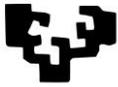


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



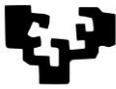
Gradu Amaierako Lana / Trabajo Fin de Grado
Ingeniaritza Kimikoko Gradua / Grado en Ingeniería Química

Partículas atmosféricas de corte PM10 en área urbana.

Composición y estudios de correlación

Egilea/Autor/a:
Leire Salinas Urizar
Zuzendaria/Director/a:
Jon Iñaki Alvarez Uriarte

eman ta zabal zazu



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea



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



ÍNDICE

Pág.

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ORÍGENES Y EVOLUCIÓN HISTÓRICA DE LOS CONTAMINANTES ..	1
1.1.1. Monóxido de carbono	1
1.1.2. Dióxido de azufre	2
1.1.3. Ozono	2
1.1.4. Material particulado	3
1.2. DISPERSIÓN Y FACTORES QUE AFECTAN A LOS CONTAMINANTES	3
1.3. EFECTOS NOCIVOS PARA LA SALUD	4
1.4. LEGISLACIÓN	5
1.5. HERRAMIENTAS DE MODELIZACIÓN	7
2. OBJETIVOS	9
3. MATERIALES Y EQUIPOS	10
3.1. FILTROS	10
3.2. CAPTADOR IND-LVS	10
3.3. CAPTADOR DIGITEL	11
3.4. ANALIZADORES AUTOMÁTICOS	11
3.4.1. Analizador de SO₂	11
3.4.2. Analizador de NO_x	11
3.4.3. Analizador de ozono	12
3.4.4. Analizador CO	12
3.5. BALANZAS	13
3.6. ICP-MS	13
4. UBICACIÓN	15

5. METODOLOGÍA.....	16
5.1. ACONDICIONAMIENTO DE LOS FILTROS.....	16
5.2. DETERMINACIÓN DE LOS METALES.....	16
5.3. ANÁLISIS EN EL ICP-MS.....	17
6. RESULTADOS.....	18
6.1. EVOLUCIÓN DE LOS CONTAMINANTES.....	18
6.2. CORRELACIONES ENTRE PARTÍCULAS DE DIFERENTES TAMAÑOS.....	24
6.3. CONTRIBUCIÓN DE LAS PARTÍCULAS SEGÚN LA DIRECCIÓN DEL VIENTO.....	34
6.4. CLASIFICACIÓN EN DIFERENTES FUENTES.....	42
7. CONCLUSIONES.....	48
7.1. MEDIAS ANUALES Y EVOLUCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN.....	48
7.2. CORRELACIONES Y TAMAÑOS DE PARTÍCULAS PREDOMINANTES.....	48
7.3. DIRECCIÓN DE VIENTO Y CONCENTRACIÓN DE LOS CONTAMINANTES.....	49
7.4. FUENTES DE CONTAMINACIÓN.....	49
8. NOMENCLATURA.....	50
9. BIBLIOGRAFÍA.....	51

1. INTRODUCCIÓN.

De forma natural la atmosfera está compuesta por cuatro componentes principales en diferentes proporciones. El nitrógeno, componente mayoritario, abarca un 78,1% del total en volumen. Le sigue el oxígeno con un 20,9%, el argón con un 0,93% y por último, el dióxido de carbono con 370 ppm si se refiere a una atmosfera seca, en ausencia de moléculas de vapor de agua. Además de estos componentes mayoritarios se presentan otros en concentraciones notablemente inferiores (<100ppm). El dióxido de azufre, los diferentes óxidos de nitrógeno, el ozono, diferentes componentes orgánicos volátiles (VOC),...etc (Jacobson, 2012)

Dentro del grupo de contaminantes gaseosos mayoritarios emitidos por el hombre se encuentra el dióxido de azufre, los diferentes óxidos de nitrógeno y el ozono. Se distinguen los contaminantes primarios; entre los que se encuentran tanto el dióxido de azufre como el óxido nitroso, que se emiten directamente a la atmósfera desde los focos contaminantes. Y contaminantes secundarios como el ozono, formados a partir de los primarios al entrar en contacto con la atmósfera. En cuanto al dióxido de nitrógeno es posible clasificarlo como ambos. Por un lado, se puede producir debido a una combustión y por el otro, a partir de un contaminante primario mediante reacciones químicas. Es destacable la importancia de las emisiones de óxido de carbono producido a partir de la combustión de los combustibles fósiles. Se trata de un gas tóxico que afecta gravemente al sistema circulatorio.

De igual manera, una parte importante de las emisiones antropogénicas es el material particulado. Se denomina material particulado a una mezcla compleja y variada de partículas ya sean sólidas o líquidas que se encuentran suspendidas en el aire. Las partículas con un diámetro inferior a 50µm se clasifican como partículas suspendidas totales. Según su diámetro se distinguen las partículas finas, con diámetro inferior a 2,5 µm generalmente denominadas PM_{2,5} y las partículas gruesas, con un diámetro comprendido entre 2,5 y 10 µm denominadas PM₁₀ (Tiwary y Colls, 2010). El material particulado con diámetros superiores no permanecen en el aire por largos periodos de tiempo ya que sedimentan debido a las fuerzas gravitatorias. Como en el caso de los contaminantes gaseosos, estos pueden ser primarios o secundarios y su composición química abarca un amplio rango de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos.

1.1. ORIGENES Y EVOLUCIÓN HISTÓRICA DE LOS CONTAMINANTES.

1.1.1. Monóxido de carbono

A lo largo de la historia de la humanidad la población ha experimentado un aumento progresivo hasta el comienzo del siglo XVII, sufriendo un crecimiento exponencial hasta la actualidad. Se pronostica que el 98% del crecimiento futuro suceda en áreas urbanas de los países desarrollados, provocando un aumento en la calidad de vida y por lo tanto, en el consumo de diferentes combustibles para satisfacer sus necesidades (Jacobson,2012). Dependiendo de las fuentes de energía utilizadas para obtener dicha energía, la contaminación varía. En la actualidad, la contribución de los combustibles fósiles es predominante siendo el petróleo y el carbón junto con el gas natural y otros hidrocarburos las fuentes de energía más utilizadas. Al tratarse de materias primas compuestas principalmente por carbono, durante la combustión se libera monóxido de carbono cuando la combustión es incompleta.

Antes de la época industrial, las fuentes de CO provenían principalmente de fuentes naturales. Las concentraciones atmosféricas han permanecido prácticamente estables durante los últimos milenios hasta la segunda mitad del siglo XX debido al aumento producido por la utilización masiva de dichos combustibles fósiles.

1.1.2. Dióxido de azufre.

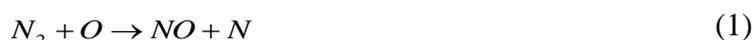
El origen de las emisiones de dióxido de azufre proviene mayoritariamente de la combustión de los combustibles fósiles. De forma natural, provienen de los gases emitidos por volcanes, por fitoplacton marino, y diferentes vegetales. Debido a su aumento exponencial, las fuentes naturales han quedado opacadas por las emisiones antropogénicas. El pico más alto alcanzado por dichas emisiones data de la década de los 80 (Jacobson,2012). Desde entonces, diferentes organizaciones gubernamentales han promovido numerables legislaciones que limitan su expulsión a la atmosfera y se han desarrollado diferentes técnicas que permiten disminuir las concentraciones de este compuesto.

El SO₂ tiene un tiempo de residencia en el aire de doce horas a seis días y es capaz de fotooxidarse a SO₃. Al reaccionar con el agua de lluvia pasa a acidificarse produciendo ácido sulfúrico, principal causa de la lluvia ácida que al depositarse sobre la vegetación o el suelo causa grandes daños.

1.1.3. Óxidos de nitrógeno.

Los óxidos de nitrógeno son gases con pH ácido e interactúan con el ozono del aire. Los dos óxidos principales son el óxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂). La suma de ambas se conoce como NO_x. A pesar de sus diferentes propiedades físicas, afinidades químicas e impactos ambientales suelen agruparse conjuntamente.

La formación del óxido de nitrógeno puede darse de dos formas diferentes. Por un lado, mediante la reacción fuertemente endotérmica del nitrógeno existente en el aire con el oxígeno, o por otro, mediante el nitrógeno existente en el combustible.



El dióxido de nitrógeno se forma a partir del óxido de nitrógeno al reaccionar con el ozono. Se trata de un equilibrio entre los cuatro compuestos.



En zonas rurales, la concentración de dióxido de nitrógeno es considerablemente mayor a la del óxido de nitrógeno. Lo contrario ocurre en las zonas urbanas, siendo favorable la formación del óxido de nitrógeno.

Uno de los problemas de los óxidos es la formación de ácido nítrico causante de la lluvia ácida. Las emisiones de NO_x pueden considerarse suficientemente estables hasta la década de los cuarenta, cuando comenzaron a aumentar drásticamente. Actualmente, el sector del transporte domina las emisiones de los óxidos de nitrógeno. A medida que el sector avanzaba, las emisiones incrementaban, hasta 1989 (Gillespie, 2006). En este año se empezaron a

utilizar en los automóviles los convertidores catalíticos de tres vías y se impuso una estricta regulación para disminuir la contaminación ambiental.

1.1.4. Ozono.

El ozono se encuentra de forma natural en la estratosfera; en la denominada capa de ozono formada por la acción de la radiación ultravioleta, o en la troposfera. El ozono troposférico u ozono ambiental se crea a partir de reacciones fotoquímicas entre óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles. Una de las causas principales de la existencia de este compuesto en altos niveles es el llamado “smog” fotoquímico.

Al considerarse un contaminante secundario formado principalmente por NO_x y otros compuestos, las concentraciones de ozono han experimentado cambios similares a lo largo de la historia (Gillespie, 2006).

1.1.5. Material particulado

El material particulado puede considerarse tanto contaminante primario como secundario formado en la atmosfera a partir de otros gases que se encuentran en el aire. Las fuentes naturales incluyen la sal marina, el polvo suspendido y la ceniza volcánica. En cuanto a las antropogénicas se distinguen la combustión de diferentes combustibles, la producción de calor mediante calderas, la combustión en motores de vehículos y diferentes emisiones derivadas de la industria. Todas ellas, se emiten a una distancia cercana a la superficie terrestre provocando un gran impacto.

Dentro de estos materiales se pueden agrupar varios metales perjudiciales para la salud como el arsénico, el cadmio, el plomo, el mercurio, el níquel, el manganeso, el cromo, el selenio, el cerio, el paladio, el bario y el cinc. La mayoría de las emisiones de arsénico, provienen tanto de fundiciones metálicas como de quema de combustibles fósiles y de diferentes pesticidas. En cuanto al cadmio y al plomo, sus principales fuentes incluyen la producción de metales no ferrosos, la incineración de basura, la producción de acero y hierro y la de cemento. El mercurio proviene tanto de la combustión de carbón, la producción de cemento, la incineración de diferentes compuestos e incluso la producción de oro (astdr, 2015). El níquel, se emite a partir de diferentes combustiones, a partir de la incineración de otros compuestos en el sector del transporte, en la industria de la pigmentación y en la producción de energía (prtr, 2015). El manganeso proviene de los tubos de escape de los automóviles, de la industria o de la minería. El cromo, principalmente de la fabricación de acero o de tintes y pigmentos. Por su parte, el selenio se encuentra en la refinación del cobre o en distintos fungicidas (astdr, 2015). El cerio es común en la industria petrolífera, el paladio en los catalizadores de los vehículos y el bario proviene mayoritariamente de la industria. Por último, el cinc, se encuentra tanto en la minería, como en la fundición de metales y en la soldadura (Jacobson,2012).

1.2. DISPERSION Y FACTORES QUE AFECTAN A LOS CONTAMINANTES

Se denomina emisión a la cantidad de contaminantes que vierte un foco emisor a la atmosfera en un periodo de tiempo determinado. Estos valores se miden a la salida de la fuente emisora. La evolución de los contaminantes a medida que se alejan de ésta, cambian debido a los diferentes factores a los que están expuestos. Por tanto, se denomina inmisión a la cantidad de contaminantes presentes en una atmosfera determinada una vez transportados, difundidos y bien mezclados a los que están expuestos los seres humanos que se encuentran bajo su

influencia. Los factores que influyen en la dinámica de la dispersión de los contaminantes y en su concentración por tanto son, las características de las emisiones, las condiciones atmosféricas y las características geográficas y topográficas (Tiwary y Colls, 2010).

En cuanto a las características de las emisiones vienen determinadas por la naturaleza del contaminante, su concentración y las características fisicoquímicas.

Las condiciones atmosféricas a tener en cuenta son la temperatura del aire y sus variaciones con la altura, los vientos, las precipitaciones y la insolación. Los gradientes de temperatura determinan los movimientos de las masas de aire afectando a la estabilidad atmosférica, pudiendo dar lugar a situaciones de inversión térmica que puede dificultar la dispersión de la contaminación. La dirección del viento nos señala la zona a la que se pueden desviar los contaminantes, la velocidad está relacionada con la dispersión, a mayor velocidad mayor dispersión y la turbulencia provoca una acumulación de contaminantes. Las precipitaciones pueden arrastrar parte de los contaminantes al suelo y las bajas presiones que las acompañan favorecen la dispersión de dichos contaminantes. En cuanto a la insolación, favorece las reacciones de los contaminantes secundarios aumentando su concentración.

La situación geográfica es de gran importancia para la dispersión de los contaminantes. En las zonas costeras, se originan sistemas de brisas marinas que durante el día desplazan los contaminantes hacia el interior y durante la noche realizan el procedimiento contrario. El estudio se realiza en una zona costera, por lo que se verá afectado por estos sistemas de brisas marinas. En la montaña, durante el día se calientan las laderas generándose una corriente de aire caliente que se desplaza hacia arriba mientras que en el fondo del valle se acumula aire frío produciendo una situación de inversión térmica y dificulta la dispersión de contaminantes, originando una situación contraria por las noches. La presencia de masas vegetales disminuye la cantidad de contaminación al frenar la velocidad del viento facilitando la deposición de partículas que quedan retenidas en las hojas. En presencia de núcleos urbanos se disminuye la velocidad del viento en presencia de los edificios y se forman turbulencias. Además, aparece el efecto isla de calor que hace que la temperatura en el interior sea más alta que en su periferia por las diferentes combustiones que se producen en su interior. Este hecho contribuye a dificultar la dispersión de los contaminantes favoreciendo su concentración.

1.3. EFECTOS NOCIVOS PARA LA SALUD

Los factores que influyen en los efectos sobre la salud humana son la clase de contaminante, su concentración y el tiempo de exposición a dicha sustancia. Dependiendo del contaminante se pueden desarrollar diferentes síntomas y enfermedades (OMS,2005):

- Monóxido de carbono (CO): compuesto tóxico que impide el transporte de oxígeno por el torrente sanguíneo y agrava problemas de corazón ya existentes.
- Dióxido de azufre (SO₂): agrava el asma, crea problemas respiratorios y produce irritación en las mucosas y en los ojos.
- Óxidos de nitrógeno (NO_x): empeora problemas respiratorios y el estado de los pulmones y genera cefaleas.
- Ozono(O₃): provoca irritaciones en nariz y garganta, produce fatiga y falta de coordinación.

- Partículas: pueden agravar problemas respiratorios y de corazón.
 - Plomo (Pb): daña el sistema nervioso, con impactos en la capacidad de aprendizaje, la memoria y con efectos cardiovasculares y renales en adultos y posibles anemias.
 - Mercurio (Hg): daños en el sistema nervioso central y en los riñones.
 - Cadmio (Cd): ocasiona problemas respiratorios y cardiovasculares.
 - Cromo (Cr): Irritación nasal, úlceras, daño en el hígado y riñón.
 - Manganeso (Mn): Daño cerebral y problemas respiratorios.
 - Cobre (Cu): Irritación de fosas nasales, ojos y boca, vómitos.
 - Arsénico (As): Irritación pulmones y garganta, vómitos, aceleración del ritmo cardíaco y descoloramiento de la piel.
 - Zinc (Zn): Enfermedad denominada fiebre de vapores de metal.

La Organización mundial de la Salud (OMS) estima que más de 2 millones de personas mueren anualmente a causa de la inhalación de pequeñas partículas contaminantes aire en espacios tanto interiores como exteriores (OMS,2005). Las partículas PM₁₀, son capaces de penetrar en los pulmones y llegar al torrente sanguíneo causando cardiopatías, cáncer de pulmón, asma y otras infecciones respiratorias. Las directrices la OMS sobre la calidad del aire establece una cifra de 20 microgramos por metro cúbico como media anual, valor superado en algunas ciudades. La mortalidad estimada atribuida a la contaminación atmosférica ha aumentado en los últimos años de 1,15 millones de muertes prematuras, dato recogido en el 2004 a 1,35 millones en el 2008 (OMS). Este aumento puede atribuirse al aumento de la concentración de contaminantes en la atmosfera y al tamaño de las poblaciones urbanas, y al hecho de que se disponen de más datos de análisis y mejores métodos de estudio.

1.4. LEGISLACIÓN

Diferentes organismos públicos nacionales e internacionales cuentan con guías y legislación que regulan las emisiones de contaminantes emitidos a la atmosfera. La OMS proporciona unas guías de calidad de aire con objeto de ofrecer información sobre la manera de reducir los efectos de la contaminación en la salud. Estas guías fueron publicadas por primera vez en 1987 y actualizadas en 1997. Dada la abundancia de descubrimientos realizados en los posteriores años, en 2005 se actualizo en referente a cuatro contaminantes muy comunes en el aire: material particulado, ozono, dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre. Las guías promulgadas por la OMS están destinadas a su uso en todo el mundo. A pesar de ello, cada país cuenta con su propia legislación al respecto. Las concentraciones de los contaminantes se deben medir en lugares representativos de la exposición a la población. Además de los valores guía se dan objetivos intermedios para cada contaminante.

Tabla 1.4.1.- Valores objetivo de concentraciones medias anuales determinados por la legislación y valores guía recomendados por la OMS para algunos de los compuestos.

PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ni (ng/m^3)	As (ng/m^3)	Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Cd (ng/m^3)	O₃ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NO_x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SO₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CO (mg/m^3)
25	20	6	0,5	5	100* (medidos en 8 horas)	40	20* (medidos en 24 h)	10

En cuanto a la normativa europea sobre la calidad del aire actualmente en vigor, se introducen regulaciones para nuevos contaminantes, como partículas con un tamaño inferior de 2,5 μm . Así como requisitos en su evaluación y diferentes normativas que establecen valores objetivo para diferentes compuestos. Se trata de la directiva 2008/50/CE, transpuesta en España mediante el Real Decreto 102/2011. Por otro lado, se cuenta con la Directiva 2004/107/CE y por último, cabe destacar la Directiva 2015/1480/CE en los que se actualizan y modifican varias directrices de las normativas anteriores.

En cuanto a la legislación española se encuentran actualmente en vigor la Ley 34/2007 que actualiza la base legal de la evaluación y la gestión de la calidad del aire en España, el Real Decreto 102/2011 anteriormente mencionado y su modificación, el Real Decreto 678/2014.

Las normativas anteriormente mencionadas, establecen unos valores límite de concentración de los contaminantes tanto para valores anuales como para valores diarios de los compuestos legislados. Además, establece una tolerancia, que determina las superaciones permitidas en cada caso.

Tabla 1.4.2. Valores límite de los contaminantes legislados en las normativas anteriores y su tolerancia de aceptación.

	PM₁₀ µg/m ³	PM_{2,5} µg/m ³	Pb µg/m ³	As ng/m ³	Cd ng/m ³	Ni ng/m ³	BaP ng/m ³	CO µg/m ³	SO₂ µg/m ³	NO_x µg/m ³	C₆H₆ µg/m ³
V.LÍMITE (24H)	35	-	-	-	-	-	-	-	75	140	-
TOLERANCIA %	70	-	-	-	-	-	-	-	60	70	-
V.LÍMITE (ANUAL)	25	17	0,35	3,6	3	14	0,6	7	-	32	3,5
TOLERANCIA %	70	70	70	60	60	70	60	70	-	80	70

1.5. HERRAMINETAS DE MODELIZACIÓN.

Para la clasificación de los datos obtenidos en el análisis de la calidad del aire y su agrupación para obtener diferentes fuentes, la agencia medioambiental estadounidense (EPA) recomienda la utilización de dos programas informáticos, PMF y UNMIX.

El PMF, Positive Matrix Factorization, se trata de una herramienta de análisis multivariable, cuyo fin es la descomposición de una matriz de datos en dos matrices; las contribuciones del factor y los perfiles del factor. Los resultados obtenidos tras el uso del programa han de ser identificados por el usuario para determinar el origen cada fuente. Además de calcular la contribución de cada metal y gas en la fuente se indica la bondad del ajuste utilizando todos los puntos de la matriz y excluyendo puntos que no se ajustan perfectamente al modelo. Requiere múltiples iteraciones para poder identificar el factor óptimo de las contribuciones de cada elemento en la matriz.

El programa EPA UNMIX resuelve problemas en los que los datos son una combinación lineal de un número desconocido de fuentes de composición desconocida que contribuyen a estas, asumiendo que las composiciones son todas positivas. Por lo tanto, estima el número de fuentes y su composición. Si los datos introducidos en el programa consisten en la observación de M especies, se pueden representar en un espacio de M dimensiones donde se presentan los datos observados en el periodo de muestreo. Además, si existen N fuentes, se puede reducir a N-1 dimensiones asumiendo que para cada fuente existen determinados puntos cuya contribución no está presente o es despreciable con respecto a otras. Estos puntos

se denominan puntos límite. Unmix encuentra dichos puntos y crea un hiperplano a su alrededor denominado límite. Cada límite define los puntos en los que una fuente no contribuye. Si se dan N fuentes, como se ha mencionado anteriormente, en la intersección de $N-1$ de estos hiperplanos, se definen unos puntos en los que solo contribuye una fuente, dando así la composición de cada una de ellas.

Otra alternativa, es la utilización de dendogramas para identificar las fuentes. El dendograma es un tipo de representación gráfica de los datos en forma de árbol que organiza los datos en subcategorías que se van uniendo hasta llegar a la principal. Se realiza mediante un análisis Cluster que pertenece a un conjunto de técnicas multivariantes cuyo objetivo es la clasificación de un conjunto de individuos en grupos homogéneos. El objetivo del análisis, es obtener clusterings, resolviendo el siguiente problema: dado un conjunto de individuos caracterizados por la información de n variables, es necesario clasificarlos de manera que los individuos pertenecientes a un grupo o cluster, sean tan similares entre sí y tan distintos a los otros grupos como sea posible. Uno de los métodos utilizados para el análisis cluster es el método Ward. Ward propuso que la pérdida de información que se produce al integrar los distintos individuos en clusters puede medirse a través de la suma total de los cuadrados de las desviaciones entre cada punto y la media del cluster en el que se integran (José Manuel Barreiro Fernández y cols, 2003). En cada paso del análisis, es necesario considerar la posibilidad de la unión de cada par de grupos y optar por la fusión de aquellos dos grupos que menos incrementan la suma de los cuadrados de las desviaciones al unirse. El método de Ward es uno de los métodos más utilizados en la práctica, ya que posee casi todas las ventajas del método de la media y suele ser más discriminatorio en la determinación de los niveles de agrupación que el resto.

2. OBJETIVOS

El objetivo general del proyecto es conocer la composición y la distribución de las partículas de corte $10\mu\text{m}$ y gases medidos en la estación urbana de M^a Díaz de Haro, así como su clasificación en diferentes fuentes de emisión.

Para ello, se han desarrollado los siguientes objetivos específicos:

1. Determinar la evolución anual de los contaminantes.
2. Determinar los datos estadísticos más representativos de los valores medidos.
3. Establecer la relación de los datos de las partículas de corte superior con las de menor corte.
4. Conocer la influencia de cada metal pesado en la concentración global de partículas.
5. Determinar la influencia de factores como la dirección del viento en las concentraciones de partículas y de los gases estudiados.
6. La utilización de diferentes herramientas de clasificación para determinar las fuentes de las emisiones de los contaminantes.

3. MATERIALES Y EQUIPOS

3.1. FILTROS.

Las partículas se recogen en unos filtros de microfibra de cuarzo de la marca Whatman. El tamaño de este filtro depende del tamaño de la muestra que se desea recoger ya que cada captador trabaja a diferentes volúmenes. Para ello, se disponen de dos tamaños de filtro, de 47mm y de 150mm.

Los captadores son equipos que recogen determinados volúmenes de aire para su análisis. La muestra de aire es arrastrada hacia el interior del captador mediante una bomba de vacío. Un orificio que se encuentra entre el filtro y la bomba mide el caudal que entra en su interior, representando su medida en m^3 . Para el análisis de partículas se disponen de diferentes tipos de captadores.

3.2. CAPTADOR IND-LVS

Se trata de un captador de bajo volumen para la determinación de partículas PM_{10} según la norma UNE-EN 12341-1999 o de corte $PM_{2,5}$ según la norma 1407-2006. Se opera con un caudal de aire de $2,3 \pm 2\% m^3/h$. Los componentes del captador son los siguientes:

- Cabezal: dependiendo de su tamaño recogerá partículas de un tamaño u otro.
- Bomba: de aspiración para recoger las muestras de aire.
- Controlador de caudal: que regule la entrada de aire en el captador.
- Medidor de volumen: un caudalímetro que trabaje en diferentes condiciones
- Medidor de tiempo: para controlar el tiempo en el que se recogen las muestras.

La limpieza y engrasado debe realizarse al menos cada 20 muestreos, dependiendo de la concentración de partículas que se recojan.

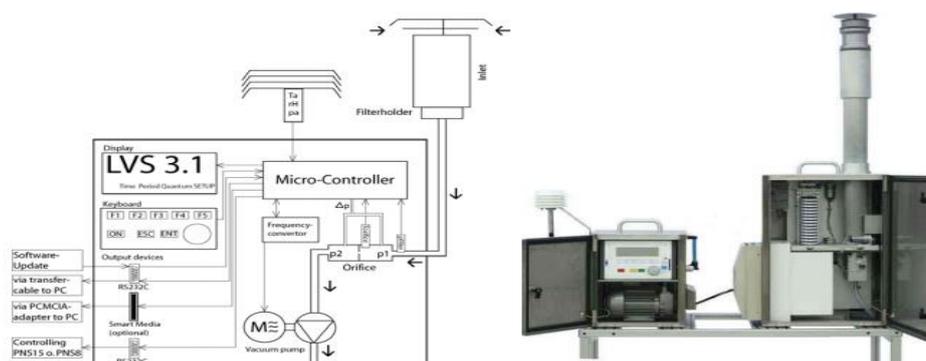


Figura 3.2.1.- Esquema e imagen del captador de bajo volumen IND-LVS.

3.3. CAPTADOR DIGITEL

Se trata de un captador que se encuentra fuera de norma que opera con alto volumen con un caudal de $30 \pm 2\% \text{ m}^3/\text{h}$ al incorporarse en su mecanismo una bomba centrífuga. Los filtros utilizados tienen un diámetro de 150mm.

3.4. ANALIZADORES AUTOMÁTICOS.

3.4.1. Analizador de SO₂.

Las medidas de concentración de SO₂ se han realizado mediante fluorescencia ultravioleta en el equipo Monitor Labs (9850-B). El haz luminoso proviene de una fuente ultravioleta que se hace pasar por una lente concentradora incidiendo en el divisor de haz que se encuentra enfocado hacia el detector de intensidad de lámpara ultravioleta. El haz principal, pasa a la celda en la que se mide, que se encuentra llena de muestra a analizar, a través de un paso de banda. Las moléculas de SO₂ se excitan al absorber la energía ultravioleta pasando a estados con una longitud de onda superior. Un segundo filtro permite el paso a través de una lente convirtiendo la radiación en una señal eléctrica. Una vez amplificada permite obtener una medida de concentración.

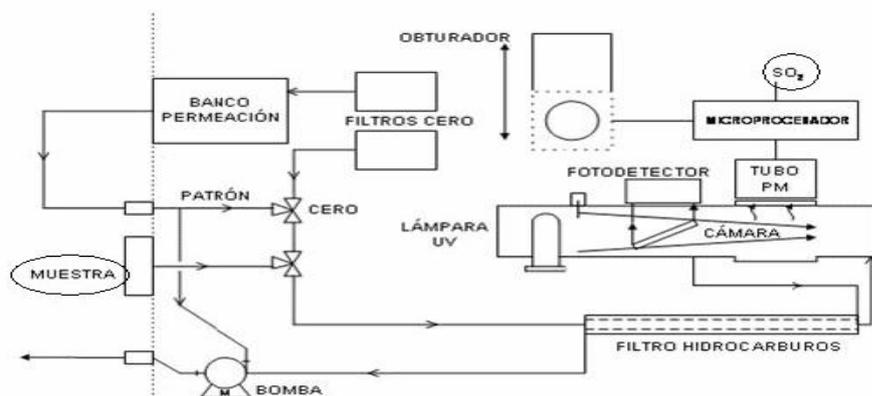


Figura 3.4.1.1.- Esquema del interior de un analizador automático de SO₂.

3.4.2. Analizador de NO_x.

Se trata de un equipo MONITOR LABS (9841-B) que trabaja por quimiluminiscencia. El equipo consta de:

- Sistema neumático: que traslada las muestras a lo largo de las diferentes partes del equipo.
- Filtro.
- Convertidor de molibdeno: que convierte el NO₂ en NO con una alta eficacia.
- Cámara de reacción: en la que tiene lugar entre el aire de la muestra y el ozono.
- Detector de quimiluminiscencia: traduce la radiación recibida.

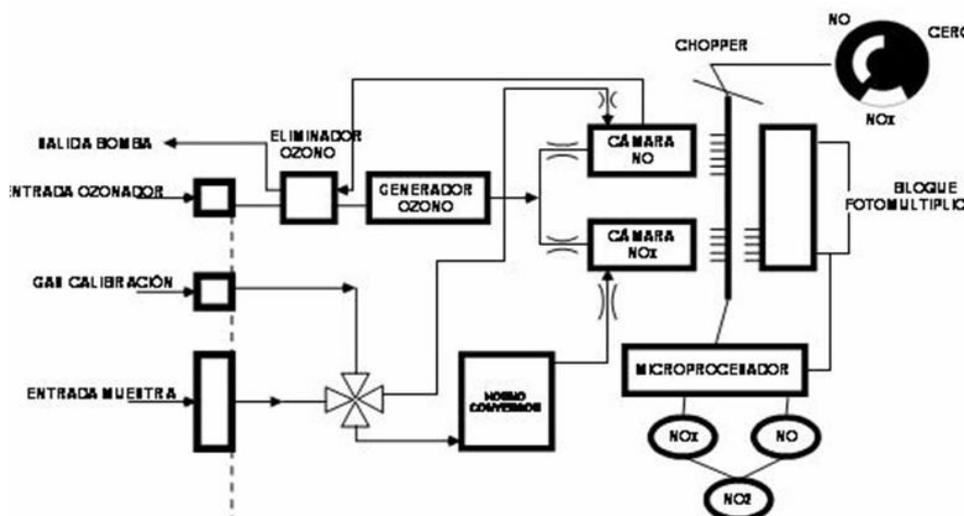


Figura 3.4.2.1.- Esquema de la instalación del analizador NO_x por quimiluminiscencia.

3.4.3. Analizador de ozono

El analizador utilizado para la medida del ozono es el equipo DASIBI (1008-RS) mediante la atenuación de la radiación ultravioleta. La concentración de este gas se obtiene tras calcular la diferencia entre la intensidad de luz ultravioleta transmitida por la muestra que contiene ozono y otra exenta de este compuesto.

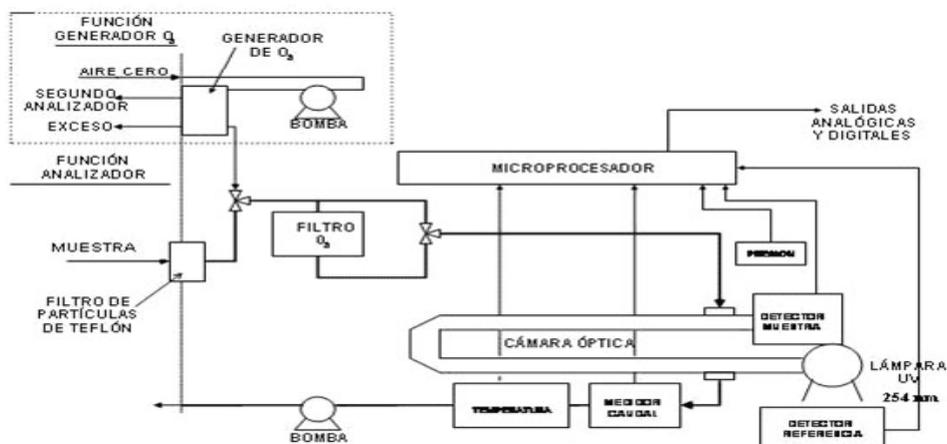


Figura 3.4.3.1.- Esquema del funcionamiento del analizador automático de ozono.

3.4.4. Analizador CO.

En este caso se utiliza un equipo DASIBI (3008) que trabaja mediante infrarrojos, siendo la cantidad de radiación absorbida la medida que nos permite calcular la concentración de este compuesto. El equipo consta de las siguientes partes:

- Fuente de emisión de infrarrojos.
- Una rueda de filtros
- Cámara multipaso: reflejan las radiaciones.

- Fotodetector: procesa la señal recibida.

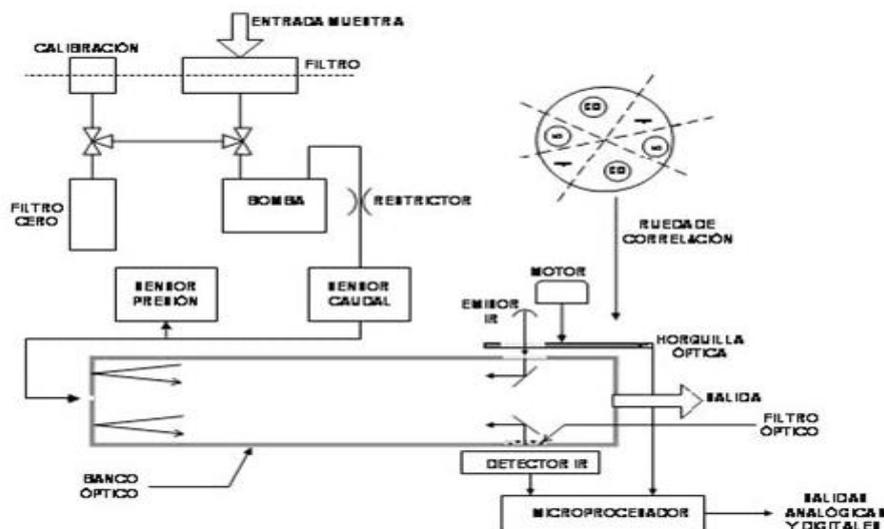


Figura 3.4.4.1.- Esquema del funcionamiento de un analizador automático de CO.

3.5. BALANZAS

Para realizar las pesadas de las muestras captadas por los filtros, estos se llevan a la sala de balanzas, debidamente acondicionadas mediante un equipo de refrigeración LIEBERT-HICROS que mantiene una humedad y temperatura adecuada. La balanza utilizada para determinar las concentraciones en los filtros de 47 y 150 mm es una balanza de precisión Mettler Toledo que cuenta con una resolución de 0,00001mg.

3.6. ICP-MS

Para determinar la concentración de metales pesados en las muestras recogidas, se pasan por un espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo. Se trata de un equipo AGILENT 7500CE con celda de colisión que elimina las interferencias poliatómicas. La muestra se nebuliza y desolvata, transformando los metales en iones positivos. Estos entran en un sistema de vacío y se dirigen al analizador donde se separan e identifican. Es necesario calibrar el equipo antes de utilizarlo para conocer las medidas de las concentraciones reales.

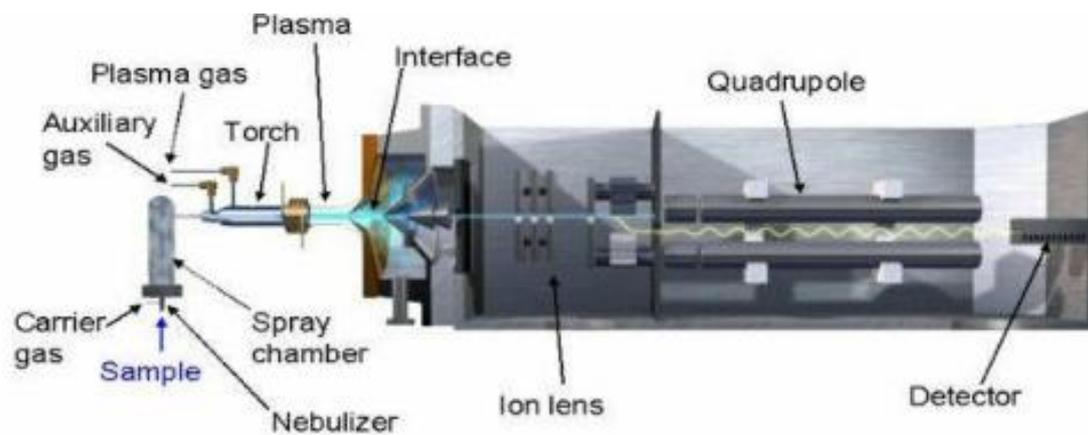


Figura 3.6.1.- Esquema de la morfología de un ICP-MS.

4. UBICACIÓN

La recogida de muestras se realiza en el núcleo urbano de Bilbao, concretamente en la calle M^a Díaz de Haro. La villa de Bilbao, con una extensión de 40,65 km², es la capital de la provincia de Vizcaya, en la comunidad autónoma del País Vasco. Cuenta con 345141 habitantes según el censo de 2015 (Ayuntamiento de Bilbao, 2015) y se trata de la urbe más poblada de la comunidad. El núcleo urbano se encuentra rodeado de dos cadenas montañosas que cuyas altitudes no superan los 400 metros y se extiende a lo largo de la ría de Bilbao, sistema fluvial principal de la comarca que la constituyen los ríos Nervión e Ibaizabal.



Figura 4.1.- Ubicación de la zona de muestreo.

5. METODOLOGÍA

En el caso de los gases, al tratarse de analizadores automáticos, los equipos nos muestran las concentraciones sin tener que realizar otra operación adicional, recogiendo muestras cada 15 minutos. En el caso de las partículas, una vez que se recogen los filtros es necesario realizar los siguientes procesos para conocer tanto la cantidad de partículas totales como las cantidades de cada metal pesado presentes en ellos.

5.1. ACONDICIONAMIENTO DE LOS FILTROS.

Al soportar diversas condiciones en el lugar de recogida de muestras, los filtros pueden sufrir roturas o cualquier tipo de daño. Para comprobar que su estado es óptimo, previamente a su recogida, se hace pasar una fuente de luz, observando si han sufrido rotura, si presentan algún punto débil o experimentan algún tipo de imperfección en su superficie.

Si los filtros limpios o “blancos” se encuentran en perfecto estado se colocan en una gradilla en el interior de la sala de balanzas. Esta sala se encuentra a una temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa de $50\% \pm 5\%$. Pasadas 48h, los blancos se pesan en las balanzas y se registra el valor de la pesada como pesada inicial.

Una vez pesado, el blanco se introduce en el captador para comenzar el muestreo. Se recoge tras 24h de utilización y se realiza la misma operación que en el caso del filtro limpio, es decir, manteniéndolo 48h en la sala de balanzas en las condiciones anteriores. Una vez transcurrido ese periodo de tiempo, se vuelve a pesar y se anota el resultado.

Para conocer la cantidad de partículas en suspensión se realiza la siguiente operación:

$$C(\mu\text{g} / \text{m}^3) = \frac{P_f(\mu\text{g}) - P_i(\mu\text{g})}{V(\text{m}^3)} \times 10^6 \quad (4)$$

Siendo P_f el peso del filtro sucio, P_i el peso del filtro limpio y V el volumen de aire captado. Cada filtro dispone de una cuartilla identificativa en la que se anotan el número de filtro, el día en el que se realiza el muestreo, el registro del contador de caudalímetro y su pesada inicial. Tras su análisis, estos se almacenan doblados por la mitad en el interior de la cuartilla y metidos en un sobre.

5.2. DETERMINACIÓN DE METALES

Se realiza mediante una digestión ácida a los filtros utilizados en el equipo IND-LVS. La digestión se realiza con ácido nítrico al 65%. Antes de realizarla, se lava el material de vidrio a utilizar con un lavado simple con detergentes, seguido con un lavado con una disolución de ácido nítrico al 65% y por último un triple enjugado con agua desionizada del tipo I.

Los tubos de ensayo se introducen en los digestores dos horas tras realizarse el lavado con ácido nítrico. Además, tras enjuagarlos con agua se depositan en la calefacción para eliminar la humedad que contienen. Una vez condicionados se introduce la muestra en ellos, doblando esta en tres veces sobre su centro con la ayuda de unas pinzas y anotando en día y lugar de la muestra.

Posteriormente se introducen 5 ml de ácido nítrico y se tapa el tubo con parafina asegurándose que el filtro se ha sumergido completamente de ácido nítrico. Se introduce el

filtro en el digestor a 120°C durante 18 h. Tras ese periodo de tiempo la muestra se deja enfriar y se filtra a través de un filtro Whatman número 41, realizando 4 lavados con agua tipo I para obtener una buena recuperación de los metales. El filtrado se recoge en matraces aforados de 25ml.

El análisis consta de una secuencia de 24 tubos. Una de ellos es de blanco reactivo, es decir, consta únicamente de ácido nítrico, 3 tubos de muestras blanco, 17 muestras con los filtros sucios y 3 tubos con muestras adicionadas. Estas últimas constan de un tubo con un filtro blanco en el que se vierten adiciones con diferentes concentraciones de ácido nítrico.

5.3. ANÁLISIS EN EL ICP-MS

El equipo consta de 89 posiciones en las cuales se han introducidos viales de 5ml con 0,1 ml de patrón interno, 0,5ml de muestra a analizar y 4,4 ml de agua tipo I.

Una vez obtenidos los resultados del espectrómetro de masas, se calcula la concentración de cada uno de los metales.

$$C(\mu\text{g} / \text{m}^3) = \frac{L \times 0,025}{V} \quad (5)$$

Siendo L la relación entre las cuentas por segundo del metal y el patrón interno obtenida de la curva de calibrado y V el volumen de aire muestreado.

Todos los métodos de análisis llevan consigo un estricto control de calidad tanto interno como externo. Para ello, se realizan verificaciones de todas las operaciones y equipos, así como calibraciones periódicas y duplicados de las pesadas para obtener una mayor eficacia en el análisis.

6. RESULTADOS

6.1. EVOLUCIÓN DE LOS CONTAMINANTES.

Una vez analizadas las muestras y recogidos los datos de concentraciones medidas diariamente durante el periodo de tiempo transcurrido desde el año 2006 hasta el 2014, se calculan las medias anuales tanto de las partículas de PM₁₀ como de los metales encontrados en ellas y los contaminantes gaseosos medidos por los analizadores automáticos. De esta manera, se puede observar la evolución de los contaminantes a lo largo de este período. Cabe destacar que en el año 2012 se encontró un problema en los medidores de CO por lo que no se disponen de datos válidos para su análisis.

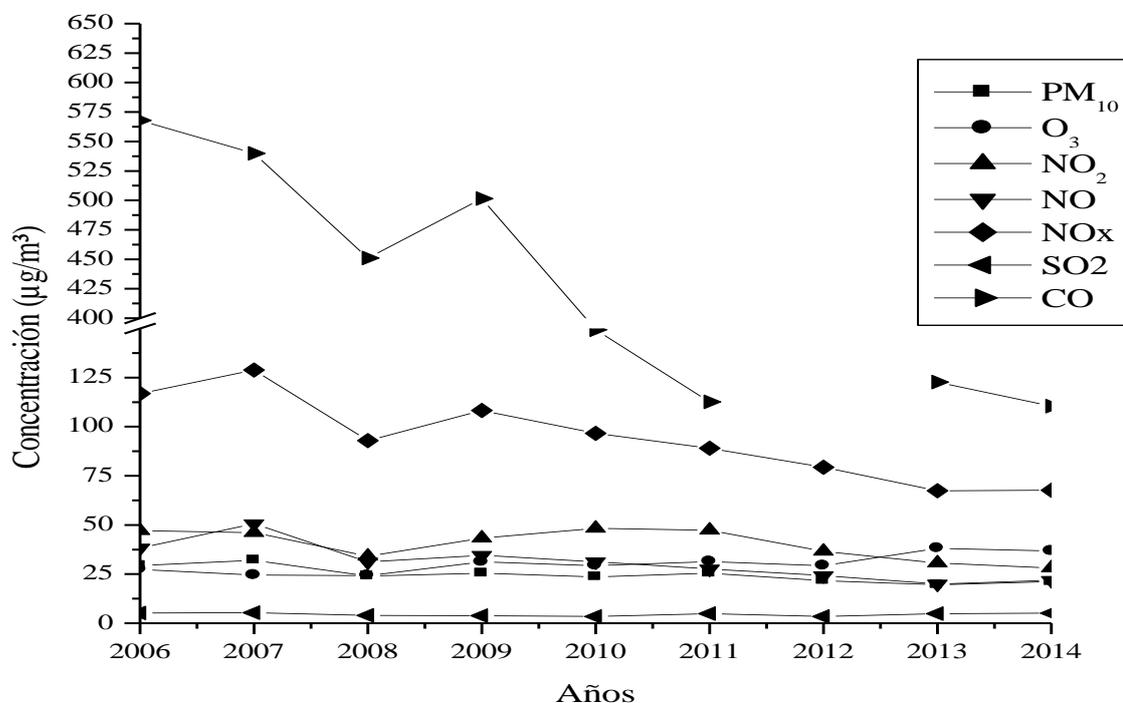


Figura 6.1.1.- Evolución de la media anual de las partículas de corte 10µm y de los contaminantes gaseosos desde el 2006 hasta el 2014.

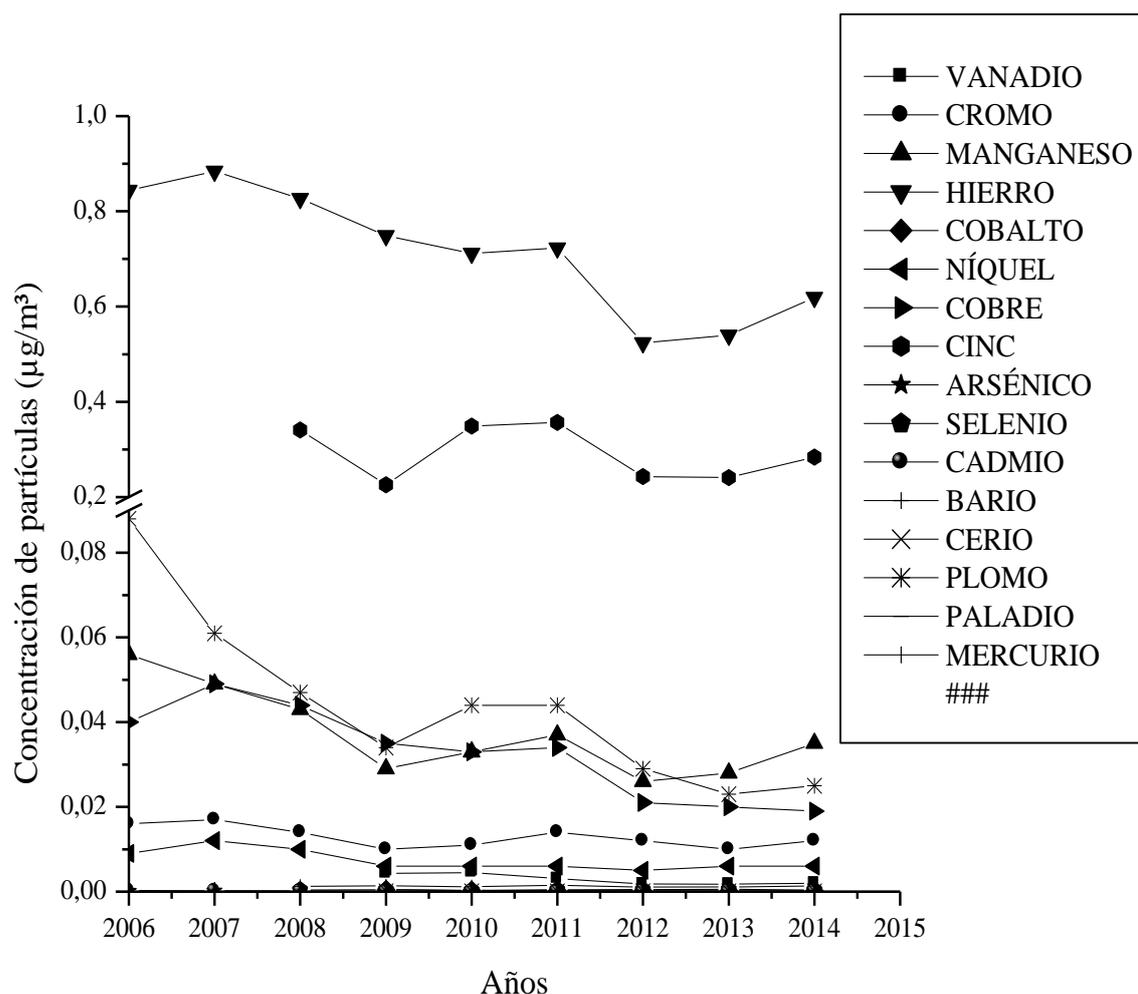


Figura 6.1.2.- Evolución de la media anual de los metales pesados dentro de las partículas de corte $10\mu\text{m}$ desde el 2006 hasta el 2014.

Algunos de los elementos tales como el cinc y el selenio se comenzaron a analizar en el 2008. En el caso del vanadio, cobalto y el cerio en 2009. Por último, el paladio y el mercurio se analizaron por vez primera en 2010. Por ello, no se disponen de datos válidos para el análisis en fechas anteriores.

Se observa como las concentraciones de ciertos compuestos (del orden de ng/m^3) son notablemente menores a las alcanzadas por las partículas totales y los gases contaminantes (del orden de $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Las concentraciones de las partículas totales experimentan diferentes altibajos a lo largo de los años (Figura 6.1.1. y Figura 6.1.2.). En cuanto a la concentración de los metales pesados que componen la fracción de PM_{10} , experimentan una disminución durante los cuatro primeros años y durante el periodo 2011-2013. Además, aumentan su concentración durante el resto de los años. Todos los metales que se encuentran en esta fracción experimentan la misma tendencia durante el periodo de estudio.

En cuanto a los componentes gaseosos (*Figura 6.1.1.*), el ozono, disminuye de forma uniforme hasta el 2008 y experimenta cambios variables a partir de este año. Tanto, el óxido como el dióxido de nitrógeno muestran la misma tendencia, disminuyendo cada año su concentración a excepción del 2009, año en el cual aumenta. Este comportamiento similar es la causa de que se traten los compuestos de forma conjunta como óxidos de nitrógeno (NO_x), y no por separado. En cuanto al monóxido de carbono, experimenta una notable disminución a partir del año 2009.

Con objeto de conocer si los valores medios anuales sobrepasan los límites establecidos por la legislación, es necesario agrupar los datos diarios obtenidos tras el análisis de los filtros recogidos en la estación en datos anuales calculando la media aritmética. De esta manera, se pueden comparar los valores legislados y los obtenidos.

Se calculan los valores máximos alcanzados por los mismos compuestos a lo largo del período de estudio para determinar si se cumple la normativa o si se encuentra algún valor que las sobrepasa tal y como se ha realiza en el caso de las medias anuales. Cabe destacar, que son medidas puntuales, es decir, correspondientes a la media de las concentraciones medidas en un lapso de tiempo de 24h.

Tabla 6.1.1.- Medias anuales de los gases contaminantes en el periodo de muestreo.

	CO (mg/m ³)	SO₂ (µg/m ³)	Nox (µg/m ³)	NO (µg/m ³)	NO₂ (µg/m ³)	O₃ (µg/m ³)
2006	0,57	5,1	116	38	47	27
2007	0,54	5,3	128	50	46	24
2008	0,45	3,9	93	31	34	24
2009	0,50	3,8	108	34	43	31
2010	0,15	3,4	96	31	48	29
2011	0,11	4,8	89	27	47	31
2012	-	3,4	79	24	36	29
2013	0,12	4,9	67	20	30	38
2014	0,11	5,1	67	21	28	36

Tabla 6.1.2.- Concentración máxima registrada de los contaminantes gaseosos del 2006-2014.

	CO (mg/m ³)	SO₂ (µg/m ³)	Nox (µg/m ³)	NO (µg/m ³)	NO₂ (µg/m ³)	O₃ (µg/m ³)
2006	1,4	36,0	553	256	112	71
2007	1,3	31,2	473	224	171	76
2008	6,7	43,9	433	220	71	61
2009	23,8	16,7	337	145	107	76
2010	1,0	21,6	325	148	99	108
2011	0,6	20,4	326	152	94	79
2012	-	16,0	238	113	74	74
2013	0,7	21,0	342	187	67	86
2014	0,3	18,1	238	117	67	84

Tabla 6.1.3.- Medias anuales de las partículas PM_{10} y los metales del miso corte en el periodo de muestreo.

AÑO	PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Hg (ng/m^3)	Pd (ng/m^3)	Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ce (ng/m^3)	Ba (ng/m^3)	Cd (ng/m^3)	Se (ng/m^3)	As (ng/m^3)	Zn ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Cu (ng/m^3)	Ni (ng/m^3)	Co (ng/m^3)	Fe ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mn (ng/m^3)	Cr (ng/m^3)	V (ng/m^3)
2006	29	-	-	0,09	-	-	2,23	-	1,13	-	40	9,4	-	0,8	56	15,8	-
2007	32	-	-	0,06	-	-	1,25	-	1,27	-	49	12,2	-	0,9	49	17,1	-
2008	24	-	-	0,05	-	12	1,02	4,11	1,33	0,34	44	10,1	-	0,8	43	14,1	-
2009	25	-	-	0,03	0,34	13	0,46	4,32	0,98	0,22	35	5,9	0,43	0,7	29	9,9	4,3
2010	24	0,28	0,03	0,04	0,36	12	0,72	3,09	0,86	0,35	33	6,3	0,28	0,7	33	10,9	4,5
2011	25	0,08	0,03	0,04	0,37	15	0,66	4,25	0,92	0,35	34	6,0	0,25	0,7	37	13,6	3,1
2012	22	0,06	0,03	0,03	0,28	10	0,46	4,62	0,82	0,24	21	5,2	0,17	0,5	26	12,0	1,8
2013	20	0,07	0,02	0,02	0,27	11	0,31	5,47	0,67	0,24	20	5,7	0,17	0,5	28	10,4	1,7
2014	21	0,08	0,02	0,02	0,25	13	0,63	3,99	0,76	0,28	19	6,2	0,21	0,6	35	12,3	2,0

Tabla 6.1.3.- Valores máximos de concentración de las partículas PM_{10} y los metales del mismo corte alcanzados en el periodo de muestreo.

AÑO	PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Hg (ng/m^3)	Pd (ng/m^3)	Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ce (ng/m^3)	Ba (ng/m^3)	Cd (ng/m^3)	Se (ng/m^3)	As (ng/m^3)	Zn ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Cu (ng/m^3)	Ni (ng/m^3)	Co (ng/m^3)	Fe ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mn (ng/m^3)	Cr (ng/m^3)	V (ng/m^3)
2006	92	-	-	0,71	-	-	29,74	-	6,24	-	83	62,2	-	4,4	311	92,7	-
2007	79	-	-	0,30	-	-	12,82	-	9,88	-	216	56,9	-	3,8	199	111,0	-
2008	92	-	-	0,31	-	73	10,90	24,70	7,23	2,39	220	95,8	-	4,1	292	81,7	-
2009	81	-	-	0,82	1,2	70	24,51	24,41	14,11	1,77	218	78,0	1,10	2,7	133	45,0	5,4
2010	56	2,80	0,11	0,33	2,8	60	15,60	23,22	3,31	2,43	202	47,7	1,70	2,5	131	48,5	27,5
2011	73	0,37	0,10	0,31	1,8	160	5,94	27,25	8,52	2,70	145	27,9	1,19	3,6	206	64,1	24,5
2012	68	0,27	0,10	0,20	0,9	87	2,94	29,50	7,44	1,12	71	29,2	0,69	2,2	114	54,3	11,2
2013	48	0,27	0,04	0,31	0,7	110	1,58	37,10	4,20	1,02	75	38,8	1,12	2,6	120	72,6	10,1
2014	67	0,40	0,05	0,22	1,6	88	3,14	25,17	2,86	1,40	53	28,8	1,30	2,5	153	56,1	7,7

Los valores objetivo para las partículas totales de corte 10 μm es de 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de media anual y de 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para valores obtenidos durante 24 horas. En cuanto a los valores medios registrados durante estos años solo presentan concentraciones mayores a los propuestos por la normativa en los años 2006 y 2007, pero la tolerancia de estos valores es inferior a la permitida por lo que se cumple la legislación. El valor más alejado del legislado en el caso de las contaminaciones diarias se registra en el 2007, y es muy superior al valor legislado.

Los metales legislados son el níquel, el arsénico, el plomo y el cadmio. En cuanto el níquel, se cumple la legislación registrando concentraciones inferiores a los 14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Las medias anuales de concentración de arsénico cumplen la normativa siendo un 37% inferiores al valor de 3,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ impuesto. En cuanto al plomo, todos los años cumplen las especificaciones con concentraciones inferiores a el valor legislado. Por último, las concentraciones anuales de cadmio de todos los años cumplen con la legislación estando por debajo de los 3 ng/m^3 . En cuanto a los contaminantes gaseosos, el ozono tiene un valor objetivo medido en 8 horas de 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Pero no se disponen de datos legislados para la larga exposición a este compuesto. Los dióxidos de nitrógeno superan notablemente el valor objetivo de 32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ duplicando e incluso triplicando este valor, tal como ocurre en el caso de las concentraciones permitidas en un tiempo de 24 horas. Por último, el monóxido de carbono cumple con los valores guía siendo sus medias anuales menores.

En cuanto a los valores máximos recogidos durante los diferentes años, cabe destacar que son valores medidos en 24 horas, por tanto, el error en su cálculo es superior al de las medias anuales. Además, puede que un valor muy superior al de la media anual pueda deber su procedencia a una contaminación puntual. En el caso del SO_2 , el valor límite permitido para concentraciones diarias es de 75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. En ninguno de los años de estudio se registra un valor máximo superior a este, cumpliendo con la legislación.

6.2. DATOS ESTADÍSTICOS Y CORRELACIONES.

Se propone establecer una relación lineal que relacione las partículas de corte 10 μm con las partículas más pequeñas de 2,5 μm , representando unas frente a otras y anotando tanto la pendiente de dicha gráfica como la bondad del ajuste de la regresión lineal. De la misma manera, se representa las partículas de los metales presentes en el corte de 10 μm frente a las partículas totales buscando la linealidad entre ambas variables. De esta manera, se podrá determinar el porcentaje de partículas de corte 2,5 existentes dentro de la fracción de PM_{10} y el porcentaje de cada metal en las partículas totales en la fracción de corte 10 μm .

Por ejemplo, la relación entre las partículas de corte 10 y 2,5 de Vanadio en el año 2009 se ha calculado de la siguiente manera. Primeramente, se representan los datos obtenidos de $\text{PM}_{2,5}$ de cada metal frente a su concentración en la fracción superior. Al observar la tendencia que siguen dichos datos se realiza una regresión lineal anotando tanto la pendiente obtenida y la bondad del ajuste.

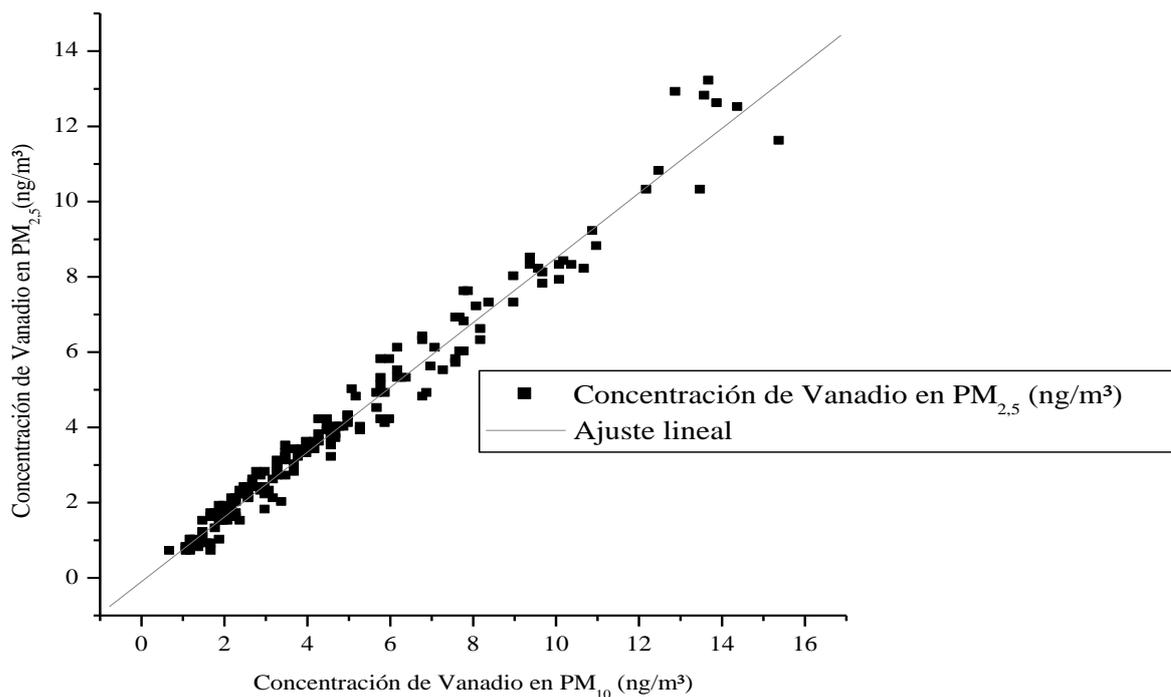


Figura 6.2.1.- Representación gráfica de los datos de PM₁₀ y PM_{2,5} de Vanadio en el 2009.

Se calcula la misma relación con los datos originales medidos cada 24 h y se representa frente a la concentración de mayor diámetro para conocer en que corte se encuentran la mayor parte de las partículas. Se toma un valor de 0,5 en la pendiente para separar las partículas que se encuentran en un corte u otro. Este valor de 0,5 determina que la mitad de las partículas de corte PM₁₀ recogidas durante el muestreo se encuentran dentro de la fracción de PM_{2,5} y la otra mitad tienen un tamaño superior a 2,5 dentro de la fracción de 10 μm. Si las partículas se encontrasen por encima de este valor, la fracción predominante sería la pequeña y ocurriría lo contrario si se encontrasen por debajo.

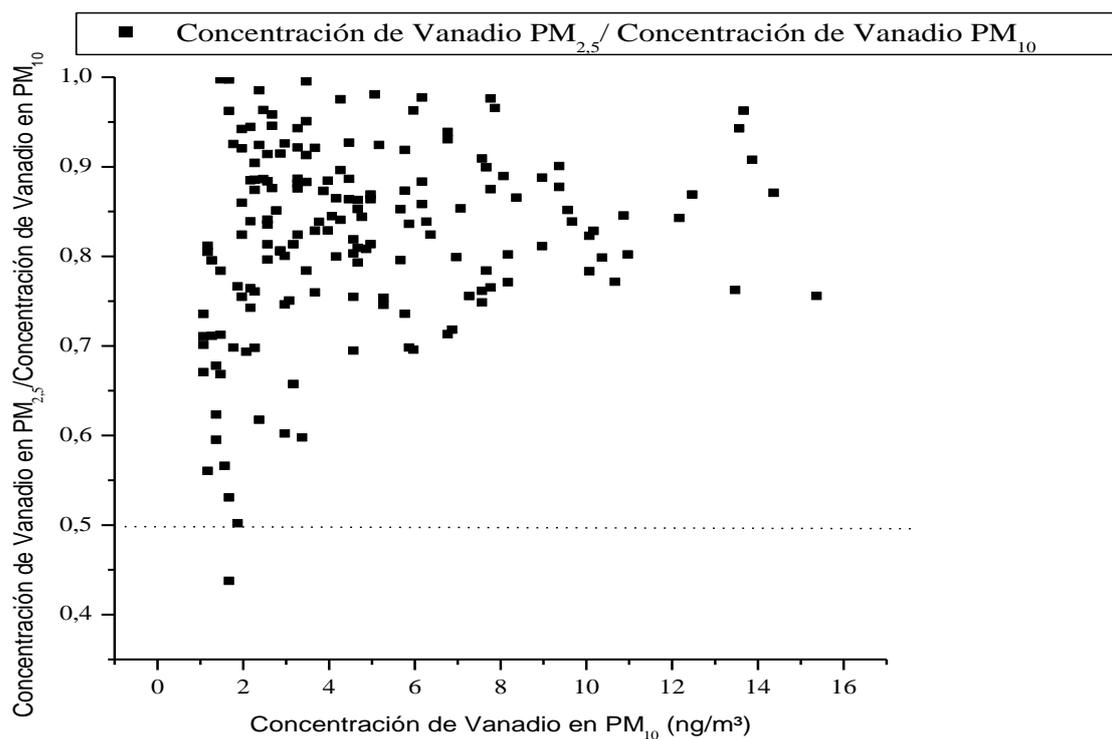


Figura 6.2.2.- Representación del cociente entre los valores originales entre los cortes de 2,5 y 10 μ m frente a las concentraciones de corte 10 μ m del vanadio.

De la misma manera, se representa las concentraciones de vanadio en el corte PM₁₀ frente a las partículas totales y se realiza un ajuste lineal para comprobar si los datos se ajustan a una línea recta. La pendiente de esta recta se considera la proporción en la que se encuentra el metal en las partículas totales.

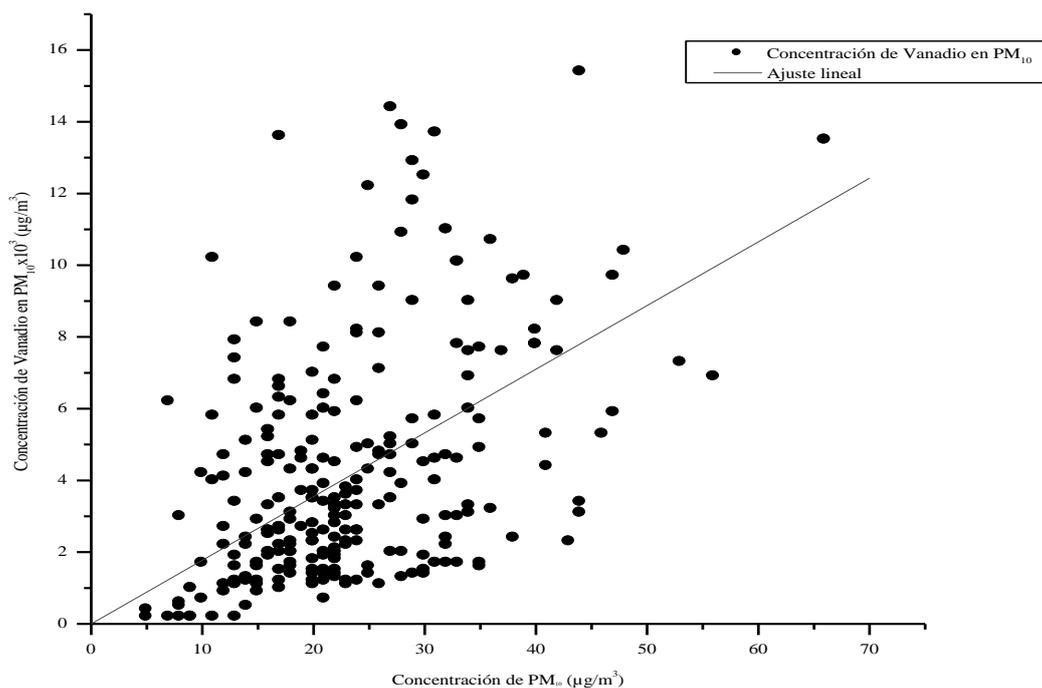


Figura 6.2.3.- Relación entre las concentraciones de vanadio en el 2009 y la concentración de las partículas totales.

Se realiza el mismo procedimiento para el resto de metales en el periodo 2006-2014 anotando sus pendientes y la bondad del ajuste. No se disponen de los datos de concentración de $PM_{2.5}$ para el periodo 2011-2013, por lo que se calculan las pendientes para el lapso de tiempo 2006-2010 y se incluyen los datos del año 2014 en el análisis para conocer la distribución de tamaños.

Tabla 6.2.1.- Relación entre las partículas de corte 2,5µm y de corte 10µm de los metales y las partículas totales y la bondad de su ajuste.

METAL	PM		Pb		Ce		Ba		Cd		Se	
	PM _{2,5} /PM ₁₀	R ²	M _{PM2,5} /M _{PM10}	R ²								
2006	0,644	0,873	0,618	0,933	-	-	-	-	0,915	0,874	-	-
2007	0,688	0,865	0,804	0,978	-	-	-	-	0,894	0,97	-	-
2008	0,595	0,866	0,687	0,814	-	-	0,420	0,464	0,788	0,905	0,827	0,890
2009	0,625	0,909	0,753	0,969	0,482	0,654	0,329	0,504	0,693	0,819	-	-
2010	0,584	0,782	0,896	0,945	0,369	0,555	0,440	0,851	0,996	0,932	0,783	0,762
2014	0,590	0,880	0,578	0,808	0,492	0,782	0,363	0,418	0,469	0,672	0,849	0,99

Tabla 6.2.1. (Continuación)

METAL	As		Zn		Cu		Ni		Co		Fe	
AÑOS	M_{PM2,5}/M_{PM10}	R²										
2006	0,873	0,953	-	-	0,678	0,873	0,748	0,903	-	-	0,316	0,872
2007	0,901	0,851	-	-	0,781	0,961	0,667	0,879	-	-	0,51	0,816
2008	0,822	0,931	0,606	0,935	0,705	0,88	0,652	0,604	-	-	0,319	0,79
2009	0,864	0,950	0,682	0,879	0,616	0,855	0,545	0,610	0,411	0,369	0,328	0,869
2010	0,888	0,888	0,730	0,933	0,840	0,910	0,746	0,712	0,483	0,655	0,311	0,698
2014	0,773	0,923	0,492	0,931	0,484	0,879	0,501	0,683	0,361	0,382	0,355	0,889
METAL	Mn		Cr		V							
AÑOS	PM_{2,5}/PM₁₀	R²	M_{PM2,5}/M_{PM10}	R²	M_{PM2,5}/M_{PM10}	R²						
2006	0,459	0,915	0,578	0,915	-	-						
2007	0,58	0,971	0,653	0,835	-	-						
2008	0,492	0,894	0,561	0,812	-	-						
2009	0,534	0,908	0,509	0,802	0,840	0,975						
2010	0,532	0,928	0,534	0,825	0,844	0,965						
2014	0,428	0,918	0,448	0,833	0,620	0,903						

Observando las pendientes de las gráficas resultantes al representar las fracciones pequeñas frente a las más grandes se puede determinar si la mayoría de las partículas tanto totales como de cada metal se encuentran en una fracción o en otra (*Tabla 6.2.1.*). La bondad del ajuste de esta relación supera el 0,8 en la mayoría de los casos, por lo que se puede considerar un buen ajuste. Las pendientes varían a lo largo de los años ya que las fuentes de contaminación también lo hacen. En cuanto a las partículas totales las pendientes giran en torno al valor de 0,6 a lo largo de los años. Por tanto, la cantidad de partículas de corte 2,5 μm y menores forma parte de un 60% de las partículas totales recogidas, siendo el resto de corte 2,5-10 μm .

Los metales con una pendiente superior a 0,5, es decir, que la mayoría de las partículas de este metal se encuentran en el corte más pequeño, son los siguientes; el plomo, el cadmio, el selenio, el arsénico, el cobre, el níquel, y el vanadio.

Los metales con una pendiente inferior a 0,5 presentan una mayor cantidad de partículas de corte 2,5-10 μm que de partículas de 2,5 μm e inferiores. Estos metales son el cerio, el cobalto, el hierro, el manganeso y el bario. En cuanto al cinc y al cromo, las partículas están divididas de manera equitativa entre ambas fracciones, ya que la pendiente en estos casos ronda el valor de 0,5.

La relación entre las concentraciones de los diferentes metales y la concentración de las partículas totales de corte PM_{10} es inferior a la relación obtenida entre las partículas del metal en diferentes cortes y las bondades de los ajustes obtenidos en este caso son inferiores a las obtenidas en el anterior. Para ciertos metales esta relación viene multiplicada por 1000 ya que sus concentraciones son mucho menores que las de las partículas totales.

Tabla 6.2.2.- Relación entre las concentraciones de los metales y la concentración de partículas totales en el corte de 10µm y su bondad de ajuste.

METAL	Hg		Pd		Pb		Ce		Ba		Cd	
	M _{PM10} /PM ₁₀ x10 ³	R ²	M _{PM10} /PM ₁₀ x10 ³	R ²	M _{PM10} /PM ₁₀	R ²	M _{PM10} /PM ₁₀ x10 ³	R ²	M _{PM10} /PM ₁₀ x10 ³	R ²	M _{PM10} /PM ₁₀ x10 ³	R ²
2006	-	-	-	-	0,003	0,370	-	-	-	-	0,098	0,201
2007	-	-	-	-	0,002	0,476	-	-	-	-	0,043	0,188
2008	-	-	-	-	0,002	0,480	-	-	0,559	0,349	0,045	0,154
2009	-	-	-	-	0,001	0,331	0,014	0,606	0,496	0,512	0,018	0,327
2010	0,012	0,052	0,001	0,384	0,002	0,310	0,014	0,515	0,474	0,418	0,037	0,105
2011	0,002	0,149	0,001	0,660	0,001	0,366	0,014	0,417	0,536	0,239	0,029	0,296
2012	0,002	0,148	0,001	0,633	0,001	0,376	0,014	0,392	0,479	0,117	0,022	0,180
2013	0,003	0,13	0,001	0,681	0,001	0,269	0,013	0,384	0,544	0,414	0,016	0,149
2014	0,003	0,28	0,001	0,331	0,001	0,264	0,011	0,401	0,503	0,453	0,023	0,324

Tabla 6.2.2. (Continuación)

METAL	Se		As		Zn		Cu		Ni		Co	
	M _{PM10} /PM ₁₀ x10 ³	R ²	M _{PM10} /PM ₁₀ x10 ³	R ²	M _{PM10} /PM ₁₀	R ²	M _{PM10} /PM ₁₀ x10 ³	R ²	M _{PM10} /PM ₁₀ x10 ³	R ²	M _{PM10} /PM ₁₀ x10 ³	R ²
2006	-	-	0,034	0,569	-	-	1,386	0,405	0,357	0,415	-	-
2007	-	-	0,043	0,443	-	-	1,65	0,450	0,392	0,288	-	-
2008	0,206	0,261	0,056	0,611	0,013	0,304	2,004	0,468	0,407	0,490	-	-
2009	0,634	0,237	0,402	0,499	0,011	0,328	1,193	0,563	0,245	0,150	0,011	0,397
2010	0,132	0,149	0,039	0,555	0,016	0,384	1,497	0,336	0,289	0,336	0,013	0,49
2011	0,174	0,205	0,039	0,344	0,013	0,359	1,276	0,299	0,225	0,483	0,009	0,388
2012	0,242	0,178	0,039	0,356	0,012	0,265	0,97	0,408	0,234	0,384	0,008	0,200
2013	0,311	0,211	0,037	0,403	0,012	0,166	1,011	0,501	0,307	0,385	0,009	0,343
2014	0,204	0,264	0,037	0,589	0,015	0,515	0,884	0,564	0,293	0,373	0,01	0,467

Tabla 6.2.2. (Continuación)

METAL	Fe		Mn		Cr		V	
	M _{PM10} /PM ₁₀ x10 ³	R ²	M _{PM10} /PM ₁₀ x10 ³	R ²	M _{PM10} /PM ₁₀	R ²	M _{PM10} /PM ₁₀ x10 ³	R ²
2006	0,029	0,448	2,029	0,448	0,563	0,417	-	-
2007	0,028	0,665	1,638	0,604	0,552	0,497	-	-
2008	0,034	0,796	1,714	0,548	0,552	0,556	-	-
2009	0,032	0,695	1,325	0,504	0,418	0,473	0,177	0,191
2010	0,031	0,724	1,577	0,518	0,488	0,377	0,222	0,293
2011	0,027	0,601	1,462	0,473	0,531	0,470	0,115	0,378
2012	0,024	0,633	1,261	0,428	0,567	0,348	0,103	0,410
2013	0,029	0,343	1,508	0,308	0,552	0,373	0,090	0,398
2014	0,030	0,655	1,732	0,609	0,551	0,595	0,098	0,553

6.3. CONTRIBUCIÓN DE LAS PARTÍCULAS SEGÚN LA DIRECCIÓN DEL VIENTO.

La dirección del viento es uno de los factores de los que depende la dispersión de los contaminantes. Por tanto, es una variable clave para conocer el lugar de procedencia del foco de emisión de la contaminación. Se representan la concentración de las partículas en función de las diferentes direcciones medidas desde la estación meteorológica ubicada en la feria de muestras de Bilbao. Cabe destacar el cese del uso de dicha estación en el año 2010 debido a la realización de obras en sus inmediaciones. Por tanto, no se disponen de datos comparativos dicho año. Esta estación es la más próxima a la de M^a Díaz de Haro, por lo que las rachas de viento y su dirección son prácticamente las mismas.

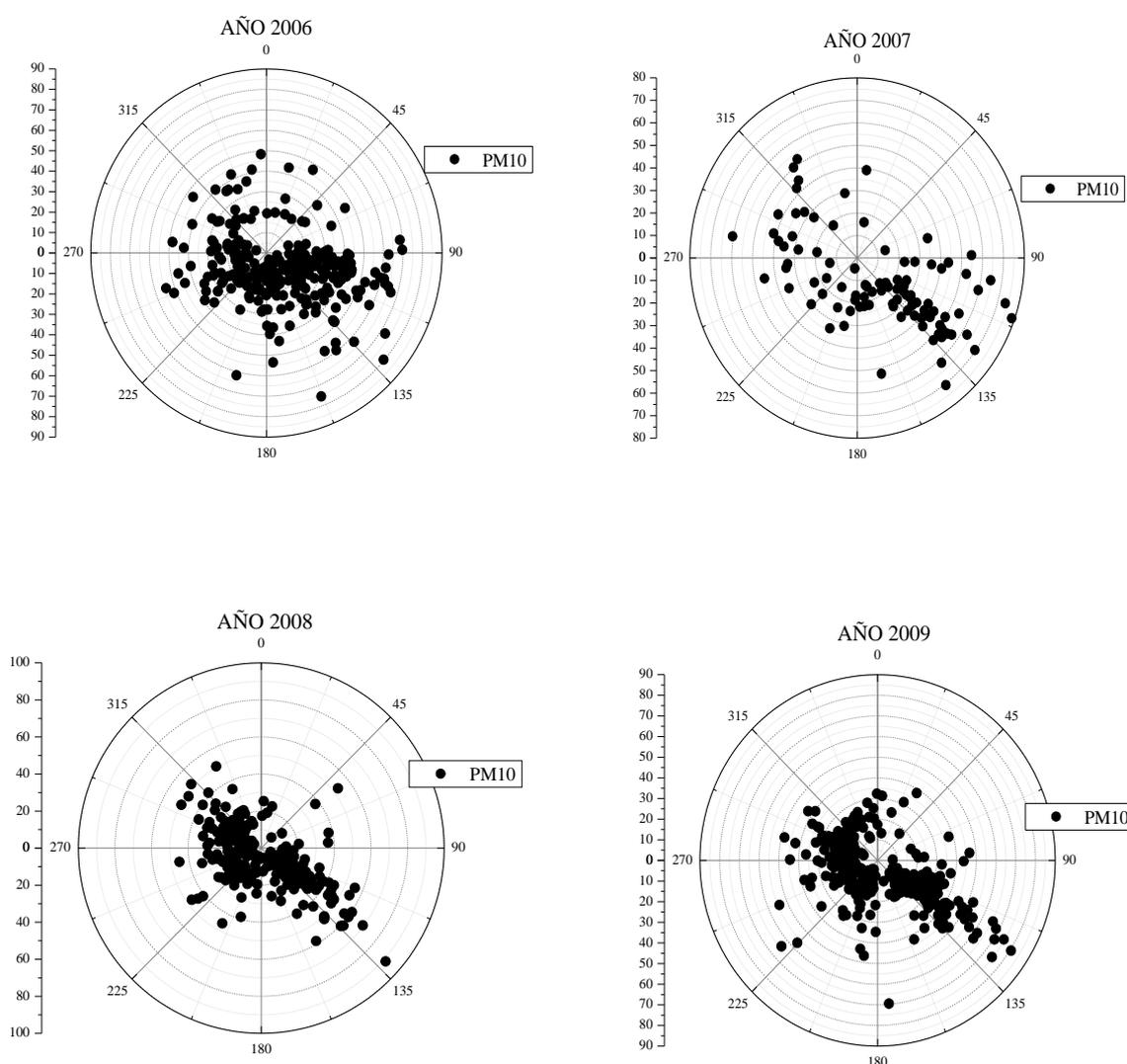


Figura 6.3.1.-Distribución de las partículas de corte 10 μ m en las diferentes direcciones del viento.

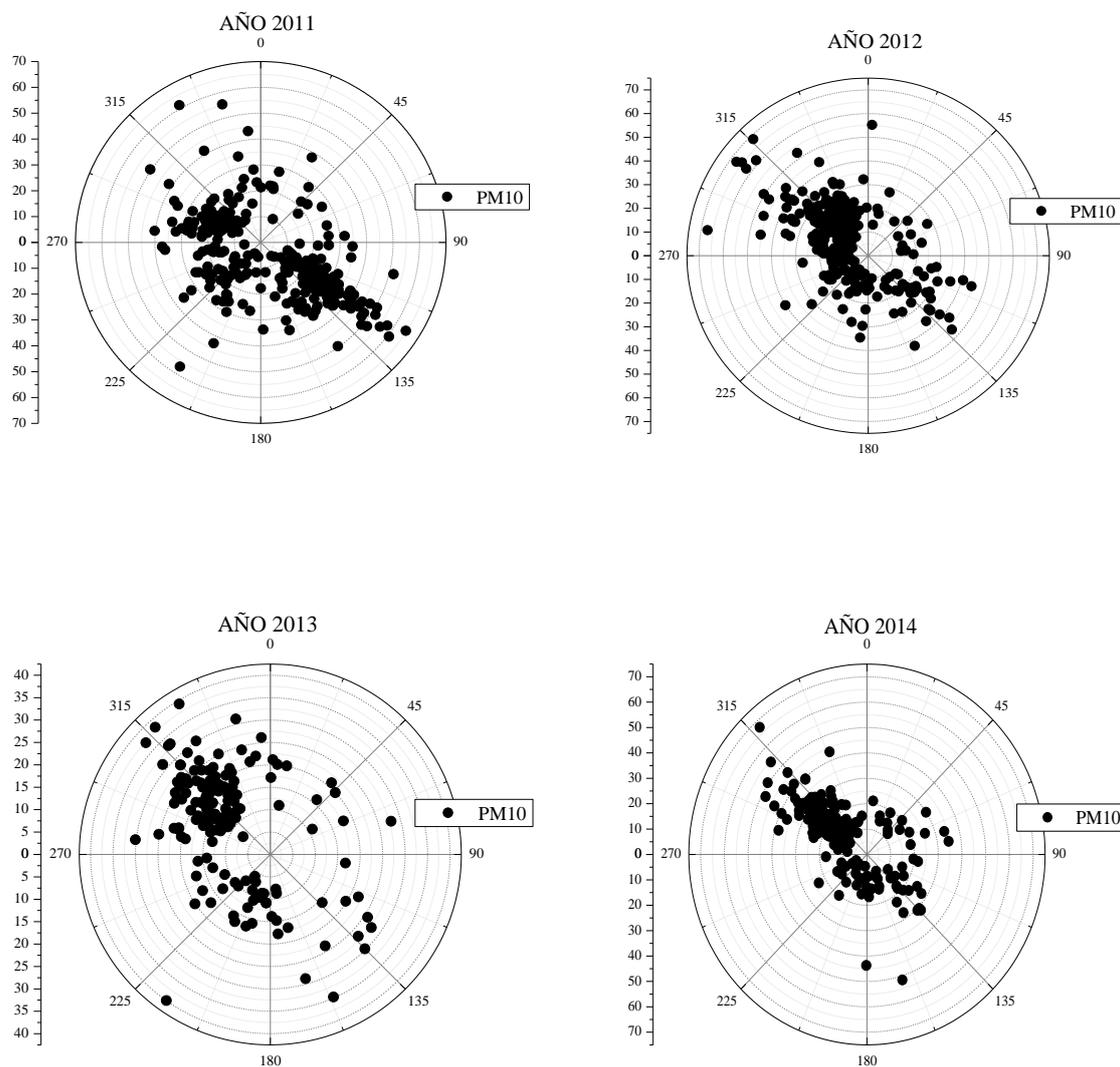


Figura 6.3.1. (Continuación)

Teniendo en cuenta la concentración de las partículas en las diferentes direcciones del viento se observa como la mayor concentración se encuentra a unos 135° durante el período de 2006 hasta 2011 (*Figura 6.3.1.*). A partir del 2012, la mayor parte de las partículas cambian de dirección.

De igual forma se representan los componentes gaseosos en función de la dirección del viento como se ha realizado en el caso de las partículas con el fin de determinar la procedencia de la fuente que aporta las mayores concentraciones de los contaminantes.

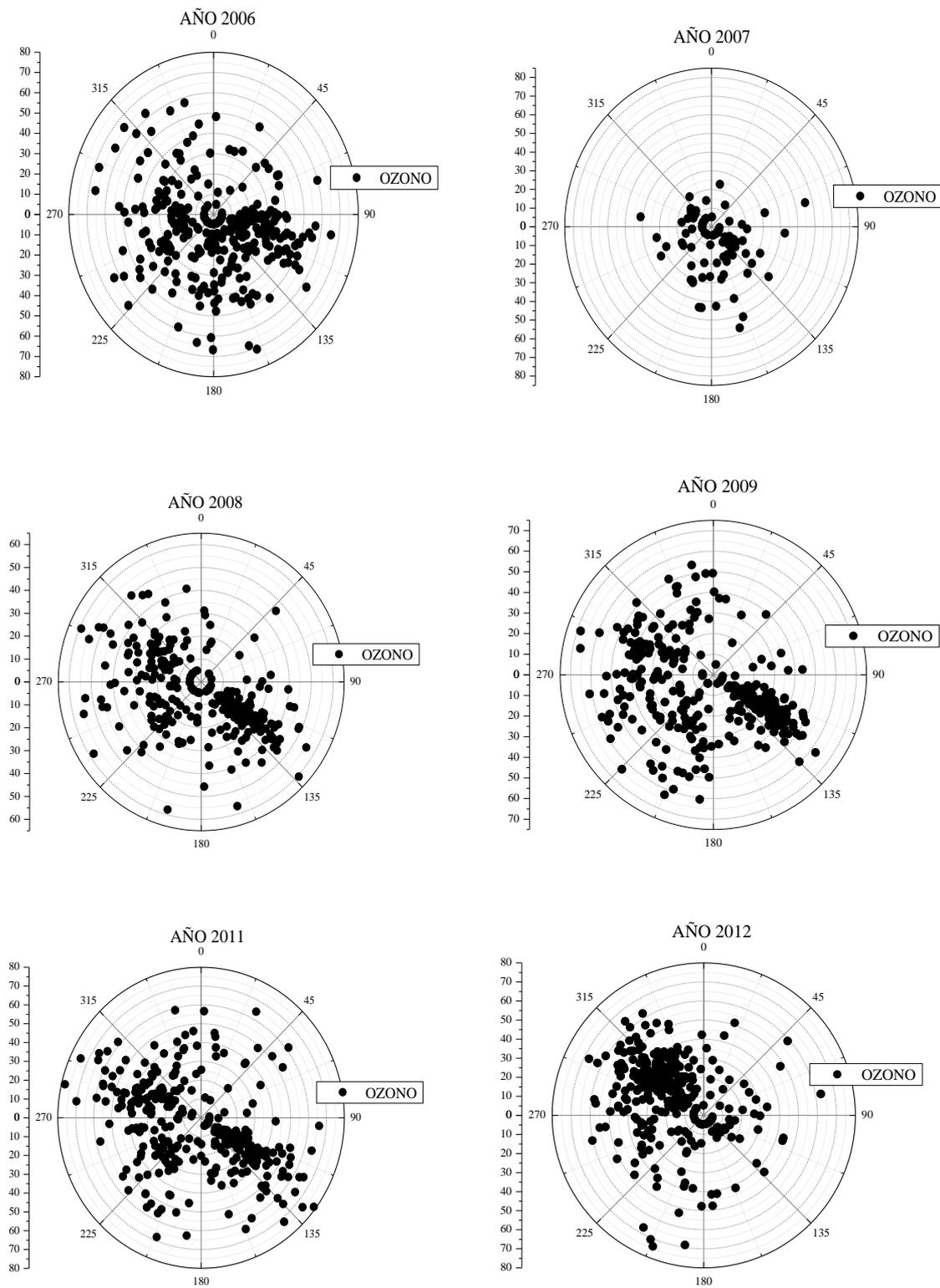


Figura.6.3.2.- Distribución del ozono en las diferentes direcciones del viento.

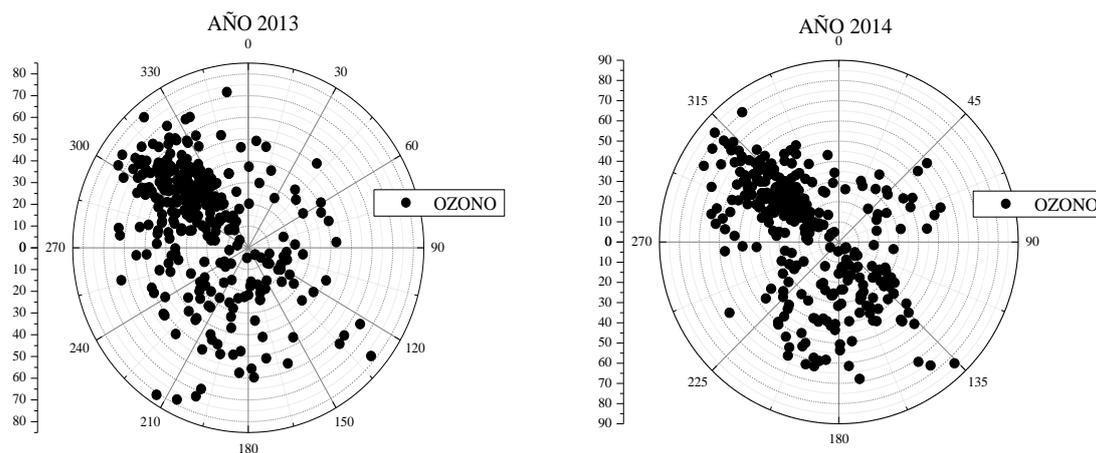


Figura.6.3.2. (Continuación)

En el caso del ozono, los diagramas reflejan una concentración de gas en las direcciones anteriormente descritas. Pero, el contaminante se encuentra más disperso a lo largo de las diferentes direcciones del viento que en el caso de las partículas.

Se analizan conjuntamente el óxido y dióxido de nitrógeno medidos en aire para conocer su comportamiento.

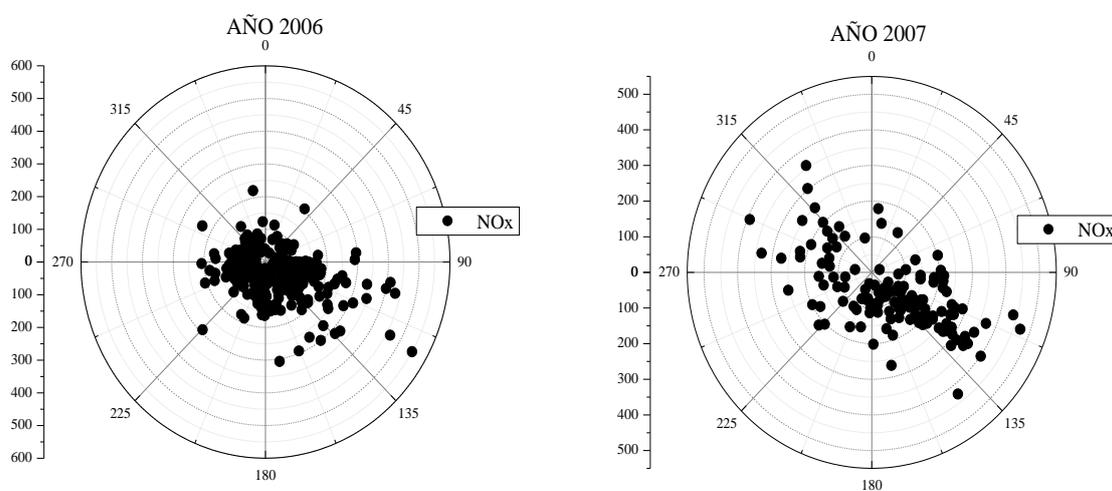


Figura 6.3.3.- Distribución de los óxidos de nitrógeno en las diferentes direcciones del viento.

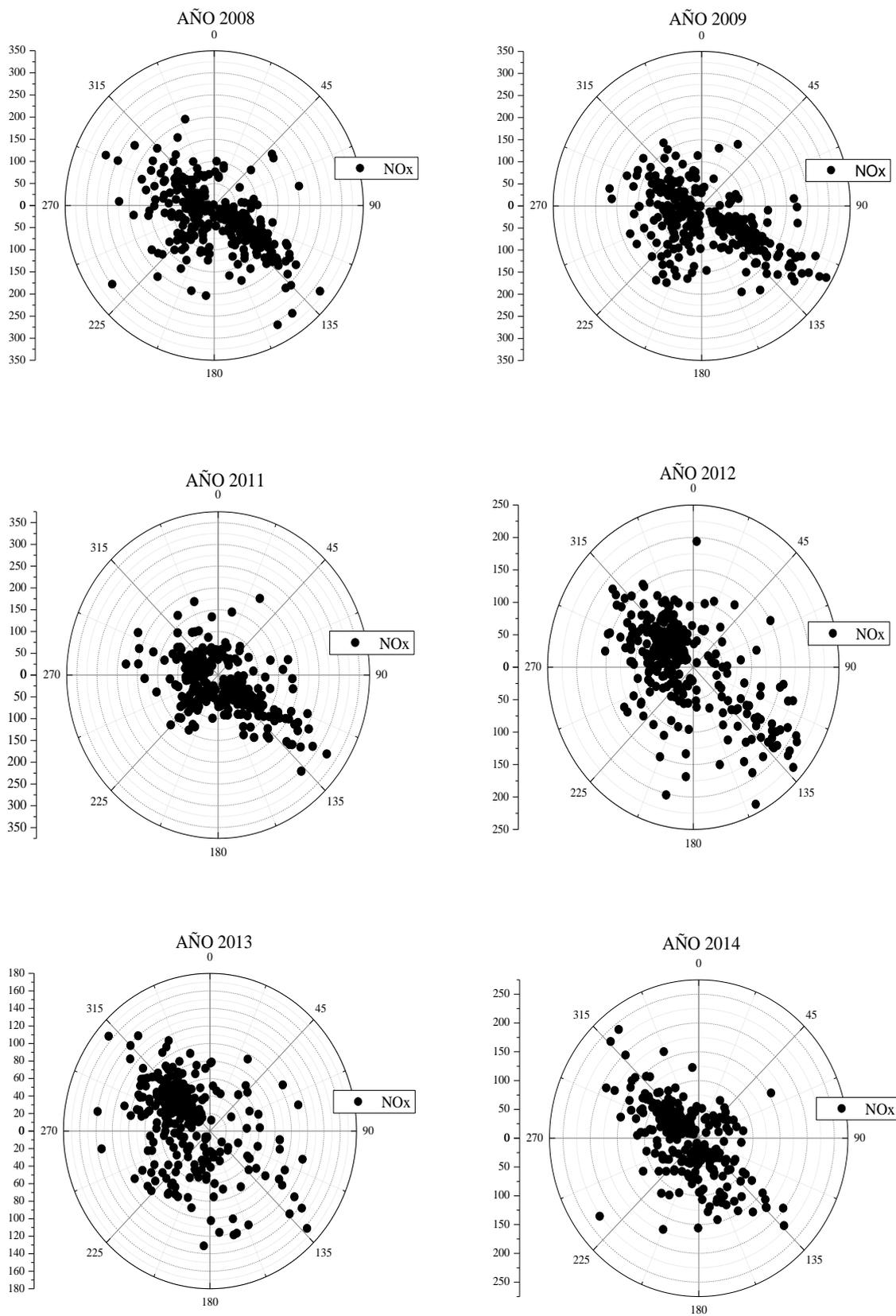


Figura 6.3.3. (Continuación)

Los óxidos de nitrógeno, siguen una distribución parecida a las partículas de PM_{10} . Sin embargo, en este caso, se observa como a partir del año 2012 el gas que se encuentra en la dirección aproximada de 135° permanece presente, pero en una menor concentración.

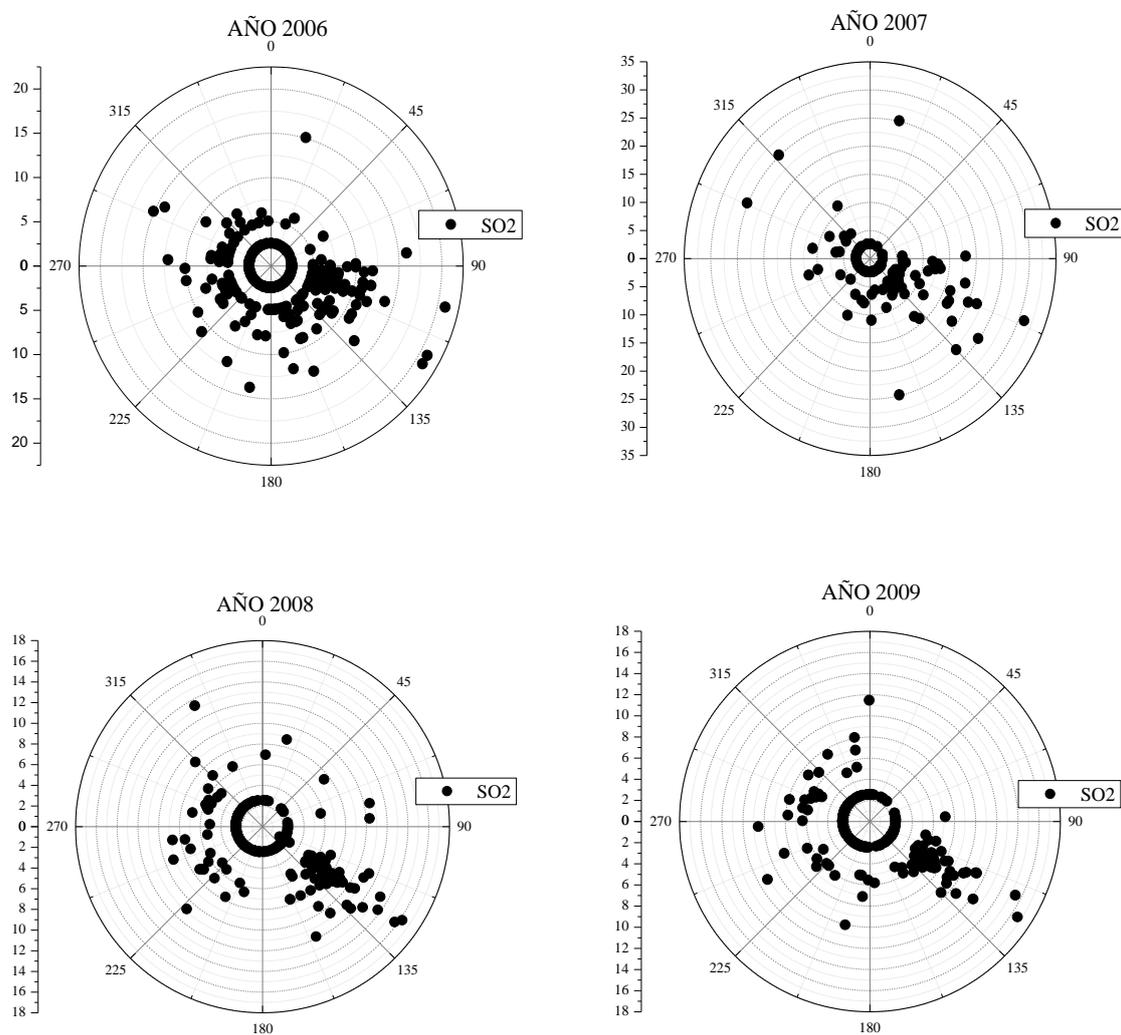


Figura 6.3.4.- Distribución del dióxido de azufre en las diferentes direcciones del viento.

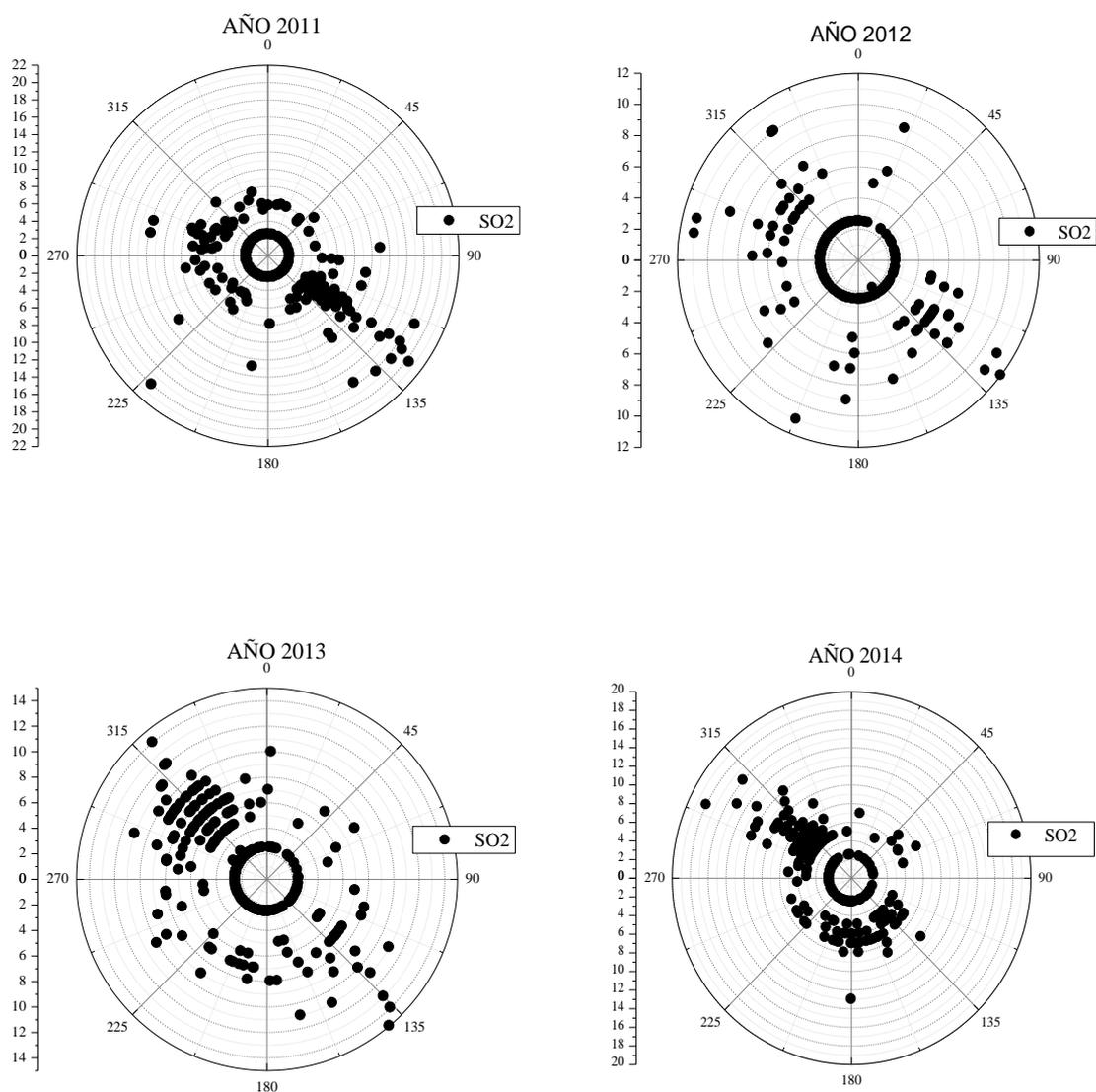


Figura 6.3.4. (Continuación)

El SO_2 presenta una tendencia similar a los otros componentes analizados. En los años 2012 y 2013 se observa una distribución diferente, debido a un posible cambio de tendencia de las concentraciones ya que en 2014 cambia la dirección de la contaminación.

Debido a los problemas existentes con el analizador de CO en el año 2012 no se obtienen datos válidos para la representación dicho año. Debido a este problema, los datos recogidos en los años anteriores tampoco muestran una tendencia clara.

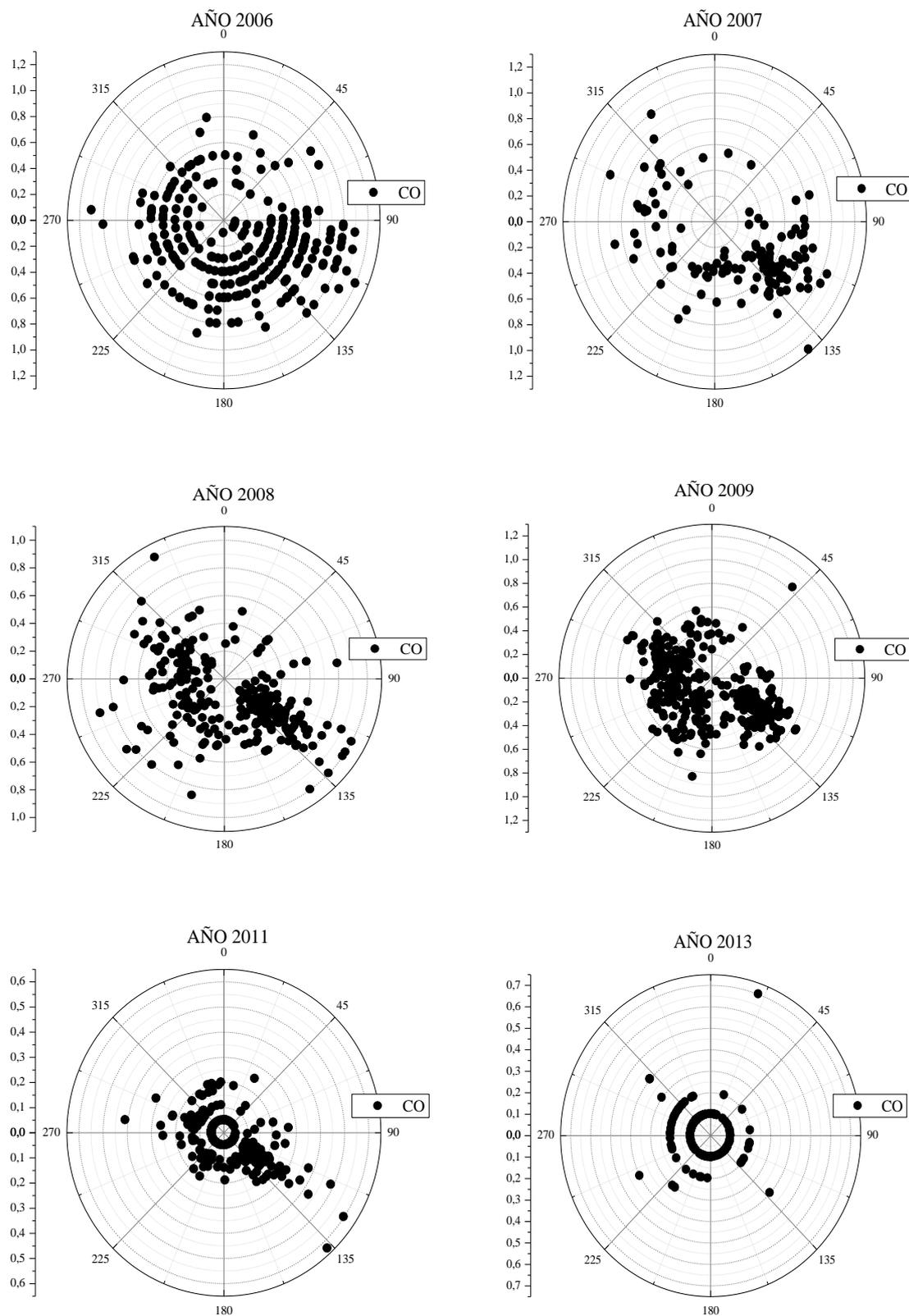


Figura 6.3.5.- Distribución del monóxido de carbono en las diferentes direcciones del viento.

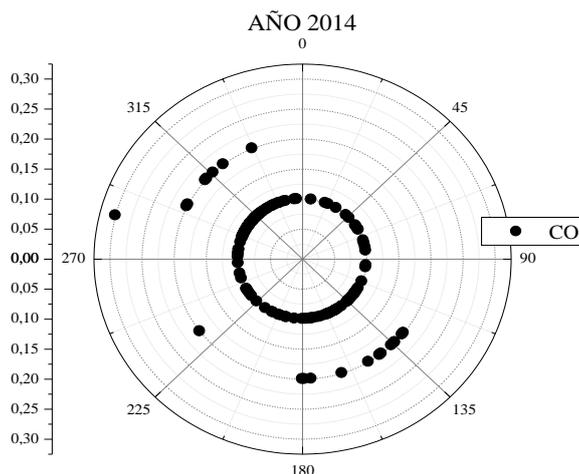


Figura 6.3.5. (Continuación)

Las concentraciones de CO muestran una distribución más aleatoria que el resto de los contaminantes gaseosos. El gas se encuentra más repartido y procede de distintas direcciones de viento. A pesar de ello, se puede observar que existe una gran concentración de este procedente de la dirección de 120-135° por lo que cabe suponer que provendría de la misma fuente contaminante que en los casos anteriores.

6.4. CLASIFICACIÓN EN DIFERENTES FUENTES.

Mediante los programas recomendados por la EPA, PMF y UNMIX, se clasifican las contribuciones de cada metal en diferentes fuentes dependiendo de su composición. Se distinguen las siguientes fuentes: emisiones producidas por la combustión de carbón, por instalaciones de combustión, por la quema de combustibles y solventes químicos, emisiones debidas al tráfico, a la minería del cobre y a la metalurgia.

Para la determinación de las fuentes, el UNMIX es más selectivo que el resto de los programas utilizados. No incluye en el análisis las especies que no considera óptimas para agruparlas en las diferentes fuentes. Además, el programa determina por defecto el número de fuentes en las que se agrupan los compuestos. El PMF, no realiza un análisis tan completo como el programa anterior, pero incluye todos los elementos en el análisis. En este caso, es el usuario el que introduce el número de fuentes. Por tanto, se han tomado como referencia el número de fuentes que determina el UNMIX.

Estos programas agrupan los componentes similares en diferentes proporciones formando diferentes factores. Dependiendo los metales que componen cada factor y su proporción en él, se han determinado su procedencia. En el factor denominado combustión de carbón, aparecen elementos como el selenio, cadmio, gases propios de una combustión como los óxidos de nitrógeno, el monóxido de carbono y trazas de otros componentes que se suelen encontrar en este tipo de combustiones. En el caso de la fuente denominada instalaciones de combustión, el factor presenta en mayor medida gases que aparecen en la combustión, como los óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre además de trazas de otros metales. En cuanto a la quema de combustibles y de solventes químicos, aparecen gases de combustión y ozono procedente de emisiones industriales, en grandes proporciones, además de otros elementos en menor

proporción. En cuanto al tráfico, cabe destacar la presencia de los cuatro gases analizados, y elementos metálicos tales como el manganeso, presente en los tubos de escape de los automóviles. Además, aparecen elementos como el cobre, el bario, el cinc o el hierro presentes en la combustión del motor o liberados por los frenos de los vehículos. En la minería y posterior refinamiento del cobre, se distingue mayoritariamente el cobre, siendo el metal que más contribuye en dicha fuente. Además, también se encuentra elementos utilizados en sus aleaciones como el níquel y el cromo. También se distinguen elementos como el manganeso, muy utilizado en la minería, y selenio, utilizado en la refinación del cobre. Por último, se determina la fuente denominada metalurgia, por las altas aportaciones del hierro, del manganeso y de elementos utilizados en las aleaciones de los aceros como el níquel y el cromo.

Por tanto, conociendo la composición de cada fuente, se agrupan aquellas que tengan una composición similar en los diferentes años y se calcula su contribución en cada año de estudio. Teniendo en cuenta que cada factor o fuente contribuye de diferente manera cada año, se puede conocer su evolución.

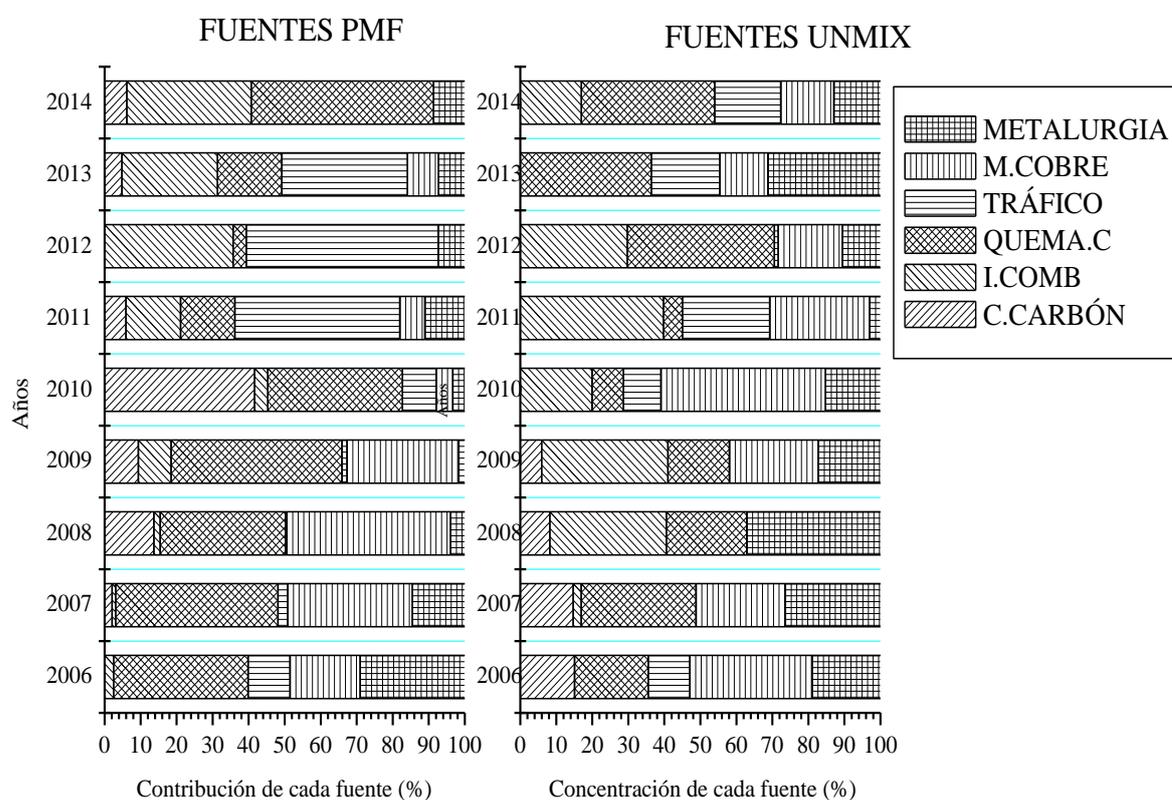
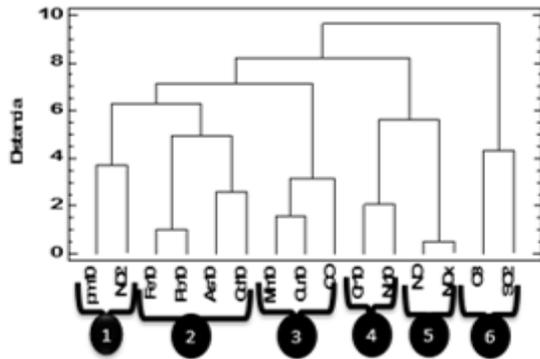


Figura 6.4.1.- Contribución de cada fuente determinada a partir de los programas PMF y UNMIX en cada año de estudio.

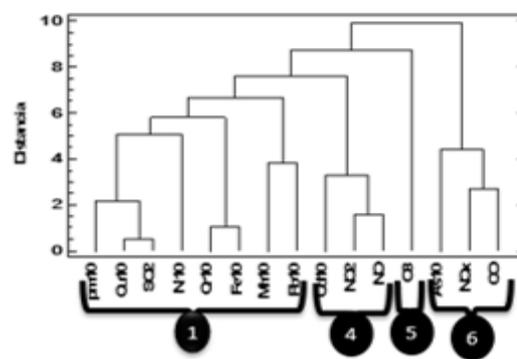
Otra manera de clasificar las diferentes fuentes es mediante la utilización de dendogramas. En este caso, solo se clasifican las fuentes de manera cualitativa sin ofrecer datos sobre su contribución en los diferentes años. La agrupación por dendogramas se realiza a partir del método Ward. Este método relaciona las variables que tienen el mismo comportamiento.

En los programas UNMIX y PMF se han clasificado en seis fuentes de contaminación todas las emisiones que se han introducido. Por tanto, si el análisis es correcto, en los dendogramas es necesario diferenciar el mismo número de fuentes que en los casos anteriores. La determinación de las fuentes se debe realizar de forma diferente ya que un compuesto solo puede pertenecer a una fuente y no contribuir de manera diferente en varias. Por tanto, es necesario conocer la procedencia de cada compuesto por separado. Si en un grupo se encuentran un número determinado de compuestos, la procedencia del conjunto será aquella fuente que todos los compuestos que lo forman tengan en común.

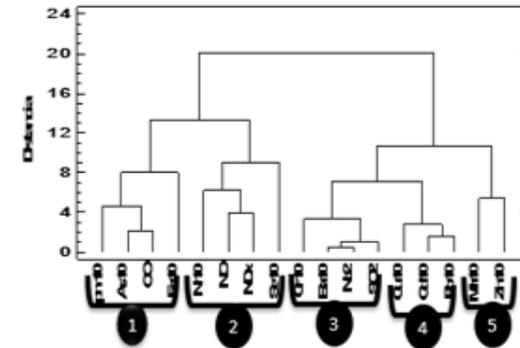
AÑO 2006



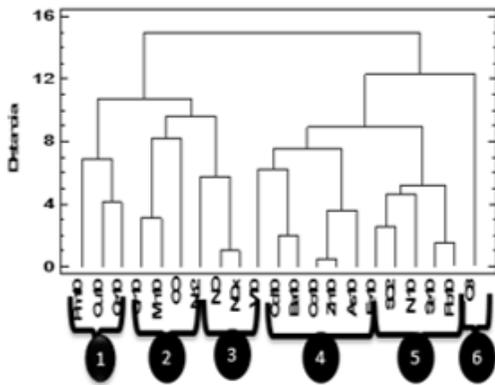
AÑO 2007



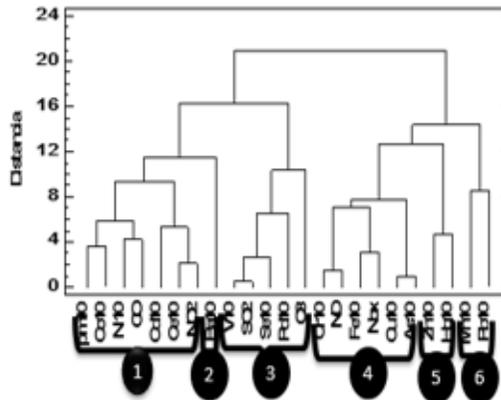
AÑO 2008



AÑO 2009



AÑO 2010



AÑO 2011

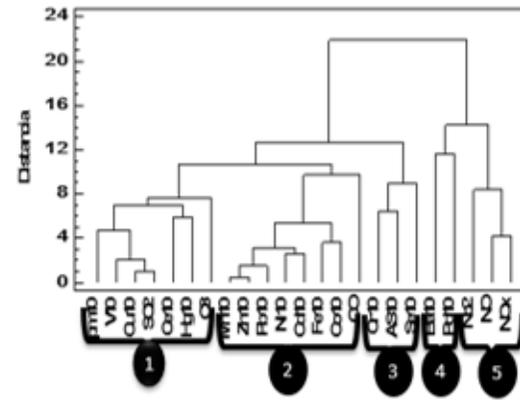


Figura 6.4.2.- Dendogramas clasificando los elementos en diferentes fuentes.

Tabla 6.4.1.- Clasificación de las fuentes del año 2006-2014 mediante dendogramas,

	1	2	3	4	5	6
2006	Fuentes del NO ₂ * ¹	Extracción y refinación de hierro	Minería del cobre	Metalurgia	Instalaciones de combustión	Tráfico
2007	Metalurgia			Combustión de c,fósiles	Tráfico	Desechos industriales
2008	Industria	Combustión de carbón	Fabricación de pigmentos	Minería del cobre	Metalurgia	-
2009	Minería del cobre	Producción de tintes	Instalaciones de combustión	Tráfico	Metalurgia	Emisiones industriales
2010	Instalaciones de combustión	Industria	Tráfico	Minería de cobre	Minería	Metalurgia
2011	Combustión de fueloil	Metalurgia	Combustión de carbón	Industria	Tráfico	-
2012	Minería de cobre	Metalurgia	Tráfico	Emisiones industriales	Instalaciones de combustión	-
2013	Producción de pigmentos	Metalurgia	Emisiones industriales	Minería de cobre	Combustión de carbón	Industria
2014	Tráfico	Minería de cobre	Metalurgia	Combustión de fueloil	Combustión de carbón	-

¹ *Fuentes del NO₂: tráfico, instalaciones de combustión, descomposición de nitratos, incendios o quema de rastrojos.

7. CONCLUSIONES.

El análisis de los resultados obtenidos ha permitido establecer una serie de conclusiones con respecto a la distribución de las partículas de PM₁₀ y los gases contaminantes y su clasificación en diferentes fuentes. También ha posibilitado clasificar los metales pesados analizados dentro de la fracción de PM₁₀ según su tamaño.

7.1. MEDIAS ANUALES Y EVOLUCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN.

1. Los datos de concentración tanto de partículas totales de la fracción de PM₁₀ como la concentración de gases contaminantes disminuye a partir del 2009, hecho que coincide con el cambio de ubicación del acceso a la autopista A-8.
2. Los metales incluidos en el corte de 10µm presentan tendencias diferentes a las partículas totales del mismo corte, demostrando la existencia de otros compuestos además de los metales pesados en dicha fracción.
3. Las concentraciones de partículas de PM₁₀ y los metales presentes en ellas, así como otros gases contaminantes legislados en cumplen con la normativa vigente registrando concentraciones anuales menores a las permitidas.
4. Las concentraciones diarias de partículas totales no cumplen la legislación superando el valor de 35 µg/m³ en más de 38 ocasiones desde el 2006 hasta el 2012. Por lo tanto, no se puede considerar óptima la calidad del aire.
5. Las concentraciones de los óxidos de nitrógeno analizados en la estación de M^a Díaz de Haro son muy superiores a las concentraciones permitidas de estos gases, tanto en concentraciones puntuales como en la media anual. Por lo que debe mantenerse la vigilancia de estos compuestos.

7.2. CORRELACIONES Y TAMAÑOS DE LAS PARTÍCULAS.

1. La relación entre las partículas de tamaño inferior a 2,5µm y las partículas de tamaño 10µm se considera lineal. En la mayoría de las ocasiones la bondad del ajuste es mayor al 80%.
2. Un 60% de las partículas del corte PM₁₀ tienen un tamaño inferior a 2,5µm, por lo que la mayoría de las partículas que se encuentran suspendidas en el aire son partículas finas.
3. La mayoría de los metales analizados se encuentran en la fracción más pequeña, por lo que suponen un peligro mayor para la salud, pudiendo introducirse en el organismo con mayor facilidad.
4. La relación entre las partículas metálicas de corte PM₁₀ y las partículas totales no es lineal. La bondad del ajuste en la mayoría de las ocasiones no supera el 40%.
5. La baja relación y el mal ajuste a una regresión lineal demuestra la existencia de múltiples factores que afectan a la concentración de las partículas totales y la existencia de más componentes en la fracción.

7.3. DIRECCIÓN DE VIENTO Y CONCENTRACIÓN DE LOS CONTAMINANTES.

1. La tendencia de los datos corresponde con la ubicación del acceso a la autopista A-8. Por lo tanto, se estima que la mayoría de la contaminación que se recoge en el punto de muestreo procede de esa zona.
2. Además de las concentraciones de contaminantes procedentes de la carretera los datos del viento muestran concentraciones de contaminantes provenientes de diferentes direcciones demostrando la existencia de otras fuentes de contaminación.

7.4. FUENTES DE CONTAMINACIÓN.

1. Los dendogramas separan las fuentes de forma cualitativa utilizando diferentes métodos matemáticos. Por tanto, se pueden encontrar diferentes fuentes de forma menos precisa que en los casos anteriores, ya que no se muestra ninguna contribución de cada componente.
2. Los programas propuestos por la EPA distinguen las mismas fuentes de contaminación por lo que se demuestra la existencia de dichas fuentes en la zona de estudio.
3. Debido a su proximidad a la ría de Bilbao, en cuyas orillas se pueden encontrar diferentes industrias y a la proximidad a la carretera, las fuentes clasificadas coinciden con las que se pueden encontrar en esa zona urbana.

8. NOMENCLATURA.

PM ₁₀	Partículas con diámetros de 10µm o inferiores
PM _{2,5}	Partículas con diámetros de 2,5µm o inferiores
VOC	compuestos orgánicos volátiles
ICP-MS	Espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo
IND-LVS	Low volumen system, captador de bajo volumen.
V	Caudal de aire en m ³ /h
C	Concentración del metal en µg/m ³ o ng/m ³
P _i	Peso inicial del filtro
P _f	Peso final del filtro
L	cuentas por segundo del metal / patrón interno
R ²	Bondad del ajuste
PMF	Positive Matrix Factorization Model, programa matemático creado por la EPA
UNMIX	Programa matemático creado por la EPA para la clasificación de fuentes
EPA	Enviromental Protection Agency, agencia estadounidense
ASTDR	Agencia para sustancias tóxicas y registro de enfermedades
PRTR	Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes

9. BIBLIOGRAFÍA.

Mark Z. Jacobson, 2012. Air pollution and global warming hystory, sciencie and solutions, 2nd Edition, Cambridge University Prens, Standford University.

Daniel Valero, 2014. Fundamentals of air pollution, 5th Edition, Elsevier, USA.

Robert F. Phalen y Robert N. Phalen, 2013. Introduction to air pollution science. A public health perspective, Ascend Learning Company, USA.

Alexander Gillespie, 2006. Climate Change, Ozone deflection and air pollution, Brill Academic Publishers, Martinus Nijhoff Publishers y VSP, Holanda.

Abhisek Tiwary y Jeremy Colls, 2010. Measurement, modelling and mitigation, 3rd Edition, Routledged, USA.

José Manuel Barreiro Fernández y cols, 2003. Gestión científica empresarial, Netbiblo, España.

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.

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.

DIRECTIVA 2015/1480/CE, de la Comisión, de 28 de agosto de 2015 por la que se modifican varios anexos de las Directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo en los que se establecen las normas relativas a los métodos de referencia, la validación de datos y la ubicación de los puntos de muestreo para la evaluación de la calidad del aire ambiente.

Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.

Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.

Real Decreto 678/2014, de 1 de agosto, por el que se modifica el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.

UNE-EN 12341 (1999), Calidad del aire. Determinación de la fracción PM 10 de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia.

Organización mundial de la salud, actualización mundial 2005, guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno, y el dióxido de azufre. Resumen de evaluación de los riesgos.

Gary Norris, Rachelle Duvall, US Environmental Protection Agency, 2014. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User guide, Office of Research and Development, Washington D.C.

Gary Norris, Ram Vedantham, Rachelle Duvall, US Environmental Protection Agency, 2007. EPA Unmix 6.0 Fundamentals and User guide, Office of Research and Development, Washington D.C.

Páginas Web:

- www.epa.gov
- www.astdr.cdc.gov/es/
- www.prtr-es.es
- www.magrama.gob.es/es/
- www.ingurumena.ejgv.euskadi.eus
- www.bilbao.net
- www.who.int/es/

Programas informáticos utilizados:

STATGRAPHICS Centurion XVII

ORIGIN 6.0

PMF (Positive Matrix Factorization)5.0

UNMIX 6.0