.

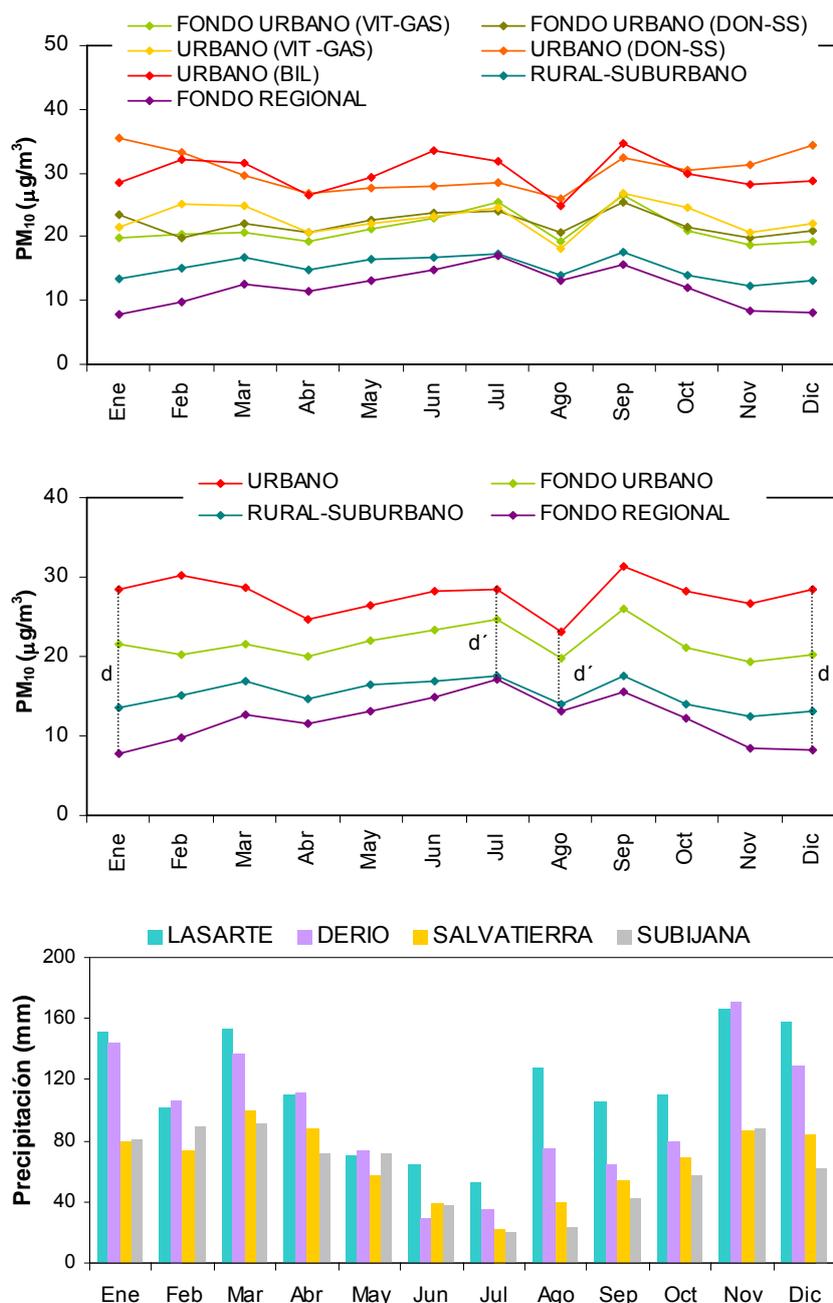


Figura 3.38. Niveles mensuales medios de  $PM_{10}$  en las estaciones de fondo regional, rurales-suburbanas, de fondo urbano y urbanas del País Vasco, y promedio mensual de la precipitación acumulada en LASARTE, DERIO, SALVATIERRA y SUBIJANA para el periodo 2004-2007. VIT-GAS: Vitoria-Gasteiz; DON-SS: Donostia-San Sebastián; BIL: Bilbao.

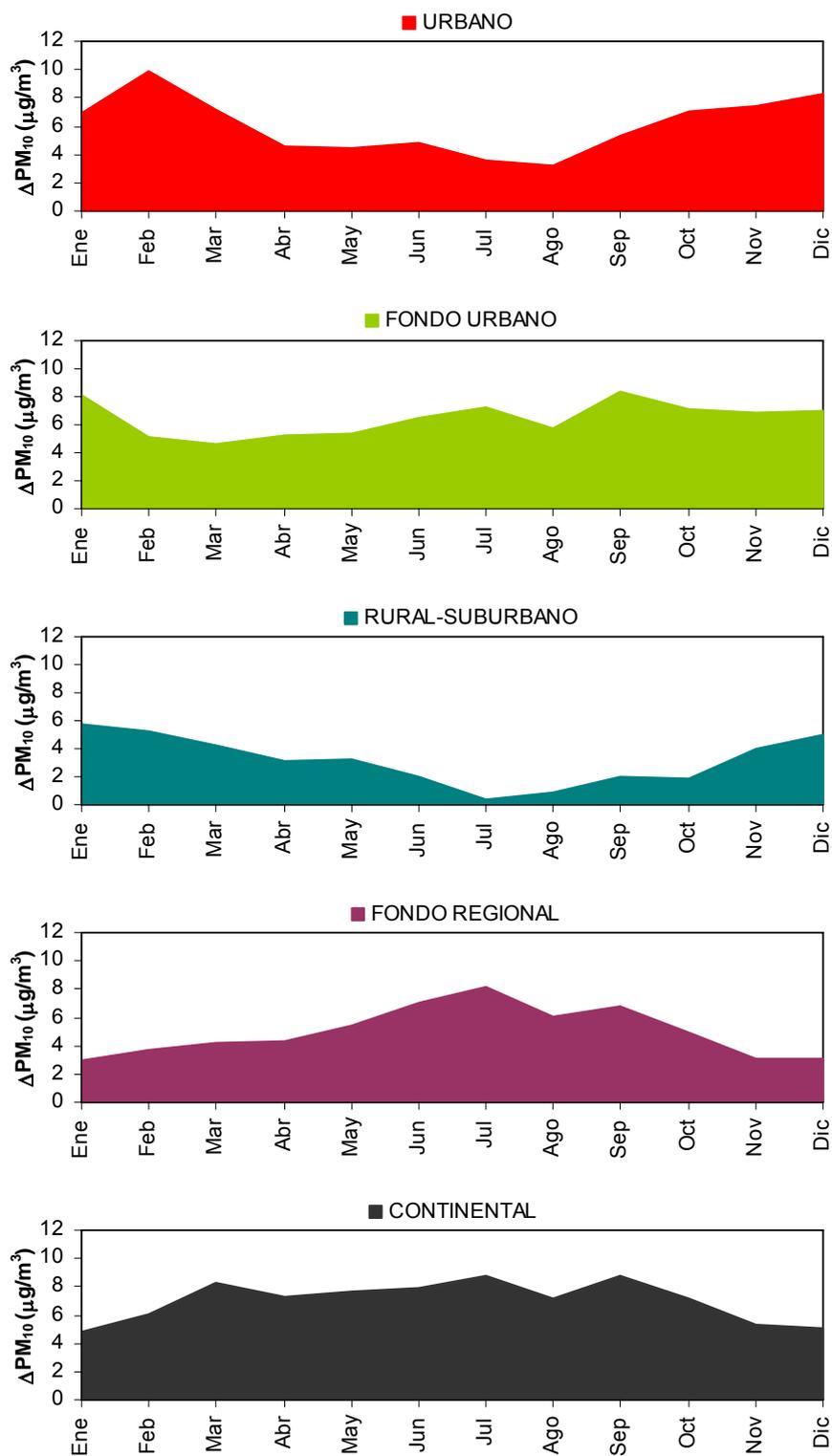


Figura 3.39. Contribución mensual media continental, de fondo regional, rural-suburbano, de fondo urbano y urbano de  $PM_{10}$  en el País Vasco para el periodo 2004-2007.

*Series temporales de niveles de PM<sub>10</sub> en el País Vasco*

Tabla 3.8. Niveles mensuales medios de PM<sub>10</sub> para el periodo 2004-2007 en las estaciones (a) de fondo urbano y urbanas, (b) rurales-suburbanas y de fondo regional y (c) según el tipo de estación del País Vasco. \* Periodo 2006-2007.

a)

Promedio	FARMACIA	PUYO	AVDA. GASTEIZ	TRES DE MARZO	EASO*	RENERÍA	MAZARREDO	PARQUE EUROPA
ENE	20	23	21	22	36	35	27	31
FEB	20	20	24	26	32	34	31	33
MAR	21	22	24	25	27	32	31	33
ABR	19	21	20	22	26	27	26	27
MAY	21	23	22	22	27	29	29	29
JUN	23	24	23	23	25	30	33	34
JUL	25	24	25	25	25	32	31	33
AGO	19	21	19	18	23	29	25	25
SEP	26	26	27	26	29	35	32	38
OCT	21	21	27	22	31	30	29	30
NOV	19	20	21	21	30	32	28	28
DIC	19	21	22	22	34	34	28	29

b)

Promedio	MUNDAKA	PAGOETA	IZKI	VALDEREJO
ENE	13	14	7	8
FEB	14	16	10	10
MAR	16	17	12	13
ABR	14	15	11	12
MAY	16	17	13	13
JUN	16	17	14	15
JUL	17	17	16	18
AGO	14	15	12	14
SEP	17	18	15	17
OCT	13	14	12	13
NOV	11	14	8	9
DIC	12	14	8	9

c)

FONDO REGIONAL	RURAL	FONDO URBANO (VIT-GAS)	FONDO URBANO (DON-SS)	URBANO (VIT -GAS)	URBANO (DON-SS)	URBANO (BIL)
8	14	20	23	22	35	29
10	15	20	20	25	33	32
13	17	21	22	25	30	32
12	15	19	21	21	27	27
13	16	21	23	22	28	29
15	17	23	24	23	28	34
17	17	25	24	25	28	32
13	14	19	21	18	26	25
16	18	26	26	27	32	35
12	14	21	21	24	30	30
8	12	19	20	21	31	28
8	13	19	21	22	34	29

3.4.3.5 Evolución diaria de los niveles de  $PM_{10}$ 

En la Figura 3.40 se representan para los meses de invierno (Enero y Febrero) y verano (Julio y Agosto) de los años 2006-2007, como ejemplos del periodo 2004-2007, los patrones medios diarios de evolución horaria de los niveles de  $PM_{10}$  en las estaciones de FARMACIA y EASO, consideradas representativas de las estaciones de fondo urbano y urbanas del País Vasco, respectivamente, así como los de las estaciones rurales-suburbanas y de fondo regional.

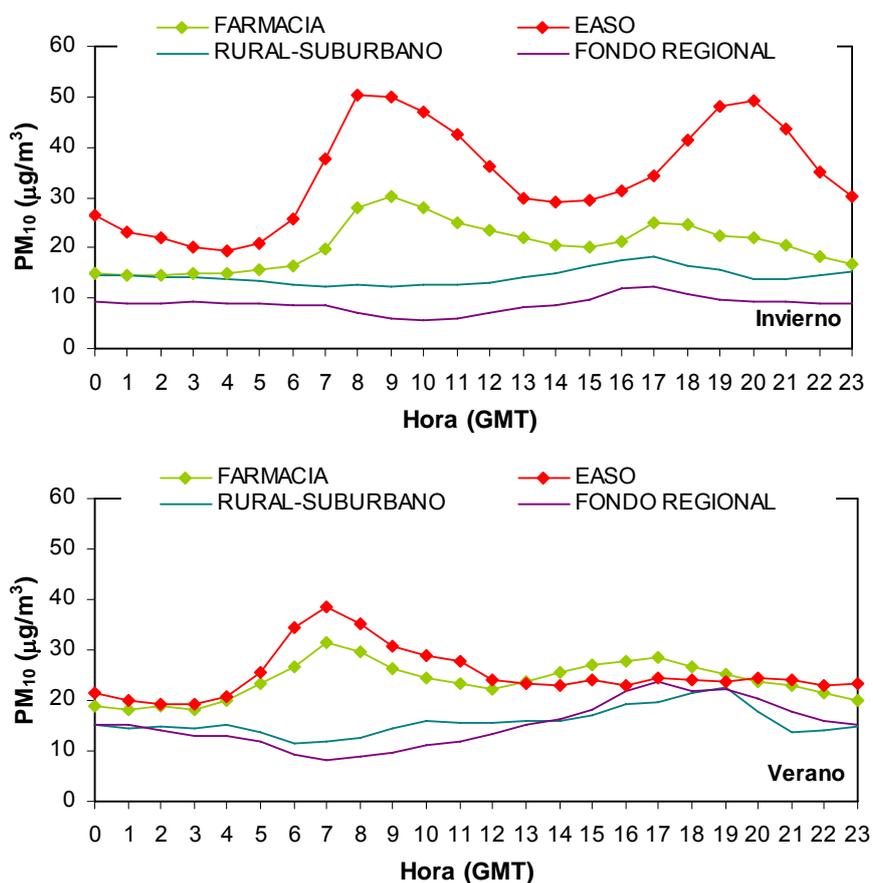


Figura 3.40. Evolución media diaria de los valores medios horarios de  $PM_{10}$  para los meses de Enero y Febrero (Invierno) y Julio y Agosto (Verano) durante el periodo 2006-2007 en las estaciones de FARMACIA (fondo urbano) y EASO (urbano), y estaciones rurales-suburbanas y de fondo regional.

La evolución horaria de los niveles de PM<sub>10</sub> en las estaciones de FARMACIA y EASO fue distinta a la observada para las estaciones rurales-suburbanas y de fondo regional (Figura 3.40).

La estación de EASO se caracterizó por presentar dos máximos en invierno, uno a la mañana (8:00-9:00 horas GMT) y otro a la tarde (19:00-20:00 horas GMT) asociados a las horas de mayor intensidad de tráfico en la ciudad. En verano el máximo de la mañana se registra a las 7:00 horas GMT y el pico de la tarde desaparece (Figura 3.40). Los niveles medios horarios máximos de PM<sub>10</sub> fueron de 50 y 40 µg/m<sup>3</sup> en invierno y verano, respectivamente.

La variación de los niveles de PM<sub>10</sub> en FARMACIA fue parecida a la de EASO, sobre todo en verano, con una diferencia importante en los niveles horarios máximos registrados para los meses de invierno. La estación de FARMACIA se caracterizó por presentar dos máximos en invierno, uno a la mañana, 9:00 horas GMT, con niveles de 30 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> y otro a la tarde, 17:00-18:00 horas GMT, con niveles de 25 µg/m<sup>3</sup>, y dos máximos en verano hacia las 7:00 horas GMT y 17:00 horas GMT con niveles de 30 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>.

De todo esto se deduce una vez más que la diferencia entre los niveles de PM<sub>10</sub> registrados en las estaciones de fondo urbano y estaciones urbanas tienden a aumentar en invierno debido al estancamiento atmosférico que favorece la acumulación de la contaminación en las proximidades de sus áreas de emisión, y a disminuir en verano, ya que la mayor capacidad de mezcla favorece el transporte a mayores distancias de los contaminantes emitidos en zonas urbanas e industriales.

Se ha realizado una evaluación del cumplimiento de la Directiva 2008/50/CE en lo referente a las superaciones del valor límite anual de 40 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> y diario de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, así como de las causas de dichas superaciones en caso de haberlas.

Tanto los valores medios de PM<sub>10</sub> como el número de días de superación del valor límite diario establecido por la directiva 2008/50/CE aumentaron a lo largo del periodo 2004-2007 al pasar de las estaciones de fondo regional a las rurales-suburbanas y de las de fondo urbano a las urbanas (Tabla 3.9).

Teniendo en cuenta los promedios anuales de PM<sub>10</sub> y el número de superaciones del valor límite diario obtenidos para las estaciones consideradas se cumpliría la Directiva 2008/50/CE concerniente a la no superación del valor límite anual de 40 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> en todas las estaciones consideradas y durante todos los años estudiados, pero no la relativa al número anual permitido de 35 superaciones del valor límite diario de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, que se incumpliría, marcados en rojo en la Tabla 3.9, en algunas estaciones urbanas. El número medio de superaciones anuales en las estaciones de fondo regional y estaciones rurales-suburbanas consideradas fluctuó entre 0 y 2 días al año, en las de fondo urbano entre 1 y 13 días, y en las urbanas entre 12 y 74.

Tabla 3.9. Niveles medios anuales, media de PM<sub>10</sub> para el periodo 2004-2007 y número de días de superación del valor límite diario para las estaciones consideradas. N>50: número de superaciones del valor límite diario de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> establecido por la Directiva 2008/50/CE.

Estación	2004		2005		2006		2007		2004-2007		Tipo de estación
	PM <sub>10</sub>	N>50									
FARMACIA	22	3	21	13	22	13	21	8	21	37	Fondo Urbano
PUYO	21	5	24	9	22	1	22	1	22	16	Fondo Urbano
AVDA. GASTEIZ	23	19	22	17	23	18	23	12	23	66	Urbano
EASO*	-	-	-	-	29	25	29	17	29	42	Urbano
MAZARREDO	28	31	26	21	35	66	27	16	29	134	Urbano
PARQUE EUROPA	33	45	33	52	30	46	28	17	31	160	Urbano
RENTERIA	37	74	30	29	29	17	31	35	32	155	Urbano
TRES MARZO	25	23	22	16	22	14	23	16	23	69	Urbano
PAGOETA	15	0	15	2	14	0	14	2	15	4	Rural-Suburbano
MUNDAKA	15	1	16	2	16	1	16	0	16	4	Rural-Suburbano
IZKI	11	1	12	2	12	0	12	0	12	3	Fondo Regional
VALDEREJO	12	1	13	2	13	0	13	1	13	4	Fondo Regional

Tal y como ocurre en algunas estaciones urbanas del País Vasco, muchos estudios sugieren que el número anual permitido de 35 superaciones del valor límite diario de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> se podría exceder en numerosas zonas de la Península Ibérica (Querol et al., 1998b, 2001 a y b, 2006; Rodríguez et al., 2001; Artiñano et al., 2001)

El valor límite diario de PM<sub>10</sub> vigente es más restrictivo (exigente) que el valor límite anual (Querol et al., 2004b, 2006). En la Figura 3.41 se representan los valores medios anuales de PM<sub>10</sub> y los valores de percentil 90.4 obtenidos en todas las estaciones de control de PM<sub>10</sub> del País Vasco presentados en este trabajo.

La figura demuestra cómo el valor límite relativo al número de superaciones diarias del valor de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$  por año (actualmente fijado en 35 superaciones diarias, o lo que es lo mismo que el percentil 90.4 de los niveles diarios de los 365 días anuales no exceda de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$ ), equivalente al valor límite anual de  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$ , debería estar alrededor de  $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$ , en lugar del valor de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$  actualmente en vigor.

De otra manera, (i) para cumplir el requisito de 35 superaciones del valor límite diario de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$ , no se debería exceder un valor límite anual de aproximadamente  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$ ; o (ii) el número de superaciones del valor límite diario de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$  en estaciones en las que se registra un valor medio anual de  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$  es de unas 80 en lugar de 35 (Querol et al., 2004b). Este hecho también se ha observado tanto en estaciones de la Península Ibérica como en estaciones de Europa (Querol et al., 2006).

El percentil 90.4 y el valor medio anual no son variables independientes y, consecuentemente, sólo una de ellas debería ser regulada. En la legislación actual existen 2 valores límite (diario y anual) con grado de exigencia muy diferente.

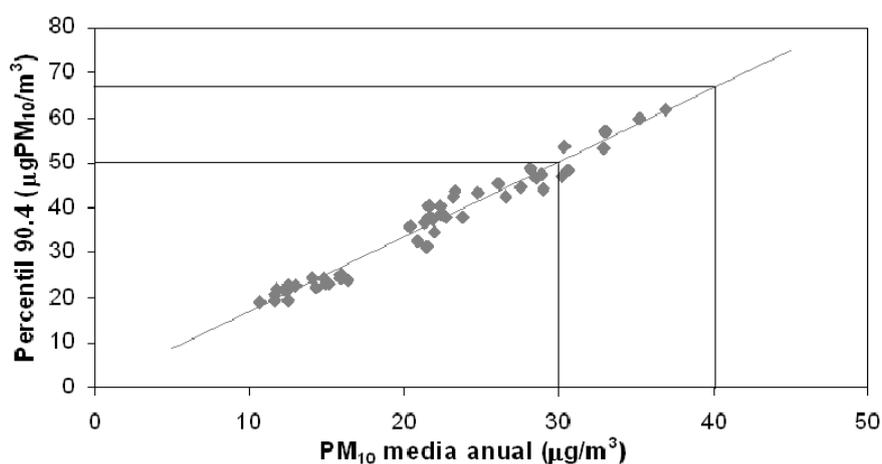


Figura 3.41. Niveles medios anuales de  $PM_{10}$  frente al percentil 90.4 para las 12 estaciones de control consideradas durante el periodo 2004-2007.

Algunas superaciones pueden coincidir con episodios de intrusión de masas de aire africano con alto contenido en partículas (Viana et al., 2003), por lo que se les puede asignar un origen natural dominante pese a que normalmente se solapan las partículas

transportadas con las emitidas en el entorno de la estación por procesos locales. En estos casos, cuando existen intrusiones de aire africano, se ha restado a la carga de partículas medida la contribución africana. Por tanto, al sustraer la contribución calculada del total de PM<sub>10</sub> medido, resulta un número de superaciones anuales menor que se presentan en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Niveles medios anuales, media de PM<sub>10</sub> para el periodo 2004-2007 y número de días de superación del valor límite diario, una vez substraída la carga neta diaria de polvo africano determinada en las estación de fondo regional de IZKI y VALDEREJO. N>50: número de superaciones del valor límite diario de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> establecido por la Directiva 2008/50/CE.

Estación	2004		2005		2006		2007		2004-2007		Tipo de estación
	PM <sub>10</sub>	N>50									
FARMACIA	20	1	20	9	21	9	20	4	20	23	Fondo Urbano
PUYO	19	0	23	5	21	1	20	0	21	6	Fondo Urbano
AVDA. GASTEIZ	22	13	22	13	22	17	21	8	22	51	Urbano
EASO*	-	-	-	-	28	21	27	14	28	35	Urbano
MAZARREDO	27	24	25	17	34	60	25	12	28	113	Urbano
PARQUE EUROPA	31	34	32	49	29	37	26	10	30	130	Urbano
RENTERIA	35	61	29	25	28	14	29	29	30	129	Urbano
TRES MARZO	23	16	21	12	21	10	21	11	22	49	Urbano
PAGOETA	15	0	15	0	14	0	14	0	15	0	Rural-Suburbano
MUNDAKA	15	0	16	0	16	1	16	0	16	1	Rural-Suburbano
IZKI	11	0	11	0	12	0	12	0	11	0	Fondo Regional
VALDEREJO	12	0	13	0	13	0	12	0	12	0	Fondo Regional

Incluso substrayendo la carga neta de polvo africano, algunas estaciones urbanas seguirían superando los 35 días permitidos o, lo que es lo mismo, el percentil 90.4 mayor de 50 µg/m<sup>3</sup>.

En la Figura 3.42 se presentan dos ejemplos, una estación de fondo urbano (PUYO) y otro urbano (MAZARREDO), en los que se observa la cantidad de días de superación registrados en la estación urbana que no han sido identificados como días de intrusión, que no se observan en la estación de fondo urbano.

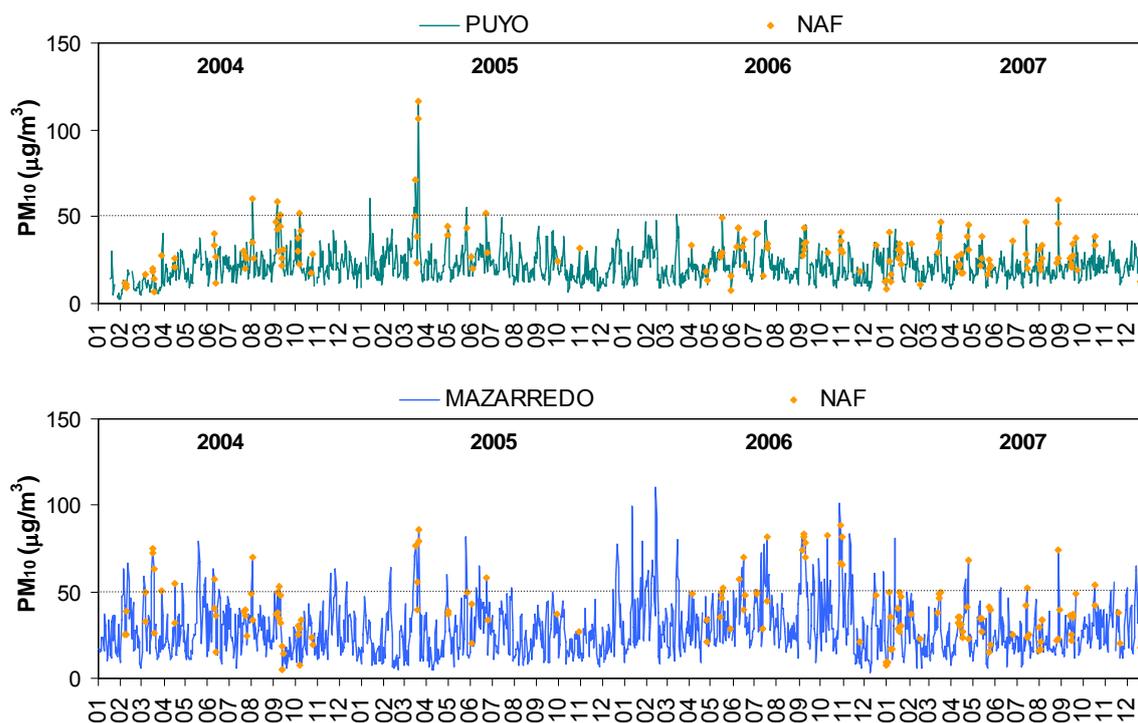


Figura 3.42. Niveles de  $PM_{10}$  registrados desde 2004 a 2007 en las estaciones de PUYO (fondo urbano) y MAZARREDO (urbano) y su relación con la ocurrencia de episodios africanos (rombos naranjas).

### 3.5 Conclusiones

1. A partir del estudio de las series temporales de niveles de  $PM_{10}$  en el País Vasco para el periodo 2004-2007 se han establecido las siguientes categorías para las estaciones seleccionadas en función del grado de influencia de las emisiones antropogénicas tanto a los niveles medios de los contaminantes atmosféricos estudiados como a la evolución diaria de los niveles horarios registrados: fondo regional, rural-suburbano, fondo urbano y urbano.
2. Las estaciones de fondo regional registraron para el periodo 2004-2007 niveles medios de 12-13  $\mu g/m^3$  de  $PM_{10}$ . En este periodo se registraron valores medios del orden de 4-6 y 8-10  $\mu g/m^3$  de  $NO_2$  y  $NO_x$ , 72-75  $\mu g/m^3$  de  $O_3$  y 4-5  $\mu g/m^3$  de  $SO_2$ . El intervalo de los niveles medios anuales de  $PM_{10}$  registrados en las estaciones de fondo regional del País Vasco para el periodo 2004-2007 fue de 11-13  $\mu g/m^3$ . Estos valores están en el nivel mínimo del intervalo descrito para estaciones EMEP de la Península Ibérica (13-21  $\mu g/m^3$  de  $PM_{10}$ ) por Querol et al. (2009).

3. Las estaciones rurales-suburbanas registraron niveles medios de 15-16  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub> y valores medios del orden de 8-11 y 10-16  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, 61-72  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de O<sub>3</sub> y 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de SO<sub>2</sub>. Para las estaciones rurales-suburbanas, el intervalo de los niveles medios anuales de PM<sub>10</sub> registrados para el periodo considerado fue de 14-16  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Estos valores están dentro del intervalo normal descrito para estaciones rurales (14-21  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub>) de la península en la bibliografía.
4. Las estaciones de fondo urbano registraron para el periodo 2004-2007 niveles medios de 21-22  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub>. En este periodo se registraron valores medios del orden de 27-30 y 47-52  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, 39-47  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de O<sub>3</sub> y 6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de SO<sub>2</sub>. El intervalo de los niveles medios anuales de PM<sub>10</sub> registrados en las estaciones de fondo urbano del País Vasco para el periodo 2004-2007 fue de 21-24  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Estos niveles se situaron entre el intervalo normal para fondo rural (14-21  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub>) y urbano (28-42  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub>) definidos por Querol et al. (2009).
5. Las estaciones urbanas registraron niveles medios de 23-32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub> y valores medios del orden de 33-36 y 63-85  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, 35-42  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de O<sub>3</sub> y 7-10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de SO<sub>2</sub>. En las estaciones urbanas, el intervalo de los niveles medios anuales de PM<sub>10</sub> registrados para el periodo considerado fue de 22-37  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Las estaciones urbanas, a excepción de las de Vitoria-Gasteiz, se situaron en el intervalo normal definido para estaciones urbanas de la Península Ibérica (28-42  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub>). Las estaciones urbanas de la capital alavesa se situaron muy por debajo del intervalo de variación establecido por Querol et al. (2009) para las estaciones urbanas y en el intervalo normal presentado en este trabajo para las estaciones de fondo urbano.
6. En cuanto a la evolución estacional de los niveles de PM<sub>10</sub>, las estaciones de fondo regional presentaron un máximo prolongado durante los meses de verano y valores mínimos durante los meses de invierno. A medida que pasamos de las estaciones de fondo regional a las urbanas esta tendencia se va invirtiendo, de manera que las estaciones urbanas presentaron niveles más altos de PM<sub>10</sub> para los meses de invierno y más bajos en verano.

7. Tanto los valores medios de PM<sub>10</sub> como el número de días de superación del valor límite diario de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> establecido por la Directiva 2008/50/CE aumentaron para el periodo 2004-2007 desde las estaciones de fondo regional a las urbanas. Teniendo en cuenta los promedios anuales de PM<sub>10</sub> y el número de superaciones del valor límite diario obtenidos para las estaciones consideradas, se cumpliría la Directiva 2008/50/CE concerniente a la no superación del valor límite anual de 40 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> para todas las estaciones consideradas y todos los años estudiados, pero no lo relativo al número anual permitido de 35 superaciones del valor límite diario de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, el cual se superaría en algunas estaciones urbanas.
8. El valor límite diario de PM<sub>10</sub> vigente es más exigente que el valor límite anual. Se demuestra cómo el valor límite relativo al número de superaciones diarias por año (actualmente 35 ó percentil 90.4), equivalente al valor límite anual de 40 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, debería estar alrededor de 65 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, en lugar del valor de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> actualmente en vigor. De otra manera, para cumplir el requisito de 35 superaciones del valor límite diario de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, no se debería exceder un valor límite anual de aproximadamente 30 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>.
9. Algunas superaciones coincidieron con episodios de intrusión de masas de aire africano con alto contenido en partículas, por lo que se les puede asignar un origen natural dominante pese a que normalmente se solapan las partículas transportadas con las emitidas en el entorno de la estación por procesos locales. Sin embargo, aun substrayendo la carga neta de polvo africano, algunas estaciones urbanas seguirían superando los 35 días permitidos.
10. La contribución anual media de los episodios africanos a los niveles de PM<sub>10</sub> para los años 2004-2007 en el País Vasco, calculada a partir de los datos registrados para las estaciones de fondo regional, fue de 1-2 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> a la media anual.
11. Se ha cuantificado la contribución media del fondo continental, 7 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, del fondo regional, 5 µg/m<sup>3</sup>, la contribución rural-suburbana, 3 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, y la del fondo urbano y urbano, 7 y 6 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, respectivamente, para los años 2004-2007.

12. Los característicos mínimos matinales registrados en la evolución diaria de los niveles horarios de PM<sub>10</sub> en la estación de fondo regional de VALDEREJO se han asociado al proceso de volatilización del nitrato amónico debido a la inestabilidad de éste y de otros compuestos orgánicos semivolátiles en condiciones de temperaturas elevadas y bajo grado de humedad. Este fenómeno se conoce pero muy pocas veces se ha podido deducir su efecto en medidas experimentales.



**CAPÍTULO**



**NIVELES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE PM<sub>10</sub>  
SONDIKA**

---



## **CAPÍTULO 4 - NIVELES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE PM<sub>10</sub>. SONDIKA**

Como se ha visto en el capítulo anterior, las estaciones de medida automáticas utilizan equipos de medida en continuo de PM. Estas estaciones de control de la calidad del aire en el País Vasco proporcionan información acerca de la concentración pero no sobre la composición química del material particulado atmosférico. Este tipo de información resulta fundamental a la hora de caracterizar las fuentes de emisión de partículas y la contribución de cada una de ellas en particular a los niveles de PM en aire ambiente.

Por ello, la segunda fase del estudio ha consistido en la obtención de nuevas series de datos de concentración de PM<sub>10</sub>, en un emplazamiento residencial en zona urbana con influencia de tráfico e industrial en el área de Bilbao. Se ha utilizado una técnica gravimétrica de medida para la obtención de muestras de PM<sub>10</sub> susceptibles de ser analizadas químicamente, además de la medida de los niveles de PM<sub>10</sub> en aire ambiente con resolución diaria. Como interesaba conocer asimismo la evolución a lo largo del día de la concentración de partículas, se utilizaron adicionalmente los datos del equipo automático de medida de la estación.

El desarrollo de esta fase ha permitido realizar distintos análisis de identificación y contribución de fuentes a los niveles en aire ambiente de PM<sub>10</sub>.

A continuación se describen en primer lugar las características de la zona de estudio, la ubicación exacta de la estación de control considerada y los distintos métodos de medida, automáticos y manual, utilizados. Además, se presenta la metodología para la intercomparación entre el equipo automático y gravimétrico de medida de PM<sub>10</sub>. En segundo lugar se describe la metodología desarrollada a lo largo de este trabajo para el análisis químico de las muestras. Para terminar se presenta el modelo estadístico utilizado para la identificación y contribución de las fuentes a las partículas PM<sub>10</sub> en el emplazamiento estudiado.

#### 4.1 Área de estudio

Sondika es un municipio de Bizkaia que se sitúa en la comarca del Valle de Asúa a escasos 5 km al norte de Bilbao. En este municipio se ubica la antigua terminal de carga y gran parte de los servicios aeroportuarios del aeropuerto de Bilbao, mientras que la nueva terminal está en el municipio de Loiu. Se trata del aeropuerto más importante de la cornisa cantábrica en cuanto a número de viajeros e impacto económico se refiere.

El Valle de Asúa (en euskara Txorierri) se encuentra en la comarca del Gran Bilbao separado de la ciudad por los montes Archanda y Avril. Presenta un relieve poco accidentado siendo la zona sur la más montañosa, con alturas que oscilan entre los 100 y los 262 m sobre el nivel del mar. La mancomunidad del Txorierri recorrida por el río Asúa y sus afluentes incluye los municipios de Loiu, Sondika, Derio, Zamudio, Lezama y Larrabetzu. Geográficamente, el Valle de Asúa abarca también una parte de Erandio, municipio en el que el río Asúa desemboca en la ría de Bilbao. Este valle está comunicado con Bilbao a través de los túneles de Archanda. Es un área residencial con una importante actividad industrial.

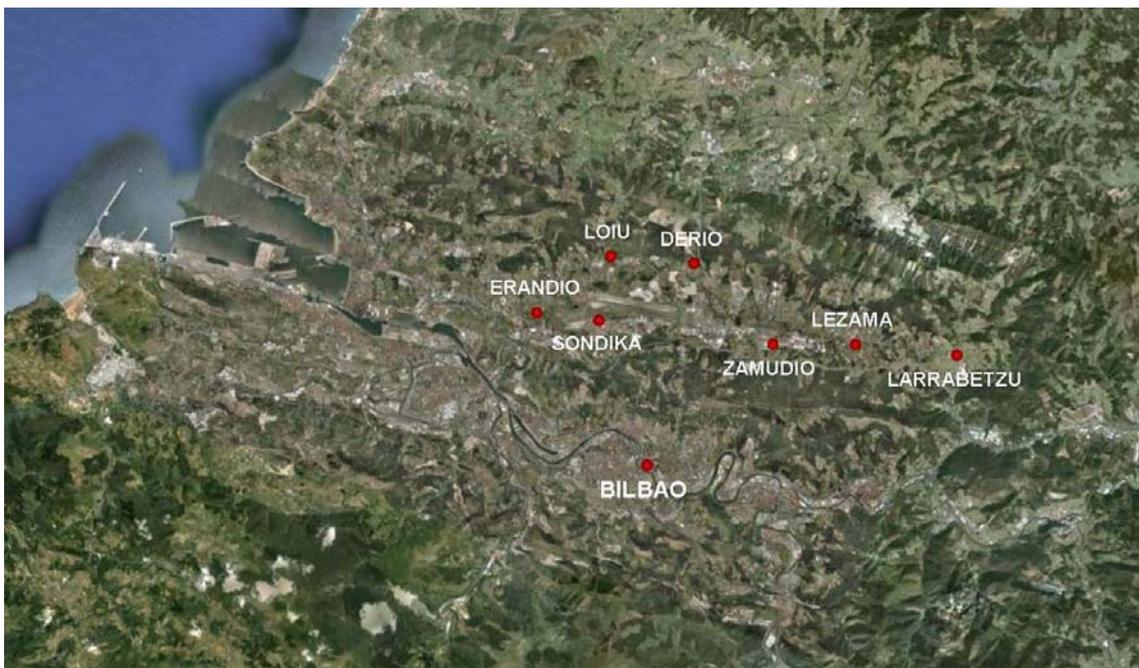


Figura 4.1. Situación de los municipios del Valle de Asúa y del principal núcleo urbano (Bilbao) en el entorno de la zona de estudio.

En cuanto a la actividad industrial en el entorno de Sondika (Figura 4.2), la estación de control tiene al norte las instalaciones del antiguo aeropuerto, hoy dedicado a tráfico de carga tal como se ha mencionado anteriormente, y más al norte el aeropuerto nuevo de pasajeros de Loiu. Al este se encuentra el Polígono Industrial de Berreteaga y más al este una fábrica importante, Aceros Inoxidables Olarra, S.A., situada en el municipio adyacente de Loiu. Al oeste se encuentra el Polígono Industrial de Sangroniz y más al oeste, pero ya bastante alejado, en Erandio, hay otro polígono industrial, con varias empresas que se dedican al reciclado de metales como por ejemplo, Sondika Zinc, S.A. y Refinerías Sangroniz, S.L.

A lo largo de este capítulo se verá cómo esta estación, además, se encuentra bajo la influencia directa del tráfico y de las industrias ubicadas a una distancia media/larga de la zona de estudio cuyas emisiones han sido transportadas hasta la estación de muestreo.

#### **4.2 Estación de medida**

Para la realización del presente estudio se emplearon los datos de PM<sub>10</sub> y principales contaminantes gaseosos (CO, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y SO<sub>2</sub>) registrados en la estación de SANGRONIZ perteneciente a la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire del Departamento de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio del Gobierno Vasco. La estación de SANGRONIZ se encuentra situada en el municipio de Sondika, a 21 m sobre el nivel del mar. Su ubicación exacta corresponde a las coordenadas 43° 17' 54'' N y 02° 55' 50'' O (Figura 4.2).

En la estación de SANGRONIZ se utilizó un equipo automático basado en la atenuación de la radiación beta, descrito en el apartado 3.2.1 del capítulo 3, para la medida en continuo de los niveles de PM<sub>10</sub>.

Asimismo, se utilizaron los parámetros meteorológicos básicos velocidad y dirección del viento, temperatura, humedad, presión y radiación, entre otros, registrados en dicha cabina de control y datos de precipitación registrados en la estación meteorológica de DERIO, a unos 6 km de la estación de SANGRONIZ, pertenecientes a la Agencia Vasca de Meteorología, Euskalmet.

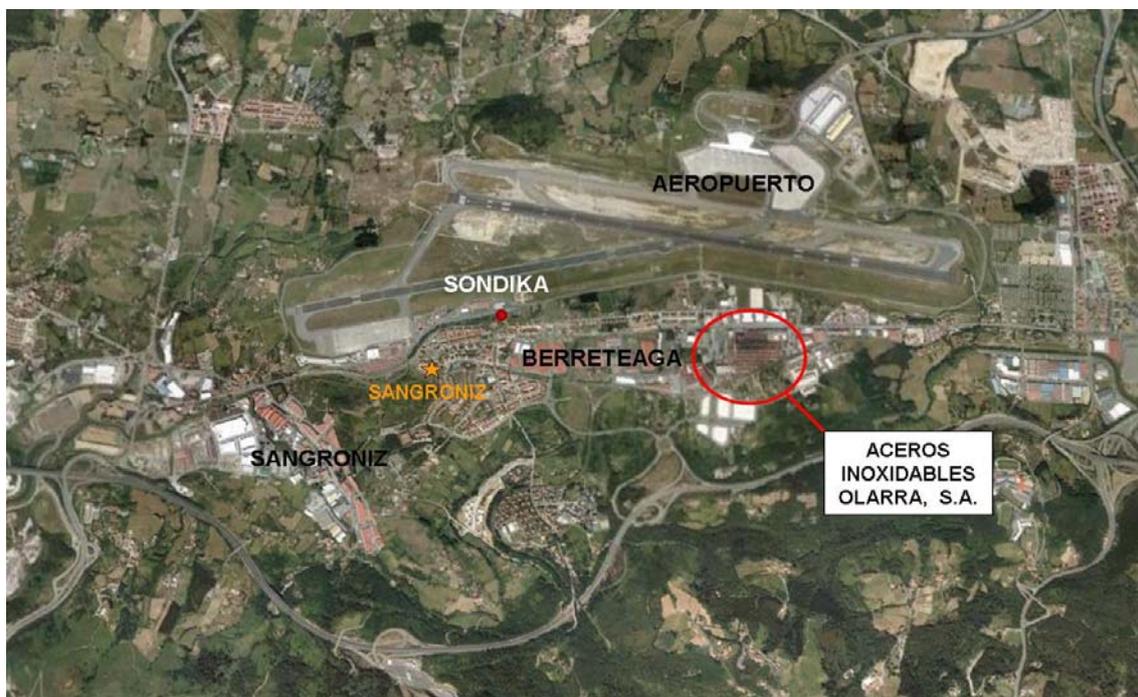


Figura 4.2. Situación de la estación de medida de SANGRONIZ y de los polígonos industriales más cercanos de la zona Sangroniz y Berreteaga, del aeropuerto de Bilbao y de la fábrica de Aceros Inoxidables Olarra, S.A.

#### 4.2.1 Equipo de medida gravimétrico de $PM_{10}$

El método gravimétrico consiste en filtrar un volumen de aire conocido a través de un medio poroso como es un filtro, que retenga todas o sólo una fracción de las partículas suspendidas en él durante un periodo de tiempo dado. El depósito de partículas sobre el filtro es el proceso a través del cual se obtienen las muestras, las cuales pueden ser más tarde analizadas químicamente. En la práctica, el filtro es pesado en el laboratorio en un entorno cuidadosamente controlado antes de su uso, transportado al lugar de medida, expuesto al flujo de aerosol durante un periodo de tiempo dado, en general 24 horas, y pesado de nuevo en el laboratorio tras su recogida. El incremento de masa del filtro dividido por el volumen de aire que ha pasado a su través proporciona la concentración de partículas en aire ambiente.

La entrada del aire se realiza a través de un cabezal en el que se coloca el filtro y que está caracterizado por su eficiencia de corte del 50 %, que se define como el diámetro

de las partículas esféricas de densidad unidad que tienen una probabilidad del 50 % de ser recogidas en el filtro.

Para la realización del presente estudio se instaló un captador de alto volumen con cabezal de  $PM_{10}$ , Digitel DHA-80 (Figura 4.3), en la estación de SANGRONIZ. Se trata de un equipo de muestreo de alto volumen con un caudal de aspiración de  $30 \text{ m}^3/\text{h}$  que permite el muestreo y la determinación de los niveles de  $PM_{10}$  con una resolución diaria (24 h).



Figura 4.3. Vista de la estación de vigilancia ubicada en el municipio de Sondika.

El muestreo gravimétrico de  $PM_{10}$  se efectuó durante periodos de quince días consecutivos para cada mes durante los periodos de 1 de Junio de 2006 a 30 de Septiembre de 2006 (verano de 2006), y de 1 de Diciembre de 2006 a 31 de Marzo de 2007 (invierno de 2007). Durante los ocho meses de estudio se obtuvieron 115 muestras de 24 h de  $PM_{10}$  que, una vez pesadas, se analizaron químicamente siguiendo la metodología descrita en los apartados 4.3 y 4.4. Los pesos de las muestras obtenidas sirvieron para comparar la masa obtenida mediante este

procedimiento con la masa determinada con el método automático tal y como se expone en el apartado 4.2.2 de este capítulo.

#### **4.2.2 Intercomparación entre el equipo automático y gravimétrico de medida de PM<sub>10</sub>**

Tanto la antigua directiva de calidad de aire (1999/30/CE) como la nueva (2008/50/CE) establecen la metodología y técnicas que deben usarse para medir los niveles de partículas, ya sea utilizando la instrumentación considerada de referencia o bien utilizando equipos que puedan demostrar su equivalencia a un equipo de referencia según la Norma EN 12341.

La Norma EN 12341, además de establecer las características del método de referencia para la medida de PM<sub>10</sub>, describe el procedimiento para comprobar la equivalencia de las medidas gravimétricas de PM<sub>10</sub> entre un equipo candidato y los considerados de referencia. Sin embargo, no hace mención al procedimiento para demostrar la equivalencia de los equipos automáticos utilizados habitualmente en las redes de control de calidad del aire.

Puesto que los equipos automáticos utilizados, principalmente BETA y TEOM, pueden llegar a infravalorar los valores de concentración de PM<sub>10</sub> hasta en un 35 % (Allen et al., 1997; APEG, 1999; European Commission, 2002) el EC Working Group on Particulate Matter ha elaborado una guía para la realización de intercomparaciones entre los equipos automáticos y los considerados de referencia, y la obtención de factores que permitan corregir los resultados obtenidos con los equipos automáticos (European Commission, 2002).

Las series anuales de valores diarios de PM<sub>10</sub> obtenidos con los equipos automáticos, una vez corregidas con los factores de corrección estimados, permiten evaluar el cumplimiento de la Directiva 2008/50/CE.

Entre las recomendaciones expuestas en esta guía cabe destacar, principalmente, la de utilizar equipos de referencia según la Norma EN 12341 (o bien equipos gravimétricos que hayan demostrado su equivalencia con los de la norma) y realizar

un número mínimo de 30 medidas simultáneas válidas (parejas de medias diarias) entre el equipo automático y el de referencia. Se recomienda llevar a cabo un mínimo de 2 grupos de medidas durante distintas estaciones del año; un grupo durante una estación fría y otro durante una estación más cálida. En el caso de que no haya variaciones significativas entre ambos periodos se puede obtener un único factor para todo el año. Para la determinación de los factores de corrección se recomienda bien el uso de las ecuaciones de tipo  $Y = aX+b$  ó  $Y = aX$  entre el equipo de referencia X y el candidato Y, o bien, el ratio promedio de los valores diarios obtenidos con ambos equipos. Para que el factor de corrección sea válido se ha de cumplir, según la guía, que la ordenada en el origen b sea menor de 5 en valores absolutos y que el coeficiente de correlación  $R^2$  sea mayor de 0.8 para el factor calculado.

Pese a que el equipo DIGITEL no es un equipo de referencia según la Norma EN 12341 para la medida de PM<sub>10</sub>, los valores de concentración de PM<sub>10</sub> obtenidos con el equipo DIGITEL han sido considerados adecuados para el estudio de intercomparación con el equipo automático BETA ya que hay trabajos que han demostrado la equivalencia de las medidas de PM<sub>10</sub> entre este equipo y uno de referencia según dicha norma (Salvador, 2004).

En este estudio se han obtenido distintos factores para la estación de medida considerada. Los resultados de dicha intercomparación se muestran en el apartado 4.6.3 de este capítulo.

### **4.3 Tratamiento de las muestras**

Para el muestreo de partículas y su posterior caracterización química se han utilizado filtros de fibra de cuarzo (QF20, Schleicher & Schuell) de 150 mm de diámetro.

Previamente al muestreo, los filtros fueron acondicionados y tarados en condiciones ambientales controladas en las instalaciones del Servicio General de Geocronología y Geoquímica Isotópica de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU). El tratamiento previo de los filtros consistió en su acondicionamiento en estufa a 205 °C durante un periodo de 4 horas con el fin de eliminar las especies orgánicas semivolátiles existentes en los mismos. Realizado este primer tratamiento los filtros se mantuvieron

en un desecador durante 24 h a temperatura y humedad controladas, después de lo cual se procedió a su pesada en una balanza Sartorius LA 130S-F. Una vez realizada la primera pesada los filtros se volvieron a depositar en el desecador, en las mismas condiciones de temperatura y humedad anteriormente citadas, durante otras 24 h, pasadas las cuales se realizó la segunda pesada con el fin de obtener un valor final, media de las dos anteriores. Si las pesadas no son reproducibles se repite la operación hasta que las pesadas puedan darse por válidas.

Después de cada muestreo los filtros son de nuevo colocados en el desecador en las condiciones ya indicadas durante 24 h, pesándose a continuación siguiendo el mismo protocolo. Este proceso se vuelve a repetir manteniendo los filtros en el desecador otras 24 h hasta realizar una segunda pesada y calculando a continuación el peso medio de los filtros utilizados. Al igual que con los filtros blancos, si las pesadas no son reproducibles se repite la operación hasta que las pesadas se den por válidas.

Una vez obtenido el peso de los filtros antes y después del muestreo, se determinó, mediante sustracción, el peso de material particulado (expresado en  $\mu\text{g}$ ) retenido en cada filtro que, una vez dividido entre el volumen de aire aspirado permitió obtener la concentración de material particulado atmosférico PM<sub>10</sub> correspondiente a cada día de muestreo. El volumen considerado ha de ser en condiciones ambientales de presión y temperatura, y no en condiciones estándar, según expone la Directiva 2008/50/CE.

Después de obtener los niveles de partículas, los filtros de fibra de cuarzo son divididos en varias fracciones para los siguientes tratamientos previos al análisis:

- 1) Una fracción de 1/4 de cada filtro es atacada en medio ácido para determinar las concentraciones de diversos elementos de interés. El ataque y puesta en solución se realizó aplicando una versión modificada del método de digestión propuesto por Querol et al. (2001 a y b):
  - Se introduce un cuarto del filtro en una bomba de teflón PFA de 60 ml (75 psi) junto con 1.5 ml de HNO<sub>3</sub> al 65 % (Merck, Suprapur) y 3 ml de HF al 48 % (Merck, Suprapur). Se cierra la bomba y se somete a 90 °C durante una noche en una estufa convencional de laboratorio. Una vez transcurrido este tiempo se saca la bomba de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente.

- Se abre la bomba y tras añadir 1.5 ml de  $HClO_4$  al 60 % (Merck, Suprapur), se lleva a evaporación total sobre una placa a 200 °C.
- Una vez obtenido el residuo seco éste se redisuelve mediante la adición de 1 ml  $HNO_3$  al 65 % y se calienta de nuevo hasta sequedad.
- Finalmente, el residuo obtenido se redisuelve en 1 ml  $HNO_3$  al 65 %, enrasándose a 25 ml en un matraz aforado con agua ultrapura (grado Mili-Q con una resistividad  $\geq 18 M\Omega/cm$ ). Antes de proceder a su análisis, la muestra se centrifuga durante 15 minutos a 5500 rpm.

Los blancos de filtros, cuyos contenidos elementales se sustraen de las concentraciones determinadas en las muestras, y los patrones de referencia (NBS 1633b), utilizados para asegurar la calidad de los resultados analíticos obtenidos, se preparan siguiendo el mismo procedimiento.

- 2) Otra fracción de 1/4 de cada filtro se somete a un lixiviado mediante agua ultrapura en un baño de ultrasonidos y posterior calentamiento en estufa para la determinación de las fases solubles ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $NH_4^+$ ).
  - Para ello se introduce un cuarto de filtro, cortado en pequeñas porciones, en un bote de polietileno de alta densidad y se añaden 30 ml de agua ultrapura. Se cierra el bote y se somete a un baño de ultrasonidos durante 20 minutos y se mantiene después a 60 °C durante una noche en una estufa convencional de laboratorio. Una vez transcurrido este tiempo se saca el bote de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente.
  - Una vez fría, la solución se pasa a través de un filtro de acetato de celulosa de 0.45  $\mu m$  a un nuevo bote para su análisis.
- 3) Finalmente, una fracción del filtro se destina a la determinación del contenido en  $C_{Total}$  a partir de secciones de 25 mm de diámetro que se extraen mediante la utilización de un sacabocados.

#### 4.4 Análisis químico de las muestras

Las concentraciones de Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pb, Bi, Th y U en las soluciones resultantes de la digestión ácida de los filtros se han obtenido mediante Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS). Para la realización simultánea de los análisis de elementos mayores y trazas utilizando la técnica de ICP-MS se ha adaptado el método propuesto por García de Madinabeitia et al. (2008) para el análisis de muestras geológicas.

Las concentraciones de  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $NH_4^+$  en los lixiviados de los filtros se han obtenido por Cromatografía Iónica.

Finalmente, los niveles de  $C_{Total}$  se han determinado mediante un Analizador Elemental.

Los análisis por ICP-MS (XSeries II, Thermo Scientific) y Cromatografía Iónica (Compac 761, Metrohm) se han llevado a cabo en el Servicio General de Geocronología y Geoquímica Isotópica de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) mientras que los análisis de carbono total se realizaron en el Departamento de Biología Vegetal y Ecología de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU). El análisis de carbono total se realizó mediante un Analizador Elemental Perkin Elmer PE 2400 Series II CNHS/O Analyzer.

Además de estas determinaciones directas, se han obtenido de un modo indirecto las concentraciones de sulfato de origen marino  $mSO_4^{2-}$ ,  $SiO_2$ ,  $CO_3^{2-}$  y  $C_{no\ mineral}$  según los procedimientos habituales:

- El  $mSO_4^{2-}$  se obtiene a partir de la concentración de  $Na^+$  (mayoritariamente de origen marino) según el ratio molar  $Na^+/SO_4^{2-}$  en agua marina (8.33 eq/eq):  $mSO_4^{2-}/Na^+ = 0.25$  en masa (Drever, 1982; Duce et al., 1983). Sustrayendo este valor del valor de la concentración de  $SO_4^{2-}$  se obtiene el de sulfato no marino,  $nmSO_4^{2-}$ , de origen fundamentalmente antrópico.

- Las concentraciones de SiO<sub>2</sub> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> se determinan a partir de las siguientes ecuaciones experimentales (Pérez et al., 2008b; Pey et al., 2009a): SiO<sub>2</sub> = 3\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> = 1.5\*Ca.
- El C<sub>no mineral</sub>, que incluye el carbono elemental y el carbono orgánico (OC+EC), se obtiene mediante la sustracción de C como CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> del C<sub>Total</sub>. Como última aproximación, el contenido en materia orgánica y carbono elemental (OM+EC) se determina aplicando un factor de 1.4 al contenido en C<sub>no mineral</sub> (Turpin et al., 2000).

#### 4.5 Identificación y contribución de fuentes de PM<sub>10</sub>

Se ha realizado un análisis a partir del modelo *Positive Matrix Factorization* (PMF) con el fin de identificar y cuantificar las principales fuentes de material particulado que afectan a la estación de SANGRONIZ, objeto de estudio. El PMF es una técnica de optimización por mínimos cuadrados en la cual el modelo de ajuste está basado en el balance de materia.

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

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

Se han identificado una serie de factores aplicando la técnica descrita a los datos de niveles y composición química disponibles para la estación de SANGRONIZ. Cada uno de estos factores se corresponde con una fuente de material particulado en un sentido genérico, ya que pueden corresponder a aerosoles secundarios formados en la atmósfera a partir de precursores gaseosos primarios emitidos por una o diversas fuentes. A través del modelo se ha obtenido además la composición de estos factores así como la fracción de varianza de cada especie explicada por cada factor. Finalmente se han cuantificado los aportes de estos factores a los niveles medios diarios y anuales de PM<sub>10</sub> en la estación estudiada.

#### **4.6 Resultados y discusión**

En este apartado se presentan los resultados concernientes a niveles de concentración y composición química de partículas PM<sub>10</sub> obtenidos para el emplazamiento de Sondika en el transcurso del estudio llevado a cabo durante el verano de 2006 y el invierno de 2007.

Se describen en primer lugar los niveles y patrones de evolución diaria y estacional de las especies contaminantes gaseosas registrados en el emplazamiento de medida, así como la dinámica atmosférica durante el periodo de estudio. De este modo se ha podido valorar el grado de contaminación por material particulado atmosférico existente en dicho emplazamiento así como las fuentes y procesos que intervienen en la emisión y formación de partículas en el mismo.

Posteriormente se presentan y analizan los valores medios y diarios de niveles de PM<sub>10</sub> obtenidos tanto con el equipo gravimétrico como con el equipo automático. A partir de la intercomparación entre los valores simultáneos obtenidos con distintos tipos de equipos se han podido determinar factores de corrección de las series anuales de valores diarios de PM<sub>10</sub> registrados con el equipo automático.

Por último se muestran los resultados de los niveles de concentración y la composición química del material particulado PM<sub>10</sub>, y la estimación tanto cualitativa como cuantitativa de las distintas categorías o fuentes de partículas de PM<sub>10</sub> en la zona de estudio.

#### 4.6.1 Niveles de contaminantes

Entre el 1 de Enero de 2006 y el 31 de Diciembre de 2007 la estación de SANGRONIZ registró un valor de concentración promedio de 26  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub>. Este valor está dentro del intervalo de los niveles medios, 23-32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , y de los niveles medios anuales, 22-37  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , registrados para el periodo 2004-2007 por las estaciones urbanas del País Vasco presentadas en el capítulo 3.

En el periodo 2006-2007 las estaciones urbanas de Bilbao, Parque Europa y Mazarredo, presentadas en el capítulo 3 registraron un valor de concentración promedio de 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub>.

Tabla 4.1. Niveles medios de CO en  $\text{mg}/\text{m}^3$  y de NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, PM<sub>10</sub> y SO<sub>2</sub> en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  registrados en la estación de SANGRONIZ y las estaciones urbanas de Bilbao para el periodo 2006-2007.

Estación	CO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	O <sub>3</sub>	PM <sub>10</sub>	SO <sub>2</sub>
	2006-2007					
SANGRONIZ	0.4	31	60	42	26	6
Parque Europa	0.3	34	64	39	29	9
Mazarredo	0.4	40	76	36	31	10

Para el mismo periodo, además, se registraron en la estación de SANGRONIZ niveles medios de 0.4  $\text{mg}/\text{m}^3$  de CO, 31  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de NO<sub>2</sub>, 60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de NO<sub>x</sub>, 42  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de O<sub>3</sub> y 6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de SO<sub>2</sub>. Las estaciones de Bilbao registraron como promedio niveles de 0.3  $\text{mg}/\text{m}^3$  de CO, 37  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de NO<sub>2</sub>, 70  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de NO<sub>x</sub>, 38  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de O<sub>3</sub> y 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de SO<sub>2</sub>.

Así pues, se puede observar que el emplazamiento objeto de estudio registra niveles tanto de material particulado como de contaminantes atmosféricos gaseosos en el orden, aunque un poco más bajas, de las observadas para las estaciones urbanas de Parque Europa y Mazarredo ubicadas en Bilbao.

Con excepción del O<sub>3</sub>, los valores más altos de concentración de las especies contaminantes gaseosas se produjeron en los meses de invierno (Figura 4.4). El O<sub>3</sub>,

como era previsible, alcanzó sus máximos niveles en los meses de primavera y verano, coincidiendo con los periodos de máxima insolación.

La evolución estacional del NO mostró un máximo en los meses de invierno, cuando la estabilidad atmosférica y las emisiones procedentes de las fuentes locales suelen ser mayores, y un mínimo en verano, periodo en el que la dispersión atmosférica es más importante. La evolución del  $NO_2$  fue similar a la del NO pero en este caso no fue tan definida, posiblemente debido su carácter secundario, dado que los niveles de  $NO_2$  dependen principalmente de una serie de reacciones químicas (en las que intervienen el NO y el  $O_3$ ) que se dan en la atmósfera y en menor medida de las emisiones locales directas (Mayer, 1999; Zabalza et al., 2007). Tal y como se aprecia en la Figura 4.4, la evolución temporal de los niveles en el aire ambiente de la especie gaseosa CO fue parecida a la de NO y, sobre todo, a la de  $NO_2$ .

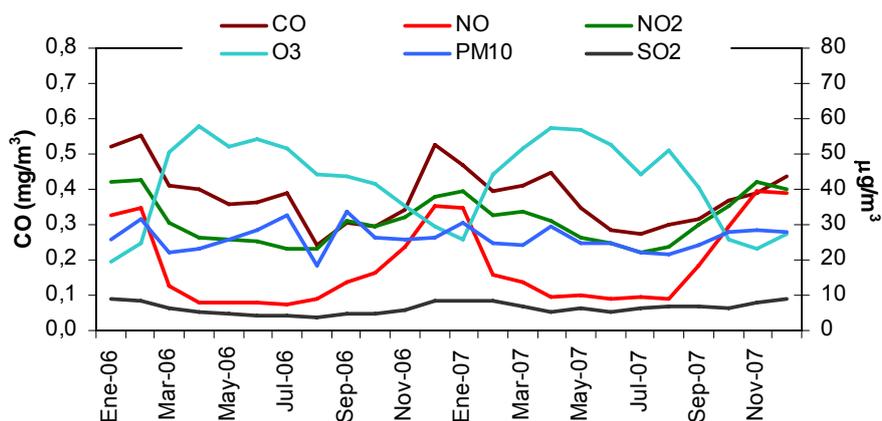


Figura 4.4. Variación temporal de los niveles mensuales medios de CO, NO,  $NO_2$ ,  $O_3$ ,  $PM_{10}$  y  $SO_2$  en el aire ambiente registrados en la estación de SANGRONIZ durante el periodo 1/01/2006-31/12/2007.

La tendencia estacional del  $SO_2$  fue menos marcada, a pesar de lo cual se distinguieron un máximo invernal y un mínimo estival, al igual que ocurrió con NO,  $NO_2$  y CO.

Esta variación estacional de los niveles de contaminantes gaseosos (Figura 4.4) es probablemente consecuencia de la mayor estabilidad atmosférica y mayor tasa de emisión de las fuentes locales en invierno (acumulación de contaminantes) y de la mayor renovación de las masas de aire en verano (mayor dispersión). Dicha variación

temporal ha sido descrita por numerosos autores para zonas caracterizadas como urbanas en contraposición al fenómeno observado en zonas remotas, libres de la influencia directa de las fuentes emisoras en las que las concentraciones de fondo experimentan un máximo primaveral.

En cuanto al  $PM_{10}$ , no se observó una tendencia estacional clara, como consecuencia probablemente de la suma de los distintos factores (como la frecuencia de precipitación, intensidad de las emisiones procedentes de fuentes locales, frecuencia de entrada de masas de aire procedentes del norte de África y del Atlántico, y la ocurrencia de episodios de estancamiento atmosférico y fenómenos de resuspensión) que pueden llegar a afectar a los niveles de este contaminante y que se estudiarán con más detalle en el apartado 4.6.3 de este capítulo.

El estudio de las variaciones diarias de los niveles de material particulado y contaminantes gaseosos en la estación de SANGRONIZ ha permitido establecer claras diferencias entre los escenarios de invierno y verano (Figura 4.5 y 4.6) así como entre días de semana (Figura 4.7).

En las Figuras 4.5 y 4.6 se representan para los periodos de 1 de Junio a 30 de Septiembre de 2006, como representativo del verano de 2006, y de 1 de Diciembre de 2006 a 31 de Marzo de 2007, invierno de 2007, los patrones medios diarios de evolución horaria de concentración de  $PM_{10}$  y de contaminantes gaseosos ( $NO$ ,  $NO_2$  y  $O_3$ ) obtenidos a partir de las medidas registradas en la estación de SANGRONIZ. Dicho patrón se calculó para cada parámetro promediando los valores de concentración a la misma hora para todos los días de cada mes. No se han incluido los valores de  $CO$  (comportamiento similar a  $NO_2$ ) y de  $SO_2$  (escasa variación).

En la Figura 4.7 se representan los patrones horarios de variación de niveles de contaminantes en aire ambiente pero en este caso para los diferentes días de la semana. Tampoco aquí se han incluido los valores de  $CO$  (comportamiento similar a  $NO_2$ ) y de  $SO_2$  (escasa variación).

Los niveles de  $CO$ ,  $NO$  y  $NO_2$ , especies trazadoras típicas del tráfico y de los procesos de combustión, presentaron comportamientos parejos y típicos de entornos urbanos (Zabalza et al., 2007; Moreno et al., 2009). El patrón diario presentó un máximo matinal entre las 5:00 y las 7:00 horas GMT y otro vespertino entre las 20:00 y las

22:00 horas GMT para el periodo considerado como verano 2006, y un primer máximo entre las 7:00 y las 8:00 horas GMT y otro entre las 18:00 y las 19:00 horas GMT para el periodo considerado como invierno 2007, asociados todos ellos probablemente a las horas de mayor intensidad de tráfico en la zona. Respecto al máximo vespertino, éste fue menos intenso que el matinal en verano e incluso desapareció para el contaminante gaseoso NO probablemente por oxidación a  $NO_2$  debido a la elevada concentración de  $O_3$ . Dicho máximo además de ser menos intenso se amplió, en el caso de CO y  $NO_2$ , hasta horas más tardías que en invierno.

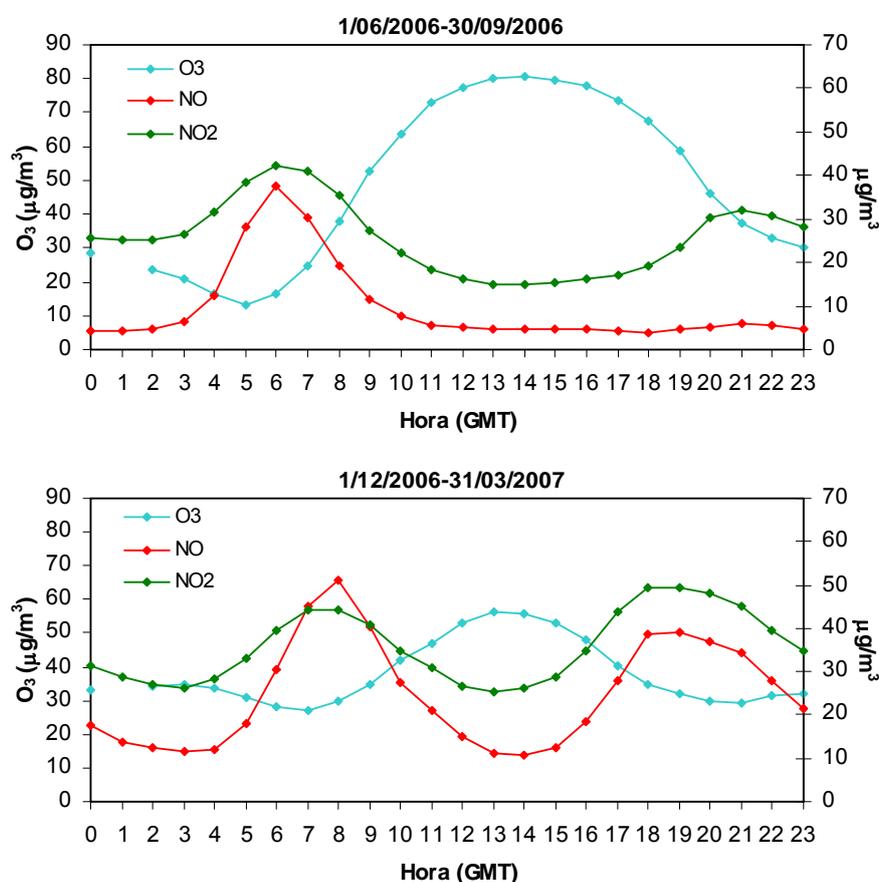


Figura 4.5. Evolución de los niveles medios horarios de  $O_3$ , NO y  $NO_2$  en la estación de SANGRONIZ para los periodos 1/06/2006-30/09/2006 (verano 2006) y 1/12/2006-31/03/07 (invierno 2007).

El retraso del máximo vespertino en verano pudo ser debido a la mayor dispersión de los contaminantes que ocurre durante este periodo. Con la llegada de la noche tiene lugar una concentración de los contaminantes debida al efecto de la capa límite (Moreno et al., 2009) y es entonces cuando se detecta dicho máximo para el CO y  $NO_2$

pero no para el NO, hecho probablemente relacionado con el mayor tiempo de residencia de CO y  $NO_2$  respecto al NO que es más reactivo, especialmente cuando los niveles de  $O_3$  aumentan (Mayer et al., 1999).

Los niveles de CO, NO y  $NO_2$  fueron sensiblemente más elevados entre semana que durante el fin de semana (Figura 4.7). Este comportamiento, conocido como “efecto fin de semana”, está ocasionado fundamentalmente por el descenso de las emisiones del tráfico y otras fuentes antrópicas durante dicho periodo (Pun et al., 2003; Baldasano et al., 2005; Riga-Karandinos et al., 2005; Zabalza et al., 2007; Moreno et al., 2009). Estas variaciones fueron mayores para el NO, hecho probablemente relacionado con su mayor reactividad.

Se observó que durante la semana, y sobre todo en verano, la concentración de NO era sensiblemente mayor por la mañana que por la tarde. Esto fue debido probablemente a que por las mañanas se registra una mayor densidad de tráfico y hay una mayor estabilidad atmosférica que facilita la acumulación de las emisiones locales. Durante la tarde, por el contrario, la menor concentración de NO, en verano, está condicionada entre otras cosas por una mayor concentración de  $O_3$ .

El comportamiento del  $O_3$ , fue opuesto al del CO, NO y  $NO_2$  coincidiendo los máximos niveles de  $O_3$  con mínimos de CO, NO y  $NO_2$ , y viceversa (Figura 4.5). El ciclo diario del  $O_3$  en la estación de SANGRONIZ fue el propio de estaciones urbanas, influenciadas por el tráfico. Se observaron dos máximos, el más intenso a primera hora de la tarde, consecuencia de la mayor actividad fotoquímica de la atmósfera, y el segundo a media noche, posiblemente consecuencia del transporte de  $O_3$  desde zonas más elevadas. Los mínimos valores de  $O_3$  se registraron a las 5:00 horas GMT en verano y 7:00 horas GMT en invierno, probablemente debido al consumo de  $O_3$  por reacción con NO emitido por el tráfico matinal (Blum et al., 1997; Ribas y Peñuelas, 2004).

Los niveles de  $O_3$  fueron ligeramente superiores durante el fin de semana (Figura 4.7), con un segundo máximo menos perceptible (no perceptible en verano), hecho relacionado nuevamente con el conocido como “efecto fin de semana”.

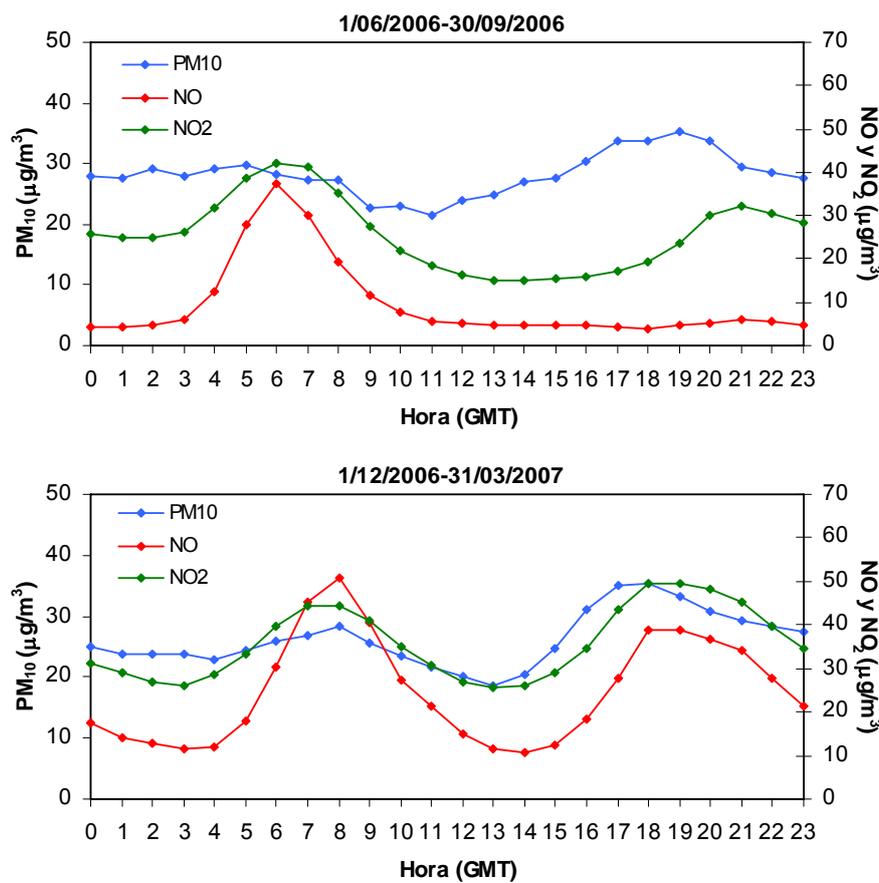


Figura 4.6. Evolución de los niveles medios horarios de PM<sub>10</sub>, NO y NO<sub>2</sub> en la estación de SANGRONIZ para los periodos 1/06/2006-30/09/2006 (verano 2006) y 1/12/2006-31/03/07 (invierno 2007).

En cuanto al PM<sub>10</sub>, la evolución horaria fue similar a la del CO, NO y NO<sub>2</sub>, con dos máximos diarios coincidentes durante los meses de invierno (Figura 4.6), lo cual indica la fuerte asociación entre los niveles de concentración de partículas y las emisiones antropogénicas, mayoritariamente de tráfico. Respecto a los máximos de verano, estos fueron menos intensos y menos claros que los registrados en invierno.

Los niveles de PM<sub>10</sub>, fueron sensiblemente mas elevados entre semana que durante el fin de semana (Figura 4.7) para el periodo de invierno, mientras que para el periodo de verano esta diferencia no fue apreciable. Lo que si se observó en el caso del PM<sub>10</sub>, tanto para el periodo de verano como para el de invierno, fue un patrón común para los diferentes días de la semana, a excepción de los fines de semana donde los niveles y la tendencia diaria variaron debido al “efecto fin de semana”.

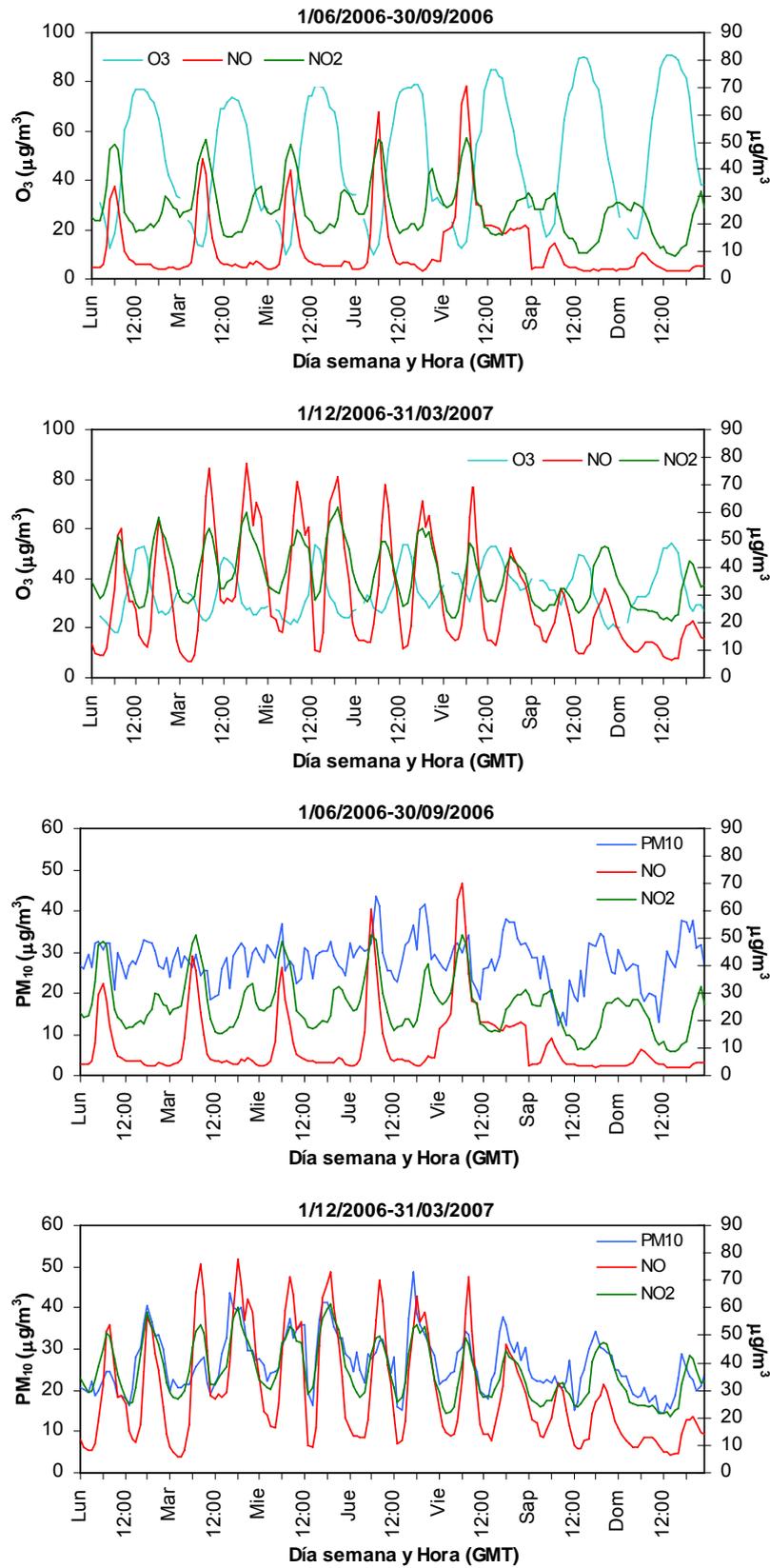


Figura 4.7. Evolución semanal de los niveles medios horarios de O<sub>3</sub>, NO y NO<sub>2</sub>, y de PM<sub>10</sub>, NO y NO<sub>2</sub> en la estación de SANGRONIZ para los periodos 1/06/2006-30/09/2006 (verano 2006) y 1/12/2006-31/03/07 (invierno 2007).

#### 4.6.2 Dinámica atmosférica

Tal y como se ha indicado en el apartado 3.1 del capítulo 3 la dinámica atmosférica de la costa cantábrica se encuentra bajo la influencia dominante del anticiclón de las Azores en sus diferentes ubicaciones a lo largo del año. En invierno, el anticiclón de las Azores presenta su mínima intensidad y se localiza por lo general al oeste sobre el Atlántico favoreciendo la entrada de masas de aire atlánticas al País Vasco mientras que en verano, la recirculación local (brisas de mar en la costa y vientos de ladera en el interior) es la que predomina la dinámica atmosférica de la zona.

La dinámica atmosférica y los episodios de contaminación local, principalmente de ozono y compuestos orgánicos volátiles, en la zona de estudio han sido descritos por Millán et al. (1984), Alonso et al. (1999, 2000) y Gangoiti et al. (2002). Además, Viana (2003) realizó un estudio de niveles y composición química de material particulado en el municipio de Llodio ubicado a unos 20 km de Bilbao y por tanto no muy lejos de Sondika.

La Figura 4.8 muestra la evolución horaria o patrón medio diario de la dirección y velocidad de viento registrados en la estación de SANGRONIZ para los años 2006 y 2007. Las direcciones de viento se han obtenido a partir del cálculo de las medias vectoriales de todos los datos de cada mes correspondientes a cada hora del día.

En esta figura es posible apreciar dos patrones claramente diferentes en otoño-invierno y primavera-verano para los dos años considerados. Si consideramos los periodos verano 2006 e invierno 2007 observamos que para los meses de verano, Junio 2006-Septiembre 2006, se aprecian claros ciclos diarios de derrame y brisas de mar. Durante el periodo nocturno el sector de origen dominante es el N120, mientras que durante el diurno es el correspondiente al N300, dirección en la que se registran las mayores velocidades de viento coincidiendo con la orientación del valle. En los meses de verano, durante el día, la brisa penetró desde la costa hacia el interior canalizada por el valle y por la noche se invirtió la dirección desarrollando las brisas de tierra a mar. En cuanto a los meses de invierno, Diciembre 2006-Marzo 2007, no se observó un patrón diario claro.

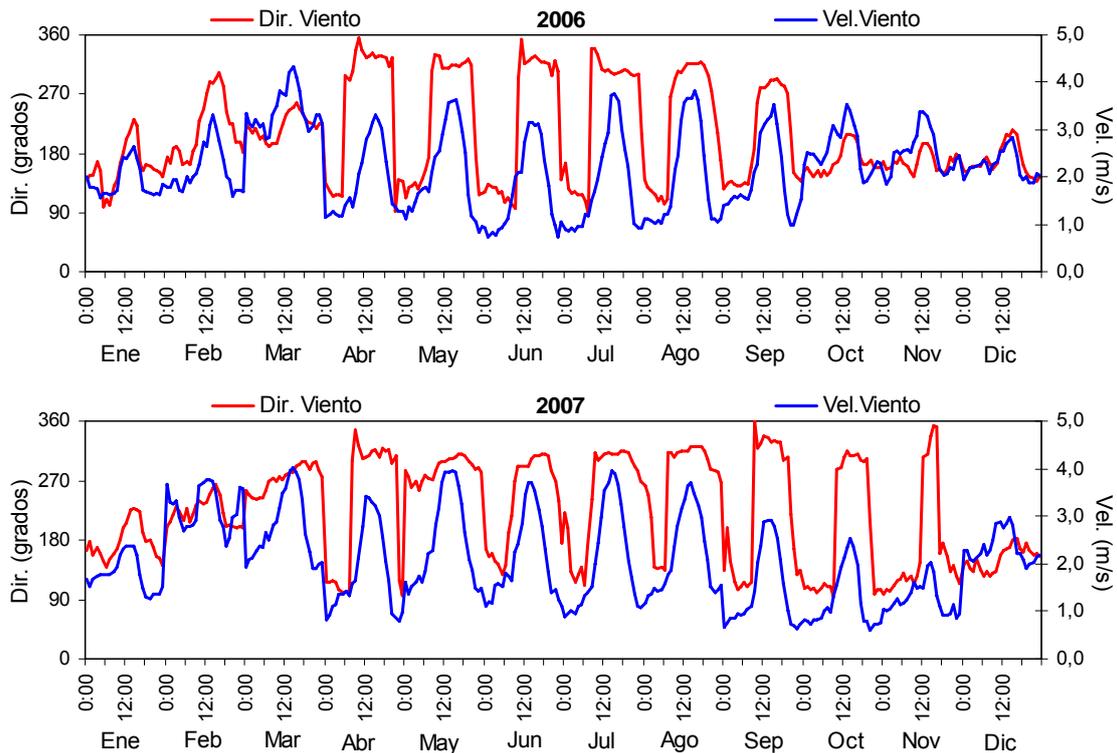


Figura 4.8. Evolución horaria (hora GMT) promedio de la dirección y velocidad de viento registrados en la estación de SANGRONIZ para el periodo 2006-2007.

En el apartado 4.6.1 de este capítulo se ha descrito que los niveles y las diferentes tendencias temporales de los niveles de los contaminantes estudiados resultaron de la combinación de diversos factores, como son: (i) la evolución temporal de las emisiones antropogénicas, y (ii) las condiciones atmosféricas. Se ha descrito cómo las emisiones del tráfico y de otras fuentes antropogénicas, así como la dinámica atmosférica regulan la variabilidad temporal de los niveles de los contaminantes a escala diaria y anual. La dirección y velocidad de viento, así como la intensidad de la radiación solar y la humedad también influyen en la variabilidad de niveles y tendencia estacional de los diferentes contaminantes atmosféricos.

Como se puede apreciar en la Figura 4.9 la tendencia temporal de los niveles de los contaminantes en la estación de SANGRONIZ para los dos periodos considerados fue opuesta a la velocidad de viento. Los máximos niveles de  $NO$ ,  $NO_2$  y  $PM_{10}$  (y  $CO$ , aunque no se presente en la figura) coincidieron con la mínima velocidad de viento y viceversa (Vignati et al., 1996; Fenger, 1999).

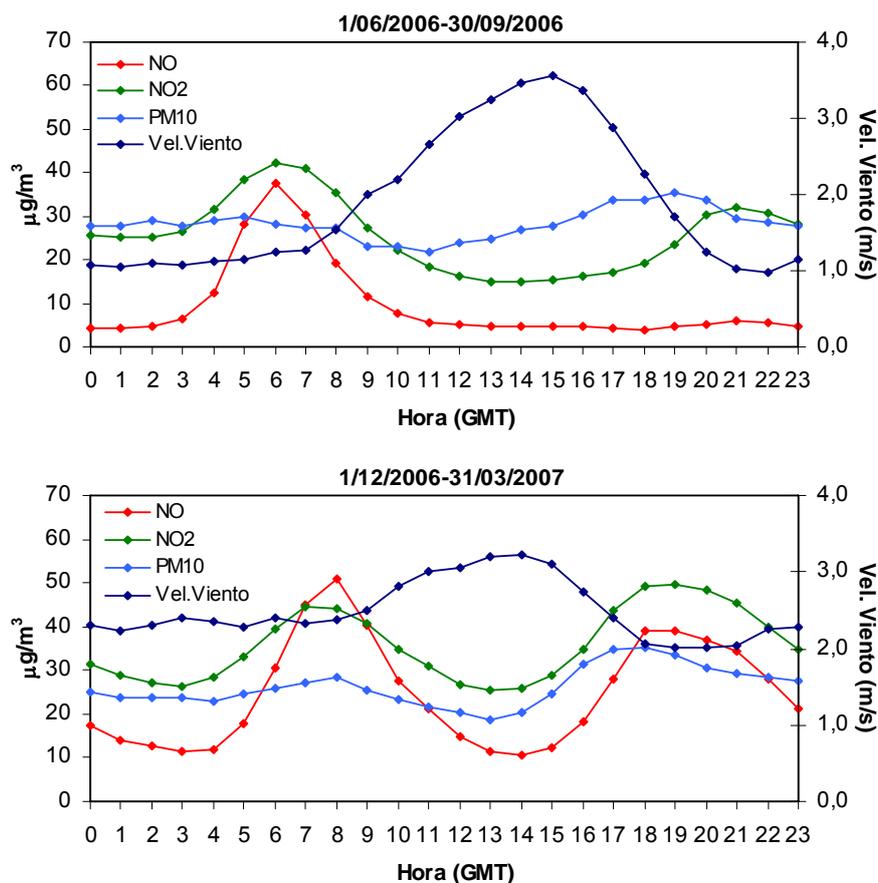


Figura 4.9. Evolución de los niveles medios horarios de NO, NO<sub>2</sub> y PM<sub>10</sub> y velocidad de viento en la estación de SANGRONIZ para los periodos 1/06/2006-30/09/2006 (verano 2006) y 1/12/2006-31/03/07 (invierno 2007).

Con objeto de realizar un estudio detallado de las posibles relaciones entre las concentraciones de niveles de contaminantes atmosféricos y la dirección del viento se elaboraron para los periodos 1/06/2006 a 30/09/2006 y 1/12/2006 a 31/03/2007 (representativos de las estaciones de verano 2006 e invierno 2007, respectivamente) una serie de rosas de los vientos en las cuales se representó la concentración del contaminante en cuestión con respecto a la dirección de origen del mismo en la estación de SANGRONIZ (Figura 4.10).

Esta figura nos permite visualizar de manera muy gráfica la situación de las posibles fuentes de contaminantes con respecto a la localización de la estación de control. Los resultados muestran que en la estación de SANGRONIZ todos los contaminantes procederían de dos direcciones principales N120 y N300, coincidiendo con la orientación del valle en donde se ubica la estación. Podría, por tanto, tratarse de contaminantes de origen local y/o de masas de aire envejecidas a escala regional que

se canalizarían a través del valle. En el caso del NO, la figura correspondiente al periodo de invierno de 2007 presenta concentraciones mayores provenientes de la dirección N120 respecto de la dirección N300. En cuanto al contaminante  $O_3$ , no presentó ninguna orientación preferente.

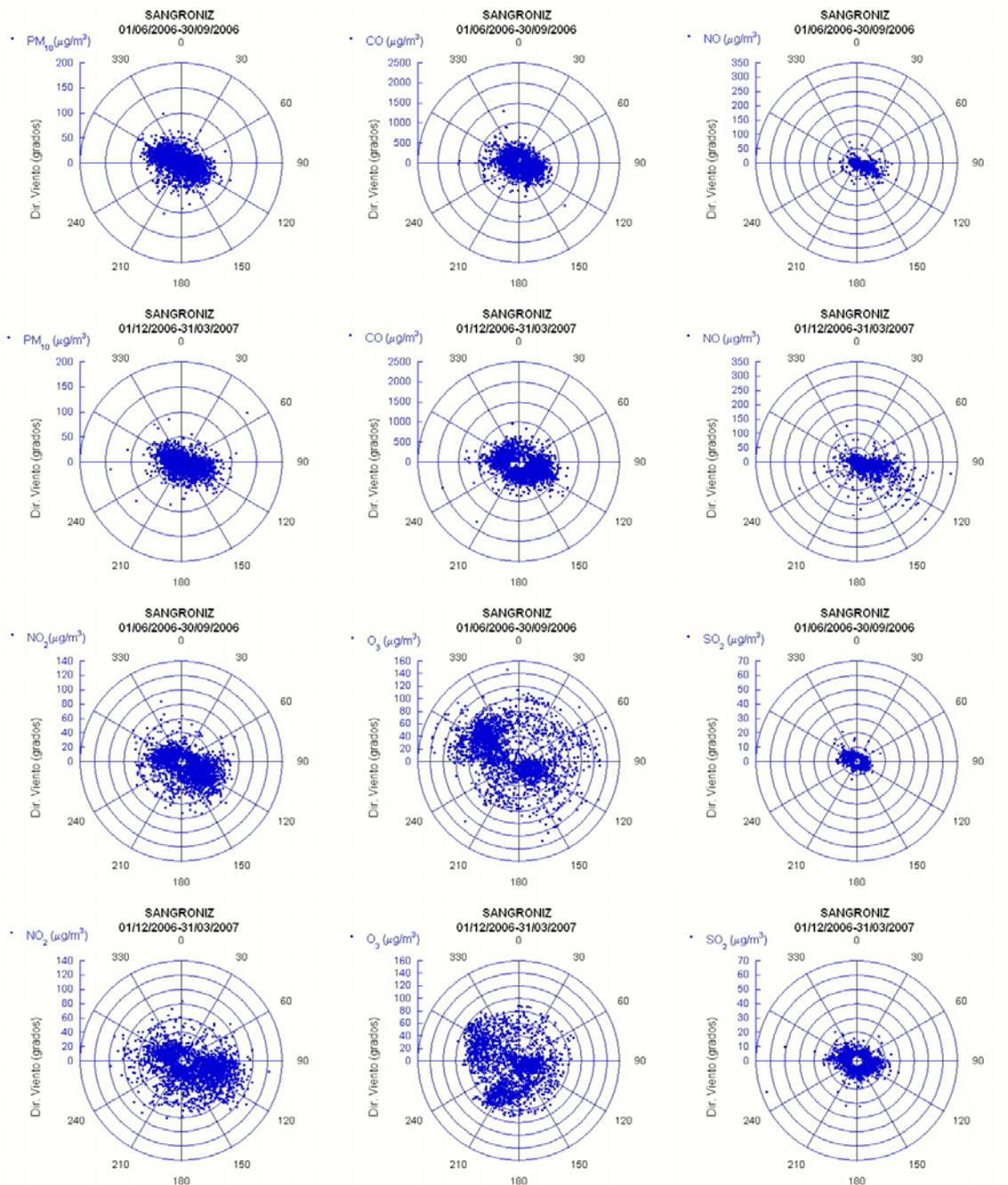


Figura 4.10. Rosas de viento para el periodo 1/06/2006-30/09/2006 (verano 2006) y 1/12/2006-31/03/2007 (invierno 2007) calculadas a partir de los niveles horarios de  $PM_{10}$  y otros contaminantes gaseosos ( $CO$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$  y  $SO_2$ ) registrados en la estación de SANGRONIZ en función de la dirección del viento.

#### 4.6.3 Niveles de PM<sub>10</sub>

La Tabla 4.2 presenta los niveles medios de PM<sub>10</sub> registrados con el equipo gravimétrico DIGITEL y el automático BETA en la estación de SANGRONIZ para los periodos de 1 de Junio de 2006 a 30 de Septiembre de 2006, verano de 2006, y de 1 de Diciembre de 2006 a 31 de Marzo de 2007, invierno de 2007.

Con respecto a las muestras obtenidas con el equipo gravimétrico DIGITEL, el nivel promedio en la concentración de partículas obtenido fue de 25 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> para el periodo de verano 2006 y de 32 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> para el invierno 2007. El número de muestras válidas recogidas con este método ha sido de 59 y 56 respectivamente para cada periodo, de manera que la disponibilidad de datos sobre el muestreo planeado ha sido muy elevada, del 96 %.

El equipo automático BETA registró un valor medio de 26 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> para el periodo de verano 2006 y de 27 µg/m<sup>3</sup> para el invierno 2007, considerando los mismos días en los que se efectuó el muestreo gravimétrico.

Tabla 4.2. Niveles medios, desviación típica e intervalos de concentración de PM<sub>10</sub> (en µg/m<sup>3</sup>) registrados en la estación de SANGRONIZ con el captador de alto volumen DIGITEL y el automático BETA durante el verano de 2006 (1 Junio 2006-30 Septiembre 2006) e invierno de 2007 (1 Diciembre 2006-31 Marzo de 2007). N: número de datos válidos.

	DIGITEL		BETA		DIGITEL		BETA	
	PM <sub>10</sub>	N	PM <sub>10</sub>	N	PM <sub>10</sub>	N	PM <sub>10</sub>	N
<b>PERIODO</b>	<b>VERANO 2006</b>				<b>INVIERNO 2007</b>			
<b>MEDIA</b>	<b>25</b>	<b>59</b>	<b>26</b>	<b>59</b>	<b>32</b>	<b>56</b>	<b>27</b>	<b>56</b>
<b>DESVIACIÓN TÍPICA</b>	10		9		13		11	
<b>INTERVALO DE VALORES</b>	12-50		13-47		13-75		11-53	

El equipo automático infravaloró claramente (en un 15 %) los valores de concentración de PM<sub>10</sub> para el periodo de invierno con respecto al equipo manual de referencia, lo cual puede atribuirse al efecto de subestimación del equipo BETA por el hecho de calentar el conducto de entrada del aire y la consecuente volatilización de especies como nitrato amónico y compuestos orgánicos semivolátiles. Esta característica de

funcionamiento del equipo BETA y su influencia en los datos de concentración de  $PM_{10}$  se ha comentado tanto en el apartado 3.2.1 del capítulo 3 como en el apartado 4.2.2 de este capítulo. Este artefacto no se produce en verano debido al menor contraste térmico entre el aire ambiente y el calefactor.

Para determinar un factor de corrección para los datos del equipo BETA se llevó a cabo un estudio de intercomparación entre sus medidas de niveles de  $PM_{10}$  y aquellas obtenidas con el equipo gravimétrico DIGITEL (Figura 4.11). Esta comparación se realizó de acuerdo a la metodología propuesta por el EC Working Group on Particulate Matter (European Commission, 2002) tal y como se ha expuesto en el apartado 4.2.2 de este capítulo. Para que el factor de corrección sea válido la guía recomienda que la ordenada en el origen  $b$  sea menor de 5 en valores absolutos y el coeficiente de correlación  $R^2$  sea mayor de 0.8 para el factor calculado. Requisitos que se cumplen en el caso de estudio en su totalidad tanto para verano como para invierno.

Como resultado del estudio de intercomparación entre los valores de concentración de  $PM_{10}$  obtenidos simultáneamente con los equipos gravimétrico y automático, se determinaron dos factores de corrección distintos para dos conjuntos de medidas realizadas en diferentes épocas del año. Durante el periodo de Junio 2006-Septiembre 2006 (verano 2006) se obtuvo un factor de corrección (DIGITEL/BETA) de 1.00, mientras que para el periodo Diciembre 2006-Marzo 2007 (invierno 2007) el factor obtenido fue de 1.20. No se pudo determinar un único factor para todo el periodo anual, Junio 2006-Mayo 2007, ya que hubo una gran diferencia entre los factores obtenidos para los dos periodos estacionales considerados.

El hecho de que se haya producido una variación estacional en la diferencia entre los valores obtenidos por el equipo BETA en comparación con el equipo gravimétrico DIGITEL puede atribuirse a las temperaturas superiores registradas durante el verano. Estas condiciones ambientales pueden ocasionar que gran parte de los compuestos semivolátiles, orgánicos e inorgánicos, en verano se encuentren en la atmósfera en estado gaseoso y no sólido. Por ello no existiría la posibilidad de que se produjera un proceso de volatilización de material particulado en el BETA al calentar el aire muestreado en el conducto de entrada, que generase una infravaloración con respecto a la concentración obtenida con el método gravimétrico. De ahí que el factor obtenido para el periodo de verano sea la unidad, 1.00. Sin embargo, en el periodo de invierno, cuando las temperaturas son más bajas, es más probable que dichos componentes

semivolátiles del  $PM_{10}$  se encuentren como material particulado con lo que sería posible que se produjera una infravaloración en las medidas del equipo BETA durante el calentamiento en el acondicionamiento de la muestra previo a la medida. De ahí que el factor de corrección obtenido para esa época sea de 1.20.

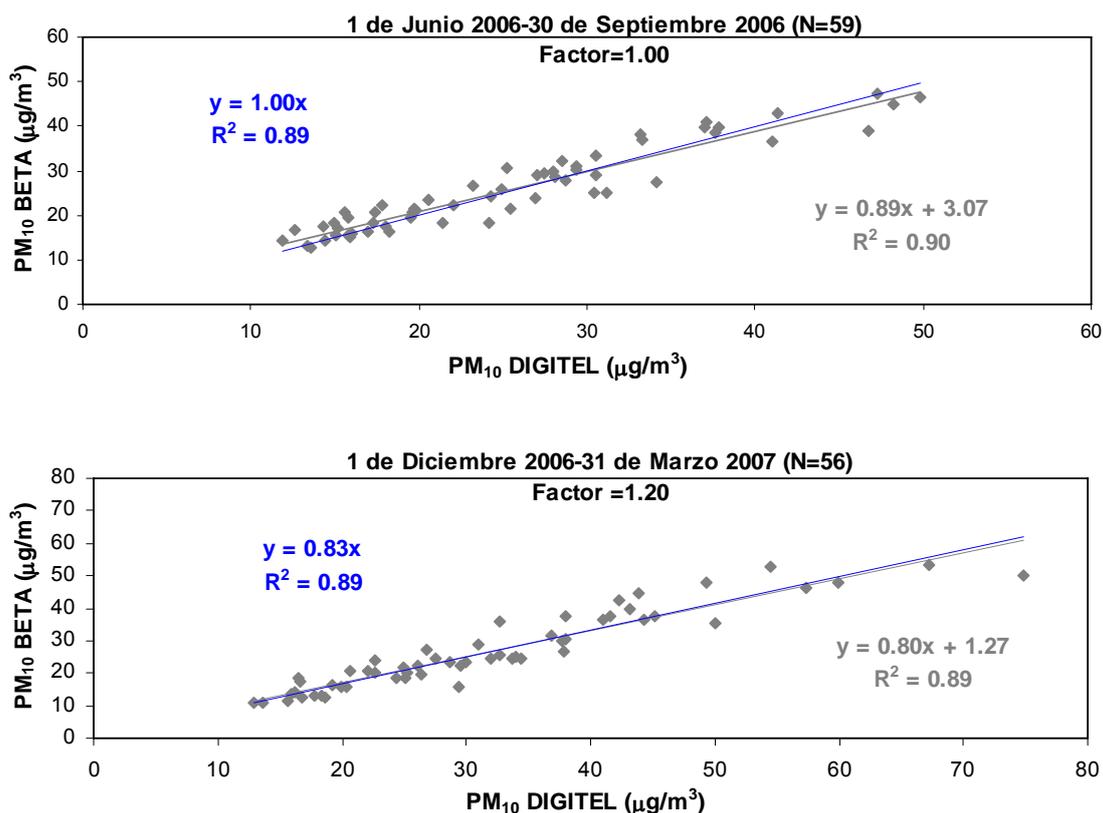


Figura 4.11. Correlación entre el equipo gravimétrico DIGITEL y el equipo automático BETA para  $PM_{10}$  en la estación de SANGRONIZ entre 1 Junio de 2006-30 Septiembre de 2006 (arriba) y 1 Diciembre de 2006-31 Marzo 2007 (abajo). N: número de datos válidos.

Se han considerado como referencia los dos extremos, verano 2006 con un factor de 1.00 e invierno 2007 con un factor de 1.20, y se ha calculado como variaría el factor día a día durante: (i) los meses de octubre y noviembre teniendo en cuenta que, del 30 de septiembre al 1 de diciembre, el factor aumentaría de 1.00 a 1.20, y (ii) de abril a mayo, teniendo en cuenta que del 31 de marzo a 1 de junio el factor disminuiría de 1.20 a 1.00, suponiendo además que el comportamiento del BETA para el verano de 2007 fuese igual al del 2006. Los niveles de  $PM_{10}$  que se presentan a continuación están corregidos mediante la aplicación de estos factores a los valores netos obtenidos con el equipo automático BETA.

Así, para el periodo 1 de Junio de 2006-31 de Mayo de 2007, una vez aplicados los factores de corrección, se registró en la estación de SANGRONIZ un valor medio de 30 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> (para 364 datos válidos). Este valor medio se encuentra en la zona baja del intervalo calculado para estaciones urbanas (28-42 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>) y urbano-industriales (28-47 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>) de la Península Ibérica (Querol et al., 2009) y cumpliría el límite anual de 40 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> impuesto por la Directiva 2008/50/CE.

En cuanto al valor límite diario de concentración de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> de la directiva europea de calidad del aire, éste se superó en 26 de los 364 días considerados, esto es, el 7 % de los días, por debajo, por tanto, de los 35 días de superación fijados como límite.

En la Tabla 4.3 se muestran los niveles medios mensuales y anuales de concentración de PM<sub>10</sub> durante el periodo 1 de Junio de 2006 a 31 de Mayo de 2007, que aparecen representados en la Figura 4.12. También se presenta en la Tabla 4.3 la precipitación acumulada mensual y promedio anual registrada en la estación meteorológica de DERIO para el mismo periodo de tiempo.

Los niveles medios mensuales de PM<sub>10</sub> han sido bastante constantes durante todo el periodo, menos en el mes de Agosto en el que se observó un descenso considerable hasta registrarse niveles medios de 18 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, muy bajos en comparación con el intervalo de niveles (26-36 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>) e incluso con el valor promedio (30 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>) obtenidos para el periodo considerado en SANGRONIZ. Estos bajos niveles registrados en Agosto pudieron estar asociados a las menores emisiones durante este periodo vacacional de verano.

Como muestra la Tabla 4.3. se registraron un total de 26 superaciones del valor límite diario de PM<sub>10</sub> en la estación de SANGRONIZ. Algunas de ellas, 10 superaciones en total (Figura 4.12), coincidieron con episodios de intrusión de masas de aire africano con alto contenido en partículas por lo que se les pudo asignar un origen natural dominante pese a que normalmente se solapan las partículas transportadas con las emitidas en el entorno de la estación por procesos locales. Por tanto, al sustraerlas del total, resulta un número de 16 superaciones anuales que se consideran como causadas por emisiones antropogénicas de tipo local, la mayoría de las cuales ocurren en los meses de otoño e invierno, de Septiembre a Enero (Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Niveles medios mensuales y promedio anual de concentración de PM<sub>10</sub> en µg/m<sup>3</sup> registrados en la estación de SANGRONIZ y de precipitación acumulada en mm registrados en la estación meteorológica de DERIO para el periodo 01/06/06-31/05/07. N>50: número de datos por encima del valor límite diario de concentración de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>.

	PM <sub>10</sub>	N>50	PRECIPITACIÓN
JUNIO 06	29	0	47
JULIO 06	33	0	50
AGOSTO 06	18	0	48
SEPTIEMBRE 06	34	3	75
OCTUBRE 06	28	4	101
NOVIEMBRE 06	30	4	134
DICIEMBRE 06	32	3	107
ENERO 07	36	5	141
FEBRERO 07	30	0	114
MARZO 07	29	4	232
ABRIL 07	34	3	83
MAYO 07	26	0	84
<b>TOTAL</b>	<b>30</b>	<b>26</b>	<b>1216</b>

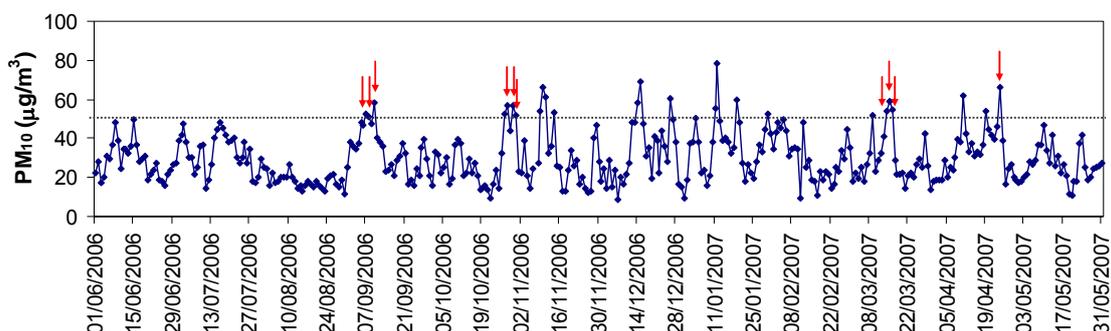


Figura 4.12. Series de valores diarios de concentración de PM<sub>10</sub> obtenidos en la estación de SANGRONIZ durante el periodo 1/06/06-31/05/07. Flechas rojas: episodios africanos.

El valor medio anual de PM<sub>10</sub>, para el periodo Junio 2006-Mayo 2007, restando la contribución africana sería de 28 µg/m<sup>3</sup>. Esta contribución natural de polvo mineral a PM<sub>10</sub> se estima en 2 µg/m<sup>3</sup> (7 % de la media anual).

Aunque la precipitación influye en el material particulado atmosférico reduciendo sus niveles, debido al lavado del material particulado, en la estación de SANGRONIZ no se observó una relación directa clara entre los niveles mensuales de PM<sub>10</sub> y la precipitación mensual registrada debido, probablemente, a que los niveles de PM<sub>10</sub> estuvieron regulados o influenciados además de la precipitación por diferentes factores

como las emisiones antropogénicas, los eventos naturales, así como las distintas condiciones atmosféricas. El mes más lluvioso con diferencia fue el mes de Marzo 2007, mientras que los correspondientes al verano de 2006 resultaron ser los más secos del periodo estudiado, aunque este hecho no ha quedado reflejado en los niveles mensuales de PM<sub>10</sub> registrados en la estación de objeto de estudio.

#### **4.6.4 Composición química del material particulado**

En este apartado se resumen los resultados concernientes a la composición química obtenidos a partir del análisis del conjunto de muestras de PM<sub>10</sub> recogidas en la estación de SANGRONIZ.

En la Tabla 4.4 se presentan los valores medios, máximos y mínimos de concentración de los componentes mayores y traza analizados en las muestras de PM<sub>10</sub> de la estación de SANGRONIZ.

En promedio se ha podido determinar el 80 % de la masa total de PM<sub>10</sub>, a partir del conjunto de componentes analizados y de aquellos obtenidos con las relaciones estequiométricas (apartado 4.4, capítulo 4). Parte de la masa no determinada podría atribuirse a un cierto contenido de agua que, o bien forma parte de la composición de las partículas, o bien ha sido absorbida por las mismas, y otra parte a elementos formadores del material orgánico no determinados (como azufre, hidrógeno y nitrógeno). En cualquier caso, el porcentaje total de la masa analizada es del mismo orden que la obtenida en otros estudios llevados a cabo en la Península Ibérica en los últimos años utilizando la misma metodología (Querol et al., 2001 a y b, 2004b; Viana et al., 2002; Salvador et al., 2004, 2007; Zabalza et al., 2007; Pérez et al., 2008b; Pey et al., 2009 a y b).

En las muestras de PM<sub>10</sub> el componente más abundante ha sido el carbono de naturaleza no mineral, OM+EC, con un valor promedio de 8.5 µg/m<sup>3</sup>. Esta concentración ha representado el 30 % de la concentración total de PM<sub>10</sub> obtenida. En esta estación el resto de los componentes más abundantes fueron el sulfato no marino, nmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, de naturaleza mayoritariamente antrópica (3.8 µg/m<sup>3</sup>), el nitrato, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

( $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y el amonio,  $\text{NH}_4^+$  ( $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y el  $\text{SiO}_2$  y el carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $1.1$  y  $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente).

Estos valores indican el carácter antrópico del material particulado atmosférico registrado en la estación de SANGRONIZ. Sin embargo, puesto que ciertos componentes de origen mayoritariamente natural, como  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , se presentaron entre los componentes más abundantes, esto indica también la presencia de partículas de naturaleza cristal o mineral en el emplazamiento considerado.

La suma del conjunto de elementos traza analizados ha alcanzado únicamente un valor medio de  $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Los elementos traza más abundantes son Zn, Pb, Mn, Cr, Cu, Ni y Ti encontrándose éstos en un rango de entre  $17$  y  $586 \text{ ng}/\text{m}^3$ . Del conjunto de elementos traza el único que posee legislación específica es el Pb, para el que se ha establecido un límite anual de  $500 \text{ ng}/\text{m}^3$ . Por otra parte la Directiva 2004/107/CE contempla valores objetivo de Cd ( $5 \text{ ng}/\text{m}^3$ ), As ( $6 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) y Ni ( $20 \text{ ng}/\text{m}^3$ ). Los niveles medios de estos elementos detectados en la fracción  $PM_{10}$  en la estación de SANGRONIZ han sido de  $65 \text{ ng}/\text{m}^3$  de Pb y de  $1.2 \text{ ng}/\text{m}^3$  tanto de Cd como de As y de  $17 \text{ ng}/\text{m}^3$  de Ni, todos ellos por debajo de los valores límite y objetivo indicados, aunque cabe destacar que en el caso del Ni el valor medio registrado ( $17 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) está muy cerca del valor objetivo ( $20 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) y es tres veces mayor que las concentraciones normales presentadas para zonas urbanas en la bibliografía (generalmente  $< 5 \text{ ng}/\text{m}^3$ , Querol et al., 2008). El Mn ( $38 \text{ ng}/\text{m}^3$  concentración media anual) tampoco supera los valores sugeridos por la Organización Mundial de la Salud (OMS,  $150 \text{ ng}/\text{m}^3$ ). Por último la Guía de calidad del aire de la OMS propone un valor límite diario de  $1000 \text{ ng}/\text{m}^3$  de V que no debería de superarse nunca, el cual tampoco se supera en la estación de estudio. El máximo valor registrado para este elemento ha sido de  $22 \text{ ng}/\text{m}^3$  en SANGRONIZ.

Tabla 4.4. Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes mayores y traza en PM<sub>10</sub> para las muestras de la estación de SANGRONIZ. N: número de muestras analizadas; PM<sub>10</sub>: concentración gravimétrica; OM+EC: materia orgánica+carbono elemental; mSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: sulfato marino; nmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: sulfato no marino; Suma: suma de los niveles de compuestos analizados; % Analizado: relación porcentual entre la concentración gravimétrica y la suma de los compuestos analizados.

		Media	Max	Min			Media	Max	Min
N		115			Sc	ng/m <sup>3</sup>	0.02	0.3	< 0.01
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	29	75	12	Ti	ng/m <sup>3</sup>	17	89	0.5
OM+EC	μg/m <sup>3</sup>	8.5	32	0.8	V	ng/m <sup>3</sup>	4.4	22	0.3
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0.9	4.5	0.1	Cr	ng/m <sup>3</sup>	29	286	0.03
SiO <sub>2</sub>	μg/m <sup>3</sup>	1.1	6.5	0.01	Mn	ng/m <sup>3</sup>	38	275	3.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	μg/m <sup>3</sup>	0.4	2.2	< 0.01	Co	ng/m <sup>3</sup>	0.4	2.1	0.01
Ca	μg/m <sup>3</sup>	0.6	3.0	0.07	Ni	ng/m <sup>3</sup>	17	136	0.1
K	μg/m <sup>3</sup>	0.2	0.6	< 0.01	Cu	ng/m <sup>3</sup>	24	140	2.4
Na	μg/m <sup>3</sup>	0.9	4.0	0.1	Zn	ng/m <sup>3</sup>	586	2580	20
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0.2	0.7	0.03	Ga	ng/m <sup>3</sup>	0.08	0.4	< 0.01
Fe	μg/m <sup>3</sup>	0.6	3.6	0.06	Ge	ng/m <sup>3</sup>	0.1	0.7	0.01
P	μg/m <sup>3</sup>	0.02	0.06	< 0.01	As	ng/m <sup>3</sup>	1.2	18	0.04
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0.8	5.6	0.03	Se	ng/m <sup>3</sup>	1.5	8.0	0.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	2.3	29	0.1	Rb	ng/m <sup>3</sup>	0.5	1.6	0.05
mSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0.2	1.0	0.03	Sr	ng/m <sup>3</sup>	2.1	7.7	0.3
nmSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	3.8	16	0.2	Y	ng/m <sup>3</sup>	0.08	0.6	< 0.01
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	1.4	12	0.04	Zr	ng/m <sup>3</sup>	1.3	11	0.01
Suma	μg/m <sup>3</sup>	23	77	6	Cd	ng/m <sup>3</sup>	1.2	4.7	0.01
Analizado	%	80	111	41	Sn	ng/m <sup>3</sup>	4.6	15	0.3
Crustal	μg/m <sup>3</sup>	4.1	17	0.37	Sb	ng/m <sup>3</sup>	2.8	23	0.1
Marino	μg/m <sup>3</sup>	1.9	11	0.34	Cs	ng/m <sup>3</sup>	0.07	0.5	< 0.01
CIS	μg/m <sup>3</sup>	7.5	51	0.44	Ba	ng/m <sup>3</sup>	7.7	33	0.2
OM+EC	μg/m <sup>3</sup>	8.5	32	0.84	La	ng/m <sup>3</sup>	0.3	1.3	0.01
Trazas	μg/m <sup>3</sup>	0.8	3.3	0.06	Ce	ng/m <sup>3</sup>	0.3	1.3	0.01
					Pr	ng/m <sup>3</sup>	0.03	0.2	< 0.01
					Nd	ng/m <sup>3</sup>	0.1	0.6	< 0.01
					Sm	ng/m <sup>3</sup>	0.01	0.1	< 0.01
					Eu	ng/m <sup>3</sup>	< 0.01	0.03	< 0.01
					Gd	ng/m <sup>3</sup>	0.02	0.09	< 0.01
					Tb	ng/m <sup>3</sup>	< 0.01	0.03	< 0.01
					Dy	ng/m <sup>3</sup>	0.01	0.3	< 0.01
					Ho	ng/m <sup>3</sup>	< 0.01	0.01	< 0.01
					Er	ng/m <sup>3</sup>	0.01	0.04	< 0.01
					Tm	ng/m <sup>3</sup>	< 0.01	0.01	< 0.01
					Yb	ng/m <sup>3</sup>	0.01	0.03	< 0.01
					Lu	ng/m <sup>3</sup>	< 0.01	0.01	< 0.01
					Pb	ng/m <sup>3</sup>	65	578	3.6
					Bi	ng/m <sup>3</sup>	0.9	3.9	0.02
					Th	ng/m <sup>3</sup>	0.02	0.2	< 0.01
					U	ng/m <sup>3</sup>	0.02	0.09	< 0.01
T	°C	15	28	1					
H	%	81	98	31					
CO	μg/m <sup>3</sup>	381	903	96					
NO	μg/m <sup>3</sup>	17	140	2					
NO <sub>2</sub>	μg/m <sup>3</sup>	31	69	11					
NO <sub>x</sub>	μg/m <sup>3</sup>	57	284	15					
O <sub>3</sub>	μg/m <sup>3</sup>	43	86	7					
SO <sub>2</sub>	μg/m <sup>3</sup>	6	18	3					

Para estimar la cantidad de  $SO_4^{2-}$  y  $NO_3^-$  neutralizado por  $NH_4^+$  en cada muestra de material particulado obtenida se ha realizado un análisis basado en el balance iónico entre los  $neq/m^3$  existentes de estos componentes en las distintas muestras obtenidas en SANGRONIZ. En la Figura 4.13 se ha representado el balance iónico en  $neq/m^3$  entre las especies ácidas ( $SO_4^{2-}+NO_3^-$ ) y  $NH_4^+$  para la estación de medida.

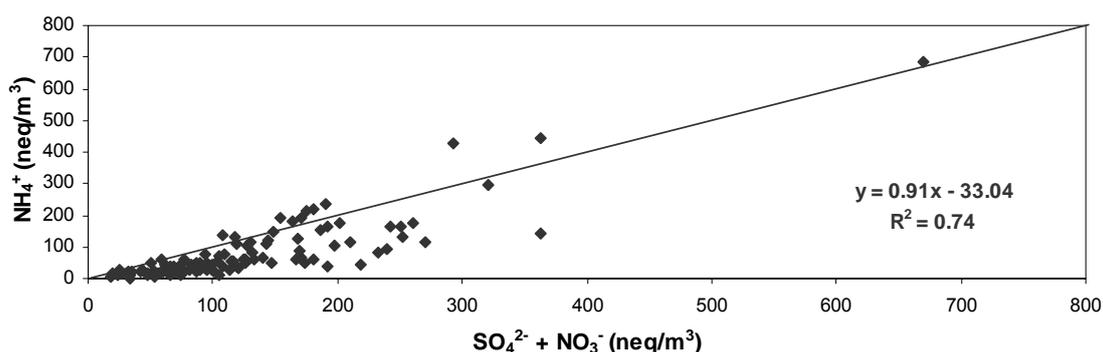


Figura 4.13. Balance iónico ( $neq/m^3$ ) entre  $SO_4^{2-}$  y  $NO_3^-$  y  $NH_4^+$  en la estación de SANGRONIZ.

Se observa que existe un déficit de  $NH_4^+$ , lo que indica que gran parte de las especies ácidas, sobre todo el  $NO_3^-$ , han debido estar asociadas a otros cationes o bien han debido de existir especies ácidas (como  $H_2SO_4$  y  $HNO_3$ ). En el caso de estar tamponadas, además de  $(NH_4)_2SO_4$  y  $NH_4NO_3$  (especies dominantes), en la fracción de  $PM_{10}$  los compuestos sulfatados y nitratados más comunes son el  $Na_2SO_4$ , el  $NaNO_3$ , el  $Ca(NO_3)_2$ , el  $CaSO_4$  y el  $Mg(NO_3)_2$ , formados a través de reacciones de especies gaseosas ácidas con partículas gruesas de origen marino o mineral como  $NaCl$ ,  $CaCO_3$  o  $MgCO_3$  (Harrison y Kitto, 1990) a través de las reacciones descritas en el apartado 1.3.3 y 1.3.4 del capítulo 1, introducción. Estas reacciones dependerán en gran medida de la disponibilidad de los aniones y de la humedad relativa.

En la Figura 4.14 se presentan los resultados del balance iónico entre  $Na^+$  y  $Cl^-$  para todas las muestras. Como quiera que sea, parece que ha existido un déficit de  $Cl^-$  respecto a  $Na^+$  por lo que se descarta la presencia de  $Cl^-$  antropogénico. Como se ha comentado, la presencia de estos iones en el material particulado (preferentemente en las muestras de  $PM_{10}$ ) es atribuible generalmente a las emisiones marinas de  $NaCl$ , aunque pueden detectarse contribuciones antropogénicas, sobre todo en el caso del  $Cl^-$ . El déficit de  $Cl^-$  respecto al  $Na^+$  está relacionado con la reacción entre  $HNO_3$  y

NaCl que genera la formación de  $NaNO_3$  y la pérdida de  $Cl^-$  en forma de HCl en la atmósfera. Hay que tener en cuenta que el  $NH_4NO_3$  es una fase volátil a temperaturas relativamente elevadas, por lo que en verano estas fases nitrogenadas particuladas pueden no ser estables disociándose en forma de  $NH_3$  (gas) y  $HNO_3$  (gas) que puede interaccionar con el cloruro sódico (Seinfeld y Pandis, 1998). Esta reacción puede también producirse de forma puntual sobre los filtros de  $PM_{10}$ , en cuyo caso se trata de un artefacto de muestreo (Querol et al., 2001b, 2004b; Alastuey et al., 2004), aunque su importancia en términos de masa en el promedio anual es menor que la de la reacción producida en la atmósfera.

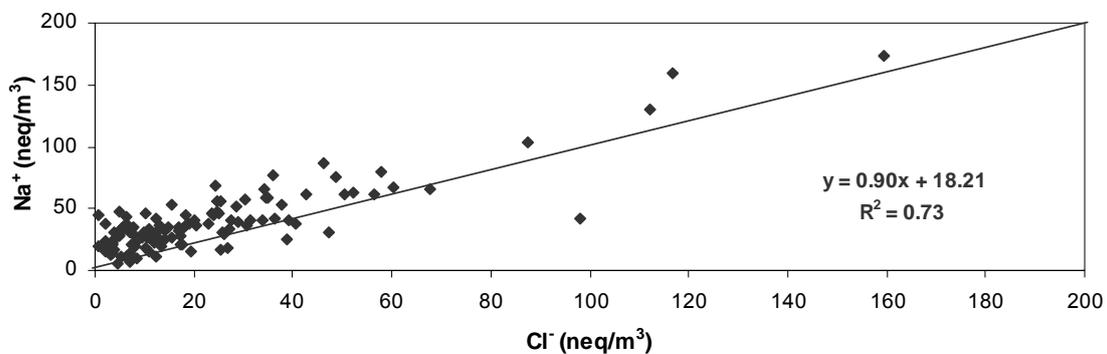


Figura 4.14. Balance iónico ( $neq/m^3$ ) entre  $Cl^-$  y  $Na^+$  en la estación de SANGRONIZ.

Se ha efectuado una evaluación preliminar de la contribución de fuentes basada en la suma de componentes químicos del  $PM_{10}$ . Para ello se han considerado las siguientes asociaciones o grupos de componentes: (i) elementos minerales/crustales (óxidos de Al y Si, carbonato, Ca, K, Mg, Fe y P), (ii) aerosol marino ( $Na$ ,  $Cl^-$  y  $mSO_4^{2-}$ ), (iii) compuestos inorgánicos secundarios o CIS ( $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$  y  $nmSO_4^{2-}$ ), (iv) carbono de naturaleza no mineral OM+EC (materia orgánica+carbono elemental) asociado específicamente a los procesos de combustión, y (v) metales pesados (Pb, Zn, V, Cu, Ni, Cr, Cd, As y etc).

En la Figura 4.15 se presenta la contribución media de cada uno de los componentes considerados (minerales/crustales, aerosol marino, compuestos inorgánicos secundarios o CIS, OM+EC y metales pesados) para la estación de SANGRONIZ.

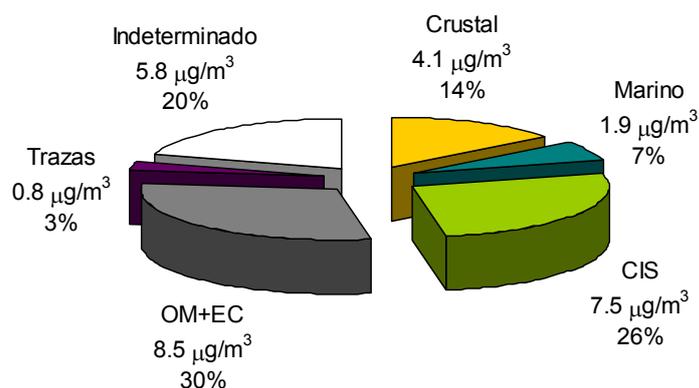


Figura 4.15. Contribución de fuentes a los niveles medios de  $PM_{10}$  obtenidos en la estación de SANGRONIZ.

Las mayores contribuciones correspondieron al OM+EC y a compuestos inorgánicos secundarios, con valores de  $8.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (30 %) y  $7.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (26 %), respectivamente. En conjunto explican el 56 % de la masa de  $PM_{10}$  y reflejan el alto grado de influencia de las fuentes antropogénicas de combustión, principal fuente de partículas de OM+EC. Por otro lado, las partículas de naturaleza mineral de granulometría preferentemente gruesa, parte de las cuales pueden asociarse a la resuspensión provocada por el flujo diario de tráfico, agricultura y trabajos de construcción, presentaron una concentración de  $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (14 %). En cuanto al aerosol marino la contribución ha sido de  $1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (7 %).

Este tipo de evaluación preliminar de contribución de fuentes ha sido utilizado en diferentes trabajos (Querol et al., 2001 a y b; Artiñano et al., 2003, 2004; Salvador et al., 2007; Pérez et al., 2008b; Pey et al., 2009b) y está considerado como una buena primera aproximación a la contribución de fuentes. Las desventajas que presenta, en comparación con otro tipo de análisis como el factorial y el PMF, son que se considera que el 100 % de la masa de cada componente está asociado a una sola categoría y que sólo se puede explicar en cada filtro la masa asociada a los elementos analizados, la cual va a ser en general en este caso el 80 % de la masa total.

En la Tabla 4.5 se compara la concentración media de  $PM_{10}$  y su composición química en SANGRONIZ con los niveles medios obtenidos en la estación de Llodio (Viana,

2003; Querol et al., 2008) y con los intervalos habituales de concentración en estaciones urbanas de la Península Ibérica (Querol et al., 2009).

Como se puede observar en la Tabla 4.5, las concentraciones de PM<sub>10</sub> en las estaciones urbanas varían entre 32 y 44 µg/m<sup>3</sup>. El valor obtenido en las muestras recogidas en la estación de SANGRONIZ ha sido ligeramente inferior, de 29 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>. Por tanto, cabría esperar que la composición química para esta estación estuviese próxima a la de los valores mínimos presentados como habituales para las estaciones urbanas de la península (Querol et al., 2009).

Tabla 4.5. Concentración media de PM<sub>10</sub> y su composición química en SANGRONIZ, y comparación con Llodio (Viana, 2003; Querol et al., 2008); se muestran también los intervalos habituales de concentraciones en estaciones urbanas de la Península Ibérica (Querol et al., 2009).

	SANGRONIZ media	Llodio media	Urbano max	Urbano min
PM <sub>10</sub>	29	32	44	32
Crustal	4.1	7.3	12	4
Marino	1.9	2.3	12	1
OM+EC	8.5	8.2	10	6
CIS	7.5	8.7	10	5
nmSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.8	5.4	4	2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.3	1.5	4	2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.4	1.6	2	1

La concentración de la fracción mineral (suma de óxidos de Al y Si, carbonato, Ca, K, Mg, Fe y P) obtenida en SANGRONIZ ha sido de 4.1 µg/m<sup>3</sup>, del orden de los valores mínimos registrados en las estaciones urbanas de la bibliografía. Si comparamos este valor con el de la localidad cercana de Llodio la concentración en la estación objeto de estudio es 3.2 µg/m<sup>3</sup> más bajo.

La concentración media del aerosol marino (suma de Na, Cl<sup>-</sup> y mSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) es de 1.9 µg/m<sup>3</sup>, valor que se encuentra cercano al de Llodio y en consonancia con los valores obtenidos en las estaciones urbanas de la península, teniendo en cuenta que el valor es ligeramente superior al obtenido como mínimo en estas estaciones.

En cuanto a la concentración de OM+EC, este también ha sido muy parecido al registrado en la estación de Llodio y acorde con las estaciones de tipo urbanas.

La concentración media del componente inorgánico secundario (suma de  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$  y  $nmSO_4^{2-}$ ) ha sido de  $7.5 \mu g/m^3$  y está principalmente constituida por sulfato ( $3.8 \mu g/m^3$ ). Este valor se encuentra en el rango normal de las concentraciones del componente secundario inorgánico halladas en el resto de estaciones urbanas.

En la Figura 4.16 se han representado la concentración media de los distintos metales en las estaciones de SANGRONIZ y Llodio (Viana, 2003; Querol et al., 2008) y los intervalos habituales de concentración en estaciones urbanas de la Península Ibérica (Querol et al., 2009).

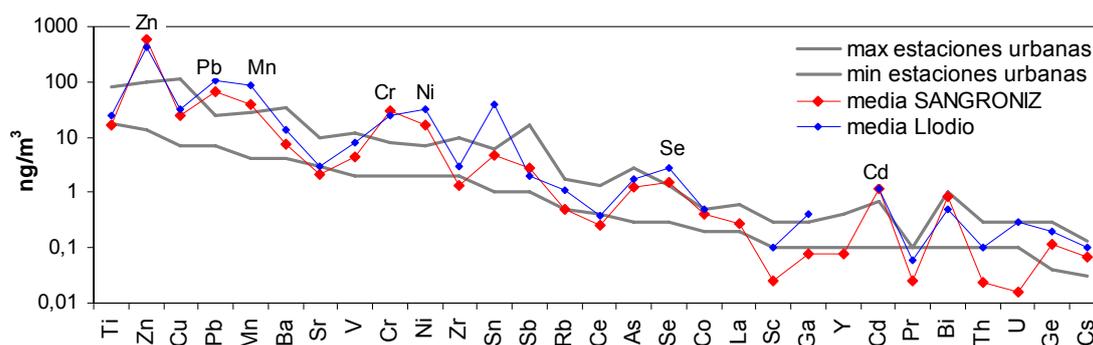


Figura 4.16. Niveles de metales en las estaciones de SANGRONIZ y Llodio (Viana, 2003; Querol et al., 2008) e intervalos habituales de concentración en estaciones urbanas de la Península Ibérica (Querol et al., 2009).

Tal y como se puede observar en la figura, los niveles de los distintos elementos se encuentran en el rango habitual de concentración, a excepción del Zn, Pb, Mn, Cr, Ni, Se y Cd, cuyos niveles han sido superiores. Esto puede deberse muy posiblemente a la influencia en la estación de SANGRONIZ de la acería presente en la zona de estudio (Querol et al., 2007, 2008), hecho que aparece reflejado en el análisis de contribución de fuentes. Otros elementos que aparecen en concentraciones elevadas son Sn, As, Co y Bi. La elevada concentración de estos elementos puede deberse, también, a la citada industria metalúrgica.

Con objeto de evaluar la relación existente entre los niveles de Zn, Pb, Mn, Cr y Ni y las emisiones de una de las industrias locales (producción de aceros), se ha realizado una correlación entre los valores diarios de concentración de estos elementos y las medias diarias de la dirección del viento en SANGRONIZ.

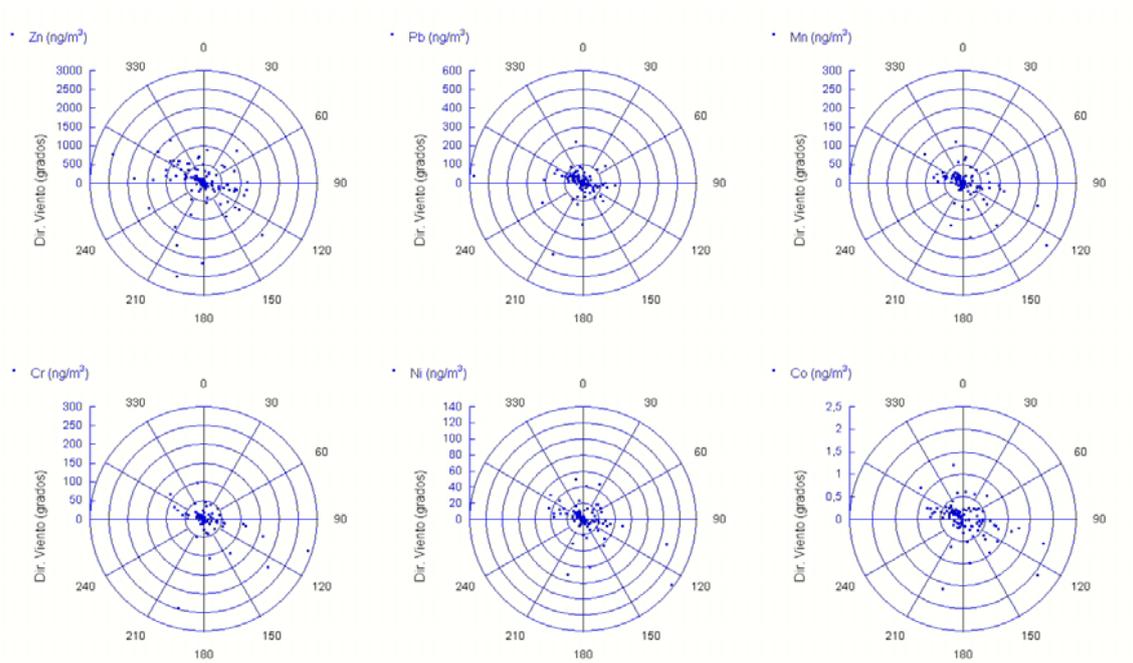


Figura 4.17. Distribución espacial según rosa de los vientos de las concentraciones de elementos asociados a procesos industriales (posiblemente a producción de aceros) en SANGRONIZ.

En la Figura 4.17 destacan los aportes de Mn, Cr, Ni y Co situados en la dirección N120 que corresponden, de manera bastante específica, con la ubicación de una acería al sudeste de la estación de medida, de modo que es posible afirmar que, probablemente, dicha acería contribuye esporádicamente a los niveles de los citados elementos en SANGRONIZ. Hay que destacar que el Pb y el Zn no muestran esta dirección y por tanto podría existir otra fuente, diferente a la anterior y situada al suroeste (N220), que emitiría estos contaminantes. Al oeste de la estación y un poco alejada existen varias industrias dedicadas al reciclado de metal que podrían ser las fuentes de estos últimos contaminantes.

#### 4.6.5 Identificación y contribución de fuentes mediante un modelo receptor

Como se ha descrito en el apartado 4.5, para la identificación y contribución de las fuentes que afectaron al PM<sub>10</sub> en Sondika se ha utilizado el modelo *Positive Matrix Factorization* (PMF).

Para la aplicación del modelo PMF se han considerado 27 variables: C<sub>Total</sub>, Al, Ca, K, Na, Mg, Fe, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Sn, Sb, Cs, La y Pb.

Los elementos analizados y no considerados en el análisis PMF fueron descartados del análisis estadístico por alguno de los siguientes motivos (Zabalza et al., 2006):

- 1) Especies cuyo valor fue, en más de un 50 % de las muestras, menor que su límite de detección y cuya omisión no se esperó que afectase significativamente a la identificación de las fuentes de PM<sub>10</sub>.
- 2) Especies cuyo ratio señal-ruido era inferior a 2 (Paatero y Hopke, 2003).
- 3) Especies cuyas concentraciones estaban cercanas al límite de detección dado que a menudo obtuvieron unos residuales elevados en los resultados del modelo PMF.

Teniendo en cuenta dichos criterios las especies excluidas fueron las siguientes: P, Sc, Ga, Ge, Se, Y, Zr, Cd, Ba, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, Th y U.

El análisis de PMF realizado a partir de 115 análisis de PM<sub>10</sub> obtenidos en las muestras recogidas en la estación de SANGRONIZ ha permitido distinguir 6 factores (fuentes o tipos de fuentes) que contribuyen en la masa de las partículas PM<sub>10</sub> caracterizados por las siguientes variables:

- Industrial 1: Zn, Pb.
- Industrial 2, acería: Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As.
- Materia mineral (crustal): C<sub>Total</sub>, Al, Ca, K, Mg, Fe, Ti, Rb, Sr, Cs.
- Marino: Cl<sup>-</sup>, Na, Mg.

- Tráfico:  $C_{\text{Total}}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ , Sb.
- Sulfato regional:  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ , V, La.

Los perfiles químicos de los factores obtenidos en la solución de 6 factores, así como su contribución a la masa de  $PM_{10}$ , se resumen en las Figuras 4.19 y 4.20, respectivamente.

En conjunto la concentración de la masa estimada aplicando el modelo PMF explica casi el 98 % de la concentración de la masa medida. En la Figura 4.18 se muestra la representación gráfica de la concentración de la masa de  $PM_{10}$  calculada frente a la medida. Se ve cómo el modelo reproduce adecuadamente la masa observada obteniéndose un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0.84 entre la masa medida y la calculada.

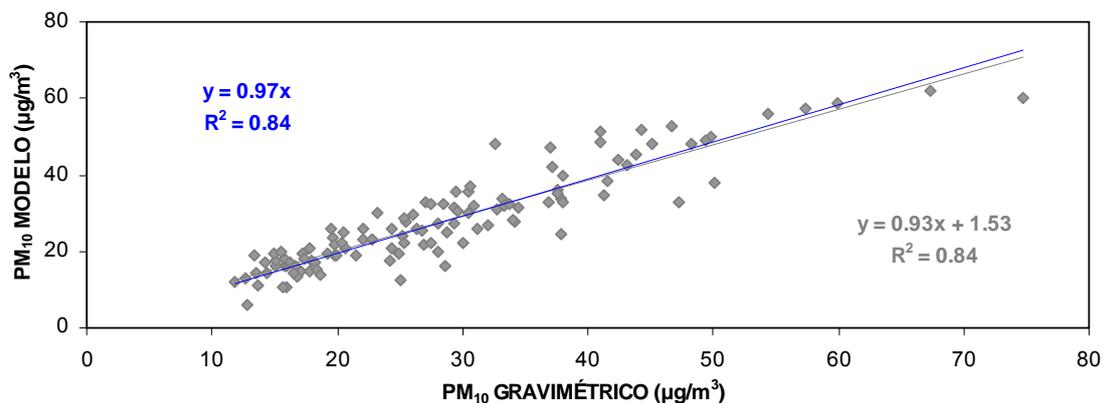


Figura 4.18. Comparación entre la concentración de la masa de  $PM_{10}$  calculada y la concentración de la masa  $PM_{10}$  diaria medida.

El primer factor identificado representa de media el 7 % de la masa del  $PM_{10}$  analizado (esto es  $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y su perfil químico incluye principalmente Zn y Pb, por lo que se ha definido como **industrial 1, Zn/Pb**. El origen de esta fuente no está claro, aunque probablemente esté relacionado con las emisiones generadas en el sector oeste de la estación de SANGRONIZ donde se ubican, entre otras, las empresas Sondika Zinc, S.A. y Refinerías Sangroniz, S.L. (ver Figura 4.17 en donde se puede observar que los niveles incrementan para aportes de la dirección oeste). Empresas cuya actividad fundamental corresponde a la recuperación económica del Zn.

El segundo factor presenta una media del 8 % de la masa de material particulado, 2.4 µg/m<sup>3</sup>, y un perfil industrial con Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Cu y As como trazadores principales. A la vista de los elementos trazadores específicos, este factor es indicativo de una actividad industrial puntual presente en la zona de estudio, Aceros Inoxidables Olarra, S.A., por lo que se ha definido como **industrial 2, acería** (Querol et al., 2007, 2008).

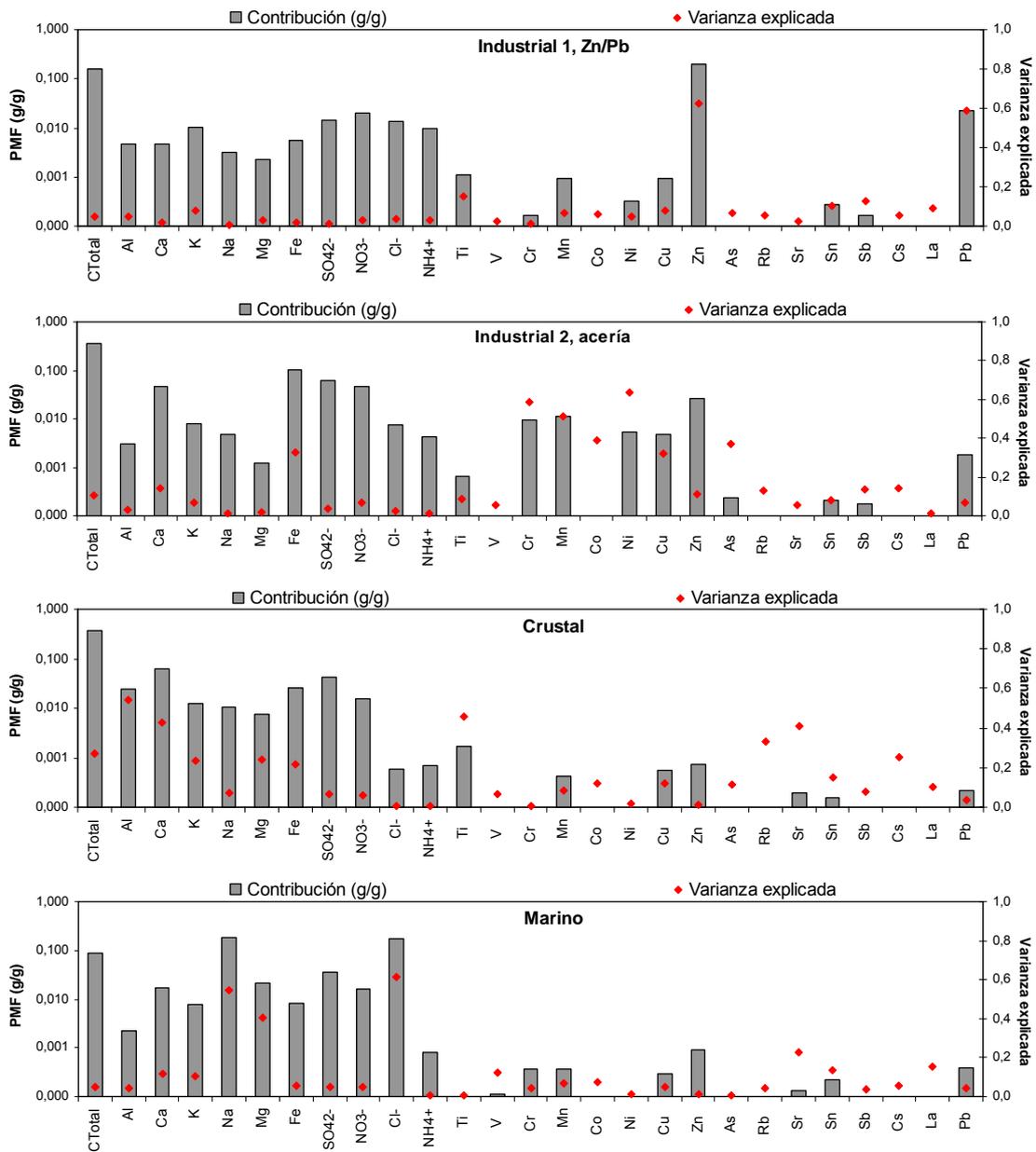


Figura 4.19. Perfiles de los factores derivados del modelo PMF en Sondika.

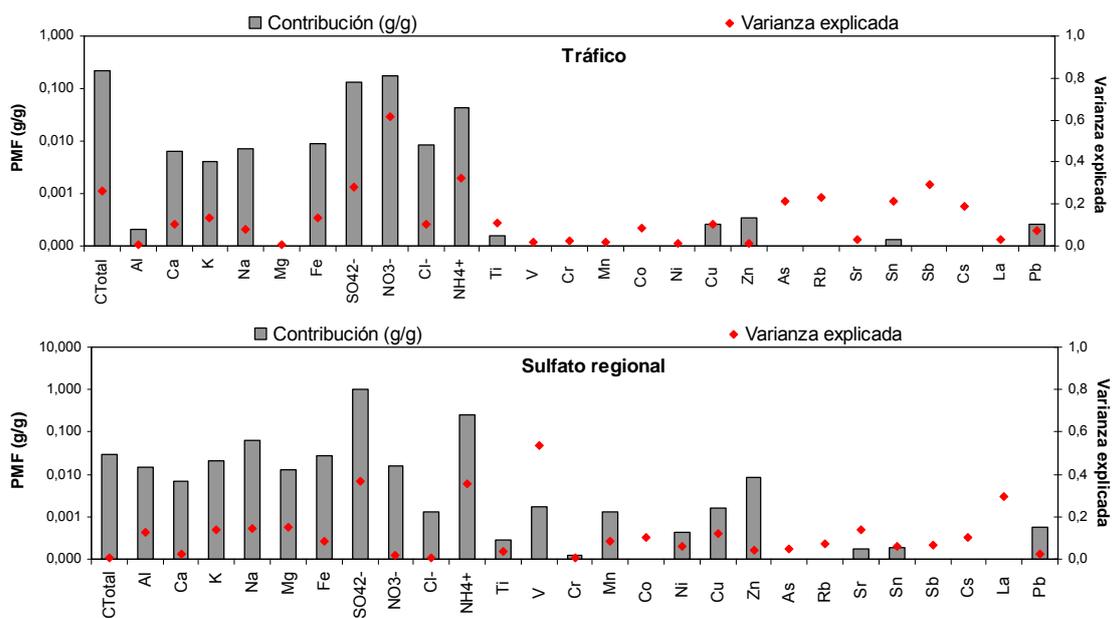


Figura 4.19. Continuación.

Los principales trazadores del tercer factor son en su mayoría elementos de origen mineral, por lo que esta fuente se ha identificado como **crustal**. Este factor representa de media el 19 % de la masa del PM<sub>10</sub> analizado ( $5.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y su perfil químico incluye elementos naturales característicos tanto del entorno local como de posibles aportes típicamente africanos (Al, Ca, K, Ti, Rb y Sr) y de ahí su denominación. Otra variable que contribuye notablemente a este factor identificado como crustal es el C<sub>Total</sub>. Dado que no se ha analizado de forma diferencial el carbono orgánico y elemental frente al mineral, podemos y debemos suponer que una parte importante del C<sub>Total</sub> corresponde al segundo tipo de carbono. Además, consideramos que en la resuspensión del suelo existe una cierta cantidad de carbonatos (máxime en nuestro entorno) que la determinamos, tal y como se ha descrito en el apartado 4.4, a partir de la cantidad de Ca medida. Esto nos indicaría que, aproximadamente, 1/4 de la masa de Ca medido la tendremos de carbono mineral.

El perfil del cuarto factor se corresponde con el del **aerosol marino**, ya que se compone esencialmente de Cl<sup>-</sup> y Na, con Mg presentando una contribución más moderada. Esta fuente representa el 12 % en promedio de la masa total de las muestras, lo que indica la importancia del fenómeno de brisas marinas en la zona de estudio. La contribución a la masa de material particulado representa un valor medio de  $3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

El quinto factor, que explicó el 32 % de la masa total de  $PM_{10}$  ( $8.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), se relacionó casi exclusivamente con la presencia de  $\text{NO}_3^-$  y, en menor medida, de  $\text{C}_{\text{Total}}$ ,  $\text{NH}_4^+$  y Sb. El  $\text{NO}_3^-$  y el  $\text{NH}_4^+$  son trazadores de masas de aire envejecidas que provienen de áreas industriales/urbanas más o menos cercanas, cabe destacar que el  $\text{NH}_4^+$  está posiblemente relacionado con emisiones agropecuarias de  $\text{NH}_3$ , mientras que el  $\text{NO}_3^-$  procede de la oxidación de emisiones de  $\text{NO}_x$  de la industria y del tráfico. Por tanto, parte de este nitrato amónico es industrial, parte proveniente del tráfico y parte de origen agropecuario ( $\text{NH}_4^+$ ). Este factor incluye elementos típicamente relacionados con diferentes aspectos del tráfico rodado como emisiones del desgaste de frenos (Sb) y tubos de escape ( $\text{C}_{\text{Total}}$ ) (Sternbeck et al., 2002; Amato et al., 2009). Por ello, el quinto factor se ha definido como de **tráfico**.

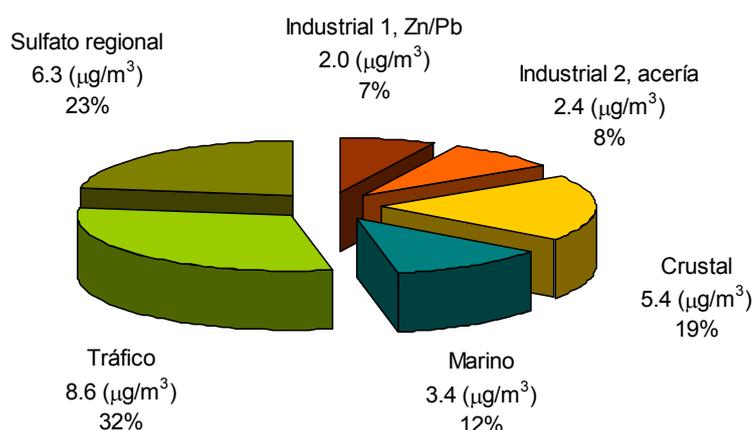


Figura 4.20. Contribución media de las fuentes a la masa total de  $PM_{10}$  en Sondika a partir de los factores determinados por el modelo PMF.

Finalmente, el sexto factor (con una media del 23 % de la masa de material particulado,  $6.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) constituido principalmente por  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , V y La, se ha denominado como **sulfato regional**. El sulfato amónico es el típico componente trazador de la contaminación regional y/o a larga distancia. Este factor es el resultado de la oxidación fotoquímica de óxidos de azufre emitidos inicialmente como gases por emisiones de tipo local, generalmente industria pesada, industrias petroquímicas, centrales térmicas, o buques, que utilizan fuel-oil o coque de petróleo como combustible (Moreno et al., 2008a), y que han sido transportados a media/larga distancia indicando así un componente a escala regional.

Tanto el lantano (La) como el vanadio (V) presentes en el material particulado pueden tener un origen tanto natural como antropogénico, emitido por industrias pesadas tales como acerías, centrales térmicas y refinerías (Kitto et al., 1992; Hedrick, 1995; Kulkarni et al., 2006; Lahd Geagea et al., 2007). Mientras que las emisiones procedentes de las refinerías equipadas con FCC (*fluid catalytic converters*) tienden a ser ricas en La, los procesos de combustión de hidrocarburos, especialmente de fuel-oil y coque de petróleo en las centrales térmicas, industria y motores de buques, pueden producir emisiones de partículas enriquecidas en V entre otros elementos (Dzubay et al., 1988; Olmez et al., 1988; Huffman et al., 2000; Izquierdo et al., 2007).

Un indicio significativo de que el La presente en SANGRONIZ no fue estrictamente natural es que el ratio La/Ce en las muestras recogidas fue de 1.1. Esta relación fue mucho mayor que el ratio normal La/Ce de origen crustal (generalmente presente en la gran mayoría de ambientes urbanos e industriales), que suele ser de 0.6, de manera que podría existir, además del natural, un origen antropogénico del La en la zona de estudio (Moreno et al., 2008b). Este hecho también queda reflejado en la Figura 4.21, diagrama triangular de las tierras raras La-Ce-Sm, donde se observa una tendencia de las muestras a alejarse del centro del triángulo, representativo de la composición de la corteza terrestre (materia de origen crustal), hacia el vértice del La.

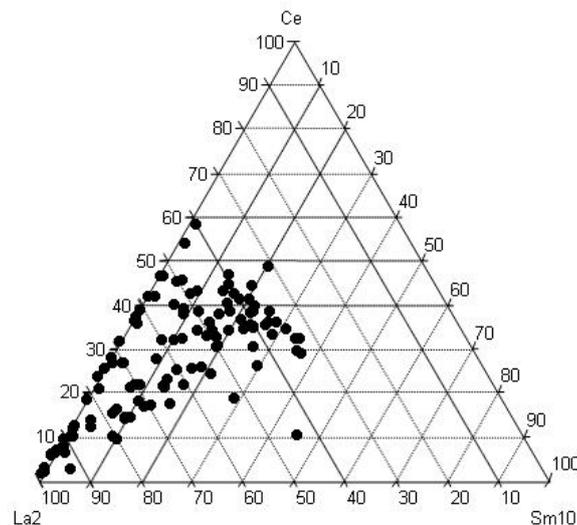


Figura 4.21. Diagrama triangular  $La_2CeSm_{10}$  para las muestras de la estación de SANGRONIZ.

El origen antropogénico del La de las muestras recogidas en la estación de SANGRONIZ podría estar asociado a un aporte de tipo regional relacionado con la Refinería de Petronor (Muskiz) ubicada al noroeste de la zona de estudio (Figura 4.23).

En cuanto al V, se puede emitir por la combustión de coque de petróleo y fuel-oil tanto en las centrales térmicas e industria pesada, como por el transporte marítimo. Las emisiones procedentes de este tipo de combustiones se caracterizan por presentar ratios La/V y Ce/V bajos. Para estudiar las distintas fuentes posibles del V en la estación de SANGRONIZ se han representado los contenidos en un diagrama triangular La-Ce-V con concentraciones relativas para cada elemento de manera que muestren la composición de la corteza terrestre ("cristal") en el centro del diagrama (Figura 4.22).

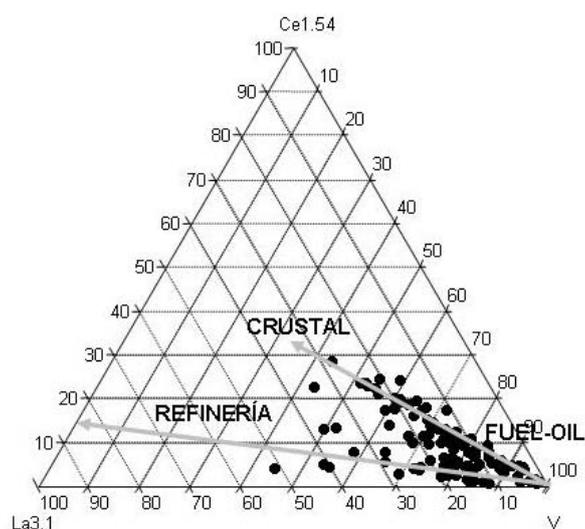


Figura 4.22. Diagrama triangular  $La_{3.1}Ce_{1.54}V$  para las muestras de la estación de SANGRONIZ.

En la Figura 4.22 se muestran dos tendencias, según una de ellas algunas muestras tienden a alejarse del vértice del V hacia al del La, de manera que presentarían un origen relacionado con la actividad de la Refinería de Petronor, mientras unas pocas tienen una tendencia hacia el centro del triángulo, representativo del origen crustal del material particulado (Moreno et al., 2008b). Las muestras situadas más próximas al vértice del V serían muestras que tendrán un origen asociado a los procesos de

combustión de coque de petróleo o fuel-oil, en este caso relacionados con la Central Térmica de Santurtzi (Santurtzi) ubicada en el Puerto de Bilbao, al noroeste de la estación de SANGRONIZ (Figura 4.23), y probablemente con el transporte marítimo.



Figura 4.23. Situación de la estación de medida de SANGRONIZ, la Refinería de Petronor y la Central Térmica de Santurtzi.

En las Figuras 4.24 y 4.25 se observa cómo los valores más elevados de  $La$  y  $V$ , y del factor sulfato regional corresponden con direcciones de viento del noroeste respecto a la estación de muestreo de SANGRONIZ, las cuales coinciden con la ubicación de la refinería y la central térmica presentadas en la Figura 4.23.

De todo esto se deduce que el factor regional, con una contribución media del 23 % de la masa de material particulado, estuvo influenciado de manera importante tanto por la Refinería de Petronor como por la Central Térmica de Santurtzi ubicadas a una distancia de unos 15 y 11 km, respectivamente, de la zona de estudio, y probablemente por el transporte marítimo.

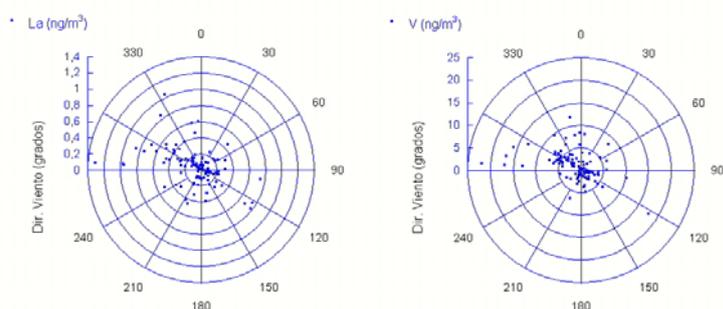


Figura 4.24 Distribución espacial en función de la dirección de viento de las concentraciones de La y V en SANGRONIZ.

A continuación se han representado las rosas de vientos para los seis factores identificados en la fracción de PM<sub>10</sub> de Sondika con el fin de evidenciar la relación entre determinadas direcciones de viento y el emplazamiento de fuentes antropogénicas de emisión.

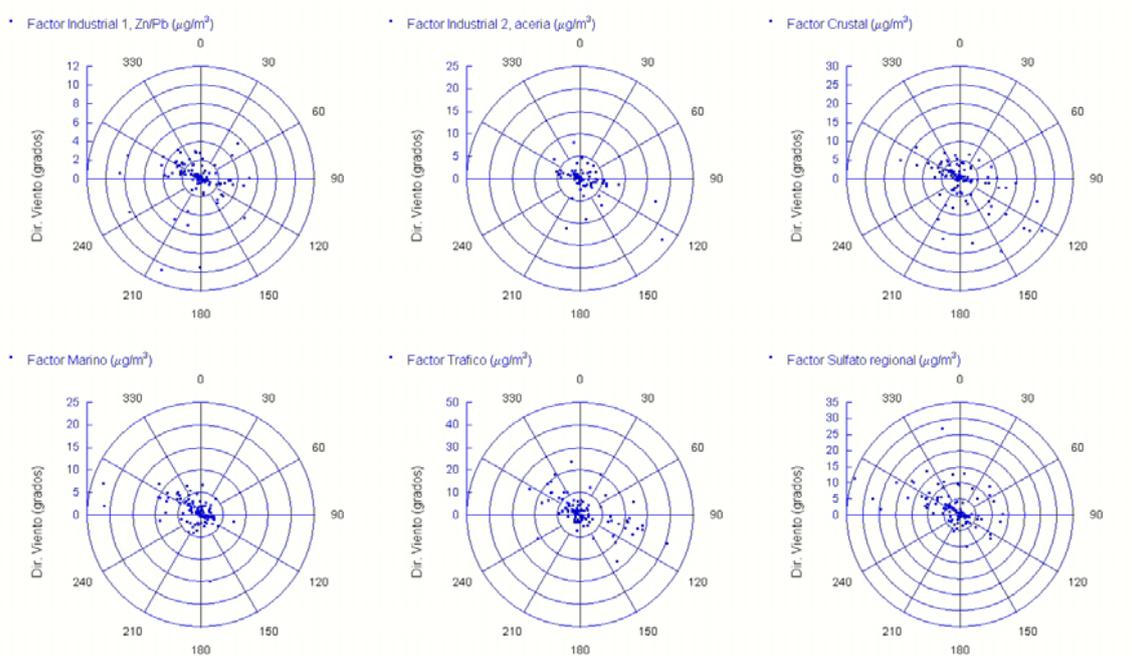


Figura 4.25 Distribución espacial en función de la dirección de viento de las contribuciones de los factores de PM<sub>10</sub> identificados.

En la Figura 4.25 se observa que la brisa marina/terrestre es tan importante en el Valle del Txorierri que todos los factores muestran unas direcciones predominantes N120-N300, esto es, siendo estas las direcciones de viento más frecuentes en la zona de

estudio, sin que se observe una tendencia clara de valores elevados en otras direcciones, excepto para el factor industrial 1 (Zn/Pb). Este factor presenta valores puntuales elevados con vientos de dirección N210 respecto de la estación de muestreo, que coinciden con la ubicación del Polígono Industrial de Sangroniz y con la ubicación de las empresas Sondika Zinc, S.A. y Refinerías Sangroniz, S.L., entre otros. Los factores marino y sulfato regional muestran los valores más elevados con vientos de dirección N300, dirección que coincide con la entrada de las brisas de mar a la zona objeto de estudio además de con la ubicación de la Refinería de Petronor y de la Central Térmica de Santurtzi, mientras que los factores industrial 2 (acería), crustal y tráfico presentan sus máximos valores para la dirección N120, que coincide con la localización de Aceros Inoxidables Olarra, S.A.

La evolución estacional de la contribución media de cada uno de los seis factores identificados en Sondika se muestra en la Figura 4.26. En esta figura se aprecia cómo excepto los factores Industrial 1 (Zn/Pb) y crustal, los demás factores muestran una tendencia estacional clara, sobre todo los factores de tráfico y sulfato regional.

El factor de tráfico, constituido por elevados niveles de nitrato, presenta contribuciones máximas en los meses de invierno, cuando las bajas temperaturas y la alta humedad relativa ayudan a la formación de partículas de nitrato. Este comportamiento temporal puede estar relacionado por tanto con la inestabilidad térmica del nitrato amónico que se volatiliza en verano (Harrison y Pio, 1983; Willison, 1985; Seidl et al., 1996; Querol et al., 2004b). Por otro lado, el factor de sulfato regional muestra en general una tendencia estacional inversa, siendo máximo en verano, cuando la actividad fotoquímica es mayor y el  $SO_2$  se oxida más rápidamente (Hidy, 1994; Querol et al., 1999, 2001b, 2004b).

La contribución del factor marino a la masa total de  $PM_{10}$  fue mayor en invierno debido probablemente a la mayor frecuencia de frentes atlánticos con elevadas cargas de aerosol marino. Sin embargo, es posible que en verano la pérdida de HCl derivada de la reacción entre el  $HNO_3$  y NaCl, debida a la inestabilidad del nitrato amónico en verano, explique la menor carga de aerosol marino en el periodo estival.

El factor industrial 2, acería, presenta una mayor contribución a la masa total de  $PM_{10}$  en invierno que en verano debido probablemente a las menores emisiones asociadas

a esta fuente por una menor actividad como consecuencia del periodo vacacional del mes de agosto en verano.

La contribución del factor industrial 1 (Zn/Pb) y del factor crustal fue prácticamente igual en verano que en invierno lo que sugiere una emisión más o menos continua de estas fuentes durante todo el año.

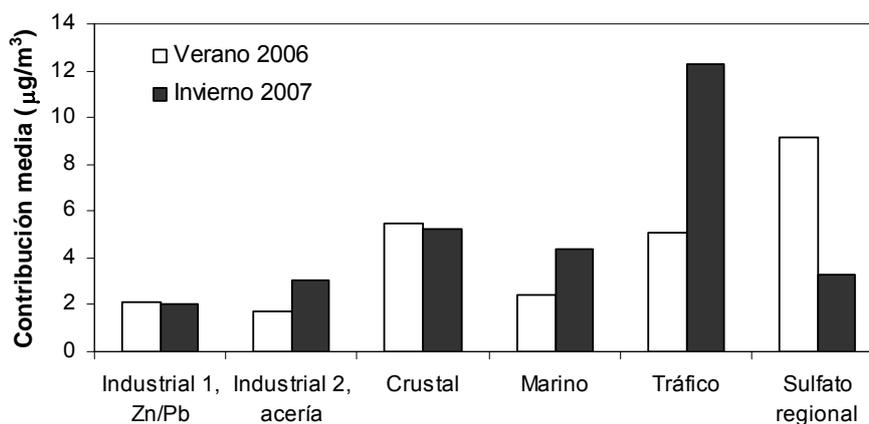


Figura 4.26 Variación estacional de la contribución media de los factores determinados por el modelo PMF a la masa total de  $PM_{10}$  en Sondika.

#### 4.7 Conclusiones

1. La estación de SANGRONIZ registró para el periodo 2006-2007 un valor medio de  $PM_{10}$  de  $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Durante este periodo se registraron valores medios de  $0.4 \text{ mg}/\text{m}^3$  de CO, 31 y  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}_x$ ,  $42 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $\text{O}_3$  y  $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $\text{SO}_2$ . El intervalo normal de los niveles medios anuales de  $PM_{10}$  registrados en Sondika para el periodo 2006-2007 fue de  $26\text{-}27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Estos valores están dentro del intervalo de los niveles medios,  $23\text{-}32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , y de los niveles medios anuales,  $22\text{-}37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , de  $PM_{10}$  registrados durante el periodo 2004-2007 por las estaciones urbanas del País Vasco.

2. El equipo automático BETA infravaloró los valores de concentración de PM<sub>10</sub> para el periodo de invierno con respecto al equipo manual de referencia DIGITEL. El factor de corrección (DIGITEL/BETA) fue de 1.00 para el periodo de Junio 2006-Septiembre 2006 (verano 2006) y de 1.20 para el periodo Diciembre 2006-Marzo 2007 (invierno 2007).
3. Una vez aplicados los factores de corrección, la estación de SANGRONIZ registró para el periodo 1 de Junio de 2006-31 de Mayo de 2007 un valor medio de 30 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>. Este valor medio se encuentra en la zona baja del intervalo calculado para estaciones urbanas (28-42 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>) y urbano-industriales (28-47 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>) de la Península Ibérica.
4. Teniendo en cuenta el promedio anual de PM<sub>10</sub> y el número de superaciones del valor límite diario obtenidos para la estación considerada, se cumpliría la Directiva 2008/50/CE concerniente a la no superación del valor límite anual de 40 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> y el relativo al número anual permitido de 35 superaciones del valor límite diario de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>, que fue de 26 días (de los 364 días considerados). Diez de las 26 superaciones coincidieron con episodios de intrusión de masas de aire africano.
5. En promedio, se ha determinado químicamente el 80 % de la masa total de PM<sub>10</sub>. Las mayores contribuciones correspondieron al OM+EC y a compuestos inorgánicos secundarios (CIS), con niveles medios de 8.5 µg/m<sup>3</sup>, 30 %, y 7.5 µg/m<sup>3</sup>, 26 %, respectivamente. Por otro lado, las partículas de naturaleza mineral presentaron una concentración de 4.1 µg/m<sup>3</sup>, 14 %. En cuanto al aerosol marino, la contribución ha sido de 1.9 µg/m<sup>3</sup>, 7 %. Los elementos traza más abundantes son el Zn, Pb, Mn, Cr, Cu y Ni, posiblemente asociados al desarrollo de actividades metalúrgicas y reciclado de metales en la zona.
6. Los niveles medios de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM<sub>10</sub> de la estación de SANGRONIZ han sido de 65, 1.2 (tanto de Cd como de As) y 17 ng/m<sup>3</sup>, respectivamente, todos ellos por debajo de los valores límite y objetivo indicados en las Directivas 2008/50/CE y 2004/107/CE. En el caso del Ni el valor medio registrado (17 ng/m<sup>3</sup>) está muy cerca del valor objetivo (20 ng/m<sup>3</sup>) cuando habitualmente el Ni en áreas urbanas presenta niveles medios por debajo de 5 ng/m<sup>3</sup>. El Mn (38 ng/m<sup>3</sup> concentración media anual) y el V (máximo valor registrado

de  $22 \text{ ng/m}^3$ ) tampoco superan los valores sugeridos por la Organización Mundial de la Salud.

7. Se ha evidenciado que la relación La/Ce en Sondika fue de 1.1. Esta relación es mucho mayor que la normalmente presente en zonas urbanas, con ratios correspondientes al origen crustal de estas tierras raras (0.6), de manera que existe, además del natural, un origen antropogénico del La en la zona de estudio. Este se ha asociado a las emisiones de una refinería, ya que el La se utiliza y emite en los procesos de refinado del petróleo y es muy característico de dichas emisiones.
8. El análisis de PMF ha permitido distinguir 6 factores (fuentes o tipos de fuentes) que contribuyen en la masa de las partículas  $PM_{10}$ : industrial 1 (Zn/Pb), industrial 2 (acería), crustal, marino, tráfico y sulfato regional. La contribución de cada uno de ellos fue de 2.0, 2.4, 5.4, 3.4, 8.6 y  $6.3 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  (7, 8, 19, 12, 32 y 23 %), respectivamente. En Sondika, el tráfico es la fuente principal de impacto sobre los niveles de material particulado en aire ambiente. La fuente regional de sulfato, siguiente en importancia en cuanto a la contribución, está muy influenciada por: (i) emisiones de una refinería, y (ii) emisiones asociadas a la combustión de coque de petróleo y fuel-oil de una central térmica y probablemente de buques.

CAPÍTULO



NIVELES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE PM<sub>10</sub>  
PASAIA

---



## **CAPÍTULO 5 - NIVELES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE PM<sub>10</sub>. PASAIA**

En los puertos se concentran, en un espacio litoral relativamente reducido, los problemas de todas y cada una de las empresas concesionarias y consignatarias, a los que se suman los impactos adicionales provenientes de los servicios portuarios e infraestructuras. Una tercera fuente de impactos la constituyen las emisiones del tráfico de buques y de los vehículos pesados. Un ejemplo de este tipo de ambiente portuario con problemas ambientales y quejas vecinales se encuentra en el Puerto de Pasaia, en la provincia de Gipuzkoa.

Debido a las reiteradas quejas de los vecinos se instaló una unidad móvil de control de la calidad del aire equipada con equipos de medida en continuo de partículas y otros contaminantes gaseosos, además de un equipo de medida gravimétrico de PM<sub>10</sub>. La elección del punto de muestreo, el muestreo gravimétrico y el mantenimiento de los equipos instalados en la unidad móvil corrieron a cargo del personal adscrito al Departamento de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio del Gobierno Vasco. En el presente apartado se interpreta la variabilidad de niveles y composición química de PM<sub>10</sub> registrados en la citada unidad móvil.

A continuación se describen en primer lugar las características de la zona de estudio, la ubicación exacta de la unidad móvil de control considerada y los distintos métodos de medida, automáticos y manual, utilizados. Además, se presenta la metodología para la intercomparación entre el equipo automático y gravimétrico de medida de PM<sub>10</sub>. En segundo lugar se describe de manera sucinta la metodología aplicada a lo largo de esta fase del estudio para el análisis químico de las muestras y la identificación y contribución de las fuentes a las partículas PM<sub>10</sub> en el emplazamiento estudiado. Para terminar se interpreta la variabilidad en niveles de PM<sub>10</sub> y se presentan los resultados del modelo estadístico utilizado.

### 5.1 Área de estudio

Pasaia es un municipio costero y portuario que se sitúa en la parte nororiental de la provincia de Gipuzkoa, a unos 5 km de Donostia-San Sebastián. Se trata de un municipio relativamente pequeño, de unos 11.34 km<sup>2</sup>, que está dispuesto en torno a la ría y puerto del mismo nombre.

La ría de Pasaia es un puerto natural, aislado de los embates del mar Cantábrico, y comunicada con éste mediante un estrecho canal natural. La bocana o entrada al puerto es relativamente estrecha, pues no supera los 200 metros de ancho. Los montes Ulia (231 m sobre el nivel del mar) y Jaizkibel (547 m sobre el nivel del mar) protegen a la ría y se encuentran a ambos lados de la bocana de su puerto. Los terrenos colindantes al puerto están totalmente urbanizados, salvo la zona cercana a la bocana y un sector del canal.



Figura 5.1. Situación del Puerto de Pasaia, mar Cantábrico y de los montes Ulia y Jaizkibel.

En el País Vasco sólo hay dos puertos de interés general, de los cuales el Puerto de Pasaia figura en el segundo puesto, por detrás del de Bilbao. Se trata de un puerto relativamente pequeño pero que tiene un importante peso en la economía guipuzcoana.

Una tercera parte del tráfico de mercancías del puerto se debe a la importación de chatarra que es empleada como materia prima de la industria siderúrgica de Gipuzkoa. Esa misma industria utiliza el puerto para dar salida a su producción. El 20 % del tráfico del puerto está compuesto por productos siderúrgicos (vigas, perfiles, etc.).

Pasaia tiene también gran importancia en el transporte de vehículos. Las fábricas de automóviles situadas en el interior del país, como Mercedes de Vitoria-Gasteiz o Volkswagen de Pamplona, se sirven del puerto guipuzcoano para dar salida a su producción.

Otra importante mercancía que se desembarca en el puerto es el carbón, destinado principalmente a la central térmica situada en las mismas instalaciones portuarias (Figura 5.2). La central térmica de la empresa Iberdrola que se halla dentro del recinto portuario tiene una capacidad de 240 MW y es la única central importante de producción de energía eléctrica de Gipuzkoa.

## **5.2 Unidad móvil de control de la calidad del aire**

Para la realización del presente estudio se han empleado los resultados de las medidas de los niveles de PM<sub>10</sub> y principales contaminantes gaseosos (CO, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y SO<sub>2</sub>) registrados en la unidad móvil de control de la calidad del aire perteneciente a la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire del Departamento de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio del Gobierno Vasco. Esta unidad móvil fue colocada en el Puerto de Pasaia frente al muelle de Molinao (MOLINAO en adelante), el cual, junto con la zona de Reloj, concentra las actividades de carga y descarga de chatarra del puerto. Su ubicación exacta corresponde a las coordenadas 43° 19' 05'' N y 01° 54' 45'' O (Figura 5.2 y 5.3).



Figura 5.2. Situación de la unidad móvil (MOLINAO) y ubicación de los muelles de Molinao y Relej, y de la central térmica.

En la unidad móvil se instaló un equipo automático basado en la atenuación de la radiación beta, descrito en el apartado 3.2.1 del capítulo 3, para la medida en continuo de la concentración de partículas  $PM_{10}$ .

Asimismo se utilizaron los parámetros meteorológicos básicos, velocidad y dirección del viento, temperatura, humedad, presión y radiación, entre otros, registrados en dicha unidad móvil y datos de precipitación registrados en la estación meteorológica de OIARTZUN, a unos 3 km al sureste, pertenecientes a la Agencia Vasca de Meteorología, Euskalmet.

### 5.2.1 Equipo de medida gravimétrico de $PM_{10}$

Para la realización del presente estudio se instaló además un equipo de medida gravimétrico con cabezal de  $PM_{10}$ , Digitel DHA-80 (similar al descrito en el apartado 4.2.1 del capítulo 4), junto a la unidad móvil de MOLINAO.



Figura 5.3. Vista de la localización de la zona de muestreo, la unidad móvil y el muestreador de alto volumen ubicados en MOLINAO, Puerto de Pasaia.

El muestreo de  $PM_{10}$  se efectuó durante algo más de tres meses, en concreto desde el 19 de Octubre de 2006 hasta el 26 de Enero de 2007. Durante este periodo de estudio se obtuvieron 85 muestras diarias de  $PM_{10}$ , las cuales, tras determinar los niveles de  $PM_{10}$  por gravimetría, se analizaron químicamente siguiendo la metodología descrita en los apartados 4.3 y 4.4 del capítulo 4. Los pesos de las muestras obtenidas sirvieron para comparar la masa obtenida mediante este procedimiento con la masa

determinada de manera automática, tal y como se ha expuesto en el apartado 4.2.2 del capítulo 4.

### **5.3 Tratamiento de las muestras**

Para el muestreo de partículas y su posterior caracterización química se han utilizado, al igual que en el estudio de Sondika, filtros de fibra de cuarzo (QF20, Schleicher & Schuell) de 150 mm de diámetro. Previamente al muestreo, los filtros fueron acondicionados y tarados en condiciones ambientales controladas.

Una vez obtenido el peso de los filtros antes y después de su utilización, y el volumen de aire aspirado, se determinaron los niveles de  $PM_{10}$  correspondientes a cada día de muestreo.

Después de obtener los niveles de partículas, los filtros de fibra de cuarzo son divididos en distintas fracciones para los siguientes tratamientos previos al análisis:

- 1) Una fracción de 1/4 de cada filtro es atacada en medio ácido para determinar las concentraciones de diversos elementos de interés. El ataque y puesta en solución se realizó aplicando una versión modificada del método de digestión propuesto por Querol et al. (2001 a y b).
- 2) Otra fracción de 1/4 de cada filtro se somete a un lixiviado mediante agua ultrapura en un baño de ultrasonidos y posterior calentamiento en estufa para la determinación de las fases solubles ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $NH_4^+$ ).
- 3) Finalmente, una fracción del filtro se destina a la determinación del contenido en  $C_{Total}$ , a partir de secciones de 25 mm de diámetro, que se extraen mediante la utilización de un sacabocados.

#### **5.4 Análisis químico de las muestras**

Las concentraciones de Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pb, Bi, Th y U en las soluciones resultantes de la digestión ácida de los filtros se han obtenido mediante Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS).

Las concentraciones de Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en los lixiviados de los filtros se han obtenido por Cromatografía Iónica.

Finalmente, los niveles de C<sub>Total</sub> se han determinado mediante un Analizador Elemental.

Además de estas determinaciones directas, se han obtenido de un modo indirecto las concentraciones de sulfato de origen marino (mSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) y no marino (nmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), SiO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y C<sub>no mineral</sub>.

#### **5.5 Contribución de fuentes a los niveles de PM<sub>10</sub>. Positive Matrix Factorization (PMF)**

Al igual que en el caso de Sondika, para el estudio de Pasaia se aplicó el modelo receptor *Positive Matrix Factorization* (PMF) (Paatero y Tapper, 1994) para la cuantificación de fuentes a los niveles de PM<sub>10</sub>. Se han identificado una serie de factores aplicando este modelo a los datos de niveles y composición química disponibles para MOLINAO. A través del modelo se ha obtenido además la composición de estos factores así como la fracción de varianza de cada especie explicada por cada factor. Finalmente se han cuantificado los aportes de estos factores a los niveles de PM<sub>10</sub> en la estación estudiada.

Tanto el tratamiento y el análisis químico de las muestras como la interpretación del origen de los componentes de PM<sub>10</sub> se han descrito con detalle en los apartados 4.3, 4.4 y 4.5 del capítulo 4.

## **5.6 Resultados y discusión**

En este apartado se presentan los resultados concernientes a niveles de concentración y composición química de partículas PM<sub>10</sub> obtenidos en el Puerto de Pasaia durante el desarrollo de la campaña de muestreo llevada a cabo a lo largo del periodo comprendido entre los días 19 de Octubre de 2006 y 26 de Enero de 2007.

Se describen en primer lugar los niveles y patrones de evolución diaria de los niveles de las especies contaminantes gaseosas registradas en el emplazamiento de medida, así como las principales características de la dinámica atmosférica durante el periodo de estudio.

Posteriormente se presentan y analizan los valores medios y diarios de concentración de partículas PM<sub>10</sub> obtenidos tanto con el equipo gravimétrico como con el equipo automático. A partir de la intercomparación entre los valores simultáneos obtenidos con distintos tipos de equipos, se ha podido determinar un factor de corrección de las series de valores diarios de PM<sub>10</sub> registrados con el equipo automático, al objeto de evaluar el cumplimiento de las exigencias de la Directiva 2008/50/CE.

Por último se muestran los resultados de los niveles de concentración y la composición química del material particulado PM<sub>10</sub> y la estimación tanto cualitativa como cuantitativa de las distintas categorías o fuentes de partículas de PM<sub>10</sub> en la zona de estudio. De este modo se ha podido valorar el grado de contaminación en PM<sub>10</sub> existente en dicho emplazamiento así como las principales fuentes y procesos que intervienen en la emisión y formación de partículas.

### **5.6.1 Niveles de contaminantes**

Entre el 19 de Octubre de 2006 y el 26 de Enero de 2007 las estaciones urbanas de la zona de Donostia-San Sebastián, Easo y Rentería, presentadas en el capítulo 3 registraron niveles medios de 32 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>. Durante ese periodo, con el equipo automático de la unidad móvil instalada en MOLINAO se obtuvo un valor medio de 67 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>. Así pues, se puede observar que el emplazamiento objeto de estudio

registró niveles de PM<sub>10</sub> muy superiores a los registrados como promedio por las estaciones urbanas ubicadas en la zona de Donostia-San Sebastián.

Para ese periodo, además, se registraron en MOLINAO niveles medios de 0.5 mg/m<sup>3</sup> de CO, 50 µg/m<sup>3</sup> de NO<sub>2</sub>, 193 µg/m<sup>3</sup> de NO<sub>x</sub>, 22 µg/ m<sup>3</sup> de O<sub>3</sub> y 9 µg/m<sup>3</sup> de SO<sub>2</sub>. En ese mismo periodo las estaciones de Easo y Rentería registraron como promedio valores de 0.5 mg/m<sup>3</sup> de CO, 43 µg/m<sup>3</sup> de NO<sub>2</sub>, 124 µg/m<sup>3</sup> de NO<sub>x</sub>, 23 µg/m<sup>3</sup> de O<sub>3</sub> y 8 µg/m<sup>3</sup> de SO<sub>2</sub> (Tabla 5.1). Se observa que los niveles de CO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y SO<sub>2</sub> registrados estarían en el intervalo de las observadas para las estaciones urbanas de la zona de Donostia-San Sebastián, mientras que los niveles de NO<sub>x</sub> (y por tanto NO, 94 µg/ m<sup>3</sup> en MOLINAO frente a 53 µg/ m<sup>3</sup> como promedio de Easo y Rentería) fueron muy elevados en el emplazamiento estudiado.

Tabla 5.1. Niveles medios de CO en mg/m<sup>3</sup> y de NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, PM<sub>10</sub> y SO<sub>2</sub> en µg/m<sup>3</sup> registrados en MOLINAO y en las estaciones urbanas de Easo y Rentería para el periodo 19/10/2006-26/01/2007.

Estación	CO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	O <sub>3</sub>	PM <sub>10</sub>	SO <sub>2</sub>
	19/10/2006-26/01/2007					
<b>MOLINAO</b>	0.5	50	193	22	67	9
Easo	0.5	52	138	21	31	-
Rentería	0.5	35	111	25	34	8

En la Figura 5.4 se representan para el periodo 19 de Octubre de 2006 a 26 de Enero de 2007 los patrones medios diarios de evolución horaria de concentración de PM<sub>10</sub> y de contaminantes gaseosos (CO, NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>) obtenidos a partir de las medidas registradas en la unidad móvil ubicada en MOLINAO. Dicho patrón se calculó para cada parámetro, promediando los valores de concentración a la misma hora para todos los días. Debido a su escasa variación no se han incluido los valores de SO<sub>2</sub>.

La variación temporal de los niveles de O<sub>3</sub>, es opuesta a la del CO, NO y NO<sub>2</sub>, coincidiendo los máximos niveles de O<sub>3</sub> con mínimos de CO, NO y NO<sub>2</sub>, y viceversa. El ciclo diario del O<sub>3</sub> es el propio de estaciones urbanas, fuertemente influenciadas debido a su consumo por las emisiones de tráfico y otras fuentes antropogénicas. Se registraron los niveles de O<sub>3</sub> más elevados durante las horas centrales del día,

consecuencia de la mayor actividad fotoquímica de la atmósfera, con un máximo pronunciado entre las 13:00 y las 15:00 horas GMT. El mínimo, registrado entre las 7:00 y 9:00 horas GMT, se debió probablemente a los elevados niveles de NO en esas horas y a la reacción de este con el O<sub>3</sub> (Blum et al., 1997; Ribas y Peñuelas, 2004).

Las especies gaseosas CO, NO y NO<sub>2</sub>, trazadoras del tráfico y de los procesos de combustión, presentaron comportamientos parejos y típicos de entornos urbanos (Zabalza et al., 2007; Moreno et al., 2009). El patrón diario presentó un máximo matinal entre las 8:00 y las 9:00 horas GMT y otro vespertino entre las 19:00 y las 20:00 horas GMT, asociados probablemente a las horas de mayor flujo de tráfico en la zona. Dicha evolución diaria fue también apreciable en los valores de PM<sub>10</sub>, lo cual indica la fuerte asociación entre los niveles de concentración de PM<sub>10</sub> y las emisiones procedentes del tráfico.

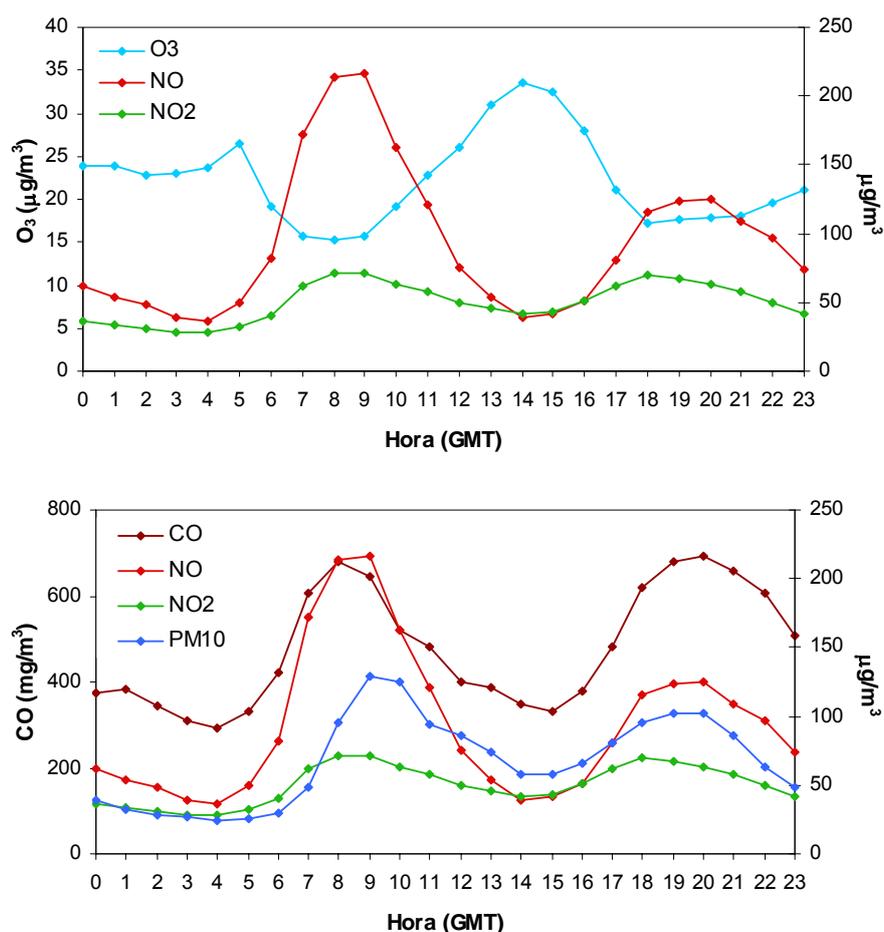


Figura 5.4. Evolución de los niveles medios horarios de PM<sub>10</sub> y de los contaminantes gaseosos (CO, NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>) en MOLINAO para el periodo 16/10/2006-26/01/2007.

Los niveles de CO, NO y NO<sub>2</sub> y PM<sub>10</sub> fueron sensiblemente más elevados entre semana que durante el fin de semana (Figura 5.5). Este comportamiento, conocido como “efecto fin de semana”, está ocasionado fundamentalmente por el descenso de las emisiones del tráfico y otras fuentes antrópicas durante dicho periodo (Pun et al., 2003; Baldasano et al., 2005; Riga-Karandinos et al., 2005).

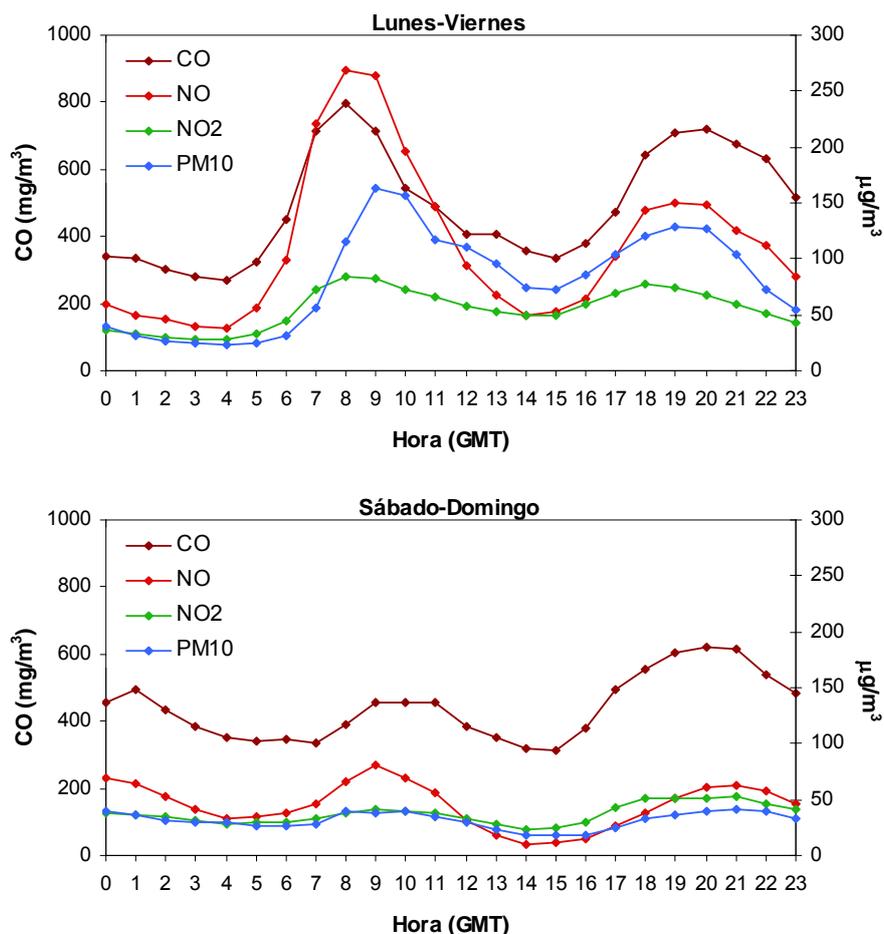


Figura 5.5. Evolución de los niveles medios horarios de PM<sub>10</sub> y de los contaminantes gaseosos (CO, NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>) en función de los días laborables y fines de semana en MOLINAO para el periodo 16/10/2006-26/01/2007.

Se ha llevado a cabo un estudio de las correlaciones existentes entre la variación horaria de los niveles de partículas PM<sub>10</sub> frente a uno de los contaminantes más significativos del tráfico, esto es, el NO. En la Figura 5.6 se aprecia claramente cómo en muchos casos los picos o máximos de PM<sub>10</sub> coinciden con picos o máximos de NO, contaminante que en esta estación es atribuible principalmente al tráfico tal y como ya

se ha indicado anteriormente. No obstante, no parece que se tratara de una relación causa-efecto inmediata, como muestra el desacoplamiento para un gran número de ocasiones (flechas rojas en la figura 5.6).

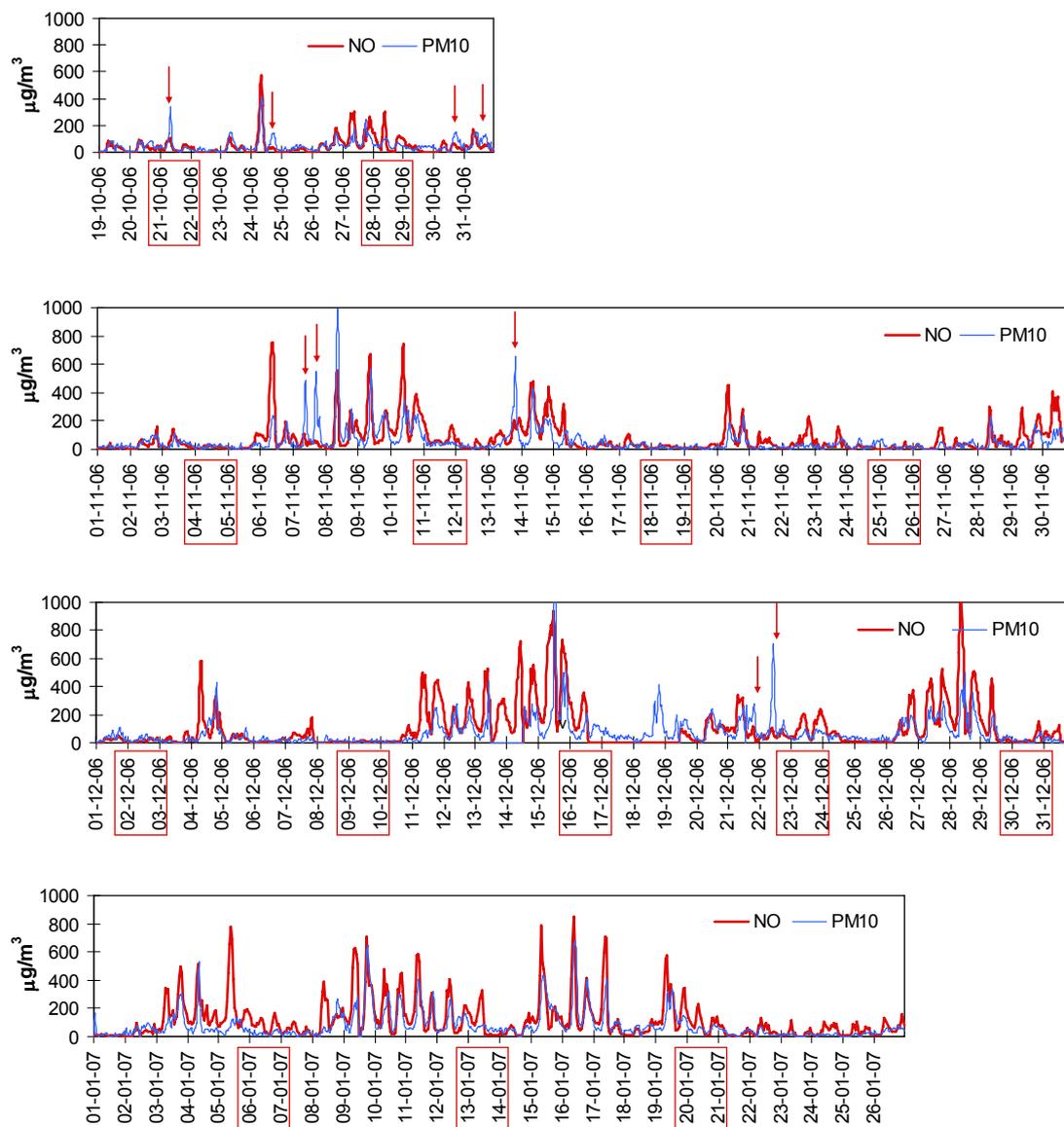


Figura 5.6. Series temporales de niveles medios horarios de PM<sub>10</sub> y NO para el periodo 19/10/06-26/01/07 en MOLINAO. Las flechas rojas indican niveles elevados de PM<sub>10</sub> que no coinciden con incrementos de NO. Los rectángulos indican fines de semana.

En la figura 5.6 se observa también que a lo largo del periodo estudiado se registraron en ocasiones, sobre todo durante los meses de Octubre y Noviembre de 2006, picos de PM<sub>10</sub> sin que hubiese un aumento significativo de NO. Análogamente, en Enero de

2007, aunque los aumentos de PM<sub>10</sub> parecen estar estrechamente asociados a incrementos en el NO, se dieron varios casos de niveles altos de NO sin que se registrase un aumento equivalente en los niveles de PM<sub>10</sub>.

Todo ello parece indicar la existencia de una fuente relacionada con el tráfico, puesta de manifiesto por la relación entre la concentración de PM<sub>10</sub> y los niveles de NO, y de otra fuente adicional de PM<sub>10</sub> donde no se observa relación entre la concentración del material particulado y los niveles de NO.

### 5.6.2 Dinámica atmosférica. Viento

En capítulos anteriores de este trabajo se ha mostrado que los niveles y las tendencias temporales de los niveles de los contaminantes atmosféricos estudiados en otras zonas resultaron de la combinación de diversos factores, tales como la evolución temporal de las emisiones antropogénicas y las condiciones atmosféricas. Se ha descrito cómo las emisiones del tráfico y de otras fuentes antropogénicas, así como la dinámica atmosférica regulan la variabilidad temporal de los niveles de los contaminantes a escala diaria y anual. La dirección y velocidad de viento, así como la intensidad de la radiación solar y la humedad también influyen en la variabilidad de niveles y tendencia estacional de los diferentes contaminantes atmosféricos.

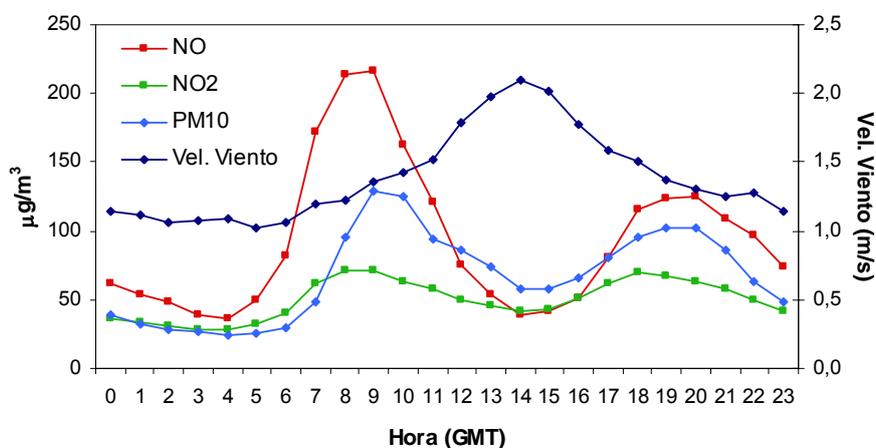


Figura 5.7. Evolución de los niveles medios horarios de NO y NO<sub>2</sub> y PM<sub>10</sub>, y velocidad de viento en MOLINAO para el periodo 16/10/2006-26/01/07.

En el caso de MOLINAO, como se puede apreciar en la Figura 5.7 la variación temporal de los niveles de los contaminantes fue opuesta a la velocidad de viento. Los máximos niveles de NO, NO<sub>2</sub> y PM<sub>10</sub> (y CO, aunque no se presente en la figura) coincidieron con la mínima velocidad de viento y viceversa (Vignati et al., 1996; Fenger, 1999).

Con objeto de realizar un estudio detallado de las posibles relaciones entre la variabilidad de los niveles de partículas y otros contaminantes atmosféricos, y la dirección del viento se elaboraron una serie de rosas de los vientos en las cuales se representó la concentración del contaminante en cuestión respecto a la dirección de origen del mismo en MOLINAO durante el periodo 19/10/2006-26/01/2007.

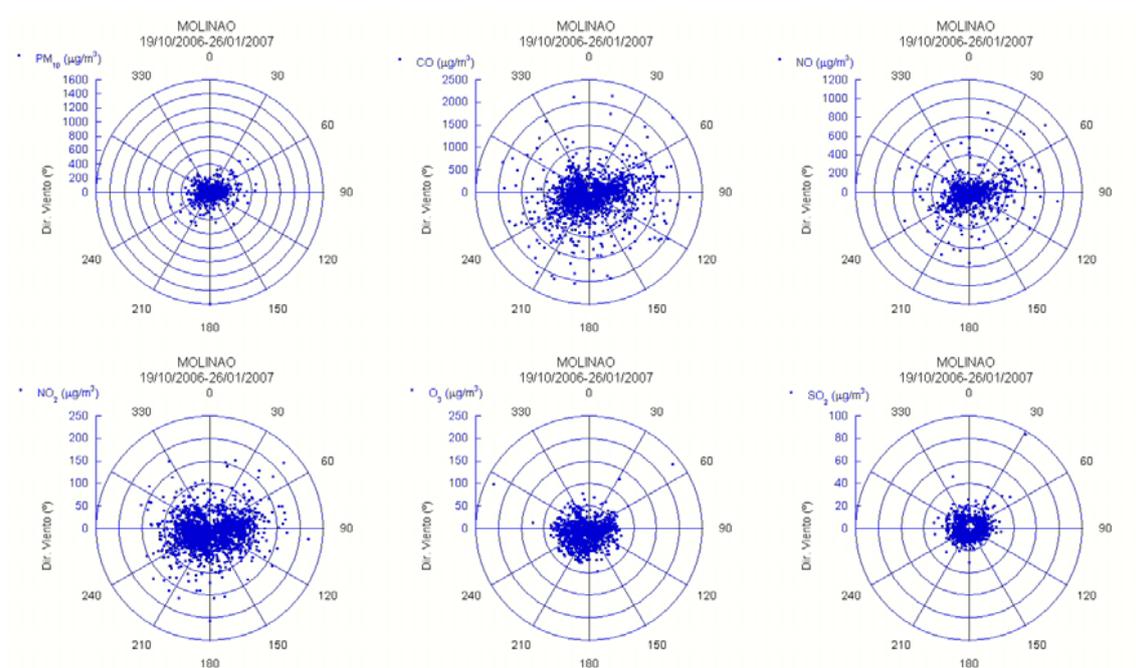


Figura 5.8. Rosas de los vientos calculadas a partir de los niveles horarios de partículas PM<sub>10</sub> y otros contaminantes atmosféricos (CO, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y SO<sub>2</sub>) en función de la dirección de viento en MOLINAO durante el periodo 19 de Octubre de 2006-26 de Enero de 2007.

En cuanto a las partículas PM<sub>10</sub>, al igual que para los contaminantes gaseosos CO, O<sub>3</sub> y SO<sub>2</sub>, no se observa ninguna dirección de viento preferente de aporte a la zona de estudio. En la Figura 5.8 se observa que la llegada de estos contaminantes se produjo con una intensidad prácticamente similar desde todas las direcciones.

Para el NO tampoco se observa ninguna dirección de viento preferente clara, aunque se aprecia cierto incremento en una dirección aproximadamente N30-60. El NO<sub>2</sub> tampoco muestra ninguna dirección de viento preferente, presentando una rosa de vientos más dispersa que el NO coherente con el carácter secundario de este contaminante.

### 5.6.3 Niveles de PM<sub>10</sub>

A continuación se presentan los niveles medios de PM<sub>10</sub> registrados con el equipo gravimétrico DIGITEL y el automático BETA durante el periodo 19 de Octubre de 2006 a 26 de Enero de 2007 en MOLINAO. La Tabla 5.2 resume los resultados obtenidos con los diferentes equipos.

Con respecto a las muestras obtenidas con el equipo gravimétrico DIGITEL, el nivel medio de concentración de partículas obtenido fue de 65 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>. El número de muestras válidas recogidas con este método ha sido de 85, de manera que la disponibilidad de datos sobre el muestreo planeado ha sido del 85 % (N=85/100).

Tabla 5.2. Niveles medios, desviación típica e intervalos de concentración de PM<sub>10</sub> en µg/m<sup>3</sup> registrados en MOLINAO con el equipo gravimétrico DIGITEL y el automático BETA durante el periodo 19 Octubre 2006-26 Enero 2007. N: número de datos válidos.

	DIGITEL PM <sub>10</sub>	N	BETA PM <sub>10</sub>	N
<b>MEDIA</b>	<b>65</b>	<b>85</b>	<b>67</b>	<b>85</b>
<b>DESVIACIÓN TÍPICA</b>	45		50	
<b>INTERVALO DE VALORES</b>	13-200		12-207	

El equipo automático BETA registró un valor medio de 67 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> para los 85 días en los que se efectuó el muestreo gravimétrico. Para esos días el equipo gravimétrico DIGITEL registró un valor simultáneo de 65 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>. El equipo automático sobrevaloró ligeramente los niveles de PM<sub>10</sub> y registró un valor medio solamente un 3 % superior al obtenido con el método gravimétrico.

Al igual que en el estudio de Sondika para determinar el factor de corrección para los datos del equipo BETA se llevó a cabo la intercomparación entre los valores de concentración de  $PM_{10}$  obtenidos con el equipo gravimétrico DIGITEL y los obtenidos con el equipo automático BETA (Figura 5.9). Este estudio se realizó de acuerdo a la metodología propuesta por el EC Working Group on Particulate Matter (European Commission, 2002) tal y como se ha expuesto en el apartado 4.2.2 del capítulo 4. Para que el factor sea válido la guía recomienda que el número de medidas simultáneas válidas para el periodo de estudio sea mayor de 30 y que la ordenada en el origen  $b$  sea menor de 5 en valores absolutos y el coeficiente de correlación  $R^2$  sea mayor de 0.8 para el factor calculado. Requisitos que se cumplen en el caso de este estudio en su totalidad.

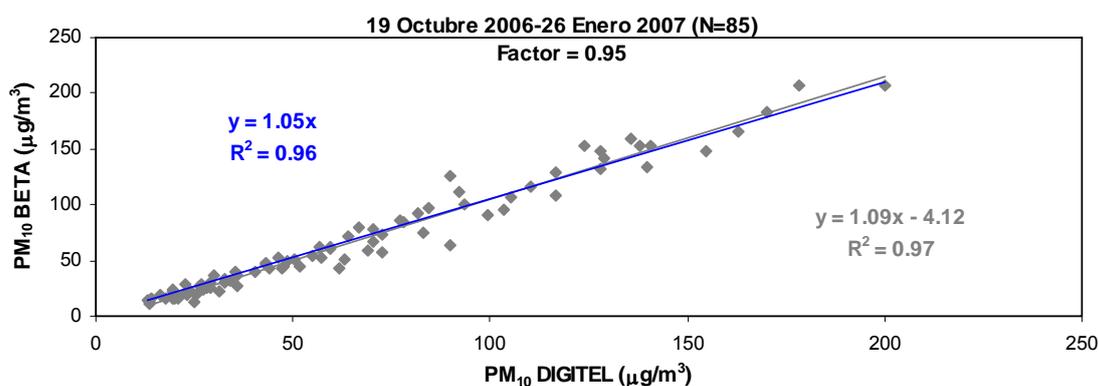


Figura 5.9. Correlación entre los datos del equipo gravimétrico DIGITEL y los obtenidos con el equipo automático BETA para el  $PM_{10}$  en MOLINAO para el periodo 19/10/2006-26/01/2007. N: número de datos válidos.

Como resultado del estudio de intercomparación entre los valores de concentración de  $PM_{10}$  obtenidos simultáneamente con los equipos gravimétrico y automático entre los días 19 de Octubre de 2006 y 26 de Enero de 2007, se determinó un factor de corrección de 0.95 (DIGITEL/BETA) para todo el periodo. Los valores de  $PM_{10}$  que se presentan a continuación son el resultado de la aplicación de este factor de corrección a los valores obtenidos con el equipo automático BETA.

Una vez aplicado el factor de corrección, el valor medio registrado en MOLINAO para el periodo en el que se realizó el muestreo gravimétrico es de  $63 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (para 97 datos válidos). Este valor medio se encuentra muy por encima del intervalo calculado para estaciones urbanas ( $28-42 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$ ), urbano-industriales ( $28-47 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$ )

y de “hotspots” de tráfico/industrial (37-48  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub>) de la Península Ibérica (Querol et al., 2009). Por tanto cabe calificar a estos niveles como muy elevados.

En cuanto al valor límite diario de concentración de 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub> indicado por la Directiva Europea de Calidad de Aire 2008/50/CE, este se superó en 46 de los 97 días, esto es, casi en el 50 % de los días, muy por encima de los 35 días de superación fijados, teniendo en cuenta que sólo se han considerado 97 días de los 365/366 que puede tener un año. A los valores de PM<sub>10</sub> registrados en MOLINAO les corresponde un percentil 90.4 de 141  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (valor muy superior a 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de manera que en esta ubicación se supera sin duda el número de días de superación permitido para el valor límite diario establecido por la legislación.

Del total de 46 superaciones del valor límite diario de PM<sub>10</sub> en MOLINAO, sólo 5 de ellas coincidieron con episodios de intrusión de masas de aire africano con alto contenido en partículas por lo que se les pudo asignar un origen natural dominante, pese a que normalmente se solapan las partículas transportadas con las emitidas en el entorno de la estación por procesos locales. Por tanto, al sustraerlas del total, resulta un número de 41 superaciones en 97 días de medida que se consideran como causadas por emisiones antropogénicas de tipo local.

El valor medio anual de PM<sub>10</sub> para el periodo 19/10/2007-26/01/2007, restando la contribución africana sería de 62  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Este valor es 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y un 2 % más bajo que el obtenido sin restar la contribución de los días identificados como días con transporte de partículas desde el continente africano.

En la Figura 5.10 se muestran los niveles medios diarios de PM<sub>10</sub> en MOLINAO determinados con la medida del equipo automático BETA corregidos para el periodo 19 de Octubre de 2006 a 26 de Enero de 2007. En esta figura se observa, como norma general, que los niveles medios diarios fueron muy inferiores los días de fin de semana (flechas rojas) en comparación con los niveles registrados durante los días laborables.

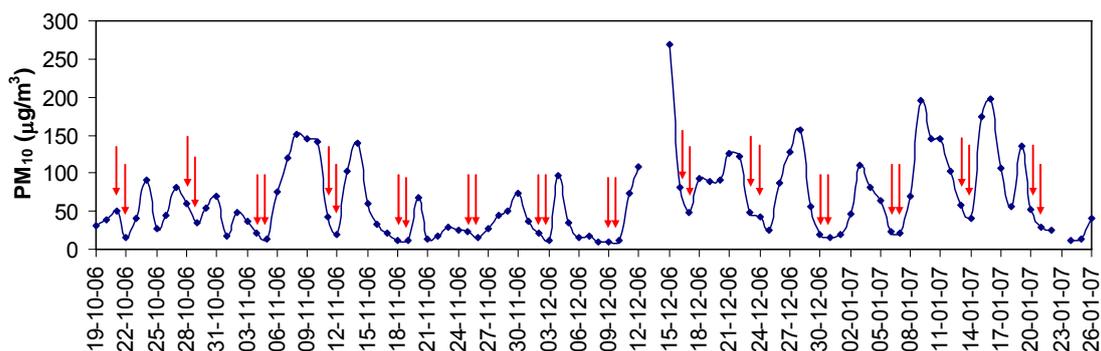


Figura 5.10. Series de valores diarios de concentración de PM<sub>10</sub> obtenidos en MOLINAO durante el periodo 19/10/06-26/01/07. Las flechas rojas indican días de fines de semana.

En la Tabla 5.3 se observa que el promedio de PM<sub>10</sub> durante los días laborables (de lunes a viernes) fue de 77 µg/m<sup>3</sup> con un valor máximo de 269 µg/m<sup>3</sup> (para 69 datos válidos), valores muy superiores a los 30 µg/m<sup>3</sup> de promedio y 82 µg/m<sup>3</sup> como valor máximo (para 28 datos válidos) registrados durante los fines de semana (sábado y domingo).

Tabla 5.3. Niveles medios, número de datos válidos e intervalos de niveles de PM<sub>10</sub> en µg/m<sup>3</sup> registrados en MOLINAO durante el periodo 19 Octubre 2006-26 Enero 2007 para los días laborables y los días de fin de semana. N>50: número de datos por encima del valor límite diario de concentración de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>.

	LABORABLES			FIN DE SEMANA		
	PM <sub>10</sub>	N	N>50	PM <sub>10</sub>	N	N>50
<b>MEDIA</b>	<b>77</b>	<b>69</b>	<b>41</b>	<b>30</b>	<b>28</b>	<b>5</b>
<b>INTERVALO DE VALORES</b>	11-269			9-82		

Por otro lado, el valor límite diario de concentración de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> en el emplazamiento estudiado fue superado durante 41 de 69 días (59 % de los días) para los días laborables y 5 de 28 días (18 % de los días) para los fines de semana. Además, 4 de los 5 días de superación del valor límite diario que coinciden con fines de semana estuvieron precedidos de superaciones importantes en los días laborables anteriores.

Todo esto apunta claramente al origen antropogénico de niveles tan elevados de PM<sub>10</sub> probablemente de tipo industrial, de tráfico o relacionados con transporte de materiales, que se desarrollaría durante los días laborables y no durante los fines de semana.

Se ha realizado un análisis de los niveles de PM<sub>10</sub> en relación con los días de atraque de buques/descarga de desperdicios de hierro (chatarra) en el Puerto de Pasaia y con los días de precipitación registrados en la estación meteorológica de OIARTZUN.

### **5.6.3.1 Niveles de PM<sub>10</sub> y descarga de chatarra**

Según los datos suministrados por la Autoridad Portuaria de Pasaia-Prestación de Servicios Portuarios, durante los 97 días en los que se llevaron a cabo las medidas de PM<sub>10</sub> en el aire ambiente de MOLINAO con el equipo automático BETA se realizaron maniobras de atraque de buques con descarga de chatarra en 53 días, todos ellos en días laborables.

Se dispone de las fechas de atraque de buques y tonelajes descargados, pero no de las fechas y horas en que tuvo lugar la descarga efectiva de la chatarra. Esto imposibilita que podamos realizar una evaluación precisa de la posible relación existente entre descarga de chatarra y niveles de PM<sub>10</sub> en el aire ambiente, algo que podría llevarse a cabo de forma relativamente sencilla a partir de los datos horarios de partículas suministrados por la unidad móvil. La evaluación se hará, por tanto, a partir de los datos de PM<sub>10</sub> del instrumento BETA, corregidos, para periodos de 24 horas asumiendo para ello, en principio, que la fecha de descarga de chatarra coincidió con la de atraque de buque en el Puerto de Pasaia.

Es evidente que se trata de una aproximación limitada dado que la actividad de descarga no tuvo porqué coincidir con el atraque y, por otra parte, el muestreo durante un periodo de 24 horas pudo enmascarar la existencia de emisiones puntuales elevadas de PM<sub>10</sub>, ya sean procedentes de la actividad portuaria o de otras fuentes.

Por todo ello, las conclusiones que se obtengan de los datos de atraque de buques y tonelaje de chatarra suministrados por la Autoridad Portuaria de Pasaia deben

manejarse con cierta cautela y deberían ser precisados mediante un estudio complementario utilizando fechas y horas reales de la descarga de chatarra.

En la Tabla 5.4 se presentan los niveles medios de PM<sub>10</sub> registrados con el equipo automático BETA en MOLINAO durante el periodo 19 de Octubre de 2006 a 26 de Enero de 2007 para los días con y sin atraque de buque y de descarga de chatarra.

El promedio de PM<sub>10</sub> para los 53 días en los que se produjo atraque de buques/descarga de chatarra fue superior al promedio obtenido para el conjunto de días de muestreo: 81 µg/m<sup>3</sup>, frente a 63 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente. Además, para 35 de esos 53 días en los que se produjeron maniobras de atraque de buques y, presumiblemente, actividades de descarga de chatarra, esto es, durante el 66 % de dichos días, se superó el nivel límite diario de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> de la normativa.

Tabla 5.4. Niveles medios, número de datos válidos e intervalos de concentración de PM<sub>10</sub> en µg/m<sup>3</sup> registrados en MOLINAO durante el periodo 19 Octubre 2006-26 Enero 2007 para los días con y sin atraque de buques. N>50: número de datos por encima del valor límite diario de concentración de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>.

	CON ATRAQUE DE BUQUES			SIN ATRAQUE DE BUQUES		
	PM <sub>10</sub>	N	N>50	PM <sub>10</sub>	N	N>50
<b>MEDIA</b>	81	53	35	42	44	11
<b>INTERVALO DE VALORES</b>	11-269			9-174		

En los días en que no hubo maniobras de atraque de buques/descarga de chatarra, que fueron 44 días en total incluyendo todos los fines de semana del periodo de muestreo, se registraron un promedio de 42 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>. Este valor es un 48 % más bajo que el obtenido para los días de atraque de buques/descarga de chatarra. Durante los días en que no hubo atraque de buques con chatarra y, en principio, tampoco descargas de este material, el nivel límite diario de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> que marca la normativa actual se superó en 11 ocasiones. Esto es, únicamente durante un 25 % de los días, cifra muy inferior al 66 % de los días coincidentes con atraque de buques/descarga de chatarra.

Cabe señalar que de estos 11 días de superación de los niveles de PM<sub>10</sub> (6 corresponden a días laborables y 5 a fines de semana) en la mayoría de los casos ocurrieron al día siguiente de producirse un atraque de buques/descarga de chatarra (7 casos). Solamente en dos ocasiones, los días 3 y 15 de Enero de 2007, la superación se produjo en días que precedieron a la actividad de atraque de buque/descarga de chatarra. Para 2 de los 11 días, 28 de Octubre de 2006 y 20 de Enero de 2007, las superaciones coincidieron con días de intrusión de masas de aire de origen africano.

Durante los fines de semana, aunque probablemente no haya maniobras de descarga de chatarra, puede haber material sedimentado resuspendible que puede emitirse por acción del viento, aun sin actividad, ya que 42 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> siguen siendo niveles elevados de partículas.

#### **5.6.3.2 Niveles de PM<sub>10</sub> y precipitación**

Según los datos suministrados por Euskalmet, durante 40 de los 97 días en los que se realizó la medida de partículas en tiempo real, se registraron precipitaciones en la estación meteorológica de OIARTZUN.

En la Tabla 5.5 se presentan los niveles medios de concentración de partículas PM<sub>10</sub> registrados con el equipo automático BETA en MOLINAO durante el periodo 19 de Octubre de 2006 a 26 de Enero de 2007 para los días con y sin precipitación. Hay que señalar que no se dispone de registro horario de la precipitación, por lo cual las precipitaciones susceptibles de producir un efecto de limpieza de la atmósfera pudieron no haber correspondido a momentos de descarga y/o posteriores. Este hecho viene avalado por el caso correspondiente al máximo en concentración de PM<sub>10</sub> que corresponde a un día registrado como de lluvia, Tabla 5.5.

El promedio de PM<sub>10</sub> para los 40 días en los que se registraron precipitaciones fue de 36 µg/m<sup>3</sup>, inferior al promedio obtenido para los 97 días de muestreo (63 µg/m<sup>3</sup>). Además, para 7 de esos 40 días, esto es, durante el 18 % de dichos días, se superó el nivel límite diario de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>.

Tabla 5.5. Niveles medios, número de datos válidos e intervalos de concentración de PM<sub>10</sub> en µg/m<sup>3</sup> registrados en MOLINAO durante el periodo 19 Octubre 2006-26 Enero 2007 para los días sin y con precipitación. N>50: número de datos por encima del valor límite diario de concentración de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>.

	SIN PRECIPITACIÓN			CON PRECIPITACIÓN		
	PM <sub>10</sub>	N	N>50	PM <sub>10</sub>	N	N>50
<b>MEDIA</b>	<b>82</b>	<b>57</b>	<b>39</b>	<b>36</b>	<b>40</b>	<b>7</b>
<b>INTERVALO DE VALORES</b>	14-197			9-269		

En cuanto a los días en los que no se registró precipitación, que fueron 57 días en total, se registró un promedio de 82 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>. Este valor es un 56 % más alto que el obtenido para los días de precipitación. Durante los días en que no hubo precipitación el nivel límite diario de la normativa se superó en 39 ocasiones. Esto es, durante un 68 % de los días, cifra muy superior al porcentaje del 18% de los días con precipitación.

### 5.6.3.3 Niveles de PM<sub>10</sub>, descarga de chatarra y precipitación

Vista la posible influencia de los movimientos portuarios de atraque de buque/descarga de chatarra en los niveles de PM<sub>10</sub> y la incidencia de los episodios de precipitación en la reducción de los niveles de PM<sub>10</sub> durante el periodo estudiado se ha procedido a examinar el efecto de los dos factores en los niveles de PM<sub>10</sub>.

Durante los días de atraque de buque/descarga de chatarra coincidentes con episodios de precipitación el promedio de PM<sub>10</sub> fue de 52 µg/m<sup>3</sup>, valor muy elevado pero muy por debajo de los 96 µg/m<sup>3</sup> registrados de media durante los días de atraque de buque/descarga de chatarra sin episodios de precipitación (Tabla 5.6).

Durante la mayoría de los días en que hubo atraque/descarga de buques de chatarra sin episodios de precipitación se superaron los niveles permitidos de PM<sub>10</sub>: 28 días de los 35 posibles (el 80 % de los casos). Sin embargo, durante los 18 días de atraque de buque/descarga de chatarra con episodios de precipitación, el número de

superaciones fue muy inferior: solamente se produjeron 7 superaciones a lo largo de los 18 días posibles, lo que representa el 39 % de los casos.

Tabla 5.6. Niveles medios, número de datos válidos e intervalos de concentración de PM<sub>10</sub> en µg/m<sup>3</sup> registrados en MOLINAO durante el periodo 19 Octubre 2006-26 Enero 2007 para los días con atraque de buques y sin y con precipitación. N>50: número de datos por encima del valor límite diario de concentración de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>.

	CON ATRAQUE-SIN PRECIPITACIÓN			CON ATRAQUE-CON PRECIPITACIÓN		
	PM <sub>10</sub>	N	N>50	PM <sub>10</sub>	N	N>50
<b>MEDIA</b>	96	35	28	52	18	7
<b>INTERVALO DE VALORES</b>	26-197			11-269		

Así pues, y como no podía ser de otra manera, se constata que los eventos de lluvia tuvieron una incidencia sumamente importante en la disminución de los niveles de PM<sub>10</sub>. No obstante, se observa que el efecto de la limpieza no es suficiente para conseguir una reducción de las emisiones fugitivas de PM<sub>10</sub> de la descarga o de los acopios del muelle. Únicamente cuando no existe actividad portuaria se registran unos niveles de PM<sub>10</sub> relativamente bajos, aunque 42 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> siguen siendo niveles elevados de partículas, posiblemente ocasionados por el material de los acopios o sedimentado en las dársenas que se resuspende con facilidad o bien por el transporte de éstos últimos en camiones.

#### 5.6.4 Composición química del material particulado

En este apartado se exponen los resultados concernientes a la composición química de PM<sub>10</sub>, obtenidos a partir del análisis de las muestras recogidas en el muelle de MOLINAO.

En la Tabla 5.7 se presentan los valores medios y máximos de concentración de los componentes mayores y trazas analizados en el conjunto de muestras de PM<sub>10</sub> recogidas en MOLINAO.

En promedio se ha podido determinar el 92 % de la masa total de PM<sub>10</sub> a partir del conjunto de componentes analizados y de aquellos deducidos con las relaciones estequiométricas (apartado 4.4, capítulo 4). Parte de la masa no determinada podría atribuirse a un cierto contenido de agua que, o bien forma parte de la composición de las partículas, o bien ha sido absorbida por las mismas; y otra parte a material orgánico no determinado asociado a elementos como el hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. De cualquier manera, el porcentaje total de la masa analizada es del mismo orden que la obtenida en otros estudios llevados a cabo en la Península Ibérica (Querol et al., 2001 a y b, 2004b; Viana et al., 2002; Salvador et al., 2004, 2007; Zabalza et al., 2007; Pérez et al., 2008b; Pey et al., 2009 a y b).

En las muestras de PM<sub>10</sub> de MOLINAO el componente más abundante fue el carbono de naturaleza no mineral, OM+EC, con un valor promedio de 23 µg/m<sup>3</sup>. Esta concentración representa el 35 % de la concentración total de PM<sub>10</sub> obtenida. El resto de los componentes más abundantes fueron el carbonato, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y la sílice, SiO<sub>2</sub> (8.5 y 6.2 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente), el Ca (5.6 µg/m<sup>3</sup>), el Fe (4.8 µg/m<sup>3</sup>) y el nitrato, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y el sulfato no marino, nmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (ambos 2.5 µg/m<sup>3</sup>).

Estos valores indican el carácter carbonoso antrópico del material particulado atmosférico registrado en MOLINAO. Sin embargo, puesto que ciertos componentes de origen cristal, como SiO<sub>2</sub> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Ca y Fe, presentaron valores relativamente altos, se puede considerar que las partículas de naturaleza cristal o mineral, normalmente de origen natural aunque en este caso tal y como veremos a lo largo del estudio más bien antropogénicas, también tuvieron una contribución importante en dicho emplazamiento.

La suma del conjunto de elementos traza analizados ha alcanzado únicamente un valor medio de 0.7 µg/m<sup>3</sup>. Los elementos traza más abundantes son Zn, Pb, Ti, Cu, Mn, Ba, Sr y Cr encontrándose éstos en un intervalo de entre 14 y 237 ng/m<sup>3</sup>. Los niveles medios de los elementos legislados detectados en la fracción PM<sub>10</sub> en MOLINAO han sido de 86 ng/m<sup>3</sup> de Pb y 0.8, 1.4 y 8.5 ng/m<sup>3</sup> de Cd, As y Ni, respectivamente, todos ellos bajos si se comparan con los valores límite y objetivos establecidos. El Mn (63 ng/m<sup>3</sup>) tampoco supera el valor de 150 ng/m<sup>3</sup> sugerido por la OMS. Por último el valor límite diario de 1000 ng/m<sup>3</sup> de V propuesto por la OMS que no debería de superarse nunca, tampoco se supera en la zona de estudio. El máximo valor registrado en MOLINAO para este elemento ha sido de 24 ng/m<sup>3</sup>.

Tabla 5.7. Concentraciones medias, máximas y mínimas de los componentes mayores y traza de PM<sub>10</sub> determinados en MOLINAO. N: número de muestras analizadas; PM<sub>10</sub>: concentración gravimétrica; OM+EC: materia orgánica + carbono elemental; mSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: sulfato marino; nmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: sulfato no marino; Suma: suma de los niveles de compuestos analizados; % Analizado: relación porcentual entre la concentración gravimétrica y la suma de los compuestos analizados.

Componentes mayores					Componentes de traza				
		Media	Max	Min		Media	Max	Min	
N		85			Sc	ng/m <sup>3</sup>	0.2	1.4	< 0.01
PM <sub>10</sub>	µg/m <sup>3</sup>	65	200	13	Ti	ng/m <sup>3</sup>	82	319	1.8
OM+EC	µg/m <sup>3</sup>	23	75	4.5	V	ng/m <sup>3</sup>	6.6	24	0.5
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	8.5	38	0.3	Cr	ng/m <sup>3</sup>	14	58	0.4
SiO <sub>2</sub>	µg/m <sup>3</sup>	6.2	28	0.08	Mn	ng/m <sup>3</sup>	63	256	2.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	µg/m <sup>3</sup>	2.1	9.4	0.03	Co	ng/m <sup>3</sup>	1.1	3.8	0.03
Ca	µg/m <sup>3</sup>	5.6	25	0.2	Ni	ng/m <sup>3</sup>	8.5	30	0.1
K	µg/m <sup>3</sup>	0.5	2.4	0.04	Cu	ng/m <sup>3</sup>	70	219	8.9
Na	µg/m <sup>3</sup>	0.8	4.9	0.09	Zn	ng/m <sup>3</sup>	237	967	14
Mg	µg/m <sup>3</sup>	0.4	1.1	< 0.01	Ga	ng/m <sup>3</sup>	0.2	0.7	< 0.01
Fe	µg/m <sup>3</sup>	4.8	21	0.3	Ge	ng/m <sup>3</sup>	0.4	5.6	0.01
P	µg/m <sup>3</sup>	0.09	0.4	< 0.01	As	ng/m <sup>3</sup>	1.4	3.4	0.1
Cl <sup>-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	1.2	9.2	0.1	Se	ng/m <sup>3</sup>	0.4	2.4	< 0.01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	2.5	9.9	0.3	Rb	ng/m <sup>3</sup>	2.0	9.8	0.1
mSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	0.2	1.2	0.02	Sr	ng/m <sup>3</sup>	27	115	0.6
nmSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	2.5	8.4	0.5	Y	ng/m <sup>3</sup>	0.5	2.3	< 0.01
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	µg/m <sup>3</sup>	0.7	4.1	0.2	Zr	ng/m <sup>3</sup>	3.4	15	0.1
Suma	µg/m <sup>3</sup>	60	162	12	Cd	ng/m <sup>3</sup>	0.8	5.0	0.01
Analizado	%	92	113	75	Sn	ng/m <sup>3</sup>	7.7	35	1.0
Crustal	µg/m <sup>3</sup>	28	117	0.9	Sb	ng/m <sup>3</sup>	8.6	46	1.6
Marino	µg/m <sup>3</sup>	2.2	15	0.2	Cs	ng/m <sup>3</sup>	0.2	0.9	0.01
CIS	µg/m <sup>3</sup>	5.8	17	1.1	Ba	ng/m <sup>3</sup>	52	166	1.8
OM+EC	µg/m <sup>3</sup>	23	75	4.8	La	ng/m <sup>3</sup>	0.8	3.0	0.03
Trazas	µg/m <sup>3</sup>	0.7	2.1	0.05	Ce	ng/m <sup>3</sup>	1.6	5.9	0.05
					Pr	ng/m <sup>3</sup>	0.1	0.6	< 0.01
					Nd	ng/m <sup>3</sup>	0.7	2.5	< 0.01
					Sm	ng/m <sup>3</sup>	0.09	0.4	< 0.01
					Eu	ng/m <sup>3</sup>	0.03	0.1	< 0.01
					Gd	ng/m <sup>3</sup>	0.09	0.4	< 0.01
					Tb	ng/m <sup>3</sup>	0.01	0.07	< 0.01
					Dy	ng/m <sup>3</sup>	0.07	0.3	< 0.01
					Ho	ng/m <sup>3</sup>	0.02	0.07	< 0.01
					Er	ng/m <sup>3</sup>	0.04	0.2	< 0.01
					Tm	ng/m <sup>3</sup>	0.01	0.03	< 0.01
					Yb	ng/m <sup>3</sup>	0.04	0.2	< 0.01
					Lu	ng/m <sup>3</sup>	0.01	0.03	< 0.01
					Pb	ng/m <sup>3</sup>	86	339	2.8
					Bi	ng/m <sup>3</sup>	0.9	17	0.06
					Th	ng/m <sup>3</sup>	0.2	0.8	< 0.01
					U	ng/m <sup>3</sup>	0.1	0.6	< 0.01
T	°C	13	25	0					
H	%	76	99	47					
CO	µg/m <sup>3</sup>	462	1171	87					
NO	µg/m <sup>3</sup>	88	358	7					
NO <sub>2</sub>	µg/m <sup>3</sup>	49	102	19					
NO <sub>x</sub>	µg/m <sup>3</sup>	137	460	29					
O <sub>3</sub>	µg/m <sup>3</sup>	22	55	2					
SO <sub>2</sub>	µg/m <sup>3</sup>	9	18	3					

Para estimar la cantidad de  $SO_4^{2-}$  y  $NO_3^-$  neutralizado por  $NH_4^+$  en cada muestra de material particulado se ha realizado un análisis basado en el balance iónico entre los  $neq/m^3$  existentes de estos componentes en las distintas muestras obtenidas en MOLINAO. En la Figura 5.11 se ha representado el balance iónico en  $neq/m^3$  entre las especies ácidas ( $SO_4^{2-} + NO_3^-$ ) y el  $NH_4^+$  en la unidad de medida.

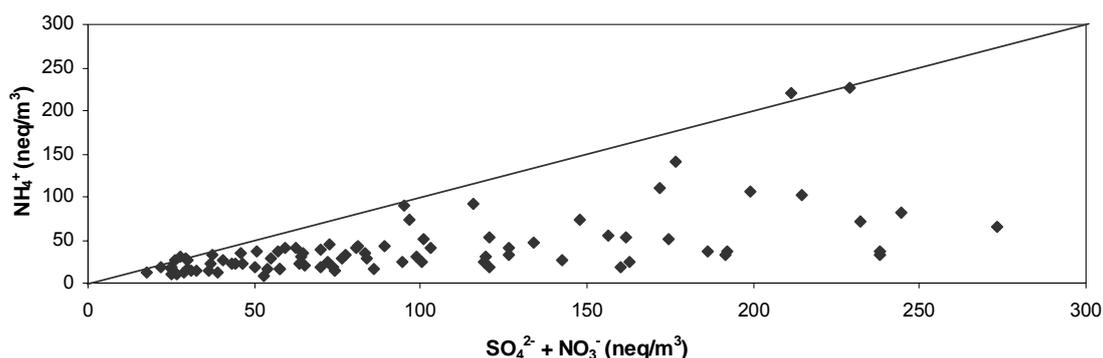


Figura 5.11. Balance iónico ( $neq/m^3$ ) entre el  $SO_4^{2-}$  y el  $NO_3^-$  y el  $NH_4^+$  en MOLINAO.

Se observa que existe un déficit de  $NH_4^+$  lo que indica que gran parte de las especies ácidas, sobre todo el  $NO_3^-$ , han debido estar asociadas a otros cationes, o bien que han debido de existir especies ácidas (como  $H_2SO_4$  y  $HNO_3$ ) en los aerosoles. En el caso de estar tamponadas, además de  $(NH_4)_2SO_4$  y  $NH_4NO_3$  (especies dominantes), en la fracción de  $PM_{10}$  los compuestos sulfatados y nitratados más comunes son el  $Na_2SO_4$ , el  $NaNO_3$ , el  $Ca(NO_3)_2$ , el  $CaSO_4$  y el  $Mg(NO_3)_2$ , formados a través de las reacciones descritas en el apartado 1.3.3 y 1.3.4 del capítulo 1. Estas reacciones dependerán en gran medida de la disponibilidad de los aniones y de la humedad relativa.

En la Figura 5.12 se presentan los resultados del balance iónico entre  $Na^+$  y  $Cl^-$  para todas las muestras. Se observa que existe una buena correlación ( $R^2=0.91$ ) entre ambas especies y, por tanto, la presencia de estos iones en el material particulado (en las muestras de  $PM_{10}$ ) es atribuible a las emisiones marinas de  $NaCl$ .

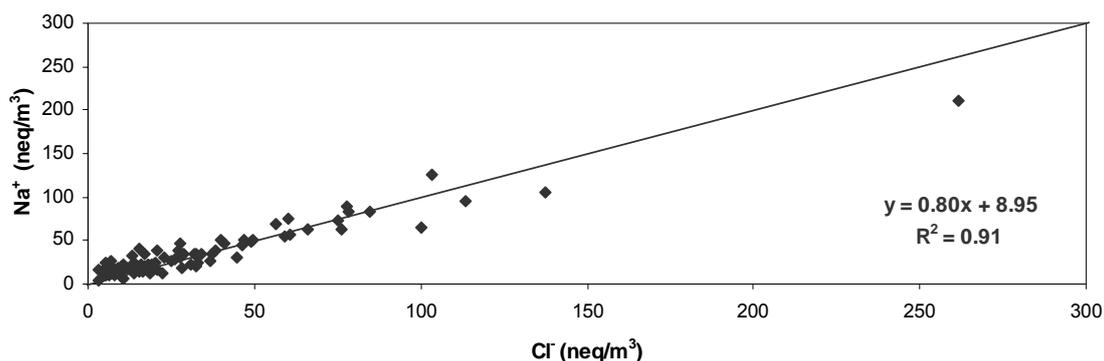


Figura 5.12. Balance iónico (neq/m<sup>3</sup>) entre el Cl<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup> en MOLINAO.

Tal y como se ha hecho en el estudio de Sondika, se ha efectuado un estudio de aportes de fuentes basado en la suma de componentes químicos del PM<sub>10</sub>. Para ello se han considerado las siguientes asociaciones o grupos de componentes: elementos minerales/crustales (óxidos de Al y Si, carbonato, Ca, K, Mg, Fe y P), aerosol marino (Na, Cl<sup>-</sup> y mSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), compuestos inorgánicos secundarios o CIS (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y nmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), el carbono de naturaleza no mineral OM+EC (materia orgánica + carbono elemental) asociado específicamente a los procesos de combustión, y metales pesados (Pb, Zn, V, Cu, Ni, Cr, Cd, As, etc.).

En la Figura 5.13 se presenta la contribución media de cada uno de los componentes considerados (minerales/crustales, aerosol marino, compuestos inorgánicos secundarios o CIS, OM+EC y metales pesados) para MOLINAO.

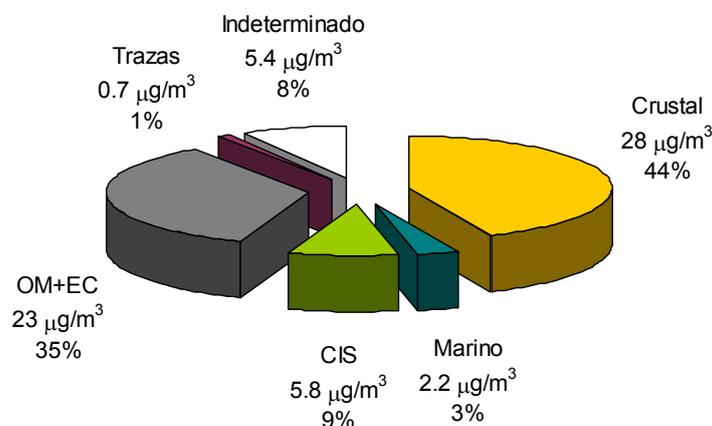


Figura 5.13. Contribución de fuentes a los niveles medios de PM<sub>10</sub> obtenidos en MOLINAO.

Las mayores contribuciones correspondieron a las partículas crustales (que en este caso son claramente antropogénicas) y al OM+EC, con valores de 28  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , que representa el 44 % de la masa, y 23  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , el 35 % de la masa, respectivamente. En conjunto explican el 79 % de la masa de PM<sub>10</sub> y reflejan por un lado el alto grado de influencia de las fuentes antropogénicas de combustión, principal fuente de las partículas de OM+EC, y, por otro, el de las partículas de naturaleza mineral de granulometría preferentemente gruesa, parte de las cuales pueden asociarse a la resuspensión de material crustal antropogénico provocada por el flujo diario de tráfico y las labores de descarga de chatarra. En cuanto al aerosol marino y a los compuestos inorgánicos secundarios, la contribución ha sido de 2.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (3 % de la masa) y 5.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (9 %), respectivamente.

Tal y como se ha mencionado en el capítulo 4 de esta memoria, este tipo de análisis simple de distribución de fuentes ha sido utilizado en multitud de trabajos (Querol et al., 2001 a y b; Artiñano et al., 2003, 2004; Salvador et al., 2007; Pérez et al., 2008b; Pey et al., 2009b) y está considerado como una buena primera aproximación a la contribución de fuentes. Las desventajas que presenta en comparación con otro tipo de análisis como el factorial y el PMF, son que se considera que el 100 % de la masa de cada componente está asociado a una sola categoría y que sólo se puede explicar en cada filtro la masa asociada a los elementos analizados, la cual va a ser en general en este caso el 92 % de la masa total.

En la Tabla 5.8 se compara la concentración media de PM<sub>10</sub> y su composición química en MOLINAO con los niveles medios obtenidos en Sondika, en la estación de Llodio (Viana, 2003; Querol et al., 2008) y con los intervalos habituales de concentración en estaciones urbanas de la Península Ibérica (Querol et al., 2009).

Como se puede observar en la Tabla 5.8, las concentraciones de PM<sub>10</sub> en las estaciones urbanas varían entre 32 y 44  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . El valor obtenido en MOLINAO fue muy superior (65  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), como era de esperar dada la influencia de la actividad portuaria en los niveles de PM<sub>10</sub> tal y como se ha expuesto en el apartado 5.6.3 de este capítulo.

Tabla 5.8. Concentración media de PM<sub>10</sub> y su composición química en MOLINAO, y comparación con Sondika, Llodio (Viana, 2003; Querol et al., 2008) y con los intervalos habituales de concentración en estaciones urbanas de la Península Ibérica (Querol et al., 2009).

	MOLINAO media	Sondika media	Llodio media	Urbano max	Urbano min
PM <sub>10</sub>	65	29	32	44	32
Crustal	28	4.1	7.3	12	4
Marino	2.2	1.9	2.3	12	1
OM+EC	23	8.5	8.2	10	6
CIS	5.8	7.5	8.7	10	5
nmSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.5	3.8	5.4	4	2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.5	2.3	1.5	4	2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.7	1.4	1.6	2	1

La concentración de la fracción mineral (suma de óxidos de Al y Si, carbonato, Ca, K, Mg, Fe y P) obtenida en MOLINAO fue de 28 µg/m<sup>3</sup>, muy alta con respecto a los valores registrados en las estaciones urbanas de la península, incluso muy por encima del valor máximo registrado para zonas urbanas en la bibliografía. Si comparamos este valor con los de las localidades de Sondika y Llodio, este es 20-25 µg/m<sup>3</sup> más alto en MOLINAO.

En cuanto a la concentración de OM+EC, 23 µg/m<sup>3</sup>, también este fue muy superior a los registrados en las estaciones de Sondika y de Llodio, así como respecto al intervalo de las estaciones de tipo urbanas de la bibliografía.

La concentración media del aerosol marino (suma de Na, Cl<sup>-</sup> y mSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) fue de 2.2 µg/m<sup>3</sup>, valor que se encuentra cercano al registrado en Sondika y en Llodio, y en consonancia con los valores obtenidos en otros emplazamientos no costeros pero sí cercanos al litoral de la península.

La concentración media del componente secundario inorgánico (suma de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y nmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) fue de 5.8 µg/m<sup>3</sup> y estuvo principalmente constituida por sulfato y nitrato (2.5 µg/m<sup>3</sup> para ambas especies). Estos valores se encuentran en el intervalo normal de las concentraciones del componente secundario inorgánico halladas en estaciones urbanas de la península.

En la Figura 5.14 se han representado la concentración media de los distintos metales en MOLINAO, Sondika y Llodio (Viana, 2003; Querol et al., 2008), así como los intervalos habituales de concentración en estaciones urbanas de la Península Ibérica (Querol et al., 2009).

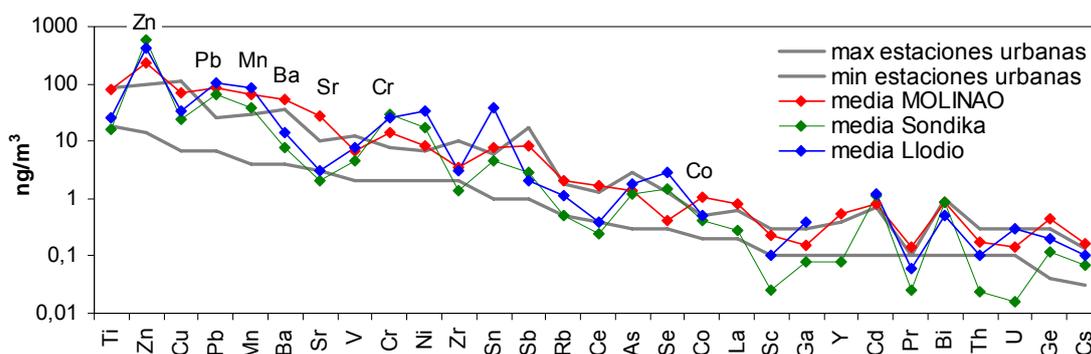


Figura 5.14. Niveles de metales en MOLINAO, Sondika y Llodio (Viana, 2003; Querol et al., 2008) e intervalos habituales de concentración en estaciones urbanas de la Península Ibérica (Querol et al., 2009).

Tal y como se puede observar en la Figura 5.14 los niveles de muchos elementos se encuentran en el rango habitual de concentraciones, siendo la excepción los de Zn, Pb, Mn, Ba, Sr, Cr y Co, cuyos niveles fueron superiores. Esto pudo deberse muy posiblemente a la influencia en el caso de MOLINAO de los procesos de descarga de chatarra en la zona de estudio.

### 5.6.5 Identificación y contribución de fuentes mediante un modelo receptor

Tal y como se ha mencionado en el apartado 5.5 de este capítulo, se ha utilizado el modelo receptor *Positive Matrix Factorization* (PMF), descrito en el apartado 4.5 del capítulo 4, para la identificación y contribución de las fuentes que afectaron al PM<sub>10</sub> en el Puerto de Pasaia.

Para la aplicación del modelo PMF se han considerado 30 variables: C<sub>Total</sub>, Al, Ca, K, Na, Mg, Fe, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, P, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La y Pb.

Los elementos analizados y no considerados en el análisis PMF fueron descartados del análisis estadístico por alguno de los siguientes motivos (Zabalza et al., 2006):

1) Especies cuyo valor fue en más de un 50 % de las muestras menor que su límite de detección y cuya omisión no se esperó que afectase significativamente a la identificación de las fuentes de PM<sub>10</sub>.

2) Especies cuyo ratio señal-ruido era inferior a 2 (Paatero y Hopke, 2003).

3) Especies cuyas concentraciones estaban cercanas al límite de detección dado que a menudo obtuvieron unos residuales elevados en los resultados del modelo PMF.

Teniendo en cuenta dichos criterios las especies excluidas fueron las siguientes: Sc, Ga, Ge, Se, Y, Zr, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, Th y U.

El análisis de PMF realizado a partir de los análisis de 85 muestras de PM<sub>10</sub>, muestras recogidas en MOLINAO, ha permitido distinguir 5 factores (fuentes o tipos de fuentes) que contribuyen en la masa de las partículas PM<sub>10</sub> caracterizados por las siguientes variables:

- Descarga de chatarra: Fe, P, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, As, Cd, Pb.
- Materia mineral (crustal): C<sub>Total</sub>, Al, Ca, K, Mg, Fe, P, Ti, Rb, Sr, Cs, La.
- Marino: Cl<sup>-</sup>, Na, Mg.
- Tráfico rodado: C<sub>Total</sub>, Cu, Sn, Sb, Ba.
- Secundario regional: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Los perfiles químicos de los factores obtenidos en la solución de 5 factores, así como su contribución a la masa de PM<sub>10</sub>, tanto diaria como promedio en el periodo considerado, se resumen en las Figuras 5.19, 5.20 y 5.21, respectivamente.

En conjunto, la concentración de la masa estimada aplicando el modelo PMF explica casi el 100 % de la concentración de la masa medida. En la Figura 5.15 se muestra la representación gráfica de la concentración de la masa de PM<sub>10</sub> calculada frente a la medida. Se ve cómo el modelo reproduce adecuadamente la masa observada obteniéndose un coeficiente de correlación (R<sup>2</sup>) de 0.96 entre la masa medida y la calculada.

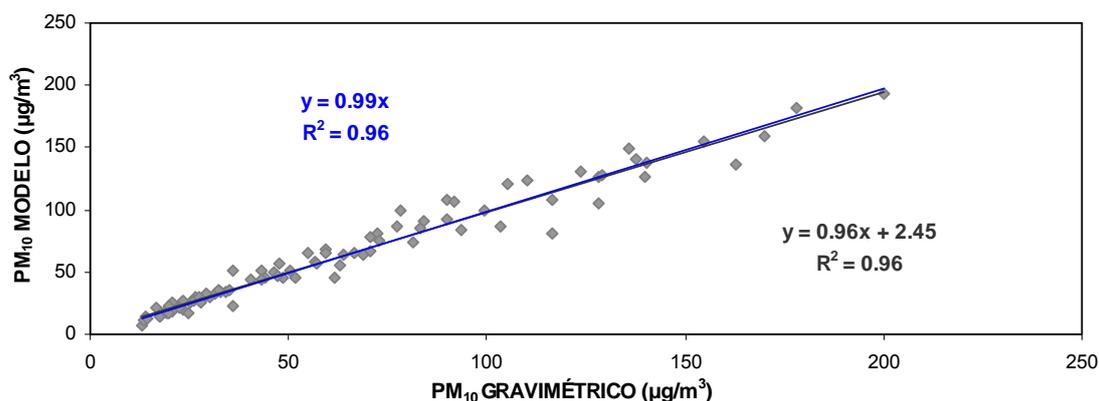


Figura 5.15. Comparación entre la concentración de la masa de PM<sub>10</sub> calculada y la concentración de la masa de PM<sub>10</sub> diaria medida.

El primer factor identificado representa de media el 25 % de la masa del PM<sub>10</sub> analizado (esto es 16 µg/m<sup>3</sup>, Figura 5.21). Este factor se asocia a los procesos de **descarga de chatarra** y está caracterizado, entre otros, por las especies metálicas Cr, Mn, Ni, Zn y Pb (Figura 5.19), típicamente relacionadas con la industria del acero (Querol et al., 2007, 2008). La principal fuente de estos elementos en MOLINAO radica probablemente en las maniobras de descarga de chatarra realizadas en el Puerto de Pasaia (Figura 5.16), así como en la resuspensión del material (chatarra) acumulado en la zona motivada por el viento. En la representación de la serie temporal de este factor se observa cómo los máximos ocurren durante los días laborables de la semana disminuyendo los niveles notablemente para los fines de semana (Figuras 5.20 y 5.22).

En este factor presentan una variabilidad importante las especies típicamente crustales como el Ca y Sr, entre otros, y especies como el C<sub>Total</sub> asociado generalmente a los procesos de combustión y todo ello en este caso relacionado con el tráfico implicado en esta primera fuente. Sin duda dentro de la resuspensión de la chatarra una faceta que cobra notable importancia hace referencia al movimiento y transporte de dicha chatarra mediante camiones (Figura 5.17) hasta su destino final en las acerías y demás industrias relacionadas.



Figura 5.16. Maniobras de descarga de chatarra realizadas en el muelle de Molinao.



Figura 5.17. Tráfico relacionado con las maniobras de descarga de chatarra realizadas en el muelle de Molinao.

El segundo factor, que explica el 44 % de la masa total de PM<sub>10</sub> ( $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se asocia con la fuente **crustal** y está caracterizado por elementos típicamente terrígenos (Figura 5.19), como el Al, Ca, K, Ti, Rb, Sr, Cs y La. Las principales fuentes de estas especies en MOLINAO podrían ser la resuspensión de polvo mineral de origen local por el viento, el tráfico de vehículos pesados relacionado con la actividad de la descarga de chatarra, así como las obras de construcción de la rotonda situada a escasos metros de la zona de estudio (Figura 5.18) durante el periodo de muestreo. En la representación de la serie temporal de este factor se observa cómo los máximos ocurrieron durante los días laborables de la semana disminuyendo los niveles notablemente durante los fines de semana (Figuras 5.20 y 5.22). Además, observamos cómo la tendencia de la contribución de este factor a lo largo del tiempo es similar al de la descarga de chatarra y distinta a los demás factores identificados que se presentarán más adelante (Figura 5.20).



Figura 5.18. Situación de la nueva rotonda construida durante el periodo de muestreo realizado en MOLINAO.

Al igual que en el primer factor, la variabilidad en este caso de algunas especies típicamente relacionadas con la industria del acero como, Cr, Mn, Ni, Cu y Pb, y con el tráfico como, el C<sub>Total</sub>, nos hace pensar que estos dos factores no son totalmente independientes el uno del otro y están en parte mutuamente influenciados, además de estar afectados por el tráfico relacionado con los procesos de descarga de chatarra y su posterior transporte en vehículos pesados.

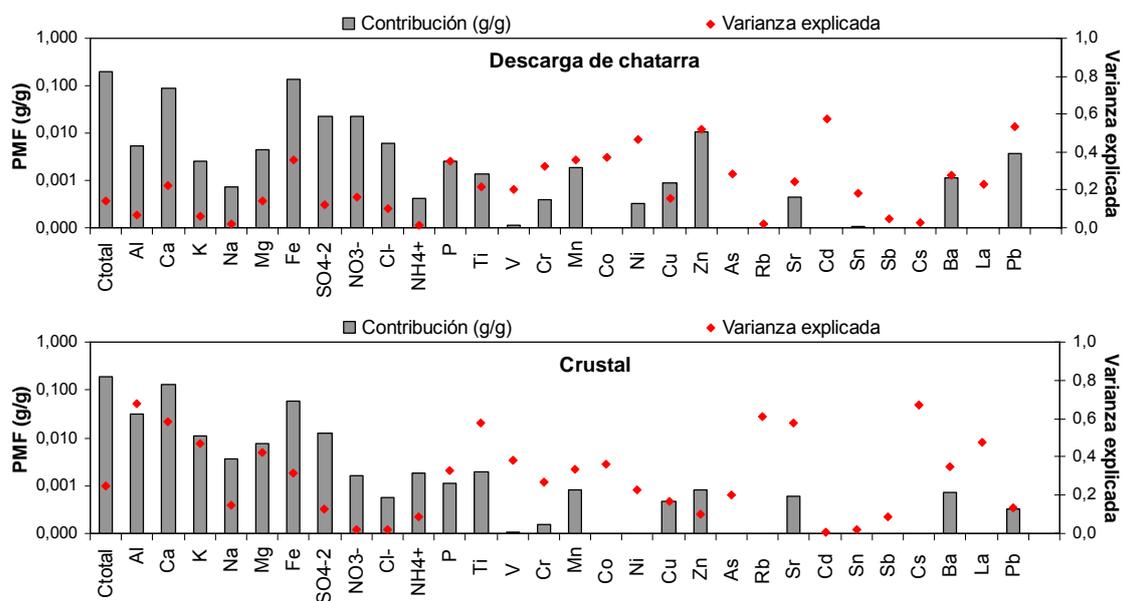


Figura 5.19. Perfiles de los factores derivados del modelo PMF.

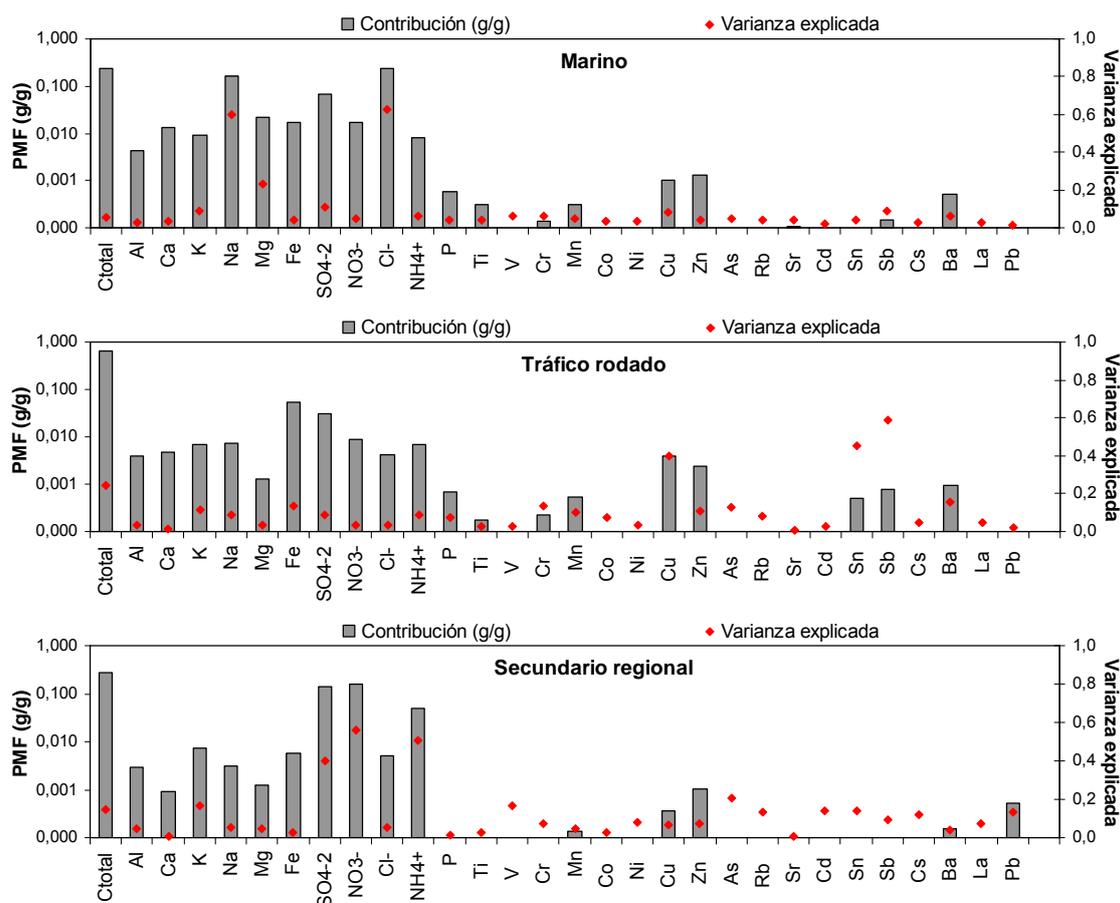


Figura 5.19. Continuación.

El perfil del tercer factor se corresponde con el del **aerosol marino**, ya que se compone esencialmente de Cl<sup>-</sup> y Na, con Mg presentando una contribución más moderada. Esta fuente representa el 6 % de media de la masa total de las muestras, lo que indica la importancia relativa del fenómeno de brisas marinas en la zona de estudio. La contribución en la masa de materia particulada corresponde al valor medio de 3.7 µg/m<sup>3</sup>.

El cuarto factor, que explicó el 11 % de la masa total de PM<sub>10</sub>, se relacionó con las emisiones de material particulado primario del **tráfico rodado**. Este factor incluye elementos típicamente relacionados con diferentes aspectos del tráfico, como emisiones del desgaste de frenos y neumáticos, Cu, Sn, Sb y Ba, y tubos de escape, C<sub>Total</sub>, (Sternbeck et al., 2002; Amato et al., 2009). En la Figura 5.22 se puede observar la variación de la contribución de este factor de los días laborables a los fines de semana. La contribución media del factor tráfico no decreció durante el fin de semana tal y como se esperaba. Por ello se considera que este factor sería consecuencia

también, probablemente, del tráfico relacionado con la carretera Nacional-I (Madrid-Irún) que pasa a escasos metros del la zona de muestreo y no exclusivamente del tráfico relacionado con la actividad portuaria.

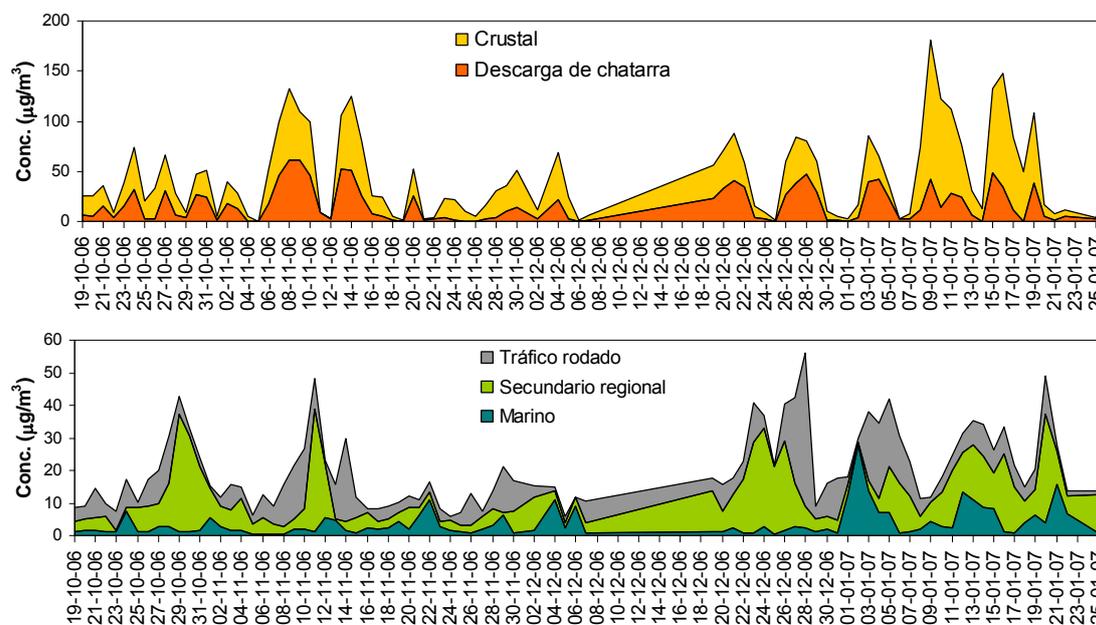


Figura 5.20. Contribución diaria de los diferentes factores a la concentración total de PM<sub>10</sub>.

El quinto factor, que explicó el 14 % de la masa total de PM<sub>10</sub>, estuvo caracterizada por las especies SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Figura 5.19) lo que sugiere que se trata del factor **secundario regional** que es el trazador de la contaminación a larga distancia por masas de aire envejecidas que provienen de áreas urbanas/industriales más o menos cercanas. El hecho de contener ambas especies, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, hace suponer: (i) un origen relacionado con el tráfico rodado (emisiones de NO<sub>x</sub>) para el NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y (ii) un origen industrial (emisiones de SO<sub>2</sub>) para el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. La contribución de este factor aumentó los fines de semana tal y como se observa en la Figura 5.22.

Si comparamos la contribución de este factor regional con el obtenido en Sondika (con una contribución de 6.3 µg/m<sup>3</sup>, 23 %, a la masa total sólo del factor sulfato regional) se deduce que en Puerto Pasaia la contribución de la fuente regional no fue tan importante como para el caso de Sondika o bien que las contribuciones locales en Pasaia diluyen la contribución regional. Además, el ratio La/Ce en las muestras del Puerto de Pasaia fue de 0.5, del orden del ratio registrado en el material de origen

crystal (Moreno et al., 2008b), y no como en el caso de Sondika en el que el ratio La/Ce sea igual a 1.1 indica la influencia de las emisiones de procesos industriales petroquímicas. Sin embargo el valor promedio de V registrado en Pasaia fue de 7 ng/m<sup>3</sup>, 3 ng/m<sup>3</sup> superior al registrado en la estación de Sondika. En este caso el V podría estar asociado además de al tráfico de buques en el puerto (combustión de fuel-oil) a los procesos de descarga de chatarra, ya que algunos aceros presentan elevados niveles de V junto con otros elementos como Mo, W, Mn y Fe.

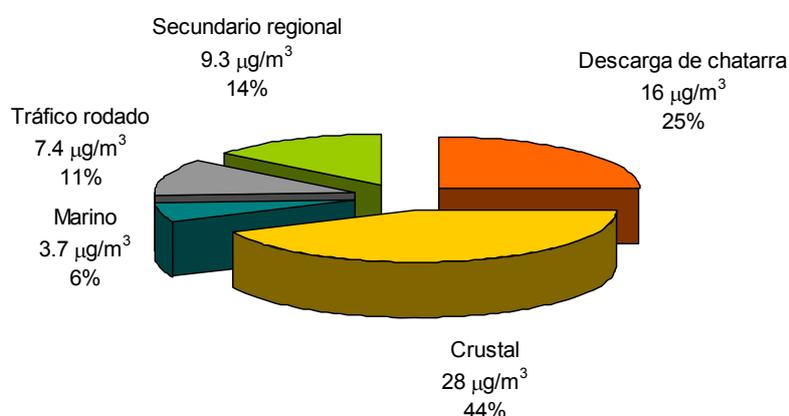


Figura 5.21. Contribución media de las fuentes a la masa total de PM<sub>10</sub> a partir de los factores determinados por el modelo PMF.

La contribución media de los factores de tráfico rodado y marino determinados durante los fines de semana es similar a los registrados para los días laborables en Pasaia, mientras que (i) el factor secundario regional tiende a aumentar para los fines de semana y (ii) tanto el factor crustal como el de la descarga de chatarra registran los días laborables niveles muy superiores a los de los fines de semana. Así, se registra una contribución de 8 µg/m<sup>3</sup> del factor crustal los fines de semana frente a los 36 µg/m<sup>3</sup> de los días laborables y de 3 µg/m<sup>3</sup> del factor de descarga de chatarra los fines de semana frente a los 20 µg/m<sup>3</sup> de los días laborables. Si se registran niveles de PM<sub>10</sub> medios atribuibles a la materia crustal y a la descarga de chatarra equivalentes a los de los fines de semana, manteniendo los niveles medios del resto de las contribuciones (tráfico, marino y secundario), se podrían registrar niveles medios alrededor de 30 µg/m<sup>3</sup>, lo cual supone un nivel medio de PM<sub>10</sub> aceptable. Esto demuestra que en el Puerto de Pasaia el problema más importante, en cuanto a los

altos niveles de PM<sub>10</sub> registrados, y que debería de regularse (con buenas prácticas de trabajo) es la descarga de chatarra y el tráfico asociados al transporte de este material.

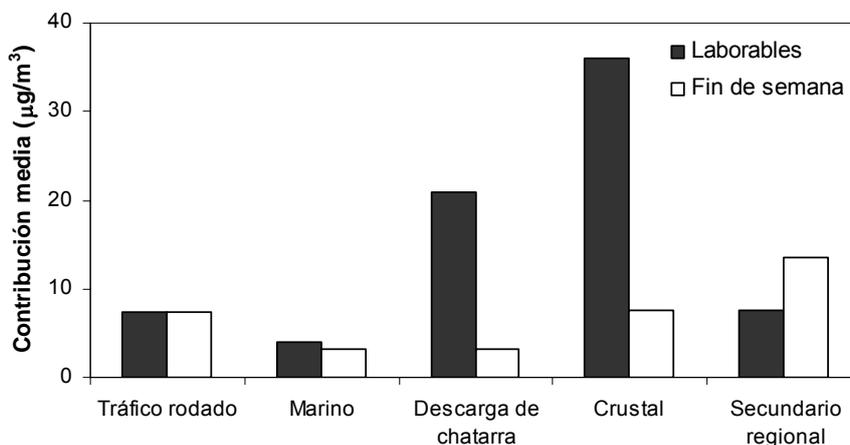


Figura 5.22. Variación entre días laborables/fin de semana de la contribución media de los factores determinados por el modelo PMF a la masa total de PM<sub>10</sub>.

### 5.7 Conclusiones

1. Para el periodo 19 de Octubre de 2006-26 de Enero de 2007 se registró en MOLINAO un valor medio de 63 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>. Este valor medio se encuentra muy por encima del intervalo calculado para las estaciones urbanas del País Vasco (22-37 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>) y para estaciones urbanas (28-42 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>), urbano-industriales (28-47 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>) y “hotspots” de tráfico/industrial (37-48 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>) de la Península Ibérica. Para ese periodo, además, se registraron en MOLINAO niveles medios de 0.5 mg/m<sup>3</sup> de CO, 50 µg/m<sup>3</sup> de NO<sub>2</sub>, 193 µg/m<sup>3</sup> de NO<sub>x</sub>, 22 µg/m<sup>3</sup> de O<sub>3</sub> y 9 µg/m<sup>3</sup> de SO<sub>2</sub>
2. A los valores de PM<sub>10</sub> registrados en MOLINAO les corresponde un percentil 90.4 de 141 µg/m<sup>3</sup> (valor muy superior a 50 µg/m<sup>3</sup>) de manera que en esta ubicación se supera sin duda el número de días de superación permitido para el valor límite diario establecido por la Directiva 2008/50/CE. Sólo 5 de las 46 superaciones (de los 97 días estudiados) coincidieron con episodios de intrusión de masas de aire africano.

3. Los eventos de lluvia tuvieron una incidencia sumamente importante en la disminución de los niveles de PM<sub>10</sub>. No obstante, se observa que el efecto de la limpieza por el agua no es suficiente como para conseguir una reducción de las emisiones fugitivas de PM<sub>10</sub> de la descarga de chatarra o de los acopios del muelle. Únicamente cuando no existen maniobras de atraque de buques/descarga de chatarra se registran unos niveles de PM<sub>10</sub> relativamente bajos, aunque 42 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub> siguen siendo niveles elevados de partículas.
4. En las muestras de PM<sub>10</sub> el componente más abundante fue el OM+EC, con un valor promedio de 23 µg/m<sup>3</sup>. Esta concentración representa el 35 % de la concentración total de PM<sub>10</sub> obtenida. El resto de los componentes más abundantes fueron el carbonato, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y la sílice, SiO<sub>2</sub> (8.5 y 6.2 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente), el Ca (5.6 µg/m<sup>3</sup>), el Fe (4.8 µg/m<sup>3</sup>), el nitrato, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y el sulfato no marino, nmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (ambos 2.5 µg/m<sup>3</sup>). Los elementos traza más abundantes son Zn, Pb, Ti, Cu, Mn, Ba, Sr y Cr, encontrándose éstos en un intervalo entre 14-237 ng/m<sup>3</sup>. Todo ello estaría relacionado preferentemente con los procesos de descarga de chatarra en la zona de estudio, además de con el tráfico relacionado y las obras de la carretera.
5. El análisis de PMF ha permitido distinguir 5 factores (fuentes o tipos de fuentes) que contribuyen en la masa de las partículas PM<sub>10</sub>: descarga de chatarra, materia mineral (crustal), aerosol marino, tráfico rodado y secundario regional. La contribución de cada uno fue de 16, 28, 3.7, 7.4 y 9.3 µg/m<sup>3</sup> (25, 44, 6, 11 y 14 %), respectivamente.
6. Si se registran niveles de PM<sub>10</sub> medios atribuibles a la materia crustal y a la descarga de chatarra equivalentes a los de los fines de semana (8 y 3 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente), manteniendo los niveles medios del resto de las contribuciones (tráfico, marino y secundario), se podrían registrar niveles medios alrededor de 30 µg/m<sup>3</sup>, lo cual supone un nivel medio de PM<sub>10</sub> aceptable. Esto demuestra que en el Puerto de Pasaia el problema más importante, en cuanto a los altos niveles de PM<sub>10</sub> registrados, y que debería de regularse (con buenas prácticas de trabajo) es la descarga de chatarra y el tráfico asociados al transporte de este material.



CAPÍTULO



**CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS  
DE INVESTIGACIÓN**

---



## CAPÍTULO 6 - CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

### 6.1 Conclusiones

Al final de cada capítulo se han resumido las conclusiones correspondientes a los diferentes estudios realizados, por lo que a continuación sólo se exponen las conclusiones más relevantes obtenidas a lo largo de todo el trabajo:

#### 1. Series temporales de niveles de PM<sub>10</sub> en el País Vasco

El estudio de las series temporales para el periodo 2004-2007 en diferentes estaciones seleccionadas, representativas del conjunto del País Vasco, ha permitido establecer las siguientes categorías de estaciones para este territorio: fondo regional, rural-suburbano, fondo urbano y urbano.

Durante este periodo de tiempo, el intervalo de los niveles medios anuales de PM<sub>10</sub> fue de 11-13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para las estaciones de fondo regional; 14-16  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para las estaciones rurales-suburbanas; 21-24  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para las estaciones de fondo urbano y 22-37  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para las estaciones urbanas.

La contribución media anual de los episodios africanos a los niveles de PM<sub>10</sub> en el País Vasco durante los años 2004-2007, calculada a partir de los datos registrados para las estaciones de fondo regional, fue de 1-2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

La contribución media del fondo continental en el País Vasco para los años 2004-2007 se ha cuantificado en 7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub>, la del fondo regional en 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , la rural-suburbana en 3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y las del fondo urbano y urbano en 7 y 6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub>, respectivamente.

## 2. Niveles y composición química de PM<sub>10</sub> en Sondika

La estación de SANGRONIZ (Sondika) registró durante el periodo 1 de Junio de 2006 a 31 de Mayo de 2007 un valor medio de 30 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>. Este valor medio se encuentra dentro del intervalo registrado para las estaciones urbanas del País Vasco (22-37 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>) y en la zona baja del intervalo calculado para estaciones urbanas (28-42 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>) y urbano-industriales (28-47 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>) de la Península Ibérica.

Los análisis químicos realizados sobre el PM han permitido determinar el 80 % de la masa total de PM<sub>10</sub>. Las mayores contribuciones correspondieron al OM+EC y a compuestos inorgánicos secundarios (CIS), con niveles medios de 8.5 µg/m<sup>3</sup> (30 %), y 7.5 µg/m<sup>3</sup> (26 %), respectivamente. Por otro lado, las partículas de naturaleza mineral presentaron una concentración de 4.1 µg/m<sup>3</sup> (14 %). En cuanto al aerosol marino, la contribución ha sido de 1.9 µg/m<sup>3</sup> (7 %).

Los niveles medios de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM<sub>10</sub> de la estación de SANGRONIZ han sido de Pb = 65 ng/m<sup>3</sup>, Cd = 1.2 ng/m<sup>3</sup>, As = 1.2 ng/m<sup>3</sup> y Ni = 17 ng/m<sup>3</sup>, todos ellos por debajo de los valores límite y objetivo indicados en las Directivas 2008/50/CE y 2004/107/CE. En el caso del Ni el valor medio registrado (17 ng/m<sup>3</sup>) está muy cerca del valor objetivo (20 ng/m<sup>3</sup>), cuando habitualmente el Ni en áreas urbanas presenta niveles medios por debajo de 5 ng/m<sup>3</sup>. El Mn (38 ng/m<sup>3</sup>; concentración media anual) y el V (máximo valor registrado de 22 ng/m<sup>3</sup>) tampoco superan los valores sugeridos por la Organización Mundial de la Salud.

El análisis de PMF ha permitido distinguir 6 factores (fuentes) que contribuyen en la masa de las partículas PM<sub>10</sub>: industrial 1 (Zn/Pb), industrial 2 (acería), crustal, marino, tráfico y sulfato regional. La contribución de cada uno de ellos fue de 2.0, 2.4, 5.4, 3.4, 8.6 y 6.3 µg/m<sup>3</sup> (7, 8, 19, 12, 32 y 23 %), respectivamente. En Sondika, el tráfico es la fuente principal de impacto sobre los niveles de PM en aire ambiente. La fuente regional de sulfato, siguiente en importancia en cuanto a la contribución, está muy influenciada por: (i) emisiones de una refinería, y (ii) emisiones asociadas a la combustión de coque de petróleo y fuel-oil de una central térmica y probablemente de buques.

### 3. Niveles y composición química de PM<sub>10</sub> en Pasaia

Para el periodo 19 de Octubre de 2006-26 a Enero de 2007 se registró en la estación de MOLINAO sita en el Puerto de Pasaia un valor medio de 63  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub>. Este valor medio se encuentra muy por encima del intervalo calculado para las estaciones urbanas del País Vasco y para estaciones urbanas (28-42  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub>), urbano-industriales (28-47  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub>) y “hotspots” de tráfico/ industrial (37-48  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub>) de la Península Ibérica.

A los valores de PM<sub>10</sub> registrados en MOLINAO les corresponde un percentil 90.4 de 141  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (valor muy superior a 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de manera que en esta ubicación se supera sin duda el número de días de superación permitido para el valor límite diario establecido por la Directiva 2008/50/CE.

Los eventos de lluvia tuvieron una incidencia sumamente importante en la disminución de los niveles de PM. No obstante, se observa que el efecto de la limpieza por el agua no es suficiente como para conseguir una reducción de las emisiones fugitivas de PM<sub>10</sub> relacionadas con la descarga de chatarra o los acopios en el muelle. Únicamente cuando no existieron maniobras de atraque de buques/descarga de chatarra se registraron unos niveles de PM<sub>10</sub> relativamente bajos, aunque los 42  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM<sub>10</sub> en esos casos siguen siendo niveles elevados de partículas.

En las muestras de PM<sub>10</sub> el componente más abundante fue el OM+EC, con un valor promedio de 23  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Este valor representa el 35 % de la concentración total de PM<sub>10</sub> obtenida. El resto de los componentes más abundantes fueron el carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$  y la sílice,  $\text{SiO}_2$  (8.5 y 6.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente), el Ca (5.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), el Fe (4.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), el nitrato,  $\text{NO}_3^-$  y el sulfato no marino,  $\text{nmSO}_4^{2-}$  (ambos 2.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

El análisis de PMF ha permitido distinguir 5 factores (fuentes o tipos de fuentes) que contribuyen en la masa de las partículas PM<sub>10</sub>: descarga de chatarra, materia mineral (crystal), aerosol marino, tráfico rodado y secundario regional. La contribución de cada uno de ellos fue de 16, 28, 3.7, 7.4 y 9.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (25, 44, 6, 11 y 14 %), respectivamente.

Si se registran niveles de  $PM_{10}$  medios atribuibles a la materia crustal y a la descarga de chatarra equivalentes a los de los fines de semana (8 y 3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente), manteniendo los niveles medios del resto de las contribuciones (tráfico, marino y secundario), se podrían registrar niveles medios alrededor de 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , lo cual supone un nivel medio de  $PM_{10}$  aceptable. Esto demuestra que en el Puerto de Pasaia el problema más importante, en cuanto a los altos niveles de PM registrados, y que debería de regularse (con buenas prácticas de trabajo) es la descarga de chatarra y el tráfico asociados al transporte de este material.

## **6.2 Futuras líneas de investigación**

A partir de los resultados obtenidos a lo largo de los estudios sobre series temporales, niveles, composición química y origen del PM en diversos contextos del País Vasco, y que se han expuesto en capítulos precedentes, cabe recomendar la aplicación de forma sistemática de las metodologías utilizadas en este trabajo al estudio de otras zonas con distintas características (urbanas, urbano-industriales, etc.) del País Vasco. Dicha recomendación lleva implícita el hecho de que el presente trabajo se enmarca plenamente en las líneas de investigación sobre PM desarrolladas en los últimos años por diversos grupos de investigación a la vanguardia de este tipo de estudios. No obstante, también es posible plantear una serie de trabajos a desarrollar en el futuro que, no solo permitirían completar la labor efectuada y precisar algunos de los resultados presentados en esta memoria, sino que, presumiblemente, deberían contribuir a dar un impulso a la investigación sobre el PM en esta zona. Dentro de las posibles investigaciones a realizar con este fin, aplicando tanto algunas de las metodologías utilizadas hasta la fecha como otras que apenas lo han sido o aún no se han aplicado que nosotros sepamos, cabe destacar a nuestro juicio las siguientes acciones:

1. El estudio detallado de las causas de las variaciones en los niveles de  $PM_{10}$  y otros contaminantes atmosféricos en las estaciones de fondo regional de referencia, especialmente en Valderejo. Este trabajo incluiría el análisis de los escenarios meteorológicos y la identificación del origen de las masas de aire que alcanzasen las zonas de estudio, así como la evaluación de los niveles y composición química del  $PM_{10}$ . También debería realizarse un estudio de la variación día-noche de la

composición del material particulado y establecer de forma precisa la relación con la dinámica atmosférica local a fin de identificar y localizar las fuentes responsables de los incrementos esporádicos de algunos elementos.

2. La evaluación de los niveles y composición química del  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ , así como la identificación y cuantificación de las fuentes que contribuyen a la composición química de estas fracciones en el aire ambiente debido a la gran repercusión de dichas partículas en la salud humana.
3. La realización de muestreos completos, con un número de muestras/año que permita la aplicación de los análisis PMF a grupos de muestras de diferentes épocas o estaciones y determinar de este modo las variaciones estacionales en cuanto al periodo de residencia de los contaminantes.
4. El estudio de los niveles de carbono orgánico, elemental y soluble (junto con K), lo cual, junto al resto de datos de composición química del PM permitiría identificar y cuantificar la contribución de la fuente de combustión de biomasa a los niveles de PM en aire ambiente.
5. El estudio de los compuestos orgánicos, esencialmente en entornos donde hay influencias industriales, para identificar con mayor fiabilidad las fuentes que contribuyen a la composición del PM.
6. Por último, sería muy conveniente potenciar la investigación de los diferentes tipos de PM utilizando técnicas instrumentales tales como la microscopía electrónica, el microanálisis, la difracción de rayos X o los análisis isotópicos. De este modo sería posible establecer con rigor las características morfológicas, químicas y estructurales de los diferentes componentes del PM y asignar su origen con mayor precisión que hasta la fecha.



CAPÍTULO



BIBLIOGRAFÍA

---



## CAPÍTULO 7 - BIBLIOGRAFÍA

Adedokun J.A., Emofurieta W.O., Adedeji O.A., 1989. Physical, mineralogical and chemical properties of harmattan dust at Ile-Ife, Nigeria. *Theoretical and Applied Climatology* 40, 161-169.

Alastuey A., 1994. Caracterización mineralógica y alterológica de morteros de revestimiento en edificios de Barcelona. Tesis Doctoral, Facultad de Geología, Universitat de Barcelona.

Alastuey A., Mantilla E., Querol X., Rodríguez S., 2000. Study and evaluation of atmospheric pollution in Spain: Necessary measures arising from the EC directive on PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particles in the ceramic industry. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 39, 135-148.

Alastuey A., Querol X., Rodríguez S., Plana F., López-Soler A., Ruiz C., Mantilla E., 2004. Monitoring of atmospheric particulate matter around sources of secondary inorganic aerosol. *Atmospheric Environment* 38, 4979-4992.

Alfaro S.C., Gaudichet A., Gomes L., Maillé M., 1998. Mineral aerosol production by wind erosion: Aerosol particle sizes and binding energies. *Geophysical Research Letters* 25, 991-994.

Allen G., Sioutas C., Koutrakis P., Reiss R., Lurmann F.W., Roberts P.T., 1997. Evaluation of the TEOM method for measurement of ambient particulate mass in urban areas. *Journal of the Air and Waste Management Association* 47, 682-689.

Alonso L., Durana N., Navazo M., Garcia J.A., Ilardia J.L., 1999. Determination of volatile organic compounds in the atmosphere using two complementary analysis techniques. *Journal of the Air and Waste Management Association* 49, 916-924.

Alonso L., Gangoiti G., Navazo M., Millán M.M., Mantilla E., 2000. Transport of tropospheric ozone over the Bay of Biscay and the Eastern Cantabrian coast of Spain. *Journal of Applied Meteorology* 39, 475-486.

Amato F., Pandolfi M., Escrig A., Querol X., Alastuey A., Pey J., Pérez N., Hopke P.K., 2009. Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmospheric Environment* 43, 2770-2780.

Andreae M.O., 1986. The ocean as a source of atmospheric sulphur compounds. En: *The role of air-sea exchange in geochemical cycling* (ed. Buat-Ménard), pp 331-362. Reidel.

Andreae M.O., Crutzen P.J., 1997. Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science* 276, 1052-1058.

APEG, 1999. Source Apportionment of Particulate Matter in the United Kingdom. The Airborne Particle Expert Group. Zone 4/F15, Air and Environment Quality Division, Department of the Environment, Transport and The Regions.

Artaxo P., Gerab F., Yamasoe M.A., Martins J.V., 1994. Fine mode aerosol composition at three long-term atmospheric monitoring sites in the Amazon basin. *Journal of Geophysical Research* 99, 22857-22868.

Artiñano B., Querol X., Salvador P., Rodríguez S., Alonso D.G., Alastuey A., 2001. Assesment of airborne particulate levels in Spain in relation to the new EU-directive. *Atmospheric Environment* 35, 43-53.

Artiñano B., Salvador P., Alonso D.G., Querol X., Alastuey A., 2003. Anthropogenic and natural influence on the PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes. *Environmental Pollution* 125, 453-465.

Artiñano B., Salvador P., Alonso D.G., Querol X., Alastuey A., 2004. Influence of traffic on the PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> urban aerosol fractions in Madrid (Spain). *Science of the Total Environment* 334-335, 111-123.

Ávila A., Queralt-Mitjans I., Alarcón M., 1997. Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over Northeastern Spain. *Journal of Geophysical Research* 102, 21977-21996.

Baldasano J.M., Jiménez P., Parra R., Gassó S., 2005. Modelling the ozone weekend effect in very complex terrains: A case study in the Northeastern Iberian Peninsula. *Atmospheric Environment* 39, 429-444.

Bascom R., Bromberg P.A., Costa D.A., Devlin R., Dockery D.W., Frampton M.W., Lambert W., Samet J.M., Speizer F.E., Utell M., 1996. Health effects of outdoor air pollution. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 153, 3-50.

Battye W., Aneja V.P., Roelle P.A., 2003. Evaluation and improvement of ammonia emissions inventories. *Atmospheric Environment* 37, 3873-3883.

Becker S., Soukup J.M., Sioutas C., Cassee F.R., 2003. Response of human alveolar macrophages to ultrafine, fine, and coarse urban air pollution particles. *Experimental Lung Research* 29, 29-44.

Begum B.A., Hopke P.K., Zhao W., 2005. Source identification of fine particles in Washington, DC, by Expanded Factor Analysis Modeling. *Environmental Science and Technology* 39, 1129-1137.

BERG, 1989. The effects of acid deposition on buildings and building materials in the United Kingdom. Building Effects Review Group report, Department of the Environment.

Blanchard D.C., Syzdek L.D., 1982. Water-to-air transfer and enrichment of bacteria in drops from bursting bubbles. *Applied Environmental Microbiology* 43, 1001-1005.

Blum O., Bytnerowicz A., Manning W., Popovicheva L., 1997. Ambient tropospheric ozone in the Ukrainian Carpathian Mountains and Kiev region: Detection with passive samplers and bioindicator plants. *Environmental Pollution* 98, 229-304.

Brunekreef B., Janssen N.A., de Hartog J., Harssema H., Knappe M., van Vliet P., 1997. Air pollution from truck traffic and lung function in children living near motorways. *Epidemiology* 8, 298-303.

Brunekreef B., Forsberg B., 2005. Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health. *European Respiratory Journal* 26, 309-318.

Campbell I.D., McDonald K., Flannigan M.D., Kringayark J., 1999. Long-distance transport of pollen into the Arctic. *Nature* 399, 29-30.

Caquineau S., Gaudichet A., Gomes L., Magonthier M.C., Chatenet B., 1998. Saharan dust: Clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil delivered aerosols. *Geophysical Research Letters* 25, 983-986.

Chuang C.C., Penner J.E., Taylor K.E., Grossman A.S., Walton J.J., 1997. An assessment of the radiative effects of anthropogenic sulfate. *Journal of Geophysical Research* 102, 3761-3778.

Dailey L.A., 2002. The effect of size fractionated particulate matter on human airway epithelial cells in vitro. Abstract 1754, Society of Toxicology Annual meeting Nashville, Tennessee.

Dick C.A.J., Singh P., Daniels M., Evansky P., Becker S., Gilmour M.I., 2003. Murine pulmonary inflammatory responses following instillation of size-fractionated ambient particulate matter. *Journal of Toxicology and Environmental Health* 66, 2193-2207.

Directiva 80/779/CEE del Consejo de 15 de Julio de 1980 relativa a los valores límite y a los valores guía de calidad atmosférica para el anhídrido sulfuroso y las partículas en suspensión. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, 229/L, 30 de Agosto de 1980.

Directiva 89/427/CEE del Consejo de 21 de junio de 1989 por la que se modifica la Directiva 80/779/CEE relativa a los valores límite y a los valores guía de calidad atmosférica para el anhídrido sulfuroso y las partículas en suspensión. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, 201/L, de 14 de Julio de 1989.

Directiva 1999/30/CE del Consejo de 22 de abril de 1999 relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L163/41, 29 de Junio de 1999.

Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de diciembre de 2004 relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente. Diario Oficial de las Comunidades Europeas, L23/3, 26 de Enero de 2005.

Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. Diario Oficial de la Unión Europea, L152/1, 11 de Junio de 2008.

Dockery D.W., Pope C.A., Xu X., Spengler J.D., Ware J.H., Fay M.E., Ferris B.G., Speizer F.E., 1993. An association between air pollution and mortality in Six U.S. cities. *New England Journal of Medicine* 329, 1753-1759.

Dockery D., Pope A., 1996. Epidemiology of acute health effects: Summary of time-series studies. En: *Particles in our air: Concentration and health effects* (ed. Spengler J.D. and Wilson R.), pp. 123-147. Harvard University Press.

Drever J.I., 1982. *The geochemistry of natural waters*. Prentice-Hall.

Duce R.A., Arimoto R., Ray B.J., Unni C.K., Harder P.J., 1983. Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll: 1. Concentrations, sources and temporal variability. *Journal of Geophysical Research* 88, 5321-5342.

Duce R.A., 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 5, 193-259.

Duce R.A., 1995. Sources and distributions and fluxes of mineral aerosols and their relationship to climate. En: *Aerosol forcing of climate* (ed. Charlson R.J. and Heintzenberg J.), pp. 43-72. John Wiley and Sons.

Dzubay T.G., Stevens R.K., Gordon, G.E., Olmez I., Sheffield A.E., Courtney W.J., 1988. A composite receptor method applied to Philadelphia aerosol. *Environmental Science and Technology* 22, 46-52.

European Commission, 2002. Guidance to Member States on PM<sub>10</sub> monitoring and intercomparison of the reference method. EC Working Group on PM, Air Quality Steering Group, D.G. Environment.

European Commission, 2004. Second Position Paper on Particulate Matter.

EPA, 1995. AP 42, 5th ed. Compilation of Air Pollutant Emission Factors. Volume 1: Stationary Point and Area Sources. Environmental Protection Agency.

EPA, 1996. Air Quality Criteria for Particulate Matter. Volume 1. Environmental Protection Agency.

Escudero M., Castillo S., Querol X., Ávila A., Alarcón M., Viana M.M., Alastuey A., Cuevas E., Rodríguez S., 2005. Wet and dry African dust episodes over eastern Spain. *Journal of Geophysical Research* 110, D18S08.1-D18S08.15.

Escudero M., Querol X., Pey J., Alastuey A., Pérez N., Ferreira F., Alonso S., Rodríguez 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.

Fenger J., 1999. Urban air quality. *Atmospheric Environment* 33, 4877-4900.

Font I., 2000. *Climatología de España y Portugal*. Ed. Universidad de Salamanca.

Gangoiti G., Alonso L., Navazo M., Albizuri A., Pérez-Landa G., Matabuena M., Valdenebro V., Maruri M., García J.A., Millán M.M., 2002. Regional transport of pollutants over the Bay of Biscay: analysis of an ozone episode under a blocking anticyclone in West-Central Europe. *Atmospheric Environment* 36, 1349-1361.

García de Madinabeitia S., Sánchez Lorda M.E., Gil Ibarguchi J.I., 2008. Simultaneous determination of major to ultratrace elements in geological samples by fusion-dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques. *Analytica Chimica Acta* 625, 117-130.

Gebhart K.A., Maim W.C., Day D., 1994. Examination of the effects of sulfate acidity and relative humidity on light scattering at Shenandoah National Park. *Atmospheric Environment* 28, 841-849.

Glaccum R.A., Prospero J.M., 1980. Saharan aerosols over the tropical North Atlantic - Mineralogy. *Marine Geology* 37, 295-321.

Hansen A.D.A., Rosen H., 1990. Individual measurements of the emission factor of aerosol black carbon in automobile plumes. *Journal of the Air and Waste Management Association* 40, 1654-1657.

Harrison R.M., Pio C.A., 1983. Size-differentiated composition of inorganic aerosol of both marine and continental polluted origin. *Atmospheric Environment* 17, 1733-1738.

Harrison R.M., Kitto A.M.N., 1990. Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants. *Atmospheric Environment* 24, 2633-2640.

Harrison R.M., Tilling R., Callén Romero M.S., Harrad S., Jarvis K., 2003. A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment. *Atmospheric Environment* 37, 2391-2402.

Hedrick J.B., 1995. The global rare-earth cycle. *Journal of Alloys and Compounds* 225, 609-618.

HEI, 2000. Reanalysis of the Harvard Six Cities Study and the American Cancer Society Study of Particulate Air Pollution and Mortality. A Special Report of the Institute's Particle Epidemiology Reanalysis Project. Health Effects Institute.

Heintzenberg J., 1985. What can we learn from aerosol measurements at baseline stations? *Journal of Atmospheric Chemistry* 3, 153-169.

Hidy G.M., 1994. *Atmospheric sulphur and nitrogen oxides*. Academic Press Limited.

Hoek G., Brunekreef B., Goldbohm S., Fischer P., van den Brandt P.A., 2002. Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study. *The Lancet* 360, 1203-1209.

Horvath H., 1992. Effect on visibility, weather and climate. *Atmospheric acidity, Sources, Consequences and Abatement*. (ed. M. Radojevic and R.M. Harrison), pp. 435-466. Elsevier Applied Science.

Huffman G.P., Huggins F.E., Shah N., Huggins R., Linak W.P., Miller C.A., Pugmire R., Meuzelaar H.L.C., Seehra M.S., Manivannan A., 2000. Characterisation of fine particulate matter produced by the combustion of residual fuel oil. *Journal of the Air and Waste Management Association* 50, 1106-1114.

IPCC, 1996. *Climate change. The science of climate change*. Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press.

IPCC, 2001. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press.

IPCC, 2007. *Fourth Assessment Report: Climate Change 2007 (AR4)*. Intergovernmental Panel on Climate Change.

Izquierdo M., Font O., Moreno N., Querol X., Huggins F.E., Alvarez E., Diez S., Otero P., Ballesteros J.C., Giménez A., 2007. Influence of a modification of the petcoke/coal ratio on the leachability of fly ash and slag produced from a large PCC power plant. *Environmental Science and Technology* 41, 5330-5335.

Jiang M., Marr L.C., Dunlea E.J., Herndon S.C., Jayne J.T., Kolb C.E., Knighton W.B., Rogers T.M., Zavala M., Molina L.T., Molina M.J., 2005. Vehicle fleet emissions of black carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other pollutants measured by a mobile laboratory in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 3377-3387.

Johansson C., 2002. Source contributions of PM in Sweden - implications for abatement strategies. Institute of Applied Environmental Research (ITM). Stockholm. Presentation at 'Particles in the size of 2.5 to 10 microns in urban areas' workshop, in support of the Clean Air for Europe (CAFE) programme of DG ENV in Berlin, Germany, November 4-6, 2002.

Keeler G.J., Japar S.M., Brachaczek W.W., Gorse R.A.J., Norbeck J.M., Pierson W.R., 1990. The sources of aerosol elemental carbon at Allegheny Mountain. *Atmospheric Environment* 24, 2795-2805.

Keppler H., 1999. Experimental evidence for the source of excess sulfur in explosive volcanic eruptions. *Science* 284, 1652-1654.

Kim E., Hopke P.K., 2003. Source identification of Washington DC aerosol using temperature resolved carbon fractions in positive matrix factorization. *Proceedings de la European Aerosol Conference (EAC 2003)*, pp. 911-913, Madrid.

Kitto M.E., Anderson D.L., Gordon G.E., Olmez I., 1992. Rare earth distributions in catalysts and airborne particles. *Environmental Science and 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.

Kulmala M., Maso M.D, Mäkelä J.M., Pirjola L. J., Väkevä M., Aalto P., Miikkulainen P., Hämeri K., O'Dowd C., 2001. On the formation, growth and composition of nucleation mode particles. *Tellus* 53, 479-490.

Künzli N., Kaiser R., Medina S., Studnicka M., Chanel O., Filliger P., Herry M., Horak F. Jr, Puybonnieux-Texier V., Quénel P., Schneider J., Seethaler R., Vergnaud J.C., Sommer H., 2000. Public-health impact of outdoor and traffic related air pollution: A European assessment. *The Lancet* 356, 795-801.

Lahd Geagea M., Stille P., Millet M., Perrone Th., 2007. REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions. *Science of the Total Environment* 373, 404-419.

Laurenzi T.M., Marabelli M., 1992. Il degrado dei monumenti in Roma in rapporto all'inquinamento atmosferico. BetaGamma. Viterbo.

Lazaridis M., Semb A., Larssen S., Hjellbrekke A., Hov Ø., Hanssen J.E., Schaug J., Tørseth K., 2002. Measurements of particulate matter within the framework of the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP). I. First results. *The Science of the Total Environment* 285, 209-235.

Leopold J.G., Gough J., 1957. The centrilobular form of hypertrophic emphysema and its relation to chronic bronchitis. *Thorax* 12, 219-235.

Li N., Kim S., Wang M., Froines J., Sioutas C., Nel A., 2002. Use of a stratified oxidative stress model to study the biological effects of ambient concentrated and diesel exhaust particulate matter. *Inhalation Toxicology* 14, 459-486.

Lipfert F.W., Perry H.M. Jr, Miller J.P., Baty J.D., Wyzga R.E., Carmody S.E., 2000. The Washington University-EPRI veterans' cohort mortality study: Preliminary results. *Inhalation Toxicology* 12, 41-73.

Manson B.J., 1992. Acid rain - Its causes and its effects on inland waters. Clarendon Press. Oxford.

Mårtensson E.M., Nilsson E.D., Leeuw G.d., Cohen L.H., Hansson H.C., 2002. Laboratory simulations and parametrization of the primary marine aerosol production. *Journal of Geophysical Research* 108, AAC15.1-AAC15.12.

Martcorena B., Bergametti G., Aumont B., Callot Y., N'Doumé C., Legrand M., 1997. Modeling the atmospheric dust cycle 2. Simulation of Saharan dust sources. *Journal of Geophysical Research* 102, 4387-4404.

Martín-Vide J., Olcina J., 2001. Climas y tiempos de España. Alianza Editorial.

- Mayer H., 1999. Air pollution in cities. *Atmospheric Environment* 33, 4029-4037.
- Mészáros E., 1973. Evidence of the role of indirect photochemical processes in the formation of atmospheric sulfate particulate. *Journal of Aerosol Science* 4, 429-434.
- Mészáros A., Vissy K., 1974. Concentration, size distribution and chemical nature of atmospheric aerosol particles in remote oceanic areas. *Journal of Aerosol Science* 5, 101-109.
- Mészáros E., Horváth L., 1984. Concentration and dry deposition of atmospheric sulphur and nitrogen compounds in Hungary. *Atmospheric Environment* 18, 1725-1730.
- Mészáros E., 1993. *Global and Regional Changes in Atmospheric Composition*. Lewis Publications. Boca Raton.
- Mészáros E., 1999. *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- Mildford J.B., Davidson C.I., 1987. The sizes of particulate sulphate and nitrate in the atmosphere. A review. *Journal of Air Pollution Control Association* 37, 125- 134.
- Millán M.M., Alonso L.A., Legarreta J.A., Albizu M.V., Ureta I., Egusquiaguirre C., 1984. A fumigation episode in an industrialized estuary: Bilbao, November 1981. *Atmospheric Environment* 18, 563-572.
- Millán M.M., Salvador R., Mantilla E., Kallos G., 1997. Photo-oxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: results from European research projects. *Journal of Geophysical Research* 102, 8811-8823.
- Monks P.S., 2000. A review of the observations and origins of the spring ozone maximum. *Atmospheric Environment* 34, 3545-3561.

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 chemicals complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmospheric Environment* 40, 6791-6803.

Moreno T., Querol X., Alastuey A., Pey J., Minguillón MC., Pérez N., Bernabé R.M., Blanco S., Cárdenas B., Gibbons W., 2008a. Lanthanoid geochemistry of urban atmospheric particulate matter. *Environmental Science and Technology* 42, 6502-6507.

Moreno T., Querol X., Alastuey A., Gibbons W., 2008b. Identification of FCC refinery atmospheric pollution events using lanthanoid- and vanadium-bearing aerosols. *Atmospheric Environment* 42, 7851-7861.

Moreno T., Lavín J., Querol X., Alastuey A., Viana M., Gibbons W., 2009. Controls on hourly variations in urban background air pollutant concentrations. *Atmospheric Environment* 43, 4178-4186.

Nicholson K., 2000. Resuspension from Roads: Initial Estimate of Emission Factors. Internal AEA Technology Report.

Norma EN 12341, 1998. Air Quality - Determination of the PM<sub>10</sub> fraction of suspended particulate matter - Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods.

Olmez I., Sheffield A.E., Gordon G.E., Houck J.E., Pritchett L.C., Cooper J.A., Dzubay T.G., Bennett R.L., 1988. Compositions of particles from selected sources in Philadelphia for receptor modeling applications. *Journal of the Air Pollution and Control Association* 38, 1392-1402.

Paatero P., Tapper U., 1993. Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 18, 183-194.

Paatero P., Tapper U., 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5, 111-126.

Paatero P., Hopke P.K., 2003. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Analytica Chimica Acta* 490, 277-289.

Pacyna J.M., 1998. Source inventories for atmospheric trace metals. En: *Atmospheric Particles* (ed. Harrison R.M. and Van Grieken R.E.). IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems 5, pp 387-423.

Pakkanen T.A., Loukkola K., Korhonen C.H., Aurela M., Mäkelä T., Hillamo R.E., Aarnio P., Koskentalo T., Kousa, A., Maenhaut W., 2001. Sources and chemical composition of atmospheric fine and coarse particles in the Helsinki area. *Atmospheric Environment* 35, 5381-5391.

Patashnick H., Ruprecht E.G., 1991. Continuous PM<sub>10</sub> measurements using the tapered element oscillating microbalance. *Journal of the Air and Waste Management Association* 41, 1079-1083.

Pekkanen J., Timonen K.L., Ruuskanen J., Reponen A., Mirme A., 1997. Effects of ultrafine and fine particles in urban air on peak expiratory flow among children with asthmatic symptoms. *Environmental Research* 74, 24-33.

Pérez N., Pey J., Castillo S., Viana M., Alastuey A., Querol X., 2008a. Interpretation of the variability of levels of regional background aerosols in the Western Mediterranean. *Science of the Total Environment* 407, 527-540.

Pérez N., Pey J., Querol X., Alastuey A., López J.M., Viana M., 2008b. Partitioning of major and trace components in PM<sub>10</sub>-PM<sub>2.5</sub>-PM<sub>1</sub> at an urban site in Southern Europe. *Atmospheric Environment* 42, 1677-1691.

Pey J., Querol X., Alastuey A., 2009a. Variations of levels and composition of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> at an insular site in the Western Mediterranean. *Atmospheric Research* 94, 285-299.

Pey J., Pérez N., Castillo S., Viana M., Moreno T., Pandolfi M., López-Sebastián J.M., Alastuey A., Querol X., 2009b. Geochemistry of regional background aerosols in the Western Mediterranean. *Atmospheric Research* 94, 422-435.

Pio C.A., Lopes D.A., 1998. Chlorine loss from marine aerosol in a coastal atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 103, 25263-25272.

Pope C.A., Burnett R.T., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D., Ito K., Thurston G.D., 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *The Journal of the American Medical Association* 287, 1132-1141.

Pope C.A., Dockery DW, 2006. Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect. *Journal of the Air and Waste Management Association* 56, 709-742.

Pósfai M., Molnár A., 2000. Aerosol particles in the troposphere: A mineralogical introduction. *Environmental Mineralogy*. D.J. Vaughan and R.A. Wogelius.

Pratsinis S.E., Zeldin M.D., Ellis E.C., 1988. Source resolution of the fine carbonaceous aerosol by principal component-stepwise regression analysis. *Environmental Science and Technology* 22, 212-216.

Pregger T., Friedrich R., 2002. Emission Sources of PM<sub>10</sub> (Coarse and Fine Fraction) in Germany, Universität Stuttgart, Stuttgart. Presentation at 'Particles in the size of 2.5 to 10 microns in urban areas' workshop, in support of the Clean Air for Europe (CAFE) programme of DG ENV in Berlin, Germany, November 4-6, 2002.

Price C., Penner J., Prather M., 1997a. NO<sub>x</sub> from lightning: 1. Global distribution based on lightning physics. *Journal of Geophysical Research* 102, 5929-5941.

Price C., Penner J., Prather M., 1997b. NO<sub>x</sub> from lightning: 2. Constraints from the global atmospheric electric circuit. *Journal of Geophysical Research* 102, 5943-5951.

Prospero J.M., Ginoux P., Torres O., Nicholson S.E., Gill T.E., 2002. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS7 TOMS absorbing aerosol product. *Reviews of Geophysics* 40, 1, 2-1:2-31.

Pun B.K., Seigneur C., White W., 2003. Day-of-week behaviour of atmospheric ozone in three US cities. *Journal of the Air and Waste Management Association* 53, 789-801.

Querol X., Alastuey A., López-Soler A., Mantilla E., Plana F., 1996. Mineralogy of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. *Atmospheric Environment* 30, 3557-3572.

Querol X., Alastuey A., Puigercus J.A., Mantilla E., Ruiz C.R., López-Soler A., Plana F., Juan R., 1998a. Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: Chemical characterisation. *Atmospheric Environment* 32, 719-731.

Querol X., Alastuey A., Puigercus J.A., Mantilla E., Miró J.V., López-Soler A., Plana F., Artíñano B., 1998b. Seasonal evolution of atmospheric suspended particles around a large coal-fired power station: Particulate levels and sources. *Atmospheric Environment* 32, 11, 1963-1978.

Querol X., Alastuey A., López-Soler A., Plana F., Mantilla E., Juan R., Ruiz C.R., La Orden A., 1999. Characterisation of atmospheric particulates around a coal-fired power station. *International Journal of Coal Geology* 40, 175-188.

Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Plana F., Mantilla E., Ruiz C.R., 2001a. Monitoring of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> around primary particulate anthropogenic emission sources. *Atmospheric Environment* 35, 845-858.

Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Plana F., Ruiz C.R., Cots N., Massagué G., Puig O., 2001b. PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> source apportionment in the Barcelona metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment* 35, 6407-6419.

Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Artíñano B., Salvador P., Mantilla E., Santos S.G.D., Patier R.F., Rosa J.D.L., Campa A.S.D.L., Menéndez M., 2002a. Interpretación de series temporales (1996-2000) de niveles de partículas en suspensión en España. Ministerio de Medio Ambiente.

Querol X., Alastuey A., De la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Plana F., Ruiz C.R., 2002b. Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in South-Western Spain. *Atmospheric Environment* 36, 3113-3125.

Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Artíñano B., Salvador P., Mantilla E., Gracia Dos Santos S., Fernández-Patier R., De la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Menéndez M., Gil J.I., 2004a. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *Science of the Total Environment* 334-335, 359-376.

Querol X., Alastuey A., Viana M.M., Rodríguez S., Artíñano B., Salvador P., Garcia Dos Santos S., Fernández-Patier R., Ruiz C.R., De la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Menéndez M., Gil J.I., 2004b. Speciation and origin of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Spain. *Journal of Aerosol Science* 35, 1151-1172.

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., Artíñano B., Salvador P., Sánchez M., Garcia Dos Santos S., Herce Garraleta M.D., Fernández-Patier R., Moreno-Grau S., Negral L., Minguillón M.C., Monfort E., Sanz M.J., Palomo-Marín R., Pinilla-Gil E., Cuevas E., 2006. Material particulado en España: Niveles, composición y contribución de fuentes. Ministerio de Medio Ambiente.

Querol X., Viana M., Alastuey A., Amato F., Moreno T., Castillo S., Pey J., De la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Artíñano B., Salvador P., García Dos Santos S., Fernández-Patier R., Moreno-Grau S., Negral L., Minguillón M.C., Monfort E., Gil J.I., Inza A., Ortega L.A., Santamaría J.M., Zabalza J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment* 41, 7219-7231.

Querol X., Alastuey A., Moreno T., Viana M.M., Castillo S., Pey J., Rodríguez S., Artíñano B., Salvador P., Sánchez M., Garcia Dos Santos S., Herce Garraleta M.D., Fernández-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 (PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>) across Spain 1999-2005. *Atmospheric Environment* 42, 3964-3979.

Querol X., Viana M.M., Pey J., Alastuey A., Moreno T., Pandolfi M., Minguillón M.C., Amato F., Pérez N., Reche C., Cusack M., De la Rosa J., Gonzalez A., Pallarés M., Jiménez S., Artiñano B., Salvador P., Sánchez M., Herce M.D., Fernández-Patier R., García Dos Santos S., 2009. Niveles composición y fuentes de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> en España: Cantabria, Castilla León, Madrid y Melilla. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino.

Ribas A., Peñuelas J., 2004. Temporal patterns of surface ozone levels in different habitats of the North Western Mediterranean basin. *Atmospheric Environment* 38, 985-992.

Riga-Karandinos A., Saitanis C., 2005. Comparative assessment of ambient air quality in two typical Mediterranean coastal cities in Greece. *Chemosphere* 59, 1125-1136.

Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Kallos G., Kakaliagou O., 2001. Saharan dust contributions to PM<sub>10</sub> and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment* 35, 2433-2447.

Roelle P.A., Aneja V.P., Gay B., Geron C., Pierce T., 2001. Biogenic nitric oxide emissions from cropland soils. *Atmospheric Environment* 35, 115-124.

Rosenfeld D., 2000. Suppression of rain and snow by urban and industrial air pollution. *Science* 287, 1793-1796.

Salvador P., 2004. Caracterización de la contaminación atmosférica producida por partículas en suspensión en Madrid. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid.

Salvador P., Artiñano B., Alonso D.G., Querol X., Alastuey A., 2004. Identification and characterisation of sources of PM<sub>10</sub> in Madrid (Spain) by statistical methods. *Atmospheric Environment* 38, 435-447.

Salvador P., Artiñano B., Querol X., Alastuey A., Costoya M., 2007. Characterisation of local and external contributions of atmospheric particulate matter at a background coastal site. *Atmospheric Environment* 41, 1-17.

Schaap M., Spindler G., Schulz M., Acker K., Maenhaut W., Berner A., Wieprecht W., Streit N., Müller K., Brüggemann E., Chi X., Putaud J.P., Hitzenberger R., Puxbaum H., Baltensperger U., ten Brink H., 2004. Artefacts in the sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTRAC-AEROSOL. *Atmospheric Environment* 38, 6487-6496.

Schütz L., Sebert M., 1987. Mineral aerosols and source identification. *Journal of Aerosol Science* 18, 1-10.

Schwartz J., 1994. What are people dying of on high air pollution days? *Environmental Research* 64, 26-35.

Schwartz J., Dochery D.W., Neas L.M., 1996. Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Journal of the Air and Waste Management Association* 46, 927-939.

Seidl W., Brunnenmann G., Kins E., Kölher E., Reusswig K., Ruoss K., Seiler T., Dlugi R., 1996. Nitrate in the accumulation mode; data from measurement campaigns in eastern Germany. En: *Nucleation and Atmospheric Aerosols* (ed. M. Kulmala and P.E. Wagner), pp. 431-434. Pergamon Press. Oxford.

Seinfeld J.H., Pandis S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley and Sons.

Sieburth J.M., 1982. Microbiological and organic-chemical processes in the surface and mixed layers. En: *Air-sea exchange of gases and particles/NATO ASI Ser., Vol. C108* (ed. P.S. Liss and W.G.N. Slinn), pp. 121-172. Reidel.

Singh R.B., Sloan J.J., 2006. A high-resolution NO<sub>x</sub> emission factor model for North American motor vehicles. *Atmospheric Environment* 40, 5214-5223.

Stelson A.W., Friedlander S.K., Seinfeld J.H., 1979. A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate. *Atmospheric Environment* 13, 369-371.

Sternbeck J., Sjödin A.Å., Andréasson K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment* 36, 4735-4744.

TNO, 1997. Particulate Matter Emissions (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub><0.1</sub>) in Europe in 1990 and 1993, TNO Report TNO-MEP-R96/472, Netherlands.

Toon O.B., 2000. How pollution suppresses rain. *Science* 287, 1763-1765.

Turpin B.J., Saxena P., Andrews E., 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: Problems and prospects. *Atmospheric Environment* 34, 2983-3013.

Uexküll O. von, Skerfving S., Doyle R., Braungart M., 2005. Antimony in brake pads-a carcinogenic component? *Journal of Cleaner Production* 13, 19-31.

US NRC, 1991. Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution. National Academy Press, Washington, D.C. US National Research Council.

Van Dingenen R., Raes F., Putaud J.P., Baltensperger U., Charron A., Facchini M.C., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson H.C., Harrison R.M., Hüglin C., Jones A.M., Laj P., Lorbeer G., Maenhaut W., Palmgren F., Querol X., Rodríguez S., Schneider J., Ten Brink H., Tunved P., Tørseth K., Wehner B., Weingartner E., Wiedensohler A., Wåhlin P., 2004. A European aerosol phenomenology-1: Physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38, 2561 -2577.

Viana M., Querol X., Alastuey A., Cuevas E., Rodríguez S., 2002. Influence of African dust on the levels of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network. *Atmospheric Environment* 36, 5861-5875.

Viana M.M., 2003. Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores norte y este de la Península Ibérica y Canarias. Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona.

Viana M., Querol X., Alastuey A., Gangoiti G., Menéndez M., 2003. PM levels in the Basque Country (Northern Spain): analysis of a 5-year data record and interpretation of seasonal variations. *Atmospheric Environment* 37, 2879-2891.

Viana M., Querol X., Alastuey A., Gil J.I., Menéndez M., 2006. Identification of PM sources by Principal Component Analysis (PCA) coupled with wind direction data. *Chemosphere* 65, 2411-2418.

Vignati E., Berkowicz R., Hertel O., 1996. Comparison of air quality in streets of Copenhagen and Milan, in view of the climatological conditions. *The Science of the Total Environment* 189-190, 467-473.

Wåhlin P., Berkowicz R., Palmgren F., 2006. Characterisation of traffic-generated particulate matter in Copenhagen. *Atmospheric Environment* 40, 2151-2159.

Wakamatsu S., Utsunomiya A., Han J.S., Mori A., Uno I., Uehara K., 1996. Seasonal variation in atmospheric aerosol concentration covering Northern Kyushu, Japan and Seoul, Korea. *Atmospheric Environme* 30, 2343-2354.

Wall S.M., John W., Ondo J.L., 1988. Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species. *Atmospheric Environment* 22, 1649-1656.

Warneck P., 1988. *Chemistry of the natural atmosphere*. International Geophysics Series. John Wiley and Sons. Vol. 41. Academy Press.

Watson J.G., Chow J.C., Fujita E.M., 2001. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. *Atmospheric Environment* 35, 1567-1584.

WBG, 1998. *Pollution Prevention and Abatement Handbook 1998: Toward cleaner production*. The World Bank Group.

WHO, 2002. *Guidelines for concentration and exposure-response measurement of fine and ultra fine particulate matter for use in epidemiological studies*. WHO Dietrich Schwela, Lidia Morawska, QUT, Dimitrios Kotzias, EC JRC. Published on behalf of the European Commission. World Health Organization.

WHO, 2003. Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide. World Health Organization.

Wichmann H.E., Peters A., 2000. Epidemiological evidence on the effects of ultrafine particle exposure. *The Philosophical Transactions of the Royal Society A* 358, 2751-2769.

Williams K., Fairchild C., Jacevik J., 1993. Dynamic Mass Measurement Techniques. En: *Aerosol Measurements: Principles, Techniques and Applications* (ed. K. Willeke and P.A. Baron). Van Nostrand Reinhold. New York.

Willison M.J., Clarke A.G., Zeki E.M., 1985. Seasonal variations in atmospheric aerosol concentration and composition at urban and rural sites in Northern England. *Atmospheric Environment* 19, 1081-1089.

Winiwarter W., 2002. Emissions of particulate matter (TSP, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>). Results and lessons learned from a national inventory, ARC Seibersdorf Research, Seibersdorf, Austria. Presentation at 'Particles in the size of 2.5 to 10 microns in urban areas' workshop, in support of the Clean Air for Europe (CAFE) programme of DG ENV in Berlin, Germany, November 4-6, 2002.

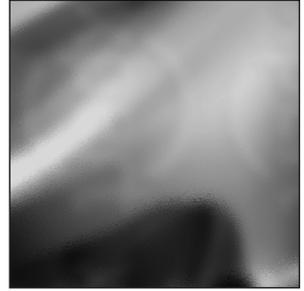
Wolff G.T., Korsog P.E., 1985. Estimates of the contributions of sources to inhalable particulate concentrations in Detroit. *Atmospheric Environment* 19, 1399-1409.

Woodcock A.H., 1972. Smaller salt particles in oceanic air and bubble behaviour in the sea. *Journal of Geophysical Research* 77, 5316-5321.

Zabalza J., Ogulei D., Hopke P.K., Lee J.H., Hwang I., Querol X., Alastuey A., Santamaría J.M., 2006. Concentration and sources of PM<sub>10</sub> and its constituents in Alsasua, Spain. *Water, Air and Soil Pollution* 174, 385-404.

Zabalza J., Ogulei D., Elustondo D., Santamaría J.M., Alastuey A., Querol X., Hopke P.K., 2007. Study of urban atmospheric pollution in Navarre (Northern Spain). *Environmental Monitoring and Assessment* 134, 137-151.





**ANEXO I**

---



Tabla I.1. Niveles de PM<sub>10</sub> y concentraciones de los componentes mayores y traza en PM<sub>10</sub> determinados en la estación de SANGRONIZ entre Junio-2006 y Marzo-2007.

		Z-36	Z-37	Z-38	Z-39	Z-40	Z-41	Z-42	Z-43	Z-44
		16-06-06	17-06-06	18-06-06	19-06-06	20-06-06	21-06-06	22-06-06	23-06-06	24-06-06
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	41,04	30,49	27,99	29,38	21,46	22,08	24,31	30,42	19,72
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	6,64	6,37	3,60	4,04	2,33	3,55	4,55	8,83	3,07
Al	μg/m <sup>3</sup>	0,52	0,24	0,31	0,43	0,04	0,09	0,07	0,13	0,04
Ca	μg/m <sup>3</sup>	0,77	0,32	0,30	0,59	0,14	0,31	0,23	0,44	0,10
K	μg/m <sup>3</sup>	0,37	0,26	0,21	0,21	0,09	0,14	0,17	0,41	0,22
Na	μg/m <sup>3</sup>	0,45	0,45	0,26	0,38	0,25	0,72	0,69	0,95	0,80
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,27	0,11	0,10	0,17	0,07	0,10	0,11	0,22	0,10
Fe	μg/m <sup>3</sup>	0,82	0,53	0,59	0,49	0,21	0,34	0,41	0,49	0,13
P	μg/m <sup>3</sup>	0,03	0,03	0,02	0,03	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,06	0,03	0,19	0,14	0,44	0,90	1,65	3,44	0,52
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	3,30	2,16	1,84	2,06	1,47	2,11	2,28	3,26	1,01
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	9,47	8,42	11,58	15,82	10,03	6,59	8,72	6,67	2,87
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	2,98	2,08	2,11	2,59	1,51	1,18	0,77	0,65	0,92
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,09	0,04	0,06	0,07	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00
Ti	ng/m <sup>3</sup>	42,59	25,10	22,59	28,85	8,00	7,07	6,73	10,41	3,33
V	ng/m <sup>3</sup>	7,32	4,54	4,31	5,36	4,55	2,40	3,86	2,47	4,99
Cr	ng/m <sup>3</sup>	21,05	11,20	19,37	10,37	4,76	21,52	11,72	20,12	1,97
Mn	ng/m <sup>3</sup>	55,36	33,17	17,69	19,35	11,59	35,13	27,78	23,71	4,72
Co	ng/m <sup>3</sup>	0,43	0,25	0,32	0,24	0,14	0,28	0,22	0,30	0,11
Ni	ng/m <sup>3</sup>	13,33	8,38	13,80	7,04	5,12	15,55	10,36	13,06	2,27
Cu	ng/m <sup>3</sup>	42,93	23,09	20,52	25,60	10,60	26,75	16,44	17,45	12,39
Zn	ng/m <sup>3</sup>	473,22	373,92	498,92	323,22	534,47	879,06	457,71	202,57	197,43
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,12	0,08	0,08	0,06	0,02	0,04	0,05	0,06	0,02
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,38	0,20	0,41
As	ng/m <sup>3</sup>	1,69	1,37	0,69	0,45	0,29	0,52	0,50	1,06	0,31
Se	ng/m <sup>3</sup>	1,97	5,64	0,97	0,60	0,44	3,66	1,10	0,54	0,44
Rb	ng/m <sup>3</sup>	0,88	0,65	0,49	0,54	0,10	0,21	0,27	0,43	0,16
Sr	ng/m <sup>3</sup>	3,13	1,50	1,61	2,59	0,40	0,88	1,13	1,95	0,83
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,10	0,00	0,06	0,33	0,00	0,00	0,03	0,07	0,00
Zr	ng/m <sup>3</sup>	0,39	0,01	0,06	3,72	0,01	0,01	0,61	1,17	0,06
Cd	ng/m <sup>3</sup>	2,93	2,07	4,12	2,11	4,61	2,68	0,94	1,21	2,41
Sn	ng/m <sup>3</sup>	6,47	10,94	2,50	2,48	2,42	3,01	4,46	2,70	1,43
Sb	ng/m <sup>3</sup>	12,32	2,87	1,31	1,35	1,31	4,03	4,51	3,64	4,07
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,10	0,07	0,05	0,05	0,01	0,03	0,03	0,03	0,08
Ba	ng/m <sup>3</sup>	15,32	12,54	16,64	22,19	4,75	11,82	7,92	6,54	3,89
La	ng/m <sup>3</sup>	0,45	0,32	0,26	0,27	0,05	0,08	0,18	0,07	0,04
Ce	ng/m <sup>3</sup>	0,65	0,35	0,47	0,38	0,01	0,10	0,11	0,06	0,02
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,03	0,04	0,04	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,25	0,12	0,18	0,16	0,00	0,05	0,03	0,00	0,00
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,01	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	ng/m <sup>3</sup>	84,71	62,50	55,96	31,12	54,16	55,39	73,80	33,57	53,10
Bi	ng/m <sup>3</sup>	0,62	1,28	0,19	0,20	0,23	0,54	0,42	0,33	0,18
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,07	0,03	0,06	0,05	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
U	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00

Tabla I.1. Continuación.

		Z-45	Z-46	Z-47	OL-130	OL-131	OL-132	OL-133	OL-134	OL-136
		25-06-06	26-06-06	27-06-06	28-06-06	29-06-06	30-06-06	11-07-06	12-07-06	13-07-06
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	17,99	17,01	25,49	26,94	24,86	34,17	18,26	24,17	31,18
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	2,76	1,89	2,39	1,21	2,27	3,14	1,87	1,84	0,73
Al	μg/m <sup>3</sup>	0,05	0,09	0,08	0,13	0,12	0,16	0,09	0,09	0,15
Ca	μg/m <sup>3</sup>	0,15	0,22	0,21	0,35	0,48	0,65	0,21	0,25	0,43
K	μg/m <sup>3</sup>	0,13	0,09	0,11	0,11	0,15	0,22	0,09	0,14	0,20
Na	μg/m <sup>3</sup>	0,51	0,27	0,26	0,34	0,43	0,67	0,54	1,35	1,58
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,07	0,06	0,10	0,65	0,10	0,14	0,11	0,18	0,25
Fe	μg/m <sup>3</sup>	0,26	0,25	0,41	0,23	0,53	0,80	0,12	0,34	0,41
P	μg/m <sup>3</sup>	0,02	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04	0,01	0,02	0,02
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,28	0,11	0,22	0,38	0,11	0,28	0,07	1,23	0,85
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,80	0,49	1,17	1,18	0,79	1,01	0,39	1,23	2,64
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	3,37	4,10	5,39	3,15	3,58	4,25	3,40	1,80	3,41
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,77	1,40	1,43	0,80	0,88	1,24	1,10	0,29	0,53
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
Ti	ng/m <sup>3</sup>	3,07	7,60	7,94	26,04	9,06	15,63	4,94	6,31	11,58
V	ng/m <sup>3</sup>	7,93	3,49	9,98	8,53	4,15	8,04	5,51	3,86	6,71
Cr	ng/m <sup>3</sup>	10,19	11,98	6,99	0,03	42,35	44,43	7,15	2,96	10,27
Mn	ng/m <sup>3</sup>	22,03	32,83	36,31	16,07	47,14	69,08	5,20	23,64	22,19
Co	ng/m <sup>3</sup>	0,17	0,19	0,25	0,22	0,61	0,62	0,31	0,24	0,23
Ni	ng/m <sup>3</sup>	9,17	12,26	7,89	4,20	48,34	41,80	26,92	4,59	4,37
Cu	ng/m <sup>3</sup>	16,49	14,21	13,80	20,69	30,86	32,11	16,98	17,97	21,43
Zn	ng/m <sup>3</sup>	402,71	159,51	647,29	504,94	313,28	886,05	107,93	863,41	706,55
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,04	0,04	0,04	0,03	0,06	0,09	0,01	0,04	0,04
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,19	0,34	0,22	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,06
As	ng/m <sup>3</sup>	0,40	0,28	0,51	0,36	0,85	1,12	0,20	0,34	0,37
Se	ng/m <sup>3</sup>	0,76	0,57	1,15	0,35	0,88	2,73	0,35	0,62	0,81
Rb	ng/m <sup>3</sup>	0,19	0,16	0,20	0,18	0,29	0,47	0,12	0,24	0,37
Sr	ng/m <sup>3</sup>	0,93	0,98	0,86	1,43	1,38	2,02	1,17	2,21	2,33
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,03	0,00	0,06	0,03	0,04	0,08	0,05	0,08
Zr	ng/m <sup>3</sup>	0,25	0,74	0,01	1,42	0,01	1,44	1,17	0,85	1,12
Cd	ng/m <sup>3</sup>	1,33	0,62	1,15	1,30	1,25	2,43	2,31	1,58	2,32
Sn	ng/m <sup>3</sup>	2,80	1,20	4,91	3,83	0,28	1,18	0,57	1,37	2,88
Sb	ng/m <sup>3</sup>	0,60	1,26	2,18	5,66	1,07	1,54	0,89	0,73	1,43
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,02	0,06	0,05	0,04	0,05	0,01	0,02	0,03
Ba	ng/m <sup>3</sup>	6,14	7,63	7,15	5,33	7,09	10,87	5,37	4,49	6,53
La	ng/m <sup>3</sup>	1,04	0,05	0,84	0,10	0,25	0,14	0,06	0,10	0,52
Ce	ng/m <sup>3</sup>	0,13	0,09	0,11	0,17	0,36	0,22	0,13	0,14	0,20
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,01	0,03	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	0,03
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,08	0,03	0,08	0,11	0,11	0,06	0,04	0,05	0,09
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	ng/m <sup>3</sup>	70,70	17,42	105,45	76,26	34,02	56,03	12,22	54,13	74,17
Bi	ng/m <sup>3</sup>	0,62	0,11	0,42	0,23	0,22	1,52	0,10	0,16	0,30
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02
U	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,03	0,03	0,02

Tabla I.1. Continuación.

		OL-138 14-07-06	OL-139 15-07-06	OL-140 16-07-06	OL-141 17-07-06	SON-02 18-07-06	SON-03 19-07-06	SON-04 20-07-06	SON-05 21-07-06	SON-06 22-07-06
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	46,74	48,19	49,86	47,29	41,32	33,19	37,64	37,15	27,43
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	2,24	2,28	2,90	2,88	10,15	7,97	9,87	6,90	3,72
Al	μg/m <sup>3</sup>	0,34	0,25	0,21	0,33	0,53	1,14	0,65	0,82	0,34
Ca	μg/m <sup>3</sup>	1,11	0,59	0,47	0,78	1,08	1,03	1,00	0,69	0,30
K	μg/m <sup>3</sup>	0,33	0,31	0,29	0,32	0,33	0,50	0,42	0,42	0,28
Na	μg/m <sup>3</sup>	1,29	1,10	0,65	0,38	0,36	0,32	0,58	0,78	0,86
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,23	0,17	0,11	0,11	0,18	0,24	0,20	0,22	0,15
Fe	μg/m <sup>3</sup>	1,42	1,05	0,65	1,15	0,82	0,97	1,06	0,65	0,11
P	μg/m <sup>3</sup>	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,06	0,06	0,03	0,03
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,89	0,17	0,17	0,10	0,07	0,12	0,14	0,19	0,07
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	4,10	2,16	1,25	0,61	0,77	0,72	0,94	0,98	0,70
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	8,29	6,99	13,11	7,75	5,04	2,37	3,83	6,40	7,52
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	1,70	3,93	7,69	3,48	2,32	0,54	0,91	2,65	2,31
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,02	0,01	0,03	0,07	0,15	0,07	0,10	0,03
Ti	ng/m <sup>3</sup>	24,33	15,95	13,48	21,59	32,24	62,65	39,21	47,65	29,97
V	ng/m <sup>3</sup>	17,02	16,82	15,81	5,58	4,74	4,64	6,15	7,15	4,47
Cr	ng/m <sup>3</sup>	42,97	57,62	21,48	47,90	36,49	19,26	49,44	3,11	0,03
Mn	ng/m <sup>3</sup>	67,75	78,55	44,86	69,61	71,97	69,47	73,48	34,33	14,90
Co	ng/m <sup>3</sup>	0,73	0,70	0,50	0,44	0,52	0,57	0,83	0,47	0,19
Ni	ng/m <sup>3</sup>	36,56	37,00	21,63	15,99	23,25	22,45	45,00	11,71	6,53
Cu	ng/m <sup>3</sup>	30,88	33,70	48,64	34,52	32,31	31,62	51,66	31,81	11,26
Zn	ng/m <sup>3</sup>	1336,55	1004,61	1054,89	1143,92	405,18	796,29	507,54	845,32	138,24
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,10	0,12	0,07	0,13	0,13	0,18	0,16	0,12	0,05
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,17	0,34	0,15	0,03	0,01	0,02	0,01	0,23	0,01
As	ng/m <sup>3</sup>	1,67	1,49	1,27	2,60	1,38	1,37	2,10	1,10	0,36
Se	ng/m <sup>3</sup>	2,95	3,89	1,19	3,05	2,38	1,77	2,98	1,98	0,49
Rb	ng/m <sup>3</sup>	0,69	0,73	0,73	0,98	1,02	1,36	1,03	0,97	0,52
Sr	ng/m <sup>3</sup>	4,20	3,23	2,94	3,44	4,10	4,64	3,49	3,55	1,80
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,22	0,16	0,08	0,13	0,11	0,44	0,23	0,27	0,09
Zr	ng/m <sup>3</sup>	1,45	2,88	1,49	2,39	1,30	0,01	0,01	2,70	0,61
Cd	ng/m <sup>3</sup>	2,10	1,82	3,59	1,75	1,05	2,49	2,05	4,68	0,47
Sn	ng/m <sup>3</sup>	5,01	6,00	5,62	6,26	9,18	2,96	5,46	6,15	1,17
Sb	ng/m <sup>3</sup>	3,63	2,94	3,59	2,96	2,24	1,30	1,36	3,09	0,62
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,08	0,08	0,08	0,11	0,12	0,23	0,20	0,09	0,05
Ba	ng/m <sup>3</sup>	13,77	11,48	8,17	11,70	9,51	12,14	12,22	11,51	4,07
La	ng/m <sup>3</sup>	0,96	0,47	0,85	0,29	0,29	0,67	0,42	0,54	0,20
Ce	ng/m <sup>3</sup>	0,47	0,38	0,35	0,43	0,48	1,30	0,68	0,92	0,35
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,04	0,04	0,04	0,05	0,13	0,07	0,10	0,04
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,20	0,14	0,13	0,16	0,21	0,56	0,29	0,42	0,17
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,10	0,05	0,07	0,02
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,09	0,04	0,06	0,02
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,08	0,03	0,05	0,02
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,02	0,03	0,01
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Pb	ng/m <sup>3</sup>	79,25	77,60	101,90	116,97	48,89	68,67	118,80	65,24	48,35
Bi	ng/m <sup>3</sup>	1,00	1,38	0,97	0,86	0,72	2,09	1,84	0,82	0,11
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,04	0,03	0,05	0,06	0,16	0,06	0,11	0,04
U	ng/m <sup>3</sup>	0,05	0,05	0,02	0,02	0,00	0,08	0,02	0,04	0,01

Tabla I.1. Continuación.

		SON-07 23-07-06	SON-08 24-07-06	SON-09 25-07-06	SON-10 11-08-06	SON-11 12-08-06	SON-12 13-08-06	SON-15 14-08-06	SON-16 15-08-06	SON-17 16-08-06
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	28,06	28,75	37,85	19,58	17,29	13,40	15,76	14,37	15,07
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	4,96	6,88	4,69	4,57	3,52	2,82	4,27	3,84	4,56
Al	μg/m <sup>3</sup>	0,22	0,17	0,15	0,16	0,08	0,05	0,08	0,03	0,21
Ca	μg/m <sup>3</sup>	0,19	0,53	0,29	0,81	0,40	0,25	0,42	0,31	0,76
K	μg/m <sup>3</sup>	0,25	0,16	0,16	0,34	0,12	0,12	0,15	0,17	0,13
Na	μg/m <sup>3</sup>	0,48	0,70	1,02	1,31	1,45	1,18	1,02	0,81	0,34
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,09	0,12	0,14	0,20	0,17	0,15	0,12	0,09	0,06
Fe	μg/m <sup>3</sup>	0,15	0,37	0,22	0,40	0,18	0,18	0,15	0,15	0,24
P	μg/m <sup>3</sup>	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,12	0,13	0,03	1,06	1,83	1,00	0,84	0,28	0,08
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,53	0,85	0,18	1,88	1,23	1,18	1,44	2,55	0,58
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	6,55	4,56	12,40	2,69	2,55	1,88	2,43	3,06	2,83
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	2,21	1,36	3,14	0,36	0,56	1,04	0,19	0,21	0,40
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Ti	ng/m <sup>3</sup>	16,31	16,74	8,35	12,15	5,67	3,39	7,36	4,10	12,17
V	ng/m <sup>3</sup>	2,83	5,65	6,15	2,64	2,18	2,89	1,86	2,77	2,31
Cr	ng/m <sup>3</sup>	0,03	2,80	3,06	11,82	7,78	7,70	4,32	10,82	0,03
Mn	ng/m <sup>3</sup>	6,19	8,89	25,37	11,64	4,27	7,98	5,19	8,92	7,10
Co	ng/m <sup>3</sup>	0,32	0,31	0,16	0,13	0,09	0,18	0,24	0,39	0,09
Ni	ng/m <sup>3</sup>	16,50	2,04	1,91	4,71	0,14	12,58	24,73	37,27	1,17
Cu	ng/m <sup>3</sup>	16,72	10,95	11,28	9,56	7,23	6,60	5,30	6,23	6,76
Zn	ng/m <sup>3</sup>	1235,32	234,56	1485,53	66,42	20,88	86,97	20,90	81,83	33,79
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,05	0,03	0,04	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,23	0,22	0,33	0,29	0,16	0,01	0,01	0,01	0,01
As	ng/m <sup>3</sup>	0,62	0,38	0,42	0,42	0,22	0,27	0,27	0,75	0,39
Se	ng/m <sup>3</sup>	0,52	1,02	0,19	0,82	0,54	0,80	0,84	1,47	0,87
Rb	ng/m <sup>3</sup>	0,37	0,40	0,36	0,37	0,20	0,34	0,31	0,34	0,42
Sr	ng/m <sup>3</sup>	1,62	1,88	1,68	2,63	2,01	1,27	1,54	1,11	2,17
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,12	0,01	0,08	0,05	0,02	0,03	0,00	0,00	0,06
Zr	ng/m <sup>3</sup>	2,04	0,12	0,35	1,06	0,37	0,47	0,01	0,01	0,07
Cd	ng/m <sup>3</sup>	0,72	3,53	0,97	0,45	0,38	0,41	0,12	0,38	0,15
Sn	ng/m <sup>3</sup>	1,98	2,04	4,40	2,55	1,59	2,71	2,65	3,53	2,83
Sb	ng/m <sup>3</sup>	1,91	1,63	0,96	1,68	1,58	1,84	0,82	0,82	0,87
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,04	0,04	0,04	0,02	0,09	0,05	0,07	0,05
Ba	ng/m <sup>3</sup>	3,46	4,49	1,82	3,54	0,23	1,60	0,65	0,23	0,23
La	ng/m <sup>3</sup>	0,20	0,13	0,41	0,16	0,14	0,21	0,12	0,02	0,19
Ce	ng/m <sup>3</sup>	0,36	0,17	0,29	0,20	0,09	0,08	0,07	0,00	0,23
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,04	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,24	0,06	0,12	0,08	0,04	0,03	0,01	0,00	0,10
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	ng/m <sup>3</sup>	103,10	18,11	34,31	11,41	4,98	16,49	5,78	17,00	6,70
Bi	ng/m <sup>3</sup>	0,23	0,17	0,56	0,11	0,05	0,08	0,11	0,15	0,10
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,01	0,04	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,04
U	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,00	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02

Tabla I.1. Continuación.

		SON-18 17-08-06	SON-19 18-08-06	SON-20 19-08-06	SON-21 20-08-06	SON-22 21-08-06	SON-23 22-08-06	SON-24 23-08-06	SON-25 24-08-06	SON-26 25-08-06
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	14,31	15,14	11,88	14,93	15,97	15,90	13,54	15,83	19,51
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	4,47	5,39	3,47	3,42	4,77	4,86	3,94	5,66	4,83
Al	μg/m <sup>3</sup>	0,21	0,18	0,10	0,13	0,15	0,24	0,18	0,20	0,25
Ca	μg/m <sup>3</sup>	0,74	0,72	0,26	0,24	0,41	0,60	0,32	0,90	0,69
K	μg/m <sup>3</sup>	0,12	0,13	0,46	0,11	0,11	0,13	0,12	0,17	0,53
Na	μg/m <sup>3</sup>	0,66	0,72	0,60	1,07	0,80	0,52	0,67	0,84	1,77
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,12	0,10	0,07	0,11	0,10	0,09	0,09	0,15	0,24
Fe	μg/m <sup>3</sup>	0,30	0,58	0,31	0,40	0,50	0,52	0,19	0,48	0,60
P	μg/m <sup>3</sup>	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02	0,03	0,04
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,60	0,34	0,44	0,36	0,19	0,12	0,17	0,45	1,27
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,74	1,12	0,68	0,92	1,22	0,76	0,89	0,61	0,74
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	1,47	1,84	2,66	3,81	2,94	2,36	2,92	1,79	2,64
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,43	0,33	0,20	0,59	0,49	0,59	0,45	0,34	0,37
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,23	0,31	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,00
Ti	ng/m <sup>3</sup>	12,76	10,44	4,93	4,36	8,52	13,40	9,38	11,36	12,63
V	ng/m <sup>3</sup>	3,00	3,32	2,61	5,74	1,95	1,68	2,04	6,32	4,44
Cr	ng/m <sup>3</sup>	5,86	41,07	21,37	23,29	34,72	23,76	0,03	9,73	15,50
Mn	ng/m <sup>3</sup>	8,12	10,58	7,57	9,57	7,44	15,07	3,84	18,36	33,66
Co	ng/m <sup>3</sup>	0,14	0,17	0,08	0,11	0,11	0,13	0,07	0,17	0,33
Ni	ng/m <sup>3</sup>	2,08	3,21	1,54	2,41	1,23	1,58	1,11	2,94	3,58
Cu	ng/m <sup>3</sup>	12,04	10,26	6,09	7,47	8,34	11,50	9,69	14,29	15,81
Zn	ng/m <sup>3</sup>	71,64	34,64	99,53	110,85	53,44	88,29	19,88	136,85	237,99
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01	0,03	0,04
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,08	0,11	0,01	0,14	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
As	ng/m <sup>3</sup>	0,30	0,38	0,29	0,28	0,19	0,27	0,14	0,33	0,59
Se	ng/m <sup>3</sup>	0,49	0,85	0,79	0,68	0,48	0,56	0,25	0,60	8,02
Rb	ng/m <sup>3</sup>	0,27	0,27	0,19	0,22	0,23	0,36	0,21	0,26	0,42
Sr	ng/m <sup>3</sup>	2,07	1,81	1,00	1,40	1,34	1,69	1,26	2,49	3,01
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,12	0,08	0,08	0,14	0,03	0,12	0,06	0,10	0,00
Zr	ng/m <sup>3</sup>	1,77	1,50	0,77	2,30	0,42	1,50	0,43	1,23	0,01
Cd	ng/m <sup>3</sup>	0,40	0,13	0,33	0,42	0,27	0,43	0,20	0,46	0,16
Sn	ng/m <sup>3</sup>	2,64	4,52	3,98	2,44	1,66	1,95	1,20	2,71	6,77
Sb	ng/m <sup>3</sup>	1,17	1,81	0,78	0,88	1,15	0,87	1,12	1,72	1,49
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,04	0,02	0,02	0,15
Ba	ng/m <sup>3</sup>	0,23	0,46	0,23	0,23	0,23	0,23	7,43	3,79	11,64
La	ng/m <sup>3</sup>	0,32	0,29	0,23	0,60	0,04	0,07	0,06	0,42	0,13
Ce	ng/m <sup>3</sup>	0,30	0,25	0,11	0,14	0,02	0,14	0,11	0,20	0,09
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,02	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,03	0,02
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,11	0,08	0,05	0,08	0,03	0,07	0,06	0,10	0,13
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,09
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	ng/m <sup>3</sup>	14,42	6,47	14,40	13,47	6,11	9,55	3,86	21,94	25,38
Bi	ng/m <sup>3</sup>	0,12	0,18	0,10	0,09	0,14	0,64	0,12	0,13	0,57
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
U	ng/m <sup>3</sup>	0,04	0,02	0,02	0,04	0,00	0,02	0,01	0,01	0,02

Tabla I.1. Continuación.

		SON-28 16-09-06	SON-29 17-09-06	SON-30 18-09-06	SON-31 19-09-06	SON-32 20-09-06	SON-33 21-09-06	SON-34 22-09-06	SON-35 23-09-06	SON-36 25-09-06
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	23,26	19,79	27,01	29,38	33,26	28,47	12,64	15,56	20,56
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	3,35	5,25	8,19	8,79	8,86	5,92	4,72	4,63	4,51
Al	μg/m <sup>3</sup>	0,16	0,09	0,19	0,20	0,37	0,59	0,11	0,14	0,16
Ca	μg/m <sup>3</sup>	0,46	0,34	0,79	0,80	1,41	1,19	0,37	0,50	0,63
K	μg/m <sup>3</sup>	0,49	0,29	0,34	0,20	0,24	0,29	0,09	0,13	0,18
Na	μg/m <sup>3</sup>	1,54	0,88	1,21	0,78	0,47	0,61	0,43	0,61	1,43
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,18	0,09	0,15	0,12	0,15	0,19	0,07	0,10	0,34
Fe	μg/m <sup>3</sup>	0,32	0,36	0,85	0,92	0,87	0,36	0,34	0,32	0,38
P	μg/m <sup>3</sup>	0,03	0,03	0,04	0,02	0,05	0,04	0,02	0,01	0,01
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	2,11	0,23	0,54	0,26	0,26	0,38	0,36	0,33	1,50
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,80	0,89	1,08	1,01	1,20	0,81	0,56	0,84	1,04
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	2,71	3,60	4,14	4,38	4,67	5,07	0,80	1,00	2,30
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,72	0,90	0,97	0,69	0,96	1,95	0,46	0,26	0,34
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,04	0,00	0,01	0,02
Ti	ng/m <sup>3</sup>	10,63	4,68	19,89	18,07	22,27	30,43	7,98	24,00	10,32
V	ng/m <sup>3</sup>	22,08	5,07	8,35	3,63	2,26	5,82	0,93	0,75	5,45
Cr	ng/m <sup>3</sup>	0,03	26,63	17,85	52,46	38,74	0,03	13,47	28,69	4,79
Mn	ng/m <sup>3</sup>	32,09	26,11	49,73	70,89	83,16	13,41	19,11	62,45	22,34
Co	ng/m <sup>3</sup>	0,30	0,41	0,75	0,69	0,67	0,23	0,18	0,30	0,30
Ni	ng/m <sup>3</sup>	12,69	26,04	25,22	34,05	35,90	7,64	6,85	19,26	11,95
Cu	ng/m <sup>3</sup>	18,47	26,12	31,49	35,27	35,62	12,44	17,99	22,99	19,09
Zn	ng/m <sup>3</sup>	1835,35	392,15	683,40	827,43	2050,63	343,82	900,21	2146,46	1060,21
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,08	0,07	0,09	0,12	0,10	0,07	0,04	0,06	0,05
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05
As	ng/m <sup>3</sup>	0,71	1,19	2,86	18,00	4,27	0,64	0,46	0,82	0,83
Se	ng/m <sup>3</sup>	1,00	3,73	2,50	1,41	2,63	0,62	0,38	1,26	1,79
Rb	ng/m <sup>3</sup>	0,72	0,31	0,54	0,62	0,83	0,81	0,22	0,33	0,31
Sr	ng/m <sup>3</sup>	2,07	2,35	2,62	2,29	3,71	4,39	1,14	1,51	2,68
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,06	0,17
Zr	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,01	1,82	0,01	0,15	0,01	1,89	1,76
Cd	ng/m <sup>3</sup>	1,61	0,28	0,41	0,75	1,26	0,54	1,00	1,87	0,95
Sn	ng/m <sup>3</sup>	7,40	3,62	8,07	5,51	7,17	1,18	2,71	3,12	4,98
Sb	ng/m <sup>3</sup>	1,70	1,23	2,15	7,86	3,33	1,58	3,65	5,84	1,63
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,04	0,06	0,07	0,09	0,08	0,02	0,03	0,06
Ba	ng/m <sup>3</sup>	6,60	9,11	17,92	12,78	14,85	10,74	7,01	9,33	7,18
La	ng/m <sup>3</sup>	1,32	0,24	0,45	0,17	0,07	0,23	0,08	0,11	0,40
Ce	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,00	0,02	0,20	0,15	0,39	0,15	0,21	0,28
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,04	0,00	0,01	0,02	0,01	0,05	0,00	0,02	0,03
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,15	0,01	0,04	0,07	0,08	0,20	0,04	0,07	0,12
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,00	0,01	0,02
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,09	0,06	0,07	0,00	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	ng/m <sup>3</sup>	578,45	28,43	49,18	63,52	139,00	16,29	77,32	218,86	55,35
Bi	ng/m <sup>3</sup>	1,74	0,42	1,78	2,63	1,04	0,15	0,42	0,84	0,54
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,05	0,00	0,03	0,06
U	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,07

Tabla I.1. Continuación.

		SON-39 26-09-06	SON-40 27-09-06	SON-41 28-09-06	SON-42 29-09-06	SON-43 30-09-06	SON-45 14-12-06	SON-46 15-12-06	SON-47 16-12-06	SON-48 17-12-06
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	17,43	30,56	37,01	25,28	17,78	54,44	49,38	37,99	30,00
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	5,55	8,02	9,58	6,89	6,29	23,30	17,64	15,86	10,24
Al	μg/m <sup>3</sup>	0,14	0,25	0,22	0,17	0,14	0,70	0,58	0,31	0,01
Ca	μg/m <sup>3</sup>	0,71	1,04	0,85	0,63	0,48	3,00	2,55	1,00	0,26
K	μg/m <sup>3</sup>	0,15	0,25	0,21	0,18	0,18	0,55	0,44	0,44	0,21
Na	μg/m <sup>3</sup>	0,78	0,75	0,70	0,73	0,74	0,89	0,60	0,79	0,44
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,14	0,16	0,21	0,12	0,10	0,26	0,70	0,10	0,03
Fe	μg/m <sup>3</sup>	0,38	0,93	0,70	0,68	0,29	3,58	3,08	1,16	0,56
P	μg/m <sup>3</sup>	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02	0,01	0,01
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,95	0,49	0,25	0,45	0,39	1,01	0,54	0,59	0,46
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,70	2,10	1,32	1,27	1,16	1,79	2,31	2,62	2,15
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	1,10	6,40	10,62	4,55	2,47	3,48	2,80	4,02	5,40
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,23	1,05	2,96	1,03	0,44	0,42	0,47	1,12	0,92
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,04	0,05	0,01	0,04	0,03	0,02	0,02	0,00	0,00
Ti	ng/m <sup>3</sup>	16,73	19,62	19,06	11,63	21,18	50,93	89,25	19,93	7,71
V	ng/m <sup>3</sup>	3,27	5,99	12,14	6,34	2,19	3,92	3,06	3,97	1,79
Cr	ng/m <sup>3</sup>	3,61	18,14	9,26	42,35	7,94	212,13	286,43	35,32	33,14
Mn	ng/m <sup>3</sup>	24,70	68,75	57,29	48,84	34,86	274,62	205,32	46,21	42,28
Co	ng/m <sup>3</sup>	0,27	0,46	0,61	0,65	0,28	2,06	1,85	0,40	0,32
Ni	ng/m <sup>3</sup>	7,63	23,37	23,52	29,27	15,27	135,72	107,71	14,53	19,81
Cu	ng/m <sup>3</sup>	29,42	30,45	43,60	35,67	16,66	140,23	89,59	36,97	41,20
Zn	ng/m <sup>3</sup>	1447,85	857,43	686,32	764,24	1057,01	1171,32	1104,65	405,07	537,99
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,13	0,11	0,11	0,05	0,32	0,36	0,10	0,10
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,10	0,09	0,14	0,01	0,08	0,29	0,63	0,27	0,01
As	ng/m <sup>3</sup>	0,50	1,45	1,44	1,42	0,68	5,22	3,92	1,39	2,16
Se	ng/m <sup>3</sup>	0,71	2,15	2,32	1,68	1,54	3,87	2,35	2,96	5,31
Rb	ng/m <sup>3</sup>	0,23	0,71	0,71	0,51	0,40	1,63	1,21	1,03	0,57
Sr	ng/m <sup>3</sup>	1,99	2,64	2,55	1,72	1,39	7,74	6,62	3,03	0,43
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,13	0,11	0,11	0,04	0,07	0,19	0,13	0,02	0,00
Zr	ng/m <sup>3</sup>	1,82	2,38	2,39	1,01	0,83	11,31	11,20	7,52	4,11
Cd	ng/m <sup>3</sup>	1,29	1,13	1,64	1,37	0,51	3,96	2,51	1,29	0,56
Sn	ng/m <sup>3</sup>	5,05	4,16	5,98	3,88	3,25	10,77	7,35	6,82	7,09
Sb	ng/m <sup>3</sup>	2,27	2,21	4,34	2,08	4,04	8,05	11,98	4,43	1,31
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,10	0,10	0,06	0,04	0,18	0,13	0,10	0,08
Ba	ng/m <sup>3</sup>	9,46	11,54	10,93	6,17	7,76	33,25	28,76	13,28	1,90
La	ng/m <sup>3</sup>	0,18	0,32	0,60	0,20	0,14	0,32	0,16	0,22	0,01
Ce	ng/m <sup>3</sup>	0,27	0,48	0,35	0,23	0,20	0,77	0,49	0,13	0,00
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,06	0,04	0,02	0,00
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,10	0,11	0,12	0,07	0,06	0,27	0,17	0,09	0,00
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,03	0,02	0,01	0,00
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,03	0,02	0,01	0,04
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	ng/m <sup>3</sup>	71,13	43,15	86,52	42,39	60,52	112,10	74,99	76,81	65,53
Bi	ng/m <sup>3</sup>	0,94	0,95	1,21	1,24	0,62	3,83	1,34	3,85	3,29
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,04	0,03	0,04	0,02	0,02	0,10	0,05	0,00	0,00
U	ng/m <sup>3</sup>	0,05	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00

Tabla I.1. Continuación.

		SON-49 18-12-06	SON-50 19-12-06	SON-51 20-12-06	SON-52 21-12-06	SON-53 22-12-06	SON-55 23-12-06	SON-56 24-12-06	SON-57 25-12-06	SON-58 26-12-06
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	30,90	26,39	41,04	22,71	33,75	45,14	34,44	37,85	67,29
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	12,05	7,62	13,77	6,02	9,75	15,59	11,98	12,59	23,64
Al	μg/m <sup>3</sup>	0,07	0,19	0,37	0,14	0,08	0,13	0,06	0,06	0,51
Ca	μg/m <sup>3</sup>	0,53	0,88	1,59	0,59	0,50	0,62	0,21	0,50	2,63
K	μg/m <sup>3</sup>	0,25	0,18	0,38	0,15	0,20	0,37	0,27	0,20	0,50
Na	μg/m <sup>3</sup>	0,38	0,82	0,84	0,97	0,74	0,88	0,69	0,53	1,30
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,19	0,12	0,15	0,12	0,07	0,06	0,03	0,03	0,50
Fe	μg/m <sup>3</sup>	0,77	0,41	1,21	0,25	0,46	0,40	0,10	0,27	1,45
P	μg/m <sup>3</sup>	0,02	0,02	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,89	0,65	1,08	0,43	0,59	0,67	0,41	0,42	0,87
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	2,28	3,95	3,69	3,74	6,01	7,00	6,63	4,99	3,68
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	4,32	2,73	5,49	2,83	4,86	6,70	4,10	3,98	5,82
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,92	0,58	0,89	0,65	1,90	2,34	2,91	3,25	1,07
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,02	0,04	0,01	0,05	0,04	0,01	0,03	0,08
Ti	ng/m <sup>3</sup>	23,36	15,43	35,40	11,04	8,30	10,24	4,08	11,23	42,44
V	ng/m <sup>3</sup>	3,77	1,36	2,40	1,05	1,09	1,20	0,84	1,26	17,48
Cr	ng/m <sup>3</sup>	9,85	6,76	35,31	0,03	41,40	2,08	0,03	0,03	11,44
Mn	ng/m <sup>3</sup>	94,62	20,02	94,47	15,20	25,13	19,70	3,74	7,26	40,44
Co	ng/m <sup>3</sup>	0,42	0,22	0,59	0,15	0,31	0,32	0,05	0,13	0,90
Ni	ng/m <sup>3</sup>	18,65	13,88	27,66	6,16	14,95	4,77	1,03	2,27	19,13
Cu	ng/m <sup>3</sup>	56,44	21,21	73,35	21,33	19,76	24,56	10,30	24,27	61,98
Zn	ng/m <sup>3</sup>	597,71	176,49	636,07	126,21	211,63	237,18	40,28	64,50	278,99
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,11	0,05	0,13	0,04	0,07	0,05	0,02	0,02	0,11
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,10	0,06	0,01	0,01	0,01
As	ng/m <sup>3</sup>	2,52	0,66	2,96	0,61	0,84	0,88	1,37	0,81	1,77
Se	ng/m <sup>3</sup>	2,26	0,61	3,47	1,11	0,99	2,61	0,51	0,49	3,44
Rb	ng/m <sup>3</sup>	0,66	0,47	1,06	0,43	0,52	0,94	0,57	0,53	1,37
Sr	ng/m <sup>3</sup>	1,39	2,17	4,12	1,74	1,27	1,69	0,85	1,12	5,76
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,01	0,03	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,15
Zr	ng/m <sup>3</sup>	2,62	0,01	1,35	0,01	1,61	3,61	0,43	0,01	2,83
Cd	ng/m <sup>3</sup>	2,13	0,26	1,26	0,57	0,23	0,35	0,25	0,19	0,80
Sn	ng/m <sup>3</sup>	3,20	1,97	8,59	2,69	3,18	9,20	4,70	3,89	11,86
Sb	ng/m <sup>3</sup>	23,21	1,69	4,26	1,13	2,20	3,28	1,90	2,28	4,46
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,37	0,05	0,13	0,06	0,06	0,07	0,04	0,04	0,12
Ba	ng/m <sup>3</sup>	10,18	9,79	18,51	7,33	3,10	5,06	1,93	3,11	21,67
La	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,06	0,21	0,10	0,08	0,09	0,11	0,06	0,75
Ce	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,12	0,25	0,28	0,14	0,21	0,16	0,09	0,65
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,06
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,06	0,07	0,03	0,02	0,04	0,02	0,00	0,20
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,05	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	ng/m <sup>3</sup>	169,16	25,12	105,40	34,29	24,64	39,96	12,43	22,78	63,86
Bi	ng/m <sup>3</sup>	1,88	0,27	1,92	0,36	1,45	0,78	0,41	0,21	0,88
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,05
U	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03

Tabla I.1. Continuación.

		SON-59 27-12-06	SON-63 16-01-07	SON-64 17-01-07	SON-65 18-01-07	SON-66 19-01-07	SON-67 20-01-07	SON-69 22-01-07	SON-71 23-01-07	SON-72 24-01-07
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	41,60	44,24	28,61	43,13	42,36	32,64	16,74	29,58	19,93
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	15,27	8,84	3,77	9,92	13,45	11,47	2,85	6,53	3,61
Al	μg/m <sup>3</sup>	0,38	0,41	0,83	0,55	0,33	0,42	0,03	0,12	0,06
Ca	μg/m <sup>3</sup>	2,02	1,32	0,60	1,62	1,24	0,58	0,16	0,41	0,18
K	μg/m <sup>3</sup>	0,43	0,40	0,30	0,40	0,44	0,46	0,13	0,44	0,14
Na	μg/m <sup>3</sup>	0,78	0,44	0,15	0,87	1,75	1,51	0,88	0,94	0,59
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,19	0,14	0,18	0,46	0,23	0,19	0,13	0,17	0,11
Fe	μg/m <sup>3</sup>	1,00	1,26	0,50	2,27	1,16	0,79	0,09	0,69	0,20
P	μg/m <sup>3</sup>	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,38	0,28	0,25	0,80	1,70	1,20	1,42	0,97	1,36
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	2,03	5,02	1,16	1,41	2,28	4,08	0,49	1,30	0,73
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	2,74	5,24	1,54	3,68	4,64	4,95	0,74	2,14	1,51
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,52	4,21	0,87	0,45	1,07	1,61	0,22	0,64	0,45
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,09	0,15	0,09	0,05	0,11	0,01	0,01	0,01
Ti	ng/m <sup>3</sup>	36,72	29,91	49,01	42,80	32,74	24,74	4,54	20,48	10,13
V	ng/m <sup>3</sup>	1,69	2,59	2,00	3,07	2,57	6,70	1,85	6,60	3,50
Cr	ng/m <sup>3</sup>	6,99	113,85	3,63	246,09	54,24	46,96	2,00	51,84	5,74
Mn	ng/m <sup>3</sup>	25,12	142,41	8,90	116,68	109,59	29,16	8,25	58,63	13,81
Co	ng/m <sup>3</sup>	0,43	0,95	0,22	1,60	0,74	0,46	0,12	0,67	0,17
Ni	ng/m <sup>3</sup>	10,09	41,55	1,06	71,12	24,12	18,33	2,20	33,30	3,78
Cu	ng/m <sup>3</sup>	44,06	41,72	3,14	56,01	53,27	29,89	7,38	32,82	9,71
Zn	ng/m <sup>3</sup>	104,67	717,81	49,47	2579,75	875,17	463,22	915,17	1811,69	1583,92
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,07	0,18	0,09	0,26	0,13	0,16	0,01	0,10	0,03
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,71	0,01	0,53	0,28	0,53	0,01	0,20	0,48
As	ng/m <sup>3</sup>	1,26	2,72	0,25	3,27	1,51	1,15	0,16	2,04	0,46
Se	ng/m <sup>3</sup>	3,49	3,30	0,14	1,98	2,65	2,24	0,38	1,75	0,44
Rb	ng/m <sup>3</sup>	0,99	1,19	0,95	1,10	0,90	1,08	0,15	0,99	0,18
Sr	ng/m <sup>3</sup>	4,59	2,96	2,55	4,03	3,43	2,69	0,80	1,37	0,91
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,10	0,19	0,08	0,23	0,19	0,18	0,15	0,08	0,10
Zr	ng/m <sup>3</sup>	0,43	3,05	0,01	3,98	2,93	2,66	0,09	0,63	1,20
Cd	ng/m <sup>3</sup>	0,40	0,62	0,01	1,26	1,14	1,19	1,41	1,19	1,24
Sn	ng/m <sup>3</sup>	12,41	15,27	0,70	10,34	12,34	6,70	2,24	5,78	3,10
Sb	ng/m <sup>3</sup>	4,46	4,37	0,31	4,27	4,94	3,00	1,42	2,45	1,60
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,11	0,14	0,07	0,12	0,11	0,17	0,02	0,52	0,05
Ba	ng/m <sup>3</sup>	15,69	16,42	0,23	16,82	16,85	11,67	1,61	7,08	2,60
La	ng/m <sup>3</sup>	0,21	0,26	0,41	0,31	0,20	0,42	0,40	0,44	0,51
Ce	ng/m <sup>3</sup>	0,49	0,52	0,84	0,65	0,44	0,55	0,31	0,12	0,18
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,05	0,08	0,06	0,03	0,05	0,02	0,02	0,03
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,14	0,18	0,34	0,30	0,14	0,19	0,07	0,08	0,12
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,03	0,04	0,04	0,01	0,03	0,00	0,00	0,01
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	ng/m <sup>3</sup>	27,19	98,00	3,56	115,17	84,28	48,35	100,50	411,31	240,19
Bi	ng/m <sup>3</sup>	1,05	1,18	0,06	1,56	2,30	1,00	0,66	3,89	0,82
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,07	0,08	0,09	0,04	0,07	0,00	0,01	0,03
U	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,03	0,00	0,03	0,02	0,03	0,00	0,01	0,02

Tabla I.1. Continuación.

		SON-73 25-01-07	SON-74 26-01-07	SON-75 27-01-07	SON-76 28-01-07	SON-77 29-01-07	SON-82 12-02-07	SON-83 13-02-07	SON-84 14-02-07	SON-86 15-02-07
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	25,14	38,06	33,96	37,64	57,36	43,82	13,68	32,71	17,78
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	7,79	13,64	11,39	12,42	17,69	6,48	2,50	5,55	4,50
Al	μg/m <sup>3</sup>	0,05	0,09	0,01	0,04	0,26	0,19	0,11	0,18	0,17
Ca	μg/m <sup>3</sup>	0,20	0,45	0,24	0,43	1,24	1,26	0,46	1,12	0,92
K	μg/m <sup>3</sup>	0,19	0,28	0,20	0,29	0,43	0,31	0,01	0,17	0,11
Na	μg/m <sup>3</sup>	0,47	1,06	0,84	1,03	1,10	3,99	0,60	2,38	0,31
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,13	0,06	0,05	0,08	0,16	0,49	0,09	0,40	0,10
Fe	μg/m <sup>3</sup>	0,45	1,12	0,64	0,81	1,43	0,81	0,15	0,84	0,38
P	μg/m <sup>3</sup>	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,62	0,83	0,72	0,64	0,86	5,58	0,37	3,06	0,25
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	3,60	3,47	4,63	3,75	5,54	1,05	0,52	0,97	0,99
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	1,98	3,29	3,14	3,34	5,40	2,89	0,90	1,78	0,83
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,75	1,07	1,22	2,09	3,11	0,39	0,26	0,12	0,04
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,03	0,03	0,02	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	ng/m <sup>3</sup>	14,33	16,58	4,89	8,33	32,13	24,90	6,23	15,19	17,99
V	ng/m <sup>3</sup>	0,77	1,36	2,07	1,66	9,98	5,16	1,63	3,70	1,02
Cr	ng/m <sup>3</sup>	45,43	161,50	104,96	53,28	111,52	73,49	2,99	105,49	19,30
Mn	ng/m <sup>3</sup>	30,82	52,60	19,80	38,62	99,27	53,14	6,47	146,99	36,22
Co	ng/m <sup>3</sup>	0,36	0,81	0,36	0,38	1,24	0,77	0,07	0,99	0,25
Ni	ng/m <sup>3</sup>	13,42	30,66	10,78	10,19	48,81	22,06	1,92	60,35	9,35
Cu	ng/m <sup>3</sup>	18,36	43,02	22,00	36,30	63,39	32,44	6,18	37,86	22,07
Zn	ng/m <sup>3</sup>	688,22	821,97	203,36	404,61	1136,14	2518,64	183,36	523,78	139,57
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,16	0,10	0,11	0,18	0,15	0,03	0,18	0,07
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,56	0,61	0,15	0,41	0,01	0,53	0,51	0,69	0,01
As	ng/m <sup>3</sup>	0,76	2,16	1,00	1,55	3,05	2,19	0,22	2,51	0,64
Se	ng/m <sup>3</sup>	0,50	0,71	0,53	1,57	1,44	2,50	0,22	1,68	0,99
Rb	ng/m <sup>3</sup>	0,32	0,59	0,42	0,61	1,03	0,57	0,22	0,55	0,49
Sr	ng/m <sup>3</sup>	0,94	1,26	0,86	1,11	3,16	4,32	1,17	3,16	1,93
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,56	0,15	0,00	0,00	0,11	0,23	0,13	0,16	0,07
Zr	ng/m <sup>3</sup>	2,34	4,40	1,79	1,20	3,44	2,56	1,20	2,39	0,28
Cd	ng/m <sup>3</sup>	0,44	0,37	0,17	0,57	2,48	1,03	0,17	0,60	2,39
Sn	ng/m <sup>3</sup>	3,13	4,88	2,91	5,25	12,11	10,28	2,47	5,89	3,34
Sb	ng/m <sup>3</sup>	7,24	3,01	2,15	2,96	3,65	3,10	1,34	5,02	0,92
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,04	0,06	0,03	0,06	0,10	0,11	0,02	0,11	0,06
Ba	ng/m <sup>3</sup>	14,43	9,93	0,23	3,94	16,43	17,04	15,29	19,76	4,64
La	ng/m <sup>3</sup>	0,20	0,13	0,09	0,08	0,73	0,74	0,20	0,38	0,11
Ce	ng/m <sup>3</sup>	0,26	0,26	0,11	0,14	0,44	0,38	0,24	0,33	0,22
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,02	0,00	0,00	0,04	0,06	0,03	0,04	0,03
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,06	0,00	0,02	0,12	0,27	0,12	0,17	0,08
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,04	0,03	0,03	0,02
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,01	0,00	0,00	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03	0,03	0,01
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	ng/m <sup>3</sup>	148,94	28,06	18,44	57,13	127,53	160,75	14,44	72,92	25,64
Bi	ng/m <sup>3</sup>	0,79	3,42	0,43	0,63	1,74	1,51	0,22	1,28	0,41
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,04	0,00	0,01	0,04	0,06	0,05	0,06	0,04
U	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,02	0,00	0,00	0,02	0,06	0,07	0,08	0,02

Tabla I.1. Continuación.

		SON-87 16-02-07	SON-88 17-02-07	SON-89 18-02-07	SON-90 19-02-07	SON-91 20-02-07	SON-92 21-02-07	SON-93 22-02-07	SON-94 23-02-07	SON-96 24-02-07
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	15,90	12,85	26,11	16,18	25,28	18,33	18,61	16,67	20,69
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	3,13	1,70	4,43	3,66	4,78	4,35	2,52	3,05	4,24
Al	μg/m <sup>3</sup>	0,17	0,00	0,12	0,25	0,08	0,14	0,15	0,12	0,05
Ca	μg/m <sup>3</sup>	0,86	0,07	0,51	1,01	0,43	0,43	0,37	0,35	0,32
K	μg/m <sup>3</sup>	0,04	0,00	0,13	0,00	0,02	0,00	0,00	0,04	0,20
Na	μg/m <sup>3</sup>	0,14	0,92	1,99	1,00	0,77	0,57	0,92	0,68	1,52
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,06	0,12	0,28	0,21	0,26	0,09	0,13	0,09	0,21
Fe	μg/m <sup>3</sup>	0,21	0,06	0,70	0,35	0,49	0,20	0,13	0,22	0,30
P	μg/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,17	1,18	1,61	0,22	0,62	0,42	1,37	0,92	2,37
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,80	0,45	2,07	0,71	1,64	1,28	0,77	0,82	1,19
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,51	0,59	2,55	1,12	2,14	2,09	0,91	1,68	1,95
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,30	0,29	0,59	0,36	0,58	0,50	0,25	0,18	0,36
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	ng/m <sup>3</sup>	13,16	0,48	9,21	19,23	11,56	9,90	9,78	37,38	5,48
V	ng/m <sup>3</sup>	1,30	0,62	5,92	1,22	4,03	0,79	0,64	0,99	4,66
Cr	ng/m <sup>3</sup>	8,55	0,06	83,98	14,37	17,93	6,76	1,18	14,25	13,60
Mn	ng/m <sup>3</sup>	8,98	3,56	50,33	14,13	32,33	14,75	4,31	20,18	19,04
Co	ng/m <sup>3</sup>	0,15	0,01	0,63	0,20	0,39	0,12	0,11	0,22	0,19
Ni	ng/m <sup>3</sup>	5,80	0,64	31,27	7,77	11,33	3,78	1,32	9,86	10,89
Cu	ng/m <sup>3</sup>	6,01	2,37	24,07	15,87	36,05	10,93	6,37	11,53	11,82
Zn	ng/m <sup>3</sup>	154,01	95,92	512,07	254,15	287,07	88,31	550,68	1388,18	188,25
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,04	0,00	0,17	0,06	0,07	0,04	0,03	0,05	0,04
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,21	0,20	0,01	0,07	0,01	0,01	0,01
As	ng/m <sup>3</sup>	0,33	0,09	2,18	0,61	1,30	0,33	0,20	0,55	0,46
Se	ng/m <sup>3</sup>	0,26	0,20	1,58	0,79	2,36	0,43	0,11	0,96	0,58
Rb	ng/m <sup>3</sup>	0,34	0,06	0,40	0,38	0,36	0,26	0,26	0,28	0,26
Sr	ng/m <sup>3</sup>	1,54	0,46	1,74	1,57	1,43	1,10	1,41	1,03	1,46
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,07	0,20	0,02	0,11	0,04	0,12	0,00
Zr	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	2,09	2,05	0,01	1,57	0,25	1,17	0,68
Cd	ng/m <sup>3</sup>	0,11	0,08	0,79	0,29	0,71	0,14	0,26	0,62	0,55
Sn	ng/m <sup>3</sup>	1,19	1,57	7,33	5,49	2,92	3,06	1,76	2,48	4,19
Sb	ng/m <sup>3</sup>	0,55	0,12	1,90	1,36	1,70	0,89	2,28	6,12	1,39
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,04	0,01	0,06	0,04	0,05	0,03	0,02	0,03	0,03
Ba	ng/m <sup>3</sup>	0,23	0,23	5,63	9,90	4,22	5,18	1,94	5,82	5,33
La	ng/m <sup>3</sup>	0,10	0,04	0,60	0,19	0,44	0,10	0,08	0,11	0,25
Ce	ng/m <sup>3</sup>	0,19	0,00	0,22	0,36	0,14	0,21	0,16	0,19	0,13
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,00	0,03	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,04	0,00	0,05	0,14	0,14	0,07	0,09	0,06	0,03
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,02	0,04	0,00	0,02	0,01	0,02	0,00
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,02	0,04	0,00	0,02	0,01	0,02	0,00
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,02	0,05	0,00	0,02	0,01	0,02	0,00
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	ng/m <sup>3</sup>	9,06	11,69	83,66	30,74	75,88	34,61	30,28	101,85	35,47
Bi	ng/m <sup>3</sup>	0,07	0,06	1,18	1,62	0,83	1,03	0,27	0,82	0,30
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,00	0,03	0,07	0,00	0,05	0,03	0,04	0,00
U	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,04	0,09	0,00	0,06	0,02	0,07	0,00

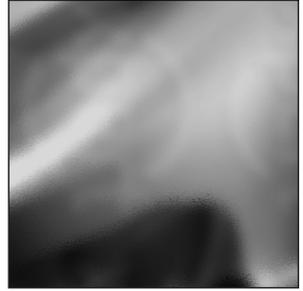
Tabla I.1. Continuación.

		SON-97 25-02-07	SON-98 14-03-07	SON-99 15-03-07	SON-100 16-03-07	SON-101 17-03-07	SON-102 18-03-07	SON-103 19-03-07	SON-104 20-03-07	SON-106 21-03-07
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	27,50	59,93	74,79	50,07	29,44	24,31	25,00	15,63	19,24
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	2,42	9,02	13,10	9,76	5,79	1,44	1,09	1,00	1,59
Al	μg/m <sup>3</sup>	0,23	0,39	0,21	0,14	0,12	0,03	0,04	0,00	0,03
Ca	μg/m <sup>3</sup>	0,38	0,84	0,85	0,56	0,34	0,25	0,20	0,11	0,22
K	μg/m <sup>3</sup>	0,18	0,29	0,39	0,31	0,21	0,18	0,18	0,12	0,16
Na	μg/m <sup>3</sup>	3,67	1,37	0,92	0,95	1,06	1,82	2,98	1,43	1,23
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,56	0,22	0,19	0,16	0,14	0,26	0,43	0,20	0,23
Fe	μg/m <sup>3</sup>	0,40	1,13	0,67	0,91	0,51	0,22	0,09	0,09	0,27
P	μg/m <sup>3</sup>	0,00	0,02	0,03	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	4,09	1,21	1,10	1,27	0,87	2,02	3,93	1,76	1,32
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,53	11,63	28,91	17,12	4,33	0,99	0,14	0,58	1,48
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	2,13	6,42	9,78	4,16	3,50	2,17	0,73	0,71	1,36
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,40	5,29	12,30	7,94	1,94	0,80	0,12	0,31	0,44
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	ng/m <sup>3</sup>	7,87	21,43	24,40	11,47	6,52	2,67	0,99	0,53	9,91
V	ng/m <sup>3</sup>	12,98	8,06	13,09	4,00	6,23	4,94	0,36	0,31	3,90
Cr	ng/m <sup>3</sup>	5,07	98,03	6,99	109,56	29,69	1,20	2,68	3,16	17,46
Mn	ng/m <sup>3</sup>	29,34	112,59	60,91	127,98	21,45	20,79	4,05	5,99	62,03
Co	ng/m <sup>3</sup>	0,45	1,23	0,40	1,17	0,32	0,06	0,21	0,07	0,22
Ni	ng/m <sup>3</sup>	8,06	50,44	7,03	50,66	9,74	1,81	1,02	0,62	10,63
Cu	ng/m <sup>3</sup>	16,15	47,35	22,94	38,19	23,36	3,58	13,93	4,16	13,78
Zn	ng/m <sup>3</sup>	880,19	718,25	546,58	1008,11	287,28	263,81	44,35	74,82	328,81
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,13	0,29	0,09	0,14	0,08	0,04	0,01	0,01	0,04
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
As	ng/m <sup>3</sup>	0,36	4,13	1,34	1,59	0,87	0,16	0,04	0,09	0,93
Se	ng/m <sup>3</sup>	0,50	1,40	1,62	2,17	2,26	0,83	0,21	0,15	1,56
Rb	ng/m <sup>3</sup>	0,36	1,17	0,80	0,58	0,40	0,20	0,05	0,05	0,27
Sr	ng/m <sup>3</sup>	5,43	4,29	2,58	1,63	1,30	1,52	1,94	0,91	1,02
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,12	0,18	0,11	0,08	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
Zr	ng/m <sup>3</sup>	1,43	2,91	1,82	2,42	1,77	0,01	0,27	0,01	0,01
Cd	ng/m <sup>3</sup>	1,45	1,49	2,98	1,96	0,57	0,44	0,67	0,81	0,65
Sn	ng/m <sup>3</sup>	5,48	5,44	5,15	3,56	6,21	8,43	2,02	1,15	3,32
Sb	ng/m <sup>3</sup>	0,87	5,01	2,82	4,49	3,88	0,75	0,39	0,64	2,26
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,12	0,10	0,09	0,04	0,03	0,00	0,02	0,11
Ba	ng/m <sup>3</sup>	15,56	20,26	4,06	7,60	5,89	0,23	0,23	0,23	0,23
La	ng/m <sup>3</sup>	0,97	0,47	0,69	0,20	0,38	0,29	0,02	0,01	0,17
Ce	ng/m <sup>3</sup>	0,23	0,66	0,45	0,42	0,42	0,04	0,02	0,00	0,00
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,04	0,06	0,03	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,32	0,10	0,33	0,11	0,08	0,01	0,01	0,00	0,00
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,04	0,05	0,03	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,25	0,12	0,27	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	ng/m <sup>3</sup>	209,76	221,85	153,79	83,81	44,21	29,65	6,88	15,74	36,92
Bi	ng/m <sup>3</sup>	0,57	1,76	0,62	0,72	0,52	0,17	0,02	0,10	2,12
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,02	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
U	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla I.1. Continuación.

		SON-107	SON-108	SON-110	SON-111	SON-112	SON-113	SON-114
		22-03-07	23-03-07	24-03-07	25-03-07	26-03-07	27-03-07	28-03-07
PM <sub>10</sub>	µg/m <sup>3</sup>	20,42	16,46	22,71	32,01	22,08	36,87	26,81
C <sub>Total</sub>	µg/m <sup>3</sup>	3,62	2,76	1,77	3,04	2,41	5,24	1,77
Al	µg/m <sup>3</sup>	0,03	0,10	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02
Ca	µg/m <sup>3</sup>	0,18	0,30	0,19	0,32	0,26	0,56	0,33
K	µg/m <sup>3</sup>	0,15	0,39	0,01	0,03	0,00	0,08	0,02
Na	µg/m <sup>3</sup>	0,92	1,41	0,58	0,48	0,22	0,35	0,42
Mg	µg/m <sup>3</sup>	0,11	0,16	0,08	0,09	0,05	0,07	0,14
Fe	µg/m <sup>3</sup>	0,36	0,12	0,32	0,45	0,25	0,79	0,36
P	µg/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl <sup>-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	0,70	1,97	0,49	0,60	0,30	0,68	0,94
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	2,12	0,73	3,53	4,57	3,93	4,08	2,75
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	2,55	0,96	2,47	4,85	4,38	5,77	4,01
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	µg/m <sup>3</sup>	0,72	0,41	2,46	3,88	3,43	2,75	1,88
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	ng/m <sup>3</sup>	4,26	2,28	6,93	6,83	6,28	13,47	9,12
V	ng/m <sup>3</sup>	2,38	2,15	0,48	2,07	1,47	0,63	0,63
Cr	ng/m <sup>3</sup>	13,41	0,68	0,70	1,45	0,03	20,03	0,61
Mn	ng/m <sup>3</sup>	22,46	8,11	3,01	3,99	3,79	37,18	6,04
Co	ng/m <sup>3</sup>	0,26	0,06	0,29	0,40	0,25	1,10	0,41
Ni	ng/m <sup>3</sup>	10,59	0,81	1,97	4,22	0,29	13,88	1,78
Cu	ng/m <sup>3</sup>	27,01	5,78	3,60	6,00	3,32	19,90	6,88
Zn	ng/m <sup>3</sup>	243,39	135,19	273,11	1052,00	384,78	681,44	672,83
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,02	0,05	0,09	0,05	0,17	0,07
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
As	ng/m <sup>3</sup>	1,03	0,11	0,92	1,52	0,80	2,15	0,65
Se	ng/m <sup>3</sup>	1,66	1,24	1,15	1,05	1,31	1,74	0,92
Rb	ng/m <sup>3</sup>	0,27	0,14	0,28	0,36	0,33	0,65	0,37
Sr	ng/m <sup>3</sup>	0,86	1,03	0,28	0,47	0,38	0,74	0,92
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10
Zr	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cd	ng/m <sup>3</sup>	0,55	0,55	0,35	0,58	0,91	1,85	0,76
Sn	ng/m <sup>3</sup>	4,64	12,33	3,52	3,82	4,46	6,19	4,34
Sb	ng/m <sup>3</sup>	1,94	8,77	2,27	1,39	2,06	2,22	2,79
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,04	0,02	0,03	0,05	0,04	0,11	0,05
Ba	ng/m <sup>3</sup>	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
La	ng/m <sup>3</sup>	0,04	0,02	0,11	0,77	0,36	0,12	0,15
Ce	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,02	0,02	0,11	0,08	0,05	0,10
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,02
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,02	0,00	0,04	0,07	0,00	0,17
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	ng/m <sup>3</sup>	20,18	19,78	9,54	7,85	12,13	13,42	10,67
Bi	ng/m <sup>3</sup>	0,62	0,88	0,15	2,87	0,78	1,15	0,24
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02
U	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00





## ANEXO II

---



Tabla II.1. Niveles de PM<sub>10</sub> y concentraciones de los componentes mayores y traza en PM<sub>10</sub> determinados en MOLINAO entre Octubre-2006 y Enero-2007.

		PAS-02 19-10-06	PAS-01 20-10-06	PAS-03 21-10-06	PAS-05 22-10-06	PAS-06 23-10-06	PAS-07 24-10-06	PAS-08 25-10-06	PAS-09 26-10-06	PAS-10 27-10-06
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	34,04	35,26	46,45	19,40	43,96	84,23	26,57	43,13	77,24
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	8,44	8,83	13,26	4,44	10,13	19,43	5,82	11,88	23,67
Al	μg/m <sup>3</sup>	0,49	0,53	0,60	0,11	0,70	1,56	0,64	1,06	1,43
Ca	μg/m <sup>3</sup>	3,36	3,56	4,93	3,43	4,28	8,45	2,48	4,10	7,30
K	μg/m <sup>3</sup>	0,26	0,27	0,30	0,14	0,32	0,61	0,29	0,47	0,59
Na	μg/m <sup>3</sup>	0,34	0,31	0,45	0,30	0,32	1,59	0,38	0,52	0,87
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,24	0,19	0,26	0,10	0,26	0,69	0,19	0,31	0,53
Fe	μg/m <sup>3</sup>	2,83	2,26	4,45	1,39	5,23	8,83	1,57	2,32	6,01
P	μg/m <sup>3</sup>	0,05	0,07	0,06	0,02	0,07	0,14	0,04	0,05	0,12
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,36	0,57	0,52	0,19	0,54	1,97	0,12	0,22	0,72
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,72	0,83	1,07	0,73	0,43	1,39	1,08	1,30	2,34
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,92	1,10	1,41	1,38	0,87	1,68	1,80	1,84	2,22
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,28	0,28	0,40	0,47	0,34	0,30	0,50	0,72	0,52
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,08	0,07	0,09	0,00	0,10	0,36	0,13	0,22	0,29
Ti	ng/m <sup>3</sup>	47,82	47,24	59,76	18,45	69,49	143,94	38,33	68,96	108,31
V	ng/m <sup>3</sup>	3,16	3,56	6,27	1,68	4,17	8,42	3,38	5,32	8,90
Cr	ng/m <sup>3</sup>	8,62	8,94	11,38	3,67	13,35	23,86	4,36	7,99	26,83
Mn	ng/m <sup>3</sup>	33,18	30,29	48,81	13,65	56,16	127,08	20,13	34,43	92,36
Co	ng/m <sup>3</sup>	0,70	0,73	1,03	0,35	1,27	2,17	0,46	0,69	1,72
Ni	ng/m <sup>3</sup>	5,55	5,23	7,88	3,29	9,45	15,40	4,28	4,70	12,75
Cu	ng/m <sup>3</sup>	28,71	33,18	58,94	21,71	44,13	85,71	16,41	49,08	117,21
Zn	ng/m <sup>3</sup>	75,66	75,87	178,60	56,92	210,44	353,45	53,06	76,57	467,79
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,07	0,06	0,08	0,02	0,10	0,21	0,05	0,11	0,20
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,07	0,29	0,09	0,38	5,60	0,54	0,90	4,06
As	ng/m <sup>3</sup>	0,84	0,69	1,15	0,44	1,18	2,06	0,60	0,97	2,58
Se	ng/m <sup>3</sup>	0,09	0,02	0,14	0,13	0,00	0,36	0,34	0,31	0,53
Rb	ng/m <sup>3</sup>	1,29	1,40	1,45	0,47	1,64	2,97	1,15	2,00	2,68
Sr	ng/m <sup>3</sup>	14,31	14,57	29,39	6,75	20,44	38,99	11,18	18,36	33,69
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,22	0,39	0,47	0,09	0,50	0,84	0,24	0,46	1,12
Zr	ng/m <sup>3</sup>	0,11	0,11	0,66	0,77	0,11	2,80	1,37	2,56	0,11
Cd	ng/m <sup>3</sup>	0,29	0,05	0,88	0,31	0,87	1,61	0,33	0,27	1,13
Sn	ng/m <sup>3</sup>	3,77	2,33	6,80	4,25	5,14	14,16	2,74	5,40	8,56
Sb	ng/m <sup>3</sup>	4,90	4,85	8,80	3,74	6,10	9,51	2,67	9,25	10,01
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,10	0,11	0,10	0,03	0,12	0,20	0,08	0,16	0,18
Ba	ng/m <sup>3</sup>	21,66	24,43	49,54	12,94	40,20	74,93	16,55	29,20	58,72
La	ng/m <sup>3</sup>	0,35	0,43	0,57	0,16	0,69	1,14	0,31	0,68	1,15
Ce	ng/m <sup>3</sup>	0,68	0,82	1,23	0,35	1,44	2,26	0,66	1,42	2,43
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,05	0,06	0,09	0,02	0,11	0,18	0,05	0,11	0,16
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,30	0,37	0,48	0,12	0,56	0,99	0,26	0,59	0,95
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,05	0,06	0,01	0,09	0,10	0,05	0,06	0,12
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,02	0,03	0,01	0,03	0,06	0,02	0,03	0,05
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,05	0,06	0,01	0,08	0,14	0,05	0,06	0,12
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,04	0,05	0,01	0,06	0,09	0,03	0,05	0,07
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,02	0,03	0,01	0,03	0,05	0,01	0,03	0,05
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,02	0,03	0,01	0,04	0,05	0,02	0,04	0,05
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
Pb	ng/m <sup>3</sup>	25,58	24,36	49,01	13,57	45,53	100,22	15,80	19,43	128,03
Bi	ng/m <sup>3</sup>	0,20	0,21	0,34	0,15	0,20	0,51	0,12	0,31	5,36
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,10	0,13	0,14	0,05	0,18	0,21	0,06	0,13	0,20
U	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,10	0,10	0,02	0,11	0,17	0,05	0,07	0,18

Tabla II.1. Continuación.

		PAS-11	PAS-12	PAS-13	PAS-15	PAS-16	PAS-17	PAS-18	PAS-20	PAS-21
		28-10-06	29-10-06	30-10-06	31-10-06	01-11-06	02-11-06	03-11-06	04-11-06	05-11-06
PM <sub>10</sub>	µg/m <sup>3</sup>	56,71	35,97	72,61	72,75	16,51	50,40	40,40	19,33	12,93
C <sub>Total</sub>	µg/m <sup>3</sup>	18,59	10,35	17,39	19,09	5,52	16,48	13,83	8,91	6,08
Al	µg/m <sup>3</sup>	1,30	0,73	1,28	1,14	0,25	0,86	0,71	0,14	0,01
Ca	µg/m <sup>3</sup>	2,46	0,68	5,25	6,24	0,63	4,81	3,86	0,67	0,18
K	µg/m <sup>3</sup>	0,60	0,42	0,51	0,46	0,15	0,40	0,34	0,19	0,04
Na	µg/m <sup>3</sup>	0,96	0,62	0,40	0,50	1,07	0,79	0,43	0,42	0,09
Mg	µg/m <sup>3</sup>	0,39	0,19	0,43	0,57	0,19	0,36	0,25	0,09	0,00
Fe	µg/m <sup>3</sup>	2,58	1,19	6,01	5,44	0,65	4,59	3,21	0,59	0,33
P	µg/m <sup>3</sup>	0,04	0,02	0,09	0,10	0,03	0,10	0,07	0,01	0,00
Cl <sup>-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	0,54	0,23	0,61	0,56	0,97	0,59	0,41	0,18	0,10
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	4,82	4,57	6,03	4,00	1,50	1,86	2,22	1,70	0,59
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	3,10	4,93	7,08	5,27	2,19	1,60	1,42	1,42	1,61
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	µg/m <sup>3</sup>	0,49	2,52	1,45	0,93	0,71	0,42	0,38	0,66	0,41
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,22	0,10	0,23	0,21	0,04	0,16	0,21	0,02	0,00
Ti	ng/m <sup>3</sup>	76,95	42,23	106,96	95,05	13,38	70,88	56,74	12,17	1,83
V	ng/m <sup>3</sup>	9,95	5,51	7,81	7,94	2,67	6,22	3,00	1,41	0,54
Cr	ng/m <sup>3</sup>	11,70	6,68	14,82	16,91	4,05	12,33	10,23	2,57	0,42
Mn	ng/m <sup>3</sup>	46,25	23,07	62,86	70,54	9,58	52,39	47,57	8,59	2,65
Co	ng/m <sup>3</sup>	0,74	0,36	1,23	1,18	0,15	0,84	0,61	0,13	0,03
Ni	ng/m <sup>3</sup>	6,61	3,85	11,80	10,03	2,04	8,02	5,93	0,81	0,13
Cu	ng/m <sup>3</sup>	81,16	39,37	48,52	50,53	13,59	43,11	45,39	24,90	16,76
Zn	ng/m <sup>3</sup>	157,05	122,99	461,36	406,76	78,30	216,08	150,48	25,79	13,55
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,15	0,10	0,20	0,17	0,04	0,12	0,11	0,05	0,00
Ge	ng/m <sup>3</sup>	1,70	0,85	0,64	0,61	0,60	0,38	0,63	0,01	0,01
As	ng/m <sup>3</sup>	1,57	1,29	1,53	1,69	0,42	0,95	0,87	0,40	0,10
Se	ng/m <sup>3</sup>	1,00	0,68	0,64	2,35	0,34	0,43	0,41	0,35	0,12
Rb	ng/m <sup>3</sup>	2,15	1,20	1,58	1,57	0,33	1,16	1,01	0,46	0,10
Sr	ng/m <sup>3</sup>	11,95	4,51	26,37	27,04	3,28	21,14	14,55	2,61	0,56
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,70	0,52	0,68	0,67	0,19	0,51	0,41	0,10	0,00
Zr	ng/m <sup>3</sup>	5,67	4,38	5,64	4,84	2,24	0,11	5,42	0,11	0,11
Cd	ng/m <sup>3</sup>	0,52	0,49	1,36	0,99	0,13	0,58	0,82	0,07	0,01
Sn	ng/m <sup>3</sup>	8,71	7,33	8,60	5,16	1,96	3,27	5,56	2,73	1,95
Sb	ng/m <sup>3</sup>	13,65	7,74	5,80	6,48	2,17	4,48	12,51	4,05	2,33
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,14	0,08	0,13	0,14	0,03	0,10	0,09	0,04	0,01
Ba	ng/m <sup>3</sup>	30,94	14,96	50,32	55,73	10,91	39,55	32,63	7,85	1,82
La	ng/m <sup>3</sup>	1,00	0,59	0,87	1,00	0,24	0,67	0,51	0,10	0,03
Ce	ng/m <sup>3</sup>	2,09	1,25	1,95	1,87	0,51	1,37	1,08	0,22	0,05
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,14	0,08	0,18	0,19	0,04	0,13	0,10	0,01	0,00
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,83	0,48	0,95	0,83	0,19	0,56	0,44	0,07	0,00
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,08	0,05	0,13	0,12	0,04	0,10	0,08	0,00	0,00
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,02	0,04	0,04	0,01	0,03	0,03	0,00	0,00
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,08	0,05	0,12	0,13	0,04	0,09	0,08	0,00	0,00
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,05	0,03	0,11	0,10	0,04	0,08	0,07	0,00	0,00
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,01	0,06	0,05	0,02	0,04	0,03	0,00	0,00
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,01	0,05	0,05	0,01	0,04	0,03	0,00	0,00
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
Pb	ng/m <sup>3</sup>	33,62	32,50	111,16	93,91	8,97	76,06	52,81	9,69	2,78
Bi	ng/m <sup>3</sup>	1,11	0,57	0,37	0,51	0,14	0,20	0,27	0,15	0,09
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,18	0,10	0,22	0,20	0,07	0,16	0,14	0,02	0,00
U	ng/m <sup>3</sup>	0,04	0,02	0,15	0,15	0,07	0,15	0,12	0,01	0,00

Tabla II.1. Continuación.

		PAS-22 06-11-06	PAS-23 07-11-06	PAS-24 08-11-06	PAS-25 09-11-06	PAS-26 10-11-06	PAS-27 11-11-06	PAS-28 12-11-06	PAS-30 13-11-06	PAS-31 14-11-06
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	66,67	89,80	135,87	123,80	128,00	47,67	25,40	105,42	154,54
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	26,70	18,93	21,61	27,95	51,99	16,02	6,03	23,37	42,89
Al	μg/m <sup>3</sup>	0,98	2,29	2,95	2,03	2,25	0,29	0,09	2,09	2,46
Ca	μg/m <sup>3</sup>	7,27	7,14	11,85	11,60	12,41	1,00	0,27	12,21	19,54
K	μg/m <sup>3</sup>	0,52	0,91	1,23	0,96	0,94	0,43	0,15	0,99	1,20
Na	μg/m <sup>3</sup>	0,29	0,41	0,54	0,58	0,61	0,44	1,06	1,18	0,70
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,38	0,70	0,91	0,65	0,67	0,09	0,14	0,93	0,86
Fe	μg/m <sup>3</sup>	5,41	14,87	17,69	11,68	9,60	1,54	0,45	12,29	12,67
P	μg/m <sup>3</sup>	0,20	0,21	0,24	0,21	0,21	0,02	0,01	0,19	0,27
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,23	0,24	0,49	1,15	1,29	0,99	1,43	1,40	0,97
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	1,11	1,32	1,70	2,63	2,95	5,13	2,19	1,35	1,82
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	2,23	2,85	2,97	3,76	3,42	4,27	3,87	2,32	3,34
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,62	0,73	0,77	0,33	0,44	1,98	1,66	0,32	0,55
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,20	0,45	0,58	0,41	0,43	0,05	0,02	0,42	0,54
Ti	ng/m <sup>3</sup>	87,21	207,66	266,73	185,52	183,65	20,29	6,36	212,92	231,12
V	ng/m <sup>3</sup>	5,67	9,72	11,51	12,46	10,11	4,38	2,82	11,14	14,62
Cr	ng/m <sup>3</sup>	16,96	27,83	38,83	30,87	27,87	12,94	3,66	30,17	35,44
Mn	ng/m <sup>3</sup>	65,49	156,53	193,33	128,61	112,19	42,78	9,00	125,41	141,22
Co	ng/m <sup>3</sup>	1,04	2,54	3,12	2,36	1,95	0,36	0,11	2,81	2,74
Ni	ng/m <sup>3</sup>	7,13	19,38	25,10	23,23	19,20	7,11	2,14	29,66	24,34
Cu	ng/m <sup>3</sup>	132,26	79,33	146,93	145,28	146,08	75,58	18,44	108,43	164,94
Zn	ng/m <sup>3</sup>	258,04	489,51	796,71	967,15	599,69	260,22	62,81	763,55	615,43
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,15	0,36	0,46	0,32	0,34	0,11	0,05	0,31	0,37
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,36	0,99	0,49	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
As	ng/m <sup>3</sup>	1,31	2,43	3,02	2,54	2,62	1,95	0,61	2,17	2,60
Se	ng/m <sup>3</sup>	0,30	0,45	0,39	0,61	0,55	0,96	0,60	0,37	0,39
Rb	ng/m <sup>3</sup>	1,87	3,90	5,32	3,87	3,65	1,18	0,31	3,40	4,59
Sr	ng/m <sup>3</sup>	32,56	42,25	73,85	63,92	53,30	3,66	1,94	56,92	78,92
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,72	1,30	1,65	1,23	1,13	0,13	0,05	1,13	1,38
Zr	ng/m <sup>3</sup>	0,11	8,24	12,48	14,24	10,03	5,99	3,29	10,36	14,51
Cd	ng/m <sup>3</sup>	0,57	2,34	2,92	3,98	2,55	0,91	0,24	5,04	3,37
Sn	ng/m <sup>3</sup>	4,90	9,79	18,96	24,42	20,33	8,79	2,91	19,17	30,23
Sb	ng/m <sup>3</sup>	6,98	6,98	15,67	17,02	15,60	9,55	2,90	11,95	23,31
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,17	0,24	0,36	0,30	0,31	0,10	0,03	0,22	0,35
Ba	ng/m <sup>3</sup>	73,01	125,27	151,40	120,83	108,96	26,83	7,91	141,58	162,88
La	ng/m <sup>3</sup>	0,81	2,17	2,70	1,80	1,64	0,42	0,16	1,80	2,22
Ce	ng/m <sup>3</sup>	1,67	4,23	5,42	3,58	3,42	0,64	0,21	3,69	4,22
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,15	0,41	0,52	0,33	0,31	0,04	0,02	0,35	0,41
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,66	1,71	2,23	1,44	1,31	0,15	0,06	1,47	1,75
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,09	0,27	0,33	0,23	0,20	0,02	0,01	0,23	0,28
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,04	0,09	0,11	0,08	0,07	0,01	0,00	0,08	0,09
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,10	0,25	0,32	0,21	0,21	0,02	0,01	0,22	0,26
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,04	0,05	0,04	0,03	0,00	0,00	0,03	0,04
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,08	0,20	0,26	0,18	0,16	0,01	0,01	0,17	0,21
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,04	0,05	0,04	0,03	0,00	0,00	0,04	0,05
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,12	0,15	0,11	0,10	0,01	0,00	0,11	0,13
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,05	0,11	0,14	0,11	0,10	0,01	0,00	0,10	0,13
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02
Pb	ng/m <sup>3</sup>	98,76	198,33	324,47	294,72	208,45	74,76	16,75	177,26	189,17
Bi	ng/m <sup>3</sup>	0,53	0,31	0,60	0,85	0,73	17,01	2,15	0,55	1,19
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,19	0,47	0,61	0,42	0,39	0,04	0,02	0,40	0,49
U	ng/m <sup>3</sup>	0,28	0,28	0,36	0,30	0,31	0,02	0,02	0,26	0,36

Tabla II.1. Continuación.

		PAS-32 15-11-06	PAS-33 16-11-06	PAS-34 17-11-06	PAS-35 18-11-06	PAS-36 19-11-06	PAS-37 20-11-06	PAS-38 21-11-06	PAS-40 22-11-06	PAS-41 23-11-06
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	89,94	32,72	31,51	13,81	13,57	63,90	17,70	23,21	29,01
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	18,16	9,32	8,67	4,84	5,50	21,89	5,55	7,49	9,39
Al	μg/m <sup>3</sup>	1,87	0,70	0,69	0,15	0,04	0,99	0,05	0,06	0,60
Ca	μg/m <sup>3</sup>	13,15	3,95	3,55	0,75	0,32	5,81	0,42	0,53	3,58
K	μg/m <sup>3</sup>	0,78	0,32	0,26	0,09	0,09	0,46	0,11	0,16	0,27
Na	μg/m <sup>3</sup>	0,41	0,46	0,43	0,45	0,78	0,50	1,01	1,92	0,54
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,58	0,23	0,22	0,10	0,12	0,36	0,16	0,27	0,21
Fe	μg/m <sup>3</sup>	6,79	2,03	1,88	0,72	0,48	5,29	0,54	0,75	1,91
P	μg/m <sup>3</sup>	0,12	0,04	0,04	0,01	0,01	0,11	0,01	0,01	0,03
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,31	0,60	0,48	0,53	1,20	0,68	1,62	2,75	0,72
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	1,20	0,85	0,56	0,66	0,75	1,46	0,48	0,66	0,41
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	2,96	2,10	0,99	0,82	0,67	2,59	1,03	1,37	0,96
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,78	0,28	0,29	0,53	0,48	0,59	0,50	0,21	0,20
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,38	0,14	0,12	0,00	0,00	0,14	0,02	0,00	0,07
Ti	ng/m <sup>3</sup>	156,16	53,28	51,12	12,27	5,06	92,79	7,53	12,19	51,47
V	ng/m <sup>3</sup>	9,61	3,83	2,52	0,73	0,58	6,30	0,60	0,93	2,60
Cr	ng/m <sup>3</sup>	16,27	5,71	6,41	3,16	1,00	15,04	3,37	4,02	6,06
Mn	ng/m <sup>3</sup>	82,26	24,74	24,45	8,29	3,88	67,60	11,49	13,12	24,09
Co	ng/m <sup>3</sup>	1,53	0,49	0,61	0,14	0,07	1,31	0,15	0,14	0,38
Ni	ng/m <sup>3</sup>	13,17	4,60	4,40	0,93	0,26	15,11	0,62	1,07	2,45
Cu	ng/m <sup>3</sup>	69,20	18,51	27,63	24,53	20,07	91,29	19,07	35,67	37,11
Zn	ng/m <sup>3</sup>	350,16	108,60	76,74	30,52	16,17	329,03	79,01	59,62	76,96
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,25	0,10	0,08	0,02	0,01	0,17	0,02	0,02	0,08
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,29	0,15	0,01	0,09	0,25	0,10	0,01
As	ng/m <sup>3</sup>	1,73	0,68	0,57	0,19	0,24	1,52	0,42	0,34	0,52
Se	ng/m <sup>3</sup>	0,40	0,26	0,18	0,13	0,14	0,80	0,13	0,31	0,12
Rb	ng/m <sup>3</sup>	3,09	1,10	1,09	0,28	0,16	1,74	0,23	0,30	1,11
Sr	ng/m <sup>3</sup>	46,77	14,30	12,25	2,67	1,13	23,53	1,51	2,48	12,75
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,90	0,31	0,30	0,05	0,00	0,34	0,00	0,00	0,16
Zr	ng/m <sup>3</sup>	11,00	5,77	5,81	1,43	0,67	0,11	0,43	1,06	0,11
Cd	ng/m <sup>3</sup>	1,64	0,61	0,57	0,06	0,02	1,49	0,05	0,10	0,09
Sn	ng/m <sup>3</sup>	9,49	2,77	3,04	2,69	1,80	3,40	1,22	1,94	2,32
Sb	ng/m <sup>3</sup>	7,22	2,22	4,33	4,25	3,56	6,34	3,61	5,50	4,05
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,26	0,09	0,09	0,03	0,01	0,14	0,02	0,02	0,09
Ba	ng/m <sup>3</sup>	81,03	25,78	25,28	12,23	7,97	62,57	8,78	13,01	26,47
La	ng/m <sup>3</sup>	1,40	0,52	0,42	0,03	0,03	0,79	0,03	0,03	0,26
Ce	ng/m <sup>3</sup>	2,68	1,04	0,82	0,05	0,05	1,25	0,05	0,05	0,60
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,27	0,10	0,08	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,05
Nd	ng/m <sup>3</sup>	1,15	0,43	0,34	0,00	0,00	0,47	0,00	0,00	0,24
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,18	0,07	0,06	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,03
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,02	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,18	0,07	0,05	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,03
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,14	0,06	0,04	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,03
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,09	0,03	0,03	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,08	0,03	0,03	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	ng/m <sup>3</sup>	113,91	41,18	25,32	11,05	3,60	85,87	7,19	16,73	22,81
Bi	ng/m <sup>3</sup>	0,41	0,12	0,13	0,14	0,08	0,50	4,45	0,21	0,24
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,33	0,13	0,13	0,02	0,00	0,13	0,01	0,01	0,09
U	ng/m <sup>3</sup>	0,19	0,08	0,06	0,01	0,01	0,08	0,01	0,01	0,04

Tabla II.1. Continuación.

		PAS-42 24-11-06	PAS-43 25-11-06	PAS-44 26-11-06	PAS-45 27-11-06	PAS-46 28-11-06	PAS-47 29-11-06	PAS-48 30-11-06	PAS-50 02-12-06	PAS-52 04-12-06
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	26,24	19,47	20,70	22,89	43,04	57,10	70,47	23,55	93,39
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	5,84	4,93	8,77	6,49	12,97	21,26	22,18	6,90	26,30
Al	μg/m <sup>3</sup>	0,91	0,73	0,25	0,52	0,95	0,96	1,60	0,38	1,63
Ca	μg/m <sup>3</sup>	2,70	1,03	0,91	2,64	4,34	5,81	6,82	1,25	9,11
K	μg/m <sup>3</sup>	0,32	0,24	0,15	0,20	0,40	0,42	0,59	0,23	0,70
Na	μg/m <sup>3</sup>	0,33	0,25	0,26	0,44	0,65	1,19	0,39	0,32	1,91
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,23	0,15	0,08	0,16	0,26	0,39	0,41	0,16	0,59
Fe	μg/m <sup>3</sup>	1,55	0,90	1,01	1,67	2,28	3,08	2,99	1,04	5,04
P	μg/m <sup>3</sup>	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03	0,06	0,08	0,03	0,40
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,36	0,27	0,16	0,36	0,92	1,73	0,28	0,32	2,96
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,52	0,37	0,63	0,89	1,23	1,35	1,43	1,68	1,43
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	1,03	0,56	0,72	0,87	1,47	1,49	1,97	2,36	2,45
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,47	0,23	0,19	0,24	0,34	0,16	0,54	0,53	0,25
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,15	0,10	0,01	0,08	0,15	0,19	0,26	0,06	0,29
Ti	ng/m <sup>3</sup>	59,20	43,48	16,96	34,10	65,64	81,40	103,48	23,74	122,50
V	ng/m <sup>3</sup>	2,27	1,32	0,72	1,75	3,09	4,64	5,55	2,98	7,76
Cr	ng/m <sup>3</sup>	3,56	2,57	3,31	5,75	13,35	11,73	15,74	4,04	19,50
Mn	ng/m <sup>3</sup>	20,19	11,62	9,70	20,97	47,90	51,31	60,78	14,81	82,63
Co	ng/m <sup>3</sup>	0,38	0,26	0,14	0,31	0,56	0,64	0,84	0,22	1,34
Ni	ng/m <sup>3</sup>	1,64	0,58	0,36	2,25	3,09	5,77	6,92	2,22	9,89
Cu	ng/m <sup>3</sup>	13,69	23,22	47,35	19,00	46,97	77,49	74,10	25,89	85,76
Zn	ng/m <sup>3</sup>	45,46	24,49	35,15	53,37	104,70	260,77	270,86	61,01	298,77
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,11	0,09	0,04	0,07	0,12	0,13	0,19	0,05	0,22
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,33	0,19	0,07	0,01	0,01	0,01	0,22	0,01	0,19
As	ng/m <sup>3</sup>	0,44	0,22	0,30	0,44	0,63	1,07	1,07	0,44	1,58
Se	ng/m <sup>3</sup>	0,12	0,05	0,10	0,15	0,24	0,46	0,23	0,34	0,41
Rb	ng/m <sup>3</sup>	1,16	0,90	0,55	0,84	1,66	1,65	2,36	0,62	2,46
Sr	ng/m <sup>3</sup>	10,45	4,50	2,82	10,10	17,03	21,43	30,70	6,68	42,42
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,25	0,20	0,00	0,26	0,42	0,42	0,57	0,16	1,17
Zr	ng/m <sup>3</sup>	1,43	2,08	0,23	1,17	0,11	4,75	0,11	1,50	0,11
Cd	ng/m <sup>3</sup>	0,13	0,02	0,01	0,12	0,14	0,39	1,02	0,19	0,99
Sn	ng/m <sup>3</sup>	1,10	2,25	5,17	2,08	4,80	16,64	11,24	3,10	3,36
Sb	ng/m <sup>3</sup>	2,24	4,07	7,84	2,26	5,00	12,19	7,85	4,49	4,67
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,09	0,07	0,05	0,08	0,15	0,15	0,22	0,05	0,22
Ba	ng/m <sup>3</sup>	18,68	15,42	18,97	16,51	30,79	46,44	51,39	14,26	76,58
La	ng/m <sup>3</sup>	0,47	0,35	0,07	0,36	0,61	0,65	0,88	0,27	1,28
Ce	ng/m <sup>3</sup>	0,96	0,78	0,30	0,74	1,20	1,31	1,73	0,53	2,15
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,10	0,07	0,01	0,07	0,12	0,12	0,17	0,05	0,24
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,41	0,32	0,05	0,30	0,49	0,52	0,72	0,20	1,04
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,07	0,06	0,00	0,06	0,09	0,09	0,12	0,04	0,17
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,01	0,00	0,02	0,03	0,03	0,04	0,01	0,06
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,07	0,05	0,00	0,05	0,08	0,08	0,11	0,03	0,18
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,04	0,00	0,04	0,06	0,06	0,09	0,03	0,15
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,02	0,00	0,03	0,04	0,04	0,06	0,02	0,10
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,02	0,00	0,02	0,04	0,04	0,05	0,01	0,10
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02
Pb	ng/m <sup>3</sup>	15,76	4,65	4,69	18,90	30,17	55,10	129,39	17,46	83,79
Bi	ng/m <sup>3</sup>	0,10	0,11	0,21	0,12	0,23	1,55	0,62	0,15	0,46
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,14	0,11	0,03	0,10	0,16	0,16	0,22	0,06	0,26
U	ng/m <sup>3</sup>	0,05	0,04	0,00	0,06	0,08	0,08	0,10	0,04	0,58

Tabla II.1. Continuación.

		PAS-53 05-12-06	PAS-54 06-12-06	PAS-55 07-12-06	PAS-57 19-12-06	PAS-58 20-12-06	PAS-60 21-12-06	PAS-61 22-12-06	PAS-62 23-12-06	PAS-63 24-12-06
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	30,05	14,19	19,58	81,60	103,32	128,06	116,46	62,86	51,61
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	8,14	4,73	9,39	17,66	32,21	33,90	23,04	25,27	17,88
Al	μg/m <sup>3</sup>	0,79	0,03	0,18	1,14	1,34	1,68	0,87	0,43	0,26
Ca	μg/m <sup>3</sup>	3,16	0,22	0,70	8,36	10,27	11,68	6,87	1,93	1,13
K	μg/m <sup>3</sup>	0,32	0,13	0,15	0,52	0,66	0,82	0,54	0,49	0,44
Na	μg/m <sup>3</sup>	0,51	1,45	0,23	0,38	0,38	0,62	0,29	0,26	0,52
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,20	0,18	0,07	0,44	0,75	0,55	0,37	0,33	0,24
Fe	μg/m <sup>3</sup>	1,31	0,31	1,58	5,50	6,47	8,47	20,95	2,07	1,21
P	μg/m <sup>3</sup>	0,07	0,01	0,02	0,10	0,11	0,11	0,08	0,04	0,02
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,64	2,67	0,19	0,57	0,73	0,88	0,65	0,78	1,08
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,33	0,63	0,58	4,28	5,80	5,29	9,85	8,03	8,78
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,79	0,90	0,77	2,75	3,20	3,71	3,79	3,35	3,34
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,32	0,22	0,31	0,57	0,31	0,45	0,66	1,92	3,97
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,12	0,00	0,03	0,20	0,23	0,30	0,16	0,07	0,04
Ti	ng/m <sup>3</sup>	47,12	3,36	10,61	92,13	101,99	140,34	84,03	31,02	17,41
V	ng/m <sup>3</sup>	2,48	1,82	0,97	12,03	11,79	20,52	9,36	4,00	3,44
Cr	ng/m <sup>3</sup>	5,43	2,17	3,54	28,67	57,63	24,43	31,65	7,81	4,09
Mn	ng/m <sup>3</sup>	23,80	4,47	22,72	77,22	87,37	108,79	256,43	26,12	15,65
Co	ng/m <sup>3</sup>	0,39	0,05	0,26	1,21	1,46	2,00	3,81	0,37	0,23
Ni	ng/m <sup>3</sup>	2,72	1,03	1,85	11,72	13,95	21,11	29,44	3,59	2,66
Cu	ng/m <sup>3</sup>	23,06	10,44	31,89	55,98	73,82	77,40	87,99	93,32	47,16
Zn	ng/m <sup>3</sup>	64,36	34,99	29,56	232,91	320,04	483,26	343,16	85,08	60,50
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,10	0,01	0,04	0,18	0,21	0,27	0,27	0,08	0,05
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,11	0,01	0,01	0,21	0,06	0,01	0,60	0,01	0,01
As	ng/m <sup>3</sup>	0,53	0,16	0,49	1,59	1,79	2,32	2,50	1,16	1,13
Se	ng/m <sup>3</sup>	0,11	0,14	0,14	0,37	0,47	0,65	0,64	0,41	0,41
Rb	ng/m <sup>3</sup>	1,26	0,13	0,39	1,82	2,25	2,83	1,65	1,22	0,97
Sr	ng/m <sup>3</sup>	16,87	1,74	3,71	46,09	61,84	63,85	38,66	10,62	7,75
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,32	0,00	0,01	0,48	0,56	0,60	0,32	0,12	0,07
Zr	ng/m <sup>3</sup>	0,11	0,11	0,11	2,46	2,46	3,08	2,30	2,88	1,60
Cd	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,07	0,05	0,84	1,40	1,34	0,93	0,45	0,37
Sn	ng/m <sup>3</sup>	1,35	1,03	2,92	5,74	19,21	14,76	7,98	9,56	5,39
Sb	ng/m <sup>3</sup>	2,61	1,78	5,00	6,52	8,40	6,80	6,44	10,99	5,02
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,11	0,01	0,03	0,18	0,21	0,27	0,15	0,09	0,06
Ba	ng/m <sup>3</sup>	24,53	3,81	13,52	56,33	70,54	90,76	59,18	35,59	21,95
La	ng/m <sup>3</sup>	0,48	0,09	0,08	0,84	0,97	1,22	0,84	0,32	0,22
Ce	ng/m <sup>3</sup>	0,87	0,11	0,19	1,55	1,89	2,33	1,54	0,79	0,49
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,09	0,01	0,01	0,15	0,17	0,22	0,13	0,06	0,04
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,37	0,02	0,03	0,63	0,75	0,92	0,56	0,22	0,14
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,00	0,00	0,09	0,11	0,14	0,08	0,03	0,02
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,00	0,00	0,03	0,04	0,05	0,03	0,02	0,01
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,00	0,00	0,09	0,12	0,14	0,08	0,03	0,02
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,05	0,00	0,00	0,08	0,09	0,10	0,06	0,02	0,02
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,00	0,00	0,05	0,06	0,07	0,04	0,01	0,01
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,00	0,00	0,04	0,05	0,06	0,04	0,02	0,01
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
Pb	ng/m <sup>3</sup>	16,84	3,99	6,39	99,03	180,38	218,59	169,63	47,75	40,73
Bi	ng/m <sup>3</sup>	0,10	0,06	0,15	0,52	0,62	0,60	0,47	0,67	0,41
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,12	0,01	0,00	0,18	0,21	0,25	0,13	0,06	0,03
U	ng/m <sup>3</sup>	0,13	0,01	0,00	0,15	0,17	0,15	0,08	0,05	0,03

Tabla II.1. Continuación.

		PAS-64 25-12-06	PAS-65 26-12-06	PAS-66 27-12-06	PAS-68 28-12-06	PAS-69 29-12-06	PAS-70 30-12-06	PAS-71 31-12-06	PAS-72 01-01-07	PAS-73 02-01-07
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	35,93	99,19	139,92	162,74	59,51	20,59	19,74	22,58	48,65
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	8,17	29,85	49,24	57,04	19,37	7,67	10,16	3,99	9,41
Al	μg/m <sup>3</sup>	0,03	1,13	1,80	2,10	1,20	0,36	0,17	0,36	0,44
Ca	μg/m <sup>3</sup>	0,19	8,49	11,01	12,19	5,11	0,97	0,65	0,40	3,51
K	μg/m <sup>3</sup>	0,20	0,63	0,82	0,86	0,47	0,22	0,27	2,39	0,38
Na	μg/m <sup>3</sup>	0,14	0,46	0,72	0,82	0,41	0,39	0,24	1,49	4,87
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,13	0,84	0,63	0,66	0,47	0,24	0,12	0,51	0,74
Fe	μg/m <sup>3</sup>	0,25	7,60	10,80	15,95	6,08	1,35	1,08	0,44	2,22
P	μg/m <sup>3</sup>	0,00	0,12	0,16	0,24	0,19	0,04	0,02	0,01	0,14
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,38	1,15	1,57	1,15	0,35	0,48	0,22	3,51	9,15
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	9,02	8,42	5,57	2,85	1,11	0,67	0,62	0,55	0,72
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	4,01	4,63	4,62	3,59	2,15	1,69	1,30	3,05	2,03
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	4,08	1,29	0,66	0,97	0,73	0,64	0,42	0,46	0,30
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,17	0,44	1,37	0,17	0,04	0,02	0,04	0,08
Ti	ng/m <sup>3</sup>	3,57	93,16	134,97	162,16	91,28	21,29	10,70	9,45	34,11
V	ng/m <sup>3</sup>	1,47	11,45	22,39	19,29	8,19	2,24	1,23	1,84	4,67
Cr	ng/m <sup>3</sup>	0,85	16,33	23,47	32,35	18,42	5,55	4,77	3,22	6,16
Mn	ng/m <sup>3</sup>	3,40	81,96	124,42	175,98	72,38	15,81	10,49	6,95	29,01
Co	ng/m <sup>3</sup>	0,05	1,83	2,59	3,29	1,72	0,33	0,19	0,17	0,52
Ni	ng/m <sup>3</sup>	1,07	14,14	20,66	21,68	14,99	3,10	2,44	2,26	3,35
Cu	ng/m <sup>3</sup>	8,86	81,91	142,52	218,82	84,00	46,82	54,36	45,89	36,83
Zn	ng/m <sup>3</sup>	17,95	287,61	359,83	508,00	393,09	43,55	69,96	25,30	70,49
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,16	0,25	0,33	0,16	0,05	0,03	0,05	0,06
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,24	0,01	1,53	0,95	0,99	0,86	0,42	0,89
As	ng/m <sup>3</sup>	0,77	2,53	3,38	3,34	1,62	0,50	0,56	0,36	0,69
Se	ng/m <sup>3</sup>	0,27	0,51	0,36	0,34	0,26	0,18	0,22	0,19	0,39
Rb	ng/m <sup>3</sup>	0,38	2,56	3,35	1,57	2,07	0,70	0,57	0,55	1,01
Sr	ng/m <sup>3</sup>	1,21	41,09	55,65	59,27	24,30	5,79	4,16	29,22	16,92
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,00	1,11	1,21	0,91	0,94	0,15	0,00	0,02	0,41
Zr	ng/m <sup>3</sup>	0,11	7,39	8,69	12,34	0,11	0,52	0,85	0,11	1,61
Cd	ng/m <sup>3</sup>	0,17	1,13	1,76	1,48	1,03	0,11	0,08	0,41	0,22
Sn	ng/m <sup>3</sup>	2,37	12,57	22,96	34,80	3,86	5,13	6,48	3,48	2,73
Sb	ng/m <sup>3</sup>	1,88	16,26	29,15	46,07	6,64	9,42	10,51	3,18	6,98
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,17	0,22	0,23	0,14	0,04	0,03	0,02	0,06
Ba	ng/m <sup>3</sup>	3,64	66,21	90,25	128,70	58,30	21,00	25,92	166,12	24,68
La	ng/m <sup>3</sup>	0,07	1,10	1,59	1,77	1,08	0,29	0,15	0,14	0,43
Ce	ng/m <sup>3</sup>	0,09	2,20	3,23	3,88	2,36	0,71	0,46	0,30	0,76
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,13	0,20	0,25	0,22	0,04	0,06	0,01	0,06
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,91	1,21	1,35	0,92	0,21	0,07	0,07	0,33
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,09	0,11	0,15	0,12	0,03	0,01	0,01	0,04
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,03	0,04	0,06	0,04	0,01	0,01	0,03	0,01
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,10	0,12	0,15	0,12	0,02	0,00	0,00	0,04
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,06	0,08	0,11	0,10	0,02	0,00	0,00	0,04
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,02	0,02	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,04	0,05	0,07	0,05	0,01	0,00	0,00	0,02
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,05	0,06	0,07	0,05	0,01	0,00	0,00	0,03
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	ng/m <sup>3</sup>	10,13	138,14	158,46	139,39	148,54	11,21	8,91	55,26	25,00
Bi	ng/m <sup>3</sup>	0,10	0,62	1,31	1,64	0,76	0,29	0,38	0,85	0,18
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,17	0,25	0,29	0,19	0,02	0,00	0,00	0,07
U	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,17	0,16	0,26	0,29	0,05	0,00	0,02	0,21

Tabla II.1. Continuación.

		PAS-74 03-01-07	PAS-75 04-01-07	PAS-76 05-01-07	PAS-78 06-01-07	PAS-79 07-01-07	PAS-80 08-01-07	PAS-81 09-01-07	PAS-82 10-01-07	PAS-83 11-01-07
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	110,38	78,10	70,39	29,15	27,22	83,23	200,27	137,75	140,49
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	28,91	28,23	28,56	14,16	9,66	20,51	31,25	45,49	31,74
Al	μg/m <sup>3</sup>	1,95	1,17	0,69	0,09	0,32	2,01	4,96	3,40	2,51
Ca	μg/m <sup>3</sup>	8,68	5,46	3,83	0,31	1,06	8,92	25,29	15,32	14,05
K	μg/m <sup>3</sup>	0,87	0,60	0,56	0,20	0,26	0,67	1,73	1,39	1,14
Na	μg/m <sup>3</sup>	2,44	1,42	1,30	0,29	0,57	0,74	1,12	0,79	0,78
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,80	0,50	0,41	0,06	0,10	0,56	1,13	0,75	0,72
Fe	μg/m <sup>3</sup>	8,68	7,53	3,86	1,26	1,08	6,33	13,63	8,61	9,82
P	μg/m <sup>3</sup>	0,37	0,20	0,11	0,02	0,03	0,16	0,31	0,16	0,19
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	4,80	2,31	2,12	0,49	0,19	0,47	1,72	1,12	1,01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	2,42	1,90	3,09	2,25	1,53	1,06	2,25	2,76	3,96
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	2,95	3,07	3,68	2,90	2,30	1,61	3,21	2,69	4,68
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,44	0,44	0,74	1,31	0,79	0,64	0,73	0,93	0,94
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,61	0,34	0,34	0,01	0,23	0,47	1,01	0,79	0,56
Ti	ng/m <sup>3</sup>	140,27	104,14	52,16	6,89	18,18	126,06	318,60	212,99	171,13
V	ng/m <sup>3</sup>	10,75	8,83	5,59	1,91	2,01	7,16	23,63	16,31	17,88
Cr	ng/m <sup>3</sup>	22,79	21,69	18,85	6,01	3,99	15,81	37,17	23,38	30,16
Mn	ng/m <sup>3</sup>	113,56	104,66	105,18	17,98	16,82	88,16	187,79	124,81	155,21
Co	ng/m <sup>3</sup>	2,22	2,21	1,04	0,20	0,20	1,77	2,82	2,01	2,27
Ni	ng/m <sup>3</sup>	13,42	14,07	9,36	1,60	1,02	8,77	19,72	12,14	16,29
Cu	ng/m <sup>3</sup>	151,94	137,60	121,91	70,86	59,98	88,00	194,37	135,17	130,46
Zn	ng/m <sup>3</sup>	607,51	749,90	399,84	94,10	89,04	185,21	670,62	274,23	449,77
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,32	0,21	0,18	0,04	0,04	0,22	0,66	0,42	0,36
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,42	1,02	0,01	0,37	0,24	3,82	0,78	0,23	0,27
As	ng/m <sup>3</sup>	3,20	3,01	3,28	1,15	1,12	1,95	3,18	2,07	2,62
Se	ng/m <sup>3</sup>	0,60	0,56	0,61	0,28	0,21	0,23	0,33	0,27	0,76
Rb	ng/m <sup>3</sup>	4,45	2,72	2,15	0,60	0,92	3,80	9,79	6,55	4,97
Sr	ng/m <sup>3</sup>	42,24	28,17	17,04	1,60	4,42	40,39	115,25	71,43	65,58
Y	ng/m <sup>3</sup>	1,45	0,70	0,37	0,00	0,00	0,75	2,32	0,95	1,15
Zr	ng/m <sup>3</sup>	7,88	5,80	5,18	2,18	0,11	0,11	2,58	1,74	0,11
Cd	ng/m <sup>3</sup>	2,53	2,67	1,08	0,24	0,22	0,43	1,41	0,55	0,84
Sn	ng/m <sup>3</sup>	18,97	18,15	15,19	9,14	6,62	4,29	9,88	4,66	6,95
Sb	ng/m <sup>3</sup>	25,16	24,68	18,30	11,75	10,17	6,48	6,17	8,28	7,96
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,31	0,17	0,12	0,02	0,04	0,28	0,91	0,64	0,49
Ba	ng/m <sup>3</sup>	89,65	74,27	48,92	18,61	14,55	59,62	142,58	98,38	94,66
La	ng/m <sup>3</sup>	2,62	1,32	0,84	0,20	0,11	1,22	3,01	1,92	1,71
Ce	ng/m <sup>3</sup>	4,32	2,58	1,45	0,47	0,29	2,41	5,86	3,81	3,21
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,36	0,15	0,09	0,03	0,02	0,20	0,60	0,40	0,32
Nd	ng/m <sup>3</sup>	2,13	0,90	0,45	0,07	0,08	0,99	2,48	1,55	1,38
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,28	0,09	0,05	0,01	0,00	0,13	0,40	0,26	0,21
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,11	0,04	0,02	0,00	0,01	0,05	0,14	0,08	0,07
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,21	0,09	0,05	0,00	0,00	0,11	0,40	0,25	0,21
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,04	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,07	0,04	0,03
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,17	0,06	0,04	0,00	0,00	0,09	0,33	0,21	0,17
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,04	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,07	0,04	0,04
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,09	0,04	0,02	0,00	0,00	0,06	0,20	0,13	0,11
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,02	0,02
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,10	0,05	0,03	0,00	0,00	0,06	0,19	0,13	0,11
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,02	0,02
Pb	ng/m <sup>3</sup>	210,66	239,30	141,17	42,65	30,44	63,96	334,71	116,61	230,15
Bi	ng/m <sup>3</sup>	1,16	1,24	1,36	1,22	1,35	0,98	1,33	0,84	1,13
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,36	0,16	0,11	0,00	0,00	0,26	0,82	0,56	0,45
U	ng/m <sup>3</sup>	0,60	0,24	0,11	0,00	0,02	0,22	0,63	0,35	0,39

Tabla II.1. Continuación.

		PAS-84	PAS-85	PAS-86	PAS-87	PAS-89	PAS-90	PAS-91	PAS-92	PAS-93
		12-01-07	13-01-07	14-01-07	15-01-07	16-01-07	17-01-07	18-01-07	19-01-07	20-01-07
PM <sub>10</sub>	μg/m <sup>3</sup>	116,40	59,44	47,28	169,96	178,15	91,90	68,83	128,97	54,87
C <sub>Total</sub>	μg/m <sup>3</sup>	28,30	15,07	13,09	37,02	31,53	28,98	10,26	34,68	18,23
Al	μg/m <sup>3</sup>	1,52	1,03	0,61	2,96	4,15	2,48	2,23	2,32	0,52
Ca	μg/m <sup>3</sup>	10,26	3,92	1,86	19,42	20,43	10,49	5,42	12,39	2,09
K	μg/m <sup>3</sup>	0,86	0,51	0,34	1,17	1,60	0,98	0,82	0,92	0,39
Na	μg/m <sup>3</sup>	2,19	2,07	1,71	1,70	0,70	0,52	0,89	1,25	0,87
Mg	μg/m <sup>3</sup>	0,72	0,44	0,31	0,93	0,94	0,54	0,49	0,73	0,21
Fe	μg/m <sup>3</sup>	7,74	2,71	1,66	13,55	13,28	6,29	2,76	9,49	1,91
P	μg/m <sup>3</sup>	0,12	0,05	0,03	0,25	0,22	0,13	0,05	0,17	0,03
Cl <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	3,98	2,72	2,10	2,64	0,80	0,38	0,95	2,08	1,35
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	4,64	4,44	3,84	4,22	5,82	2,50	1,53	2,53	5,30
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/m <sup>3</sup>	5,62	5,79	4,54	8,17	8,61	4,50	2,36	3,78	6,19
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/m <sup>3</sup>	0,60	0,66	0,98	0,60	1,16	0,84	0,34	0,55	1,84
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,35	0,24	0,11	0,64	0,70	0,46	0,35	0,37	0,05
Ti	ng/m <sup>3</sup>	122,12	55,87	32,85	223,76	242,87	140,43	112,48	190,32	36,75
V	ng/m <sup>3</sup>	12,17	6,79	4,37	14,25	17,72	9,27	6,53	10,25	5,17
Cr	ng/m <sup>3</sup>	22,41	11,08	5,90	31,40	32,58	18,76	9,20	27,34	9,87
Mn	ng/m <sup>3</sup>	133,14	43,86	19,88	169,07	174,07	89,96	45,52	173,26	36,39
Co	ng/m <sup>3</sup>	2,12	0,55	0,30	2,65	2,93	1,46	0,92	2,64	0,48
Ni	ng/m <sup>3</sup>	13,31	5,57	3,01	18,79	19,90	9,30	5,12	14,93	3,89
Cu	ng/m <sup>3</sup>	100,61	71,76	67,27	138,11	162,47	102,33	39,08	152,14	91,07
Zn	ng/m <sup>3</sup>	358,48	158,69	55,37	653,93	498,71	206,18	56,62	498,99	136,78
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,25	0,15	0,09	0,41	0,53	0,30	0,25	0,29	0,09
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,20	0,18	0,01	0,01	0,57	0,38	0,27	0,29	0,01
As	ng/m <sup>3</sup>	2,24	1,25	0,67	2,96	2,88	1,86	0,77	3,17	1,36
Se	ng/m <sup>3</sup>	1,03	1,13	0,67	0,67	0,69	0,41	0,32	0,44	0,82
Rb	ng/m <sup>3</sup>	3,16	1,95	1,18	5,15	7,40	4,19	3,19	4,92	1,61
Sr	ng/m <sup>3</sup>	51,91	16,83	9,16	93,21	98,50	50,66	26,80	59,58	10,49
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,73	0,42	0,24	1,36	1,56	0,96	0,77	1,50	0,46
Zr	ng/m <sup>3</sup>	2,19	4,25	4,09	9,68	9,53	1,19	4,34	3,84	9,55
Cd	ng/m <sup>3</sup>	0,68	0,34	0,11	1,54	1,33	0,46	0,13	1,35	0,72
Sn	ng/m <sup>3</sup>	6,30	7,35	8,09	14,44	10,72	5,27	4,47	8,48	9,87
Sb	ng/m <sup>3</sup>	10,75	8,99	12,23	9,54	13,17	9,05	6,73	8,31	12,87
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,32	0,19	0,11	0,48	0,71	0,38	0,27	0,38	0,13
Ba	ng/m <sup>3</sup>	78,38	35,58	27,97	124,28	129,86	76,27	40,44	114,13	36,17
La	ng/m <sup>3</sup>	1,15	0,74	0,39	1,96	2,42	1,50	1,30	1,92	0,73
Ce	ng/m <sup>3</sup>	2,17	1,24	0,90	3,90	4,70	2,99	2,60	3,88	1,24
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,21	0,11	0,07	0,36	0,46	0,29	0,26	0,27	0,06
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,91	0,47	0,27	1,54	1,97	1,20	1,09	1,54	0,40
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,13	0,07	0,04	0,24	0,31	0,19	0,18	0,18	0,02
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,05	0,02	0,01	0,08	0,09	0,05	0,05	0,07	0,01
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,14	0,07	0,04	0,24	0,29	0,18	0,17	0,18	0,02
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,01	0,01	0,04	0,05	0,03	0,03	0,03	0,00
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,11	0,06	0,03	0,20	0,24	0,15	0,14	0,13	0,00
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,01	0,01	0,04	0,05	0,03	0,03	0,03	0,00
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,07	0,04	0,02	0,12	0,15	0,09	0,08	0,08	0,01
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,07	0,03	0,02	0,12	0,14	0,09	0,07	0,09	0,01
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00
Pb	ng/m <sup>3</sup>	167,21	40,95	12,53	338,87	265,84	105,32	21,54	187,34	45,41
Bi	ng/m <sup>3</sup>	0,94	0,63	0,35	1,39	1,35	0,67	0,27	1,28	0,68
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,30	0,16	0,09	0,51	0,65	0,40	0,34	0,48	0,13
U	ng/m <sup>3</sup>	0,25	0,11	0,06	0,41	0,40	0,26	0,14	0,23	0,02

Tabla II.1. Continuación.

		PAS-94 21-01-07	PAS-95 22-01-07	PAS-99 25-01-07	PAS-100 26-01-07
PM <sub>10</sub>	µg/m <sup>3</sup>	32,52	28,05	24,76	61,48
C <sub>Total</sub>	µg/m <sup>3</sup>	7,49	8,58	8,24	13,58
Al	µg/m <sup>3</sup>	0,38	0,31	0,08	0,41
Ca	µg/m <sup>3</sup>	0,97	1,29	0,28	3,60
K	µg/m <sup>3</sup>	0,35	0,23	0,12	0,33
Na	µg/m <sup>3</sup>	2,89	1,17	0,19	0,77
Mg	µg/m <sup>3</sup>	0,39	0,21	0,05	0,26
Fe	µg/m <sup>3</sup>	0,95	1,24	0,46	3,63
P	µg/m <sup>3</sup>	0,02	0,02	0,03	0,20
Cl <sup>-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	3,62	1,64	0,36	1,30
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	1,82	1,14	4,15	6,03
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	2,59	1,24	1,34	2,42
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	µg/m <sup>3</sup>	0,64	0,42	1,63	1,33
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0,05	0,03	0,03	0,10
Ti	ng/m <sup>3</sup>	19,93	21,66	7,21	49,60
V	ng/m <sup>3</sup>	2,96	2,90	0,82	3,08
Cr	ng/m <sup>3</sup>	4,53	4,07	7,17	30,79
Mn	ng/m <sup>3</sup>	13,51	27,14	7,46	59,20
Co	ng/m <sup>3</sup>	0,19	0,32	0,18	0,63
Ni	ng/m <sup>3</sup>	1,79	3,04	1,22	5,40
Cu	ng/m <sup>3</sup>	34,39	21,79	12,67	46,53
Zn	ng/m <sup>3</sup>	46,76	82,09	59,72	115,50
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,05	0,02	0,08
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,02	0,01	0,01
As	ng/m <sup>3</sup>	0,47	0,48	0,57	0,90
Se	ng/m <sup>3</sup>	0,63	0,30	0,31	0,35
Rb	ng/m <sup>3</sup>	0,80	0,60	0,35	0,92
Sr	ng/m <sup>3</sup>	6,14	5,85	1,23	15,04
Y	ng/m <sup>3</sup>	0,18	0,18	0,12	0,50
Zr	ng/m <sup>3</sup>	7,48	0,11	6,26	0,11
Cd	ng/m <sup>3</sup>	0,27	0,24	0,40	0,54
Sn	ng/m <sup>3</sup>	4,67	2,27	1,81	3,79
Sb	ng/m <sup>3</sup>	4,19	2,86	1,57	4,36
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0,07	0,05	0,03	0,07
Ba	ng/m <sup>3</sup>	20,99	20,36	10,79	41,45
La	ng/m <sup>3</sup>	0,33	0,32	0,09	0,42
Ce	ng/m <sup>3</sup>	0,64	0,45	0,15	0,66
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0,05	0,04	0,01	0,07
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0,21	0,17	0,04	0,30
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0,04	0,03	0,01	0,04
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,00	0,02
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0,04	0,03	0,01	0,05
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,00	0,01
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0,03	0,03	0,01	0,04
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0,01	0,01	0,00	0,01
Er	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,02	0,00	0,03
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,01
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0,02	0,02	0,01	0,03
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	ng/m <sup>3</sup>	13,11	19,55	25,37	53,31
Bi	ng/m <sup>3</sup>	0,35	0,22	0,16	0,39
Th	ng/m <sup>3</sup>	0,08	0,05	0,01	0,06
U	ng/m <sup>3</sup>	0,06	0,06	0,03	0,24



