

Diseño de portada: Cesar Salinas España

CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS AEROSOLLES ATMOSFÉRICOS EN EL MEDITERRÁNEO OCCIDENTAL

Memoria de tesis presentada por

Jorge Pey Betrán

en el Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals
de la Universitat Politècnica de Catalunya para optar al grado de Doctor

Barcelona, noviembre de 2007

Directores de tesis

Dr. Andrés Alastuey Urós

Investigador Científico

Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera", Consejo Superior de
Investigaciones Científicas

Dr. Xavier Querol Carceller

Profesores de Investigación

Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera", Consejo Superior de
Investigaciones Científicas

Tutor de tesis

Josep María Mata Perelló

Catedrático de Universidad

Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals, Universitat Politècnica de
Catalunya

Parte de este estudio ha sido financiado mediante diferentes proyectos de investigación entre el Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera”, CSIC y el Ministerio de Medio Ambiente, así como mediante convenios de colaboración con el *Departament de Medi Ambient i Habitatge* de la *Generalitat de Catalunya*.

Durante el desarrollo de este trabajo, el doctorando ha disfrutado de un contrato predoctoral con cargo a diversos proyectos de investigación, y de una beca predoctoral del programa I3P del CSIC

Agradecimientos

En primer lugar quería mostrar el más sincero agradecimiento a los dos directores de este trabajo: Andrés Alastuey y Xavier Querol. Andrés me brindó la oportunidad de integrarme en este grupo de trabajo, ofreciéndome desde el principio su amistad y todo su apoyo tanto a nivel profesional como personal. Me ha enseñado muchísimo, siempre desde varios puntos de vista. Xavier ha mostrado desde el primer día una gran confianza en mí, me ha enseñado un sinfín acerca de los aerosoles y de otros muchos temas. Me ha metido caña, cuando he hecho las cosas bien me lo ha dicho, cuando las he hecho mal también me lo ha dicho, hemos discrepado algunas veces, etc. Pero siempre está allí, dejándose la piel por mí y por todos mis compañeros. Inigualable. A los dos les debo casi todo lo que soy profesionalmente, y considero que tengo una suerte inmensa de pertenecer al grupo que ambos dirigen. Por todo esto y mucho más, un millón de gracias.

Gracias al CSIC y en concreto al programa I3P por confiar en mí, habiéndome financiado durante estos tres últimos años de trabajo.

Quería agradecer a la *Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa (Universitat Politècnica de Catalunya)*, y en especial al *Departament de Enginyeria Minera i Recursos Naturals*, por haberme acogido en su departamento para realizar este trabajo dentro del plan de estudios que posee. Todo el personal del departamento forma un gran equipo.

Gracias a los Doctores Begoña Artífano y Sergio Rodríguez por haber colaborado a que este trabajo esté un poco mejor que antes. Habéis sido de inestimable ayuda para mí. Gracias por vuestras aportaciones a nivel científico.

Numerosas instituciones han contribuido desinteresadamente a la realización de este trabajo. El *Departament de Medi Ambient i Habitatge* de la *Generalitat de Catalunya*, a través de Nuria Cots, ha proporcionado los datos de contaminantes gaseosos, variables meteorológicas e información diversa acerca de fuentes de emisión. El *Servei Meteorologic de Catalunya* ha proporcionado datos meteorológicos de diversas estaciones de la red que posee. El *Departament de Física i Química de la Universitat de Barcelona*, a través de Jeroni Lorente, ha suministrado los datos meteorológicos de la estación de medida que posee en la terraza del edificio de Química i Física. La *Oficina de Cambio Climático* de Illes Balears, gracias a la inestimable colaboración de José Carlos Cerro, ha perpetrado perfectamente el muestreo que se ha realizado en Baleares, además de suministrar los datos meteorológicos y de calidad del aire que he necesitado durante este periodo. A todas estas entidades, y especialmente a las personas que trabajan en ellas, les muestro un profundo agradecimiento, ya que sin su colaboración habría sido imposible llevar a término este trabajo de investigación.

El apoyo de mi familia ha sido esencial durante todo este tiempo, desde siempre me han guiado por el camino correcto, han confiado plenamente en mí y me han apoyado en todas las decisiones importantes. Por eso quería dedicar unas palabras de agradecimiento a mis padres, Ana y Paco, y abuelos, Pilar y Jesús y Paquita y José. Gracias al esfuerzo de todos ellos, a su humildad, a su cariño y a su incesante trabajo han conseguido que sea una persona luchadora y con unos valores humanos muy arraigados. Además, a mis tres hermanos, Ismael, Laura y Grabiél, les debo todo porque me hacen sentir especialmente bien y feliz, y porque les quiero muchísimo. El apoyo y comprensión de mis tíos y primos, que en muchísimas ocasiones han sido como mis segundos padres y hermanos, ha sido muy importante para mí. Finalmente, Merche y Fran son geniales, buenas personas y con buenos temas de conversación.

Gracias Fran y Enrique por vuestro enorme esfuerzo en la elaboración del achique. Gracias a vuestra dedicación muchos de nosotros estamos conociendo un poco mejor nuestras raíces, y nuestra cultura poco a poco está ocupando el sitio que merece.

El Instituto Jaime Almera es un lugar de trabajo agradable gracias a la mayoría de las personas que trabajan en el centro. Desde las que se ocupan del mantenimiento del centro en perfecto estado, o las que están al frente de la portería y el teléfono, hasta el personal de administración y gerencia.

Gracias a Silvia M. y Mercè por los análisis urgentes que os he llevado para analizar. También agradecer a Araceli y Esteban por los análisis de aniones. Al CIEMAT quería agradecerle su efectividad y rapidez en la realización de los análisis de carbono. Del mismo modo, gracias a la *Universidade Nova de Lisboa*, al *Instituto do Ambiente de Portugal*, quienes en el marco de la acción complementaria: "*Eventos Naturales – Evaluación del impacto del transporte a larga distancia de material particulado atmosférico del continente africano en la calidad del aire de la Península Ibérica*", facilitaron todo lo necesario para el análisis de OC/EC en sus laboratorios.

Jesús ha sido uno de los grandes artífices de este trabajo. Cada semana me ha acompañado al Montseny a realizar el muestreo, nos hemos contado miles de historias durante los viajes, hemos *cogido sin pagar* diversos tipos de frutas, etc. Lo he pasado muy bien cada día de viaje.

Ni que decir tiene que mis compañeros de grupo y/o despacho y/o instituto son de lo mejorcito que hay.

Mari Cruz es lo más, he congeniado a la perfección con ella, somos amigos, confidentes, compañeros de trabajo, de despacho y de viaje. Sin duda es uno de mis referentes personales pues es una persona perseverante, trabajadora, correcta y muy divertida. Espero que sigamos compartiendo despacho en el futuro...

De mis otros compañeros de despacho guardo también muy buen recuerdo, aunque muchos de ellos ya están en otras lides. Con Miguel nos hemos reído de lo lindo: sus polémicas, sus historias, sus fotos, sus carnavales, etc. Una gran persona. Isaac ha sido el “revolucionario” del despacho, siempre en el lado del pueblo. Tobías nos ha acercado a otra forma de hacer las cosas un poquito menos española. Mapi es un solete, divertida, alegre, sincera, y geóloga como yo. David, vecino de barrio, aunque no está oficialmente en mi despacho, pasa a menudo a visitarnos y darnos conversación, lo cual se agradece enormemente. Los nuevos del despacho, genial. Marco P. es un encanto, alegre, buen compañero, currante, listo... José Manuel, aragonés desde los pies a la cabeza, está siempre dispuesto a ayudarte en lo necesario. Marco B. es una persona que ve el mundo desde otra perspectiva, tampoco esté mal que alguien nos muestre el otro lado. Cristina, la más nueva, pues muy integrada desde el primer día y muy maja.

Mis otros compañeros de grupo son lo mejorcito que ha dado la ciencia. Noemí es un sol, tranquila, divertida, artista, buena amiga. Fulvio otro sol, todo un caballero, currante hasta la saciedad, con un futuro brillante en la ciencia. Mar es un terremoto, trabajadora, inteligente, perseverante, dispuesta a ayudarte en lo necesario. Teresa transmite seguridad, tranquilidad, ganas de continuar, y siempre está allí para lo que necesitas. Natalia es un encanto, sabe escuchar y dar buenos consejos. Oriol es un trasto, gracioso y con mucha razón en muchas cosas. Silvia R. me ha enseñado todo lo que sé de laboratorio, me ha ofrecido desde el primer día su amistad, apoyo, ha tenido mucha paciencia conmigo, etc. A ella, y también a Sandra y a Patricia les agradezco sinceramente todo lo que han hecho por mí y todo lo que me han enseñado. La doctora Sonia, menuda está hecha..., me he reído mucho con ella, he vivido dos añazos, hemos viajado varias veces juntos, en fin, hemos compartido un sinfín de cosas juntos. María, pues un encanto, directa y sincera como nadie, al pie del cañón cuando la necesitas. Gracias por tu ayuda con el *resum*. Alex, aunque de otro grupo, un tío especial, peculiar, que me cae *genialllllllll*. Gracias también a otros compañeros trabajo: Alberto, Josep, Rafa, Sergi, Esther, Miquel Angel, por vuestra colaboración.

Sin duda una de las personas que más me ha apoyado ha sido Toni. Ha tenido más paciencia que un santo, y todavía sigue teniéndola, ha sabido comprenderme, aguantarme, darme ánimos y buenos consejos. Y me quiere mucho. Mil gracias rei.

Mis amigos de Barcelona, aunque inmigrantes casi todos como yo, son lo más. Dani es un sol, y compi de estudios y batallas en la universidad en Zaragoza. César es lo más de lo más, todo un artista, una gran persona, *fato* como yo. Gracias por la portada que es la más *into the groove* del mundo.

Mis compañeros de piso (que no han sido pocos) han dejado en mi un grato recuerdo. Con ellos he compartido innumerables buenos momentos. Guardo muy buen recuerdo de todos, especialmente de Toni, Alicia, Tomás, Alberto, SoniaC., Sonia Z. y Paola. Mis compis actuales (Sara e Iratxe) son lo más.

Mis amigos de Jaca (Sara, Paula, Dani, Rober y Miguel) son increíbles. Me siguen aguantando pese a que soy un *desapegao*, y siempre me reciben con los brazos abiertos. Sara siempre explicando mis funciones como becario... "sí, está por allí midiendo el viento o algo así. Y lo que llueve" ¿¿??.

Mi etapa en Zaragoza fue genial, conocí mucha gente, y muchos todavía hoy son mis amigos incondicionales, que me apoyan y quieren muchísimo. Gracias Irene R. e Irene V., a *Deivid*, a Carlos, a David, a Jonathan, a Elena, a Carolina, a Pilar, a Mari Carmen, a Sole. Sois los mejores!

Después de tanto agradecer seguro que me dejo a un millón de personas (no exagero) que no se encuentran en estas líneas. Quedáis agradecidas sinceramente, pero a estas alturas de la tesis mis neuronas ya no dan más de sí.

RESUMEN / RESUM / SUMMARY / ACHIQUE

INDICE

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	3
I. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Material particulado atmosférico	3
1.2. Clasificación del material particulado atmosférico	4
1.3. Efectos del material particulado atmosférico	11
1.4. Emisiones de material particulado atmosférico a escala global, regional y local	17
1.5. Particularices de la zona de estudio	20
1.6. Parámetros de medida del material particulado atmosférico	27
1.7. Marco normativo actual y propuestas futuras	31
II. ANTECEDENTES	33
III. OBJETIVOS	36
2. METODOLOGÍA	39
2.1. Zona de estudio	39
2.2. Instrumentación utilizada en las estaciones de medida y muestreo de aerosoles atmosféricos	42
2.3. Herramientas meteorológicas, mapas de aerosoles e imágenes de satélite	49
2.4. Caracterización química de PST, PM ₁₀ y PM _{2.5}	56
2.5. Microscopía electrónica	60
2.6. Cálculo de incertidumbres	61
2.7. Análisis de contribución de fuentes	68
3. INTERPRETACIÓN DE LAS SERIES DE PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁	75
3.1. Dinámica atmosférica en el Mediterráneo occidental	75
3.2. Episodios de partículas	86
3.3. Niveles de PM ₁₀ , PM _{2.5} y PM ₁	97
3.4. Resumen y conclusiones	109

4. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	113
4.1. Composición química de PM ₁₀ y PM _{2.5}	114
4.2. Comparación entre las zonas de estudio	122
4.3. Evolución estacional de diferentes componentes en PM ₁₀ y PM _{2.5}	124
4.4. Influencia del origen de las masas de aire sobre la composición de PM ₁₀ y PM _{2.5}	140
4.5. Comparación con otras zonas españolas	142
4.6. Contribución regional y urbana a diferentes componentes en PM ₁₀ y PM _{2.5}	146
4.7. Resumen y conclusiones	148
5. CONTRIBUCIÓN DE FUENTES	153
5.1. Identificación de fuentes de PM ₁₀ y PM _{2.5}	154
5.2. Cuantificación de las contribuciones de las diferentes fuentes a los niveles de PM ₁₀ y PM _{2.5}	165
5.3. Evolución estacional de las diferentes fuentes en PM ₁₀ y PM _{2.5}	171
5.4. Contribución de fuentes para diferentes componentes en PM ₁₀ y PM _{2.5}	177
5.5. Resumen y conclusiones	181
6. CUANTIFICACIÓN DEL APORTE DE POLVO MINERAL AFRICANO A LOS NIVELES DE PM₁₀	187
6.1. Introducción	187
6.2. Metodología propuesta	189
6.3. Validación experimental de la metodología propuesta	193
6.4. Aplicación de la metodología desarrollada en redes de control de calidad del aire	197
6.5. Limitaciones referentes a dicha metodología	200
6.6. Resumen y conclusiones	203

7. NÚMERO DE PARTÍCULAS	207
7.1. Niveles de concentración	207
7.2. Episodios de partículas	221
7.3. Relación entre número de partículas, contaminantes gaseosos y niveles de PM	229
7.4. Especiación química de PM _{2.5} y número de partículas	232
7.5. Análisis de componentes principales	257
7.6. Resumen y conclusiones	268
8. CONCLUSIONES FINALES	275
9. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN Y PUBLICACIONES	283
9.1. Futuras líneas de investigación	283
9.2. Publicaciones	285
10. REFERENCIAS	295

1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

I. INTRODUCCIÓN

1.1. Material particulado atmosférico

El material particulado atmosférico es el conjunto de materia en estado sólido y/o líquido presente en suspensión en la atmósfera, exceptuando el agua pura (Mészáros, 1999). Este término engloba tanto las partículas en suspensión en la atmósfera como aquellas sedimentables, cuyo tiempo de vida en la atmósfera se limita a escasas horas (generalmente con un diámetro superior a 20 μm). Los términos aerosol atmosférico y material particulado atmosférico se utilizan indistintamente aunque semánticamente no son vocablos equivalentes. Los aerosoles engloban tanto a las partículas en suspensión como a la masa de aire en la que están contenidas (Mészáros, 1999; Putaud et al., 2004).

El material particulado atmosférico es un constituyente habitual de la atmósfera terrestre. Dicho material es emitido mayoritariamente por fuentes naturales (materia mineral resuspendida, aerosol marino, actividad volcánica, incendios forestales no intencionados, emisiones biogénicas, etc). En la actualidad existen numerosas fuentes de emisión antrópicas (emisiones residenciales y domésticas, tráfico rodado, procesos industriales, generación de energía, actividades de construcción y demolición, procesos extractivos, agricultura, ganadería, incendios forestales intencionados, quemas de biomasa, entre otros), que contribuyen a incrementar los niveles de material particulado en suspensión, si bien las fuentes naturales contribuyen de forma dominante a las emisiones a escala global (IPCC, 2007). Independientemente de su origen natural o antrópico, el material particulado en suspensión se considera como un contaminante atmosférico ya que altera la composición original de la atmósfera (Mészáros, 1999).

El creciente interés en el estudio del material particulado atmosférico se debe a los diferentes efectos adversos que origina. El principal de todos ellos es el efecto negativo que provoca en la salud humana, incrementando el riesgo de afecciones de tipo respiratorio y pulmonar (Dockery et al., 1993; Schwartz et al., 1994; Hoek et al., 2002; Pope et al., 2002 y 2004; Wichmann et al., 2000; Brunekreef & Forsberg, 2005; WHO, 2006) y cardiovascular (Wyzga, 2002; Dockery & Stone., 2007; Miller et al., 2007). La presencia de material particulado en suspensión tiene efectos adversos sobre los ecosistemas (Peters, 1973; WBG, 2000); acelera el deterioro de materiales de construcción (Laurenzi Tabasso & Marabelli, 1992; Alastuey, 1994); origina la reducción de la visibilidad e influye sobre el clima terrestre (IPCC, 2007).

Pese a los numerosos efectos sobre la salud, el clima y el medio ambiente que origina el material particulado en suspensión, la presencia de dicho material es indispensable para que se formen las nubes y por tanto para que se produzcan precipitaciones. Por otro lado de los temas de interés actual referente al material particulado atmosférico es su higroscopicidad, y estrechamente relacionada con ella, la capacidad de formación de nubes, o la modificación de las mismas en función de la granulometría y composición de dicho material. Existen numerosos estudios al respecto que utilizan diferentes técnicas para lograr este fin (Pitchford & McMurry, 1994; Raga & Jonas, 1995; Svenningsson et al., 1997; Weingartner et al., 1997; Ebert et al., 2002; Chen et al., 2003; Ferron et al., 2005; Mertes et al., 2005).

1.2. Clasificación del material particulado atmosférico

El material particulado atmosférico puede ser clasificado en función de su origen (natural y antrópico), atendiendo a su mecanismo de formación (primario y secundario), en base a su composición química (aerosoles carbonosos, aerosoles inorgánicos secundarios, materia mineral, aerosol marino), o según su tamaño (nanopartículas, partículas ultrafinas, partículas finas, partículas gruesas).

1.2.1. Partículas naturales y antrópicas

Las **partículas naturales** son aquellos presentes en la atmósfera por acción de fenómenos naturales, mayoritariamente por procesos mecánicos (resuspensión de polvo mineral, generación de aerosol marino), y en menor medida por otras causas (partículas primarias derivadas de erupciones volcánicas, emisiones biogénicas, partículas derivadas de procesos de combustión de biomasa no provocada, descargas eléctricas, etc).

Las **partículas antrópicas** son aquellas presentes en la atmósfera a partir de actividades antrópicas, generalmente procesos mecánicos y de combustión. En este grupo se incluyen las partículas minerales derivadas de procesos de construcción y demolición, procesos extractivos, erosión del firme de rodadura. También se incluyen aquellas derivadas de actividades industriales (procesos metalúrgicos, fabricación de cemento, producción cerámica, etc), o aquellas partículas carbonosas derivadas de procesos de combustión (tráfico, refinerías, industria, emisiones domésticas y residenciales, etc). Un grupo importante dentro de las partículas de origen antrópico son aquellas formadas en la atmósfera a partir de precursores gaseosos emitidos por estas y otras fuentes antrópicas.

1.2.2. Partículas primarias y secundarias

Las **partículas primarias** son aquellas emitidas como tales en la atmósfera. A escala global su origen mayoritario se encuentra en fuentes naturales (zonas áridas y semiáridas, océanos y mares), si bien a escala local las fuentes de emisión antrópicas pueden contribuir de forma dominante (tráfico rodado, procesos industriales).

Las **partículas secundarias** son aquellas que se originan en la atmósfera a partir de precursores gaseosos (SO_x , NO_x , COVs, NH_3 , entre otros), ya procedan de fuentes naturales o antrópicas. Las reacciones físico-químicas que originan la formación de partículas secundarias pueden producirse únicamente a partir de uno o varios precursores gaseosos y/o líquidos (H_2SO_4 , H_2O y NH_3). Lo más frecuente es que la nucleación se produzca a partir de dos o tres compuestos, y se denominará nucleación binaria o ternaria (Kulmala et al., 1998; Boy & Kulmala, 2002), , respectivamente. Se consideran también partículas secundarias a aquellas formadas a partir de la condensación de especies semi-volátiles sobre partículas.

1.2.3. Composición química de las partículas

Las partículas de naturaleza mineral y el aerosol marino dominan el material particulado en suspensión a escala global (IPCC, 2007). En una escala menor la composición del material particulado atmosférico está fuertemente influenciada por las fuentes de emisión locales.

Según la naturaleza de las partículas se establecen los siguientes grupos composicionales (Seinfeld & Pandis, 1998): materia mineral, aerosol marino, materia orgánica y carbono elemental, partículas derivadas del azufre y partículas derivadas del nitrógeno.

Materia mineral

Las partículas que forman este grupo presentan una composición similar a la mayor parte de los componentes corticales. La composición química de las partículas minerales es variable de unas zonas a otras, y depende en gran medida de las condiciones de los suelos locales, aunque bajo determinadas circunstancias esta composición original puede verse alterada. Los principales constituyentes son cuarzo (SiO_2); carbonatos como calcita (CaCO_3) y dolomita (Ca,MgCO_3); minerales de la arcilla como caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) o illita [$\text{K}(\text{Al,Mg})_3\text{SiAl}_{10}(\text{OH})$]; cloritas [$\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{Mg,Fe})_5(\text{Al,Fe})_2(\text{OH})_8$]; feldspatos como albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y microclina ($\text{K,NaAlSi}_3\text{O}_8$); sulfatos como yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anhidrita (CaSO_4) y baritina (BaSO_4); fosfatos como apatito [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$]; y óxidos de

hierro como hematites (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e ilmenita (FeTiO_3). Estas partículas son casi siempre de tipo primario (excepto algunos sulfatos y nitratos que pueden generarse en la atmósfera como consecuencia de la reacción entre partículas carbonatadas y SO_2 , HSO_4^- , H_2SO_4 y HNO_3). Las partículas minerales tienen, a escala global, un origen mayoritariamente natural, si bien a escala local las fuentes antrópicas pueden ser las fuentes que más contribuyen a los niveles de materia mineral. Este sería el caso de determinadas zonas industriales (zonas con industria cerámica, cementeras, entre otras) y áreas urbanas, donde los niveles de materia mineral pueden llegar a ser muy elevados como consecuencia del desgaste del firme de rodadura y la resuspensión producida con el tránsito de vehículos (Querol et al., 2001b, 2004a), además de las derivadas de procesos de construcción y demolición.

Aerosol marino

Son aquellas partículas originadas en las zonas marinas (mares y océanos), cuya composición reflejará en gran medida la composición del medio originario de las mismas, el agua del mar. Serán por tanto partículas de NaCl principalmente aunque pueden existir otras especies como el MgCl_2 , MgSO_4 o el Na_2SO_4 . Los mares y océanos son además una fuente de aerosoles de naturaleza biogénica (Matthias-Maser et al., 1999), como residuos orgánicos resultantes de la descomposición de algas y plancton (pueden suponer hasta un 10% en términos de masa). El aerosol marino, a escala global, constituye el segundo grupo más importante en cuanto a masa (37%), siendo en algunas zonas el tipo de partículas dominante (Alastuey et al., 2005, Castillo 2006) bajo determinados escenarios meteorológicos.

El aerosol marino se forma cuando el viento incide sobre la superficie del océano. Se forman, de este modo, pequeñas burbujas que son proyectadas a altas velocidades y se incorporan a las masas de aire en movimiento.

Compuestos carbonosos

Existe una parte importante del carbono que está presente en la fracción inorgánica, formando parte de la estructura de los carbonatos, principalmente calcita, dolomita y magnesita. Este tipo de compuestos no se incluyen en este grupo.

Son aquellas partículas cuyo componente principal es el carbono. El origen de estos compuestos puede ser natural o antrópico, habiéndose emitido como partículas primarias o en forma gaseosa, formando partículas posteriormente (Robinson et al., 2007). Las partículas carbonosas no minerales presentes en suspensión en la atmósfera pueden presentarse como carbono elemental (*Elemental Carbon, EC*) o como materia orgánica (*Organic Matter, OM*). El carbono elemental, emitido a la atmósfera en forma de partículas primarias como resultado de procesos de

combustión incompleta (automóviles, fuel-oil, carbón, quema de biomasa), es un componente atmosférico abundante en áreas urbanas e industrializadas. La materia orgánica, de origen primario y secundario (formadas a partir de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), puede ser emitida por fuentes naturales (restos vegetales, hongos, bacterias, esporas...) o antrópicas.

En total los compuestos carbonosos representan entre el 2-5% de la masa de las emisiones globales de aerosoles (IPCC, 2007), si bien son uno de los tipos de partículas dominante en áreas urbanas e industriales.

Partículas derivadas del azufre

Son los aerosoles en cuya composición forma parte importante el azufre. El origen de estas partículas puede ser natural, como partículas primarias ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, S elemental), aunque también pueden ser aerosoles secundarios, formados a partir del SO_2 (origen volcánico) o el dimetil-sulfuro y carbonil-sulfuro (de origen biogénico). La contribución biogénica puede llegar a ser muy importante, como en el Mediterráneo oriental durante el verano, cuando las emisiones de dimetil-sulfuro forman entre el 20-25% del sulfato total (Ganor et al., 2000; Sciare et al., 2003). Generalmente los aerosoles sulfatados son de origen antrópico, y se generan esencialmente a partir de la transformación del SO_2 derivado de combustión de carbón y fuel-oil, principalmente (más del 50% según el IPCC, 2001).

Partículas derivadas del nitrógeno

Este tipo de partículas presentan en su composición nitrógeno, siendo en su mayoría partículas de tipo secundario, formadas a partir de gases precursores emitidos por fuentes naturales (suelos, descargas eléctricas, combustión de biomasa, emisiones de microorganismos, etc) o antrópicas (derivadas de combustión de combustibles fósiles, biomasa; agricultura y ganadería). Las reacciones de oxidación de los óxidos de nitrógeno (NO_x) y del NH_3 resultan en la formación de HNO_3 y NH_4^+ . En determinadas condiciones atmosféricas la partícula de nitrato amónico (NH_4NO_3) es estable termodinámicamente (Stelson & Seinfeld, 1982; Seinfeld & Pandis, 1998). Uno de los factores ambientales que condicionan la presencia de NH_4NO_3 en estado sólido es la temperatura. Según diversos autores, temperaturas ambientales superiores a aproximadamente 20°C implican la presencia de HNO_3 y NH_3 en estado gaseoso (Stelson & Seinfeld, 1982; Harrison & Msibi, 1993; Cabada et al., 2004; Park et al., 2005). Del mismo modo, la humedad relativa es otro de los factores ambientales que influyen en la termodinámica de estos componentes. El incremento de la humedad relativa favorece la formación de NH_4NO_3 (Seinfeld & Pandis, 1998). Además de los factores mencionados, la formación de NH_4NO_3 se encuentra estrechamente relacionada con la presencia de sulfatos en la atmósfera, pues el NH_4 tiende a formar

partícula con el SO_4^{2-} y HSO_4^- antes que con el ión NO_3^- , es decir, tiene que haber suficiente ión NH_4^+ como para neutralizar el SO_4^{2-} y HSO_4^- , y el exceso de NH_4^+ servirá para formar NH_4NO_3 (Seinfeld & Pandis, 1998; IPCC, 2007).

También pueden encontrarse otras especies de nitratos como el NaNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, formados por reacción en la atmósfera del aerosol marino (NaCl) o partículas alcalinas (CaCO_3) con HNO_3^- (Harrison & Pio, 1983; Pio & Lopes, 1998; Bardouki et al., 2003).

1.2.4. Tamaño y dinámica de aerosoles

Clásicamente las partículas se han diferenciado en función de su tamaño en finas y gruesas. En ciencias atmosféricas el término finas hace alusión a aquellas cuyo tamaño es inferior a $1 \mu\text{m}$, mientras que en epidemiología el término finas engloba aquellas cuyo tamaño es inferior a $2.5 \mu\text{m}$. Además se diferencian clásicamente las partículas ultrafinas ($<0.1 \mu\text{m}$) y las nanopartículas ($<0.05 \mu\text{m}$).

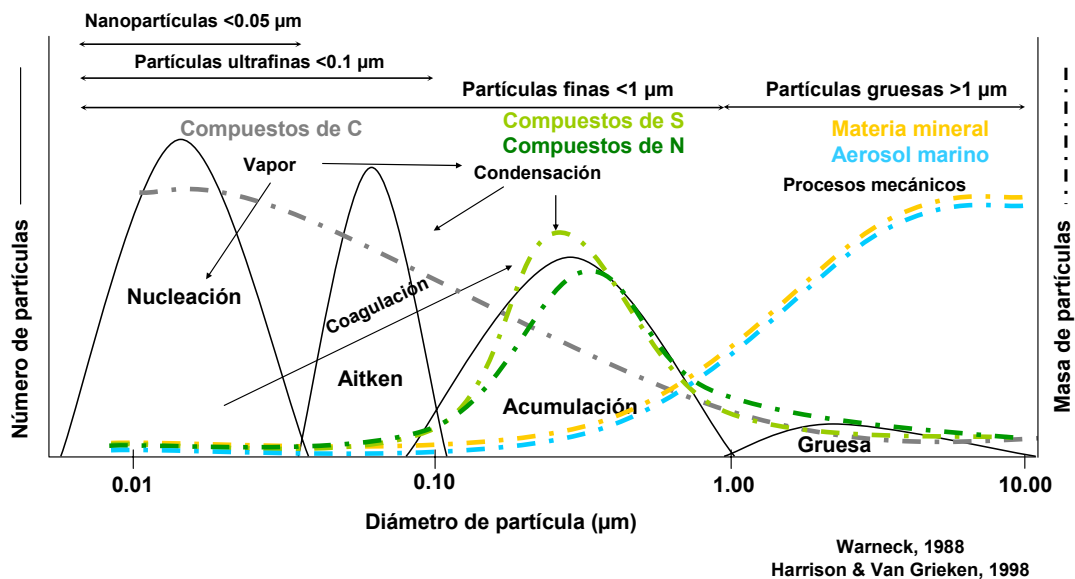


Figura 1.1. Esquema elaborado a partir de Warneck (1988) y Harrison & Van Grieken (1998) mostrando la relación entre el tamaño de partícula, la distribución en número y masa, y la composición química.

Partículas ultra-finas

Son aquellas de tamaño inferior a $0.1 \mu\text{m}$ (Figura 1.1). Están presentes en todos los ambientes, pero su abundancia es mucho mayor en las zonas urbanas debido a que es aquí donde se encuentra su principal foco emisor, el tráfico rodado (Wehner et al., 2002; Zhu et al., 2002; Rose et al., 2006). Son muy abundantes en

número, sin embargo suponen una parte mínima de la concentración en términos de masa (Wichmann et al., 2000). Dentro de ellas, en función del tamaño y de los mecanismos de formación, se diferencian dos subgrupos que se describen a continuación:

Nucleación. Son las partículas generadas en la atmósfera a partir de gases precursores, especialmente H_2SO_4 , NH_3 y VOCs. El tamaño inicial de estas partículas es de escasos nanómetros (1 nm) pudiendo llegar a ser muy abundantes en número (Wichmann et al., 2000; Kulmala et al., 2001; Boy & Kulmala, 2002; Rodríguez et al., 2005). La vida media de estas partículas de escaso tamaño es muy corta y rápidamente tienden a unirse a otras partículas por coagulación para formar otras de mayor tamaño (Wichmann et al., 2000; Wehner et al., 2002; Kulmala et al., 2004) (Figura 1.1).

Los procesos de nucleación se pueden producir bajo diferentes situaciones. Algunos estudios ponen de manifiesto la estrecha relación entre la temperatura, la humedad relativa y la concentración de precursores a la hora de producirse nucleación. Eastern & Peter (1994) constataron la ocurrencia de este proceso a bajas temperaturas y elevada humedad relativa. Estos autores constatan el proceso de conversión de gas a partícula para el cual es necesaria la presencia de H_2O (nucleación binaria o ternaria).

Otros autores han comprobado como episodios de nucleación se registran en condiciones de humedad relativa muy baja, velocidad de viento elevada, concentraciones importantes de ozono troposférico e intensa radiación solar (Rodríguez et al., 2005). Son fenómenos de conversión de gas a partícula por vía seca.

Son frecuentes los estudios que muestran intensos episodios de nucleación relacionados con reacciones fotoquímicas (Kulmala et al., 2001.; Boy & Kulmala, 2002; Van Dingenen et al., 2004), ocurridos durante los periodos en los que la radiación solar es máxima. Según estos autores, los procesos de nucleación comienzan a activarse cuando la radiación supera un tercio del máximo diario y se detiene si la radiación decrece hasta aproximadamente el mismo límite.

También se documentan fenómenos de nucleación de partículas (en áreas urbanas son los que predominan) en los casos en que se producen emisiones de gases a altas temperaturas (tubos de escape). Estas emisiones contienen compuestos semi-volátiles que, al entrar en contacto con la atmósfera (a temperatura mucho más baja), alcanzan el grado de sobresaturación y desencadenan intensos procesos de nucleación (Bukowiecki et al., 2002; Zhu et al., 2002; Imhof et al., 2005).

Aitken. Las partículas que componen esta moda resultan principalmente de dos procesos: emisiones primarias y coagulación entre partículas preexistentes (Wehner et al., 2002; Lingard et al., 2006; Kerminen et al., 2007). Estas partículas presentan diámetros comprendidos entre 20-100 nm (Figura 1.1). Esta moda es

especialmente importante en las zonas urbanas con influencia de tráfico rodado, donde las emisiones primarias resultantes de procesos de combustión incompleta, principalmente derivadas de vehículos diesel (Morawska et al., 1998 y 1999; Zhu et al., 2002), son muy abundantes.

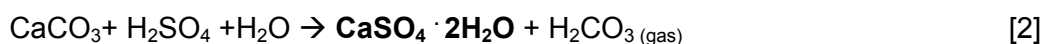
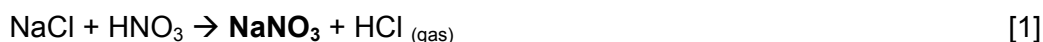
Partículas finas

Se consideraran partículas finas aquellas cuyo tamaño es inferior a 1 μm (Figura 1.1). Una fracción importante de las partículas finas constituye la moda **Acumulación**. Las partículas que componen la moda de acumulación son aquellas que resultan de procesos de coagulación entre otras partículas existentes, y/o de la condensación de compuestos semi-volátiles sobre la superficie de éstas, cuyo tamaño final es superior a 0.1 μm . Una fracción importante de esta moda, especialmente en zonas urbanas, la componen aquellas partículas primarias emitidas por vehículos pesados (Zhu et al., 2002; Rose et al., 2006). Esta moda contribuye en menor medida al número de partículas por unidad de volumen (si se compara con la moda de nucleación y Aitken), sin embargo representa una parte muy importante de la masa por unidad de volumen (Figura 1.1). Los procesos de condensación de compuestos semi-volátiles sobre la superficie de partículas preexistentes se producen sobre partículas entre 0.05 y 2 μm (Zhang & Wexler, 2002).

El tiempo de residencia de estas partículas en la atmósfera es muy superior a las partículas de las modas anteriores, pudiendo ser transportadas a largas distancias.

Partículas gruesas

Se consideran partículas gruesas a las que tienen un tamaño superior a 1 μm (Figura 1.1). Las partículas gruesas pueden ser de origen primario (aerosol marino o materia mineral), que a escala global es esencialmente natural, aunque en áreas urbanas e industriales la fracción mineral es mayoritariamente de origen antrópico (Querol et al., 2001b, 2004a; Salvador et al., 2004). Por otra parte pueden ser también de origen secundario, como algunas especies de nitratos y sulfatos que se concentran en muchas ocasiones en la fracción gruesa. En este caso serían partículas inicialmente de naturaleza mineral o marina de origen primario (naturales o antrópicas) que han reaccionado con especies gaseosas para modificar su composición original según algunas reacciones como las que se muestran a continuación:



Estas reacciones se observan cuando una masa de aire rica en partículas de carbonato cálcico o aerosol marino entra en contacto con una atmósfera rica en

gases/partículas ácidos de origen antrópico. Son muchos los autores que han descrito estos fenómenos (Pakkanen et al., 1996; Querol et al., 1998a; Zhuang et al., 1999; Krueger et al., 2004; Alastuey et al., 2005).

1.3. Efectos del material particulado atmosférico

Los aerosoles ejercen multitud de efectos ambientales y climáticos positivos y negativos. Los más conocidos y evidentes son los efectos negativos que causan sobre la salud humana, aunque no debe olvidarse el importante papel que desempeñan los aerosoles en la evolución del planeta. A continuación se describen brevemente los principales efectos:

1.3.1. Efectos sobre la salud

El interés científico sobre los aerosoles atmosféricos comenzó debido a los efectos negativos que éstos podían ejercer sobre la salud humana. Ya en el siglo XII el filósofo y médico Maimónides en uno de sus escritos decía: *“Lo primero que hay que considerar es la provisión de aire fresco, agua limpia y una dieta saludable”* y describe detalladamente: *“El aire de la ciudad está estancado, es turbio y denso, resultado natural de los grandes edificios, de las calles estrechas, los desechos de sus habitantes... uno debe escoger como residencia un lugar abierto... se debe vivir en un piso superior... con mucho sol... Las letrinas deberán estar lo más lejos posible de las habitaciones de vivienda. El aire puro es la regla más importante para la preservación de la salud del cuerpo y del espíritu”*.

Pese a que desde muy antiguo se tiene conciencia del impacto de la calidad del aire, no es hasta hace pocas décadas que comienzan a tomarse medidas serias para mejorarla. Quizás uno de los hechos más relevantes para afrontar la contaminación atmosférica como un problema de la sociedad actual fue el episodio de “smog” registrado en Londres en el año 1952, cuando se estima que en los cuatro días que duró murieron 12.000 personas (Bell et al., 2004). Este episodio estuvo causado por las intensas emisiones de SO₂ y aerosoles carbonosos derivadas de la combustión de carbón, registradas durante una situación anticiclónica persistente que favoreció la acumulación de los contaminantes en la ciudad.

A partir de las décadas de los 80 y 90 se han realizado importantes estudios epidemiológicos que han puesto de manifiesto la relación causa-efecto existente entre la exposición a elevadas concentraciones de material particulado y el incremento en las hospitalizaciones por enfermedades respiratorias y el número de defunciones (Pope & Schwarz, 1992; Dockery et al., 1993; 2007; Dockery & Pope, 1994, 1996;

Schwarz, 1994; Pope et al., 1995a, 1995b, 2002; Kunzli & Tager, 2000; Katsouyanni et al., 2001; WHO, 2006; Miller et al., 2007).

Kunzli et al. (2000) indican que cada año el 6% de las defunciones que se registran en Austria, Francia y Suiza (países donde se llevó a cabo el estudio) se deben a la contaminación atmosférica por material particulado, atribuyéndose la mitad de estas defunciones a la contaminación derivada del tráfico rodado. Estas cifras relativas equivalen a 40.000 muertes prematuras cada año. Según el informe de la UNECE (2004), en Europa se producen 250.000 muertes prematuras cada año a causa de la contaminación por material particulado y ozono troposférico. Según el informe WHO (2006), un incremento de $10 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ se relaciona con un aumento de la mortalidad del 1.05%. Estudios realizados en 29 ciudades europeas (Analitis et al, 2006) muestran resultados similares a los presentados en el informe de la Organización Mundial de la Salud. Según este estudio, un incremento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en los niveles de PM_{10} se relaciona con un aumento del 0.76% en las muertes causadas por enfermedades cardiovasculares y un 0.58% en las muertes causadas por enfermedades respiratorias. Si el incremento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ es en Black Smoke, los incrementos en la mortalidad son de 0.62% y 0.84% por enfermedades cardiovasculares y respiratorias respectivamente.

Los estudios epidemiológicos también apuntaban a los mayores efectos negativos de las partículas finas y las ultrafinas en comparación con las partículas gruesas (Brook et al., 2002; Pope et al., 2002). Sin embargo, otros estudios posteriores han demostrado un impacto similar en la mortalidad causado por las partículas gruesas (Brunekreef & Forsberg, 2005). Según estos autores, las partículas finas y ultrafinas se relacionan con enfermedades cardiovasculares mientras que las partículas gruesas afectan especialmente al sistema respiratorio, provocando insuficiencia respiratoria y obstrucción pulmonar.

Además existen otros factores que deben considerarse a la hora de evaluar los efectos negativos del material particulado sobre la salud humana, como por ejemplo la composición química de los aerosoles. Viana et al. (2007a) en un estudio simultáneo realizado en dos ciudades europeas encontró niveles de PM similares en ambos emplazamientos durante una de las campañas de muestreo pero una composición química radicalmente distinta. Evidentemente los efectos que originarán un tipo de partículas y otras no tienen por qué ser los mismos.

La actual Directiva Europea de Calidad del Aire 1999/30/CE establece valores límite y valores objetivo anuales para algunos metales traza como Pb ($500 \text{ ng}/\text{m}^3$), Ni ($20 \text{ ng}/\text{m}^3$), As ($6 \text{ ng}/\text{m}^3$) y Cd ($5 \text{ ng}/\text{m}^3$) debido al elevado grado de toxicidad de estos elementos (Pb: neurotóxico; Ni: cancerígeno; As: tóxico y cancerígeno; Cd: tóxico y cancerígeno). Otros componentes como algunos compuestos orgánicos, entre ellos los

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, son altamente tóxicos (Kunzli et al., 2000). Por ello la caracterización química del material particulado en suspensión en una o varias fracciones granulométricas es una herramienta útil en estudios de epidemiología y toxicología.

1.3.2. Efectos sobre el clima

Para que las moléculas de vapor de agua condensen y lleguen a formar las masas nubosas que posteriormente originan las precipitaciones, es necesario que existan aerosoles sobre los cuales condense el vapor de agua y se formen las nubes. La efectividad de un determinado aerosol para actuar como núcleo de condensación depende de su tamaño y composición. Existen partículas hidrófobas que en determinadas circunstancias no activan la formación de nubes. Son las partículas hidrófilas o las que son en parte hidrófilas aquellas que activan la formación de nubes (IPCC, 2007) y por tanto actúan como núcleos de condensación (CCN). Los sulfatos, el aerosol marino y otras sales hidrosolubles son los CCN más frecuentes (Hudson & Da, 1996), si bien en determinadas ocasiones ciertos compuestos orgánicos también pueden actuar como CCN (Novakov & Penner, 1993; Riviera-Carpio et al., 1996). La quema de biomasa produce grandes emisiones atmosféricas de partículas carbonosas (en principio de naturaleza hidrófoba) pero se ha observado que sirven como CCN. Algunos autores piensan que este hecho se debe no a las partículas carbonosas en sí sino a los compuestos inorgánicos asociados (Van-Dinh et al., 1994; Novakov & Corrigan, 1996), ya que las partículas no son individuales sino mezclas complejas.

La presencia de aerosoles en la atmósfera tiene diferentes efectos climáticos que influyen de manera decisiva en el balance radiativo terrestre (Figura 1.2). Los diferentes efectos se detallan a continuación.

Las partículas en sí mismas ejercen un **efecto directo** sobre el balance radiativo terrestre (Figura 1.3). Los aerosoles absorben y reflejan la radiación solar, dependiendo del tamaño y la composición de estos. Se conoce con bastante seguridad que ciertos tipos de aerosoles como los sulfatos y la materia mineral producen un forzamiento radiativo negativo (contribuyen al enfriamiento), ya que reflejan la radiación solar. Sin embargo el carbono elemental produce un forzamiento radiativo positivo (contribuyen al calentamiento) debido a que en él predomina el efecto de absorción de la radiación infrarroja (IPCC, 2007).

La capacidad de los aerosoles para crear y modificar nubes se conoce como **efecto indirecto** sobre el forzamiento radiativo terrestre. Las nubes tienen un albedo diferente a la superficie terrestre, y provocan una mayor reflexión de la radiación solar, con lo cual el efecto que causan es de forzamiento negativo. Los aerosoles que actúan

como núcleos de condensación son los hidrofílicos, tales como sulfatos, nitratos y carbono orgánico.

Finalmente se reconoce también un **efecto semi-directo** debido a que la presencia de aerosoles de carbono elemental provoca la absorción de la radiación solar (**efecto directo**). Si esto se produce a cierta altura puede disminuir la condensación de vapor de H₂O sobre los núcleos al incrementar ligeramente la temperatura (IPCC, 2007).

Estos aspectos son unos de los temas más de actualidad en estos momentos entre la comunidad científica ya que existe un profundo grado de incertidumbre al respecto, principalmente en la parte cuantitativa de los tres efectos citados.

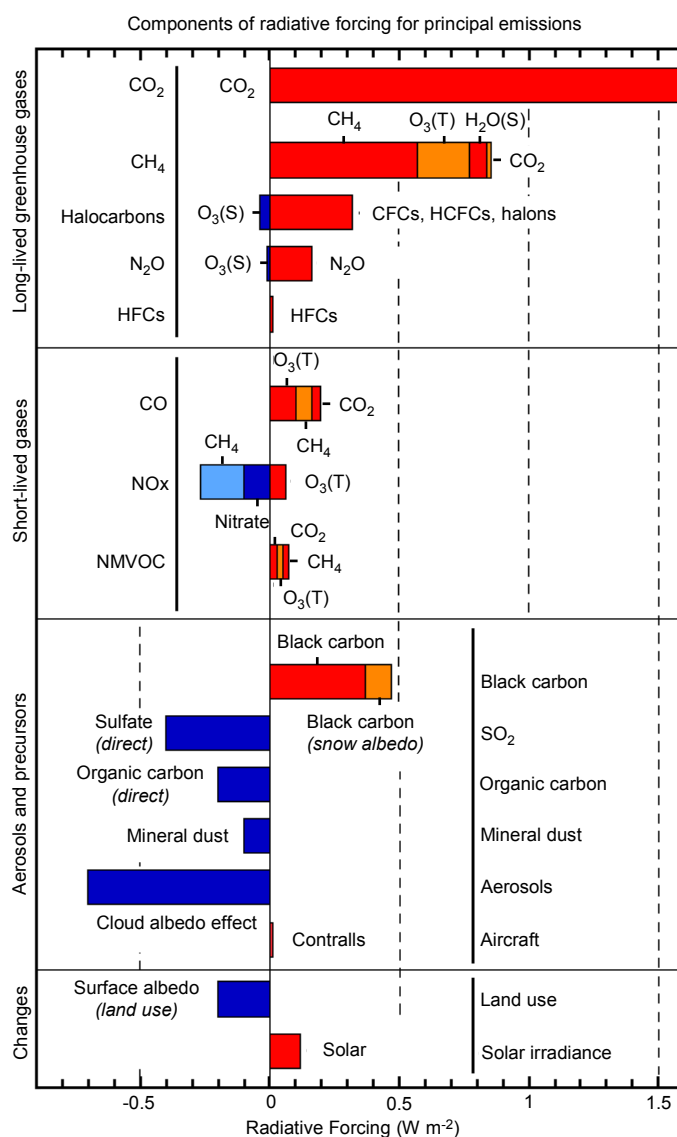


Figura 1.2. Forzamiento radiativo de diferentes gases y aerosoles (W m⁻²) (IPCC, 2007).

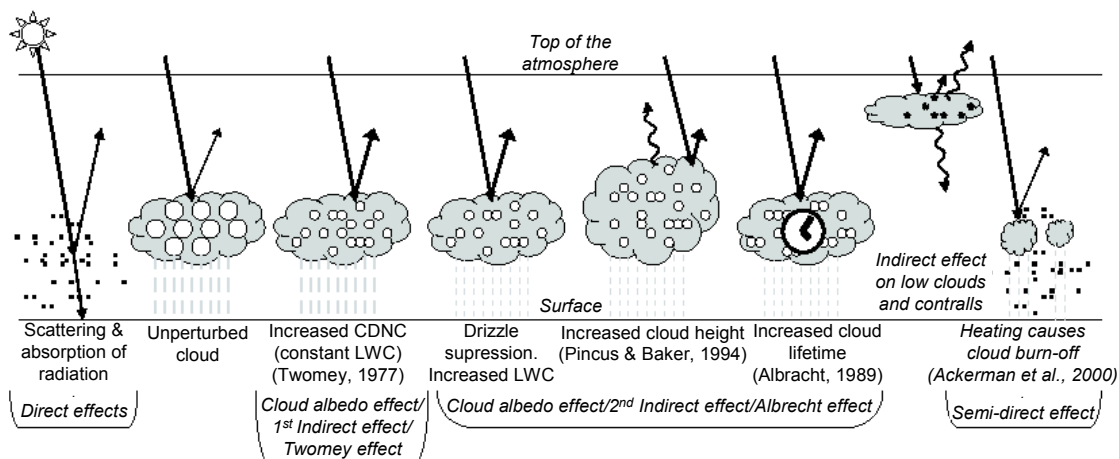


Figura 1.3. Efectos climáticos directos, indirectos y semi-directos causados por los aerosoles (IPCC, 2007).

Según el informe del IPCC del año 2007, regiones como las áreas tropicales y subtropicales, los casquetes polares y la zona mediterránea son especialmente sensibles al cambio climático. Para el área mediterránea se prevé una disminución importante de las precipitaciones así como un calentamiento general superior o muy superior al promedio. Además, la recirculación de los contaminantes en la cuenca mediterránea puede tener efectos climáticos muy importantes (Millán et al., 2002). Por estos motivos es de gran interés estudiar la variabilidad espacial, temporal y composicional de los aerosoles en el sector mediterráneo.

1.3.3. Otros efectos

Reducción de la visibilidad. Seguramente es el efecto directo más evidente causado por las partículas (Figura 1.4), especialmente cuando la presencia de éstas se produce de forma brusca y en grandes cantidades, como ocurre durante intensos episodios de “calima” registrados en diversas zonas (Canarias sería el ejemplo español donde con más intensidad se registran estos fenómenos), o en zonas con intensas emisiones antrópicas (áreas industriales o urbanas). Los incendios forestales y la quema de biomasa, entre otros, pueden originar reducciones de visibilidad importantes. En la Figura 1.4 se presentan dos imágenes tomadas en Barcelona desde el mismo punto, en un día con niveles de PM_{10} relativamente bajos (23 y $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} y $PM_{2.5}$) y buena visibilidad, y otro día mucho más contaminado (38 y $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} y $PM_{2.5}$), y por tanto con menor visibilidad.



Figura 1.4. Vista del Tibidabo (Barcelona) el día 02/07/2007 (izquierda) y el día 15/06/2007 (derecha). Puede observarse claramente la reducción de la visibilidad entre ambas imágenes.

Deterioro y alteración acelerada de los materiales de construcción. Es frecuente que en las zonas urbanas y áreas con niveles elevados de contaminación, la meteorización de las diferentes construcciones, en especial aquellas con interés cultural y/o histórico, sea más intensa que en otras zonas, o se haya incrementado fuertemente en épocas recientes. Este fenómeno se debe tanto a las partículas, que se depositan sobre estas superficies e interaccionan con ellas, como a los gases asociados (SO_2 , H_2SO_4 , NO_x , HNO_3), que en combinación con la humedad o la precipitación reaccionan con las superficies pétreas (en muchos casos de carbonato cálcico), formando lo que se conocen como costras negras, que en realidad son costras formadas por una matriz de sulfato cálcico con partículas carbonosas y metálicas en su composición. Este proceso ha sido estudiado y descrito por varios autores (Laurenzi Tabasso & Marabelli, 1992; Alastuey, 1994).

Efectos sobre los ecosistemas. Los aerosoles de origen antrópico y algunos de origen natural pueden causar efectos negativos sobre los ecosistemas. Las partículas gruesas, como las de polvo mineral, al depositarse sobre la superficie de las hojas pueden dificultar el intercambio gaseoso entre el vegetal y la atmósfera (WBG, 1999) así como reducir la capacidad fotosintética del vegetal, lo que se traducirá en un crecimiento más ralentizado. Así mismo, las partículas que contienen metales pesados, al depositarse sobre los suelos pueden inhibir algunos procesos químicos y biológicos del suelo que hacen que los nutrientes sean asimilables para las plantas. Otros efectos causados por determinados tipos de aerosoles son la lluvia ácida (Figura 1.5) y la eutrofización de los suelos, repercutiendo especialmente sobre la cubierta vegetal, que en casos extremos puede llegar a ser destruida. Algunos autores muestran aspectos beneficiosos relacionados con la presencia material particulado en suspensión (de origen volcánico o de zonas desérticas), que constituye una fuente importante de nutrientes para los suelos de zonas tropicales (Peters, 1973).



Figura 1.5. Bosque dañado por la lluvia ácida, uno de los efectos negativos más común sobre los ecosistemas. Enciclopedia Encarta, Steffen Hauser/Oxford Scientific Films.

1.4. Emisiones de material particulado atmosférico a escala global, regional y local

Las emisiones de partículas a escala planetaria tienen una fuerte componente natural. En realidad, las emisiones de material particulado de origen antrópico a escala global representan una mínima parte de las emisiones globales (Tabla 1.1), si bien constituyen la mayor parte del material particulado en suspensión que se registra en aglomeraciones urbanas, industriales y áreas de influencia.

La mayor parte de las emisiones de material particulado atmosférico se producen en el hemisferio Norte (IPCC, 2007), a excepción del aerosol marino, cuya producción es ligeramente superior en el hemisferio Sur (Tabla 1.1). Destaca por su importancia la materia mineral, cuya producción en el hemisferio Norte quintuplica a la del hemisferio Sur, originándose en su mayor parte en los grandes desiertos (Sáhara, Sahel, Gobi), aunque también existen regiones semiáridas y áreas donde la vegetación ha sido destruida (incendios forestales, agricultura...) potencialmente emisoras de materia mineral.

Los aerosoles sulfatados (en su mayor parte de origen secundario) constituyen la fuente antrópica de material particulado atmosférico más importante a escala global (IPCC, 2007), tres cuartas partes emitidos en el hemisferio Norte.

La materia orgánica y los compuestos orgánicos volátiles de origen biogénico (*Biogenic Volatile Organic Compounds, BVOCs*), como precursores de aerosoles carbonosos, representan una parte muy importante de los compuestos carbonosos a

escala global. A escala planetaria, el origen de la materia orgánica está en gran medida relacionado con procesos de combustión de biomasa en zonas boscosas tropicales (IPCC, 2007).

El carbono elemental (de origen primario) y las partículas de nitrato (principalmente de origen secundario) representan una mínima parte de las emisiones a escala global, la mayoría en el hemisferio Norte y cuyo origen principal se encuentra en la quema de combustibles fósiles y también de biomasa (IPCC, 2007). Estas fuentes de emisión pueden llegar a ser dominantes a escala local, especialmente en *hotspots* de tráfico e industriales.

Tabla 1.1. Estimación de emisiones de material particulado atmosférico a escala global para el año 2000 (IPCC, 2001).

Emisiones a escala global (10 ⁶ Tn/año)		Hemisferio Norte	Hemisferio Sur	Global	Rango
Aerosoles primarios	Materia Mineral	1,800	349	2,150	1,000-3,000
	Aerosol Marino	1,440	1,900	3.340	1,000-6,000
	Materia orgánica	56	26	138	55-200
	Carbono elemental	9.4	2.8	12.3	11-17
	Otras fuentes (antrópicas)			100	40-130
Aerosoles secundarios	Sulfatos	145	55	200	107-374
	Nitratos	14.6	3.5	18.1	11.5-26.8
	Compuestos orgánicos	0.15	0.45	0.6	0.3-1.8
	VOC (biogénico)	8.2	7.4	16	8-40

A escala local y regional, y teniendo en cuenta la contribución de fuentes a los niveles de aerosoles en aire ambiente, las emisiones de origen antrópico son las más importantes. Según el inventario de emisiones industriales EPER para el año 2004, Cataluña aglutina el 30% de la actividad industrial española mientras que Baleares no alcanza el 1%. Además de las emisiones industriales, son muy importantes las emisiones derivadas de fuentes móviles como el tráfico rodado, marítimo y aéreo, las emisiones domésticas, las derivadas de procesos de construcción y demolición, y en menor medida la agricultura y la ganadería. En las Figuras 1.6 y 1.7 se localizan las diferentes zonas industriales y urbanas, además de otras fuentes antrópicas importantes como zonas portuarias, aeroportuarias y explotaciones mineras a cielo abierto próximas a cada una de las zonas de estudio. Además de las fuentes antrópicas, no hay que olvidar la contribución que se registra desde fuentes naturales como los episodios de transporte de polvo desértico, el aerosol marino o las emisiones biogénicas. También hay que considerar el transporte de contaminantes desde zonas

alejadas como el centro del continente europeo, que ocasionalmente puede tener gran importancia, especialmente en zonas remotas alejadas de fuentes de emisión próximas.

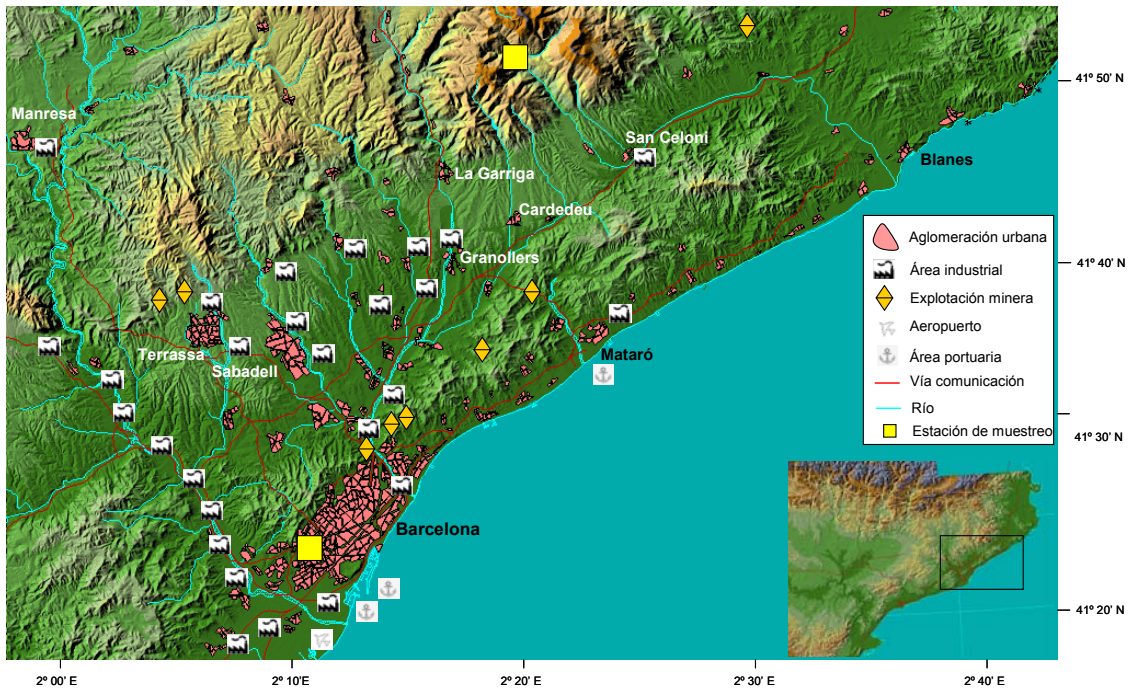


Figura 1.6. Mapa de localización de las estaciones de Barcelona-CSIC y Montseny. Situación de las áreas industriales y urbanas más importantes, además de otros focos de emisiones antrópicas relevantes.

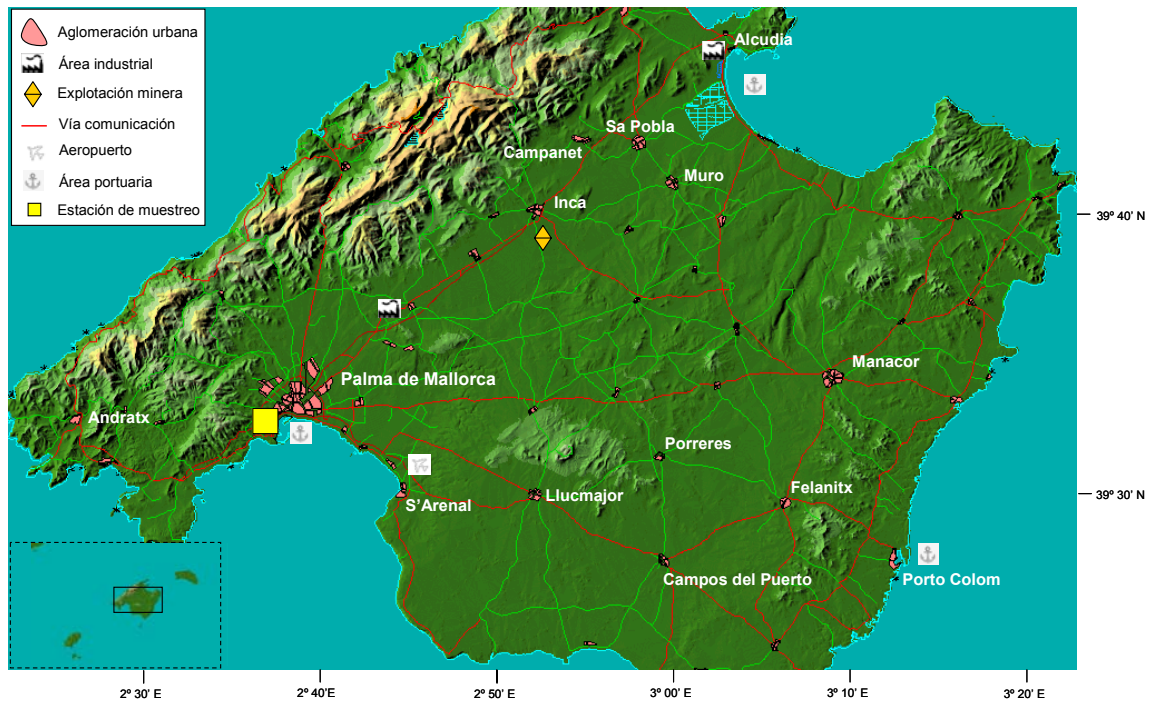


Figura 1.7. Mapa de localización de la estación de Castillo de Bellver. Situación de las áreas industriales y urbanas más importantes, además de otros focos de emisiones antrópicas relevantes.

1.5. Particularidades de la zona de estudio

La gran variabilidad climática que ocurre en el continente europeo influye decisivamente en la composición del material particulado atmosférico. Factores ambientales de carácter regional como temperatura, humedad relativa, radiación solar, pluviometría y dinámica atmosférica influyen decisivamente en la cantidad de material particulado y en la composición de dicho material. Otros factores pueden ser muy importantes, como por ejemplo el importante incremento que ha experimentado el sector de la construcción durante la última década, o la *dieselización* progresiva del parque automovilístico (Querol et al., 2006). Además, la proximidad de esta región a las extensas zonas desérticas del Norte de África debe tenerse en cuenta, ya que el transporte de material particulado en suspensión desde estas áreas puede llegar a ser muy frecuente, ocasionando en numerosas ocasiones la superación del valor límite diario para PM₁₀ (50 µg/m³) establecido por la Directiva Europea 1999/30/CE (Querol et al., 1998a, 1998b; Artíñano et al., 2001; Rodríguez et al., 2001, 2002; Escudero et al., 2005, 2007).

1.5.1. Dispersión y transporte de contaminantes

En el estudio de la contaminación atmosférica por material particulado es fundamental conocer las diferentes fuentes de material particulado que pueden contribuir a incrementar los niveles de partículas en aire ambiente, pero no debe olvidarse la importancia de la dispersión de los contaminantes atmosféricos, que está condicionada por la dinámica atmosférica a escala local, regional y sinóptica.

El área seleccionada para este estudio se encuentra dentro de la parte occidental de la cuenca mediterránea. En esta zona del Sur de Europa se han realizado numerosos estudios relacionados con la dinámica atmosférica a escala regional y su influencia en la dispersión y transporte de los contaminantes atmosféricos (Millán et al., 1992, 1997, 2000; Mantilla et al., 1998; Soriano et al., 1998; Salvador, 1999; Toll & Baldasano, 2000; Gangoiti et al., 2001; Palau, 2003; Jorba et al., 2004; Jiménez et al., 2005, 2006). Los numerosos estudios realizados se deben a la complejidad y variabilidad de la dinámica atmosférica de esta región del Sur de Europa.

A escala sinóptica, la dinámica atmosférica del Mediterráneo occidental está determinada por la interacción entre la circulación general típica de latitudes medias, y un sistema de altas presiones semi-permanente: el anticiclón de las Azores (Millán et al., 1997; Palau, 2003). Estos patrones globales favorecen por una parte el paso de sistemas de bajas presiones, generalmente durante el invierno, debido a que el anticiclón de las Azores desciende latitudinalmente. Por el contrario, el ascenso

latitudinal del cinturón subtropical de altas presiones (del cual forma parte el anticiclón de las Azores), que ocurre durante el periodo estival, origina condiciones de subsidencia atmosférica a escala general (zona de subsidencia de la circulación de Hadley), al mismo tiempo que inhibe la irrupción de borrascas en estas latitudes (Millán et al., 1997; Palau, 2003). Estos patrones macroescalares implican diferencias importantes, en términos de dispersión de contaminantes, en función de la época del año.

La gran complejidad de la dinámica atmosférica de la cuenca occidental del Mediterráneo está relacionada con los sistemas atmosféricos mesoescalares, causados en gran medida por las particularidades orográficas de esta región, además de otros aspectos de carácter local. Durante la época estival, la cuenca mediterránea está frecuentemente desacoplada de la circulación general desde el Oeste, y dado que el gradiente barométrico que se registra es muy bajo, los procesos atmosféricos mesoescalares adquieren una gran relevancia (Millán et al., 1992). En estas condiciones, los gradientes térmicos entre mar y tierra, unidos a la compleja topografía de la cuenca mediterránea, controlan la dinámica atmosférica durante esta época (Figura 1.8). La ausencia de vientos importantes a escala sinóptica y la fuerte insolación favorecen el desarrollo diurno de bajas térmicas sobre el centro de la Península Ibérica y el Norte de África. Estos sistemas de bajas presiones relativas están compensados por un centro anticiclónico sobre el Mediterráneo, donde prevalecen condiciones de subsidencia de masas de aire (Figura 1.8). Ambos sistemas mesoescalares, de periodicidad diurna, originan intensas circulaciones atmosféricas a escala regional, pero limitan la renovación de las masas de aire a una mayor escala (Gangoiti et al., 2001; Millán et al., 2002). Las condiciones que se registran, reforzadas por la compleja orografía de esta región son favorables a la recirculación de las masas de aire (Millán et al., 1992; Millán et al., 1997) sobre la cuenca mediterránea (Figura 1.8). La costa mediterránea española presenta una orografía importante, con elevaciones que superan los 1500 metros, y orientaciones de ladera al Este y Sur. Estos factores implican el desarrollo de brisas de ladera desde primera hora de la mañana en condiciones de intensa insolación (muy frecuentes durante el periodo estival), que refuerzan las brisas marinas. Las cadenas montañosas actúan como barreras físicas que obligan a las masas de aire a ascender, constituyendo verdaderas *chimeneas orográficas* (Figura 1.8). Estos vientos ascendentes encuentran en altura flujos de componente Oeste y Noroeste que fuerzan a las masas de aire a fluir hacia el Mediterráneo, donde prevalecen las condiciones de subsidencia. Se generan en estas condiciones recirculaciones de masas de aire sobre el litoral Mediterráneo, que inhiben la renovación de las masas de aire a escala regional (Millán et al., 1997; Gangoiti et al., 2001; Millán et al., 2002).

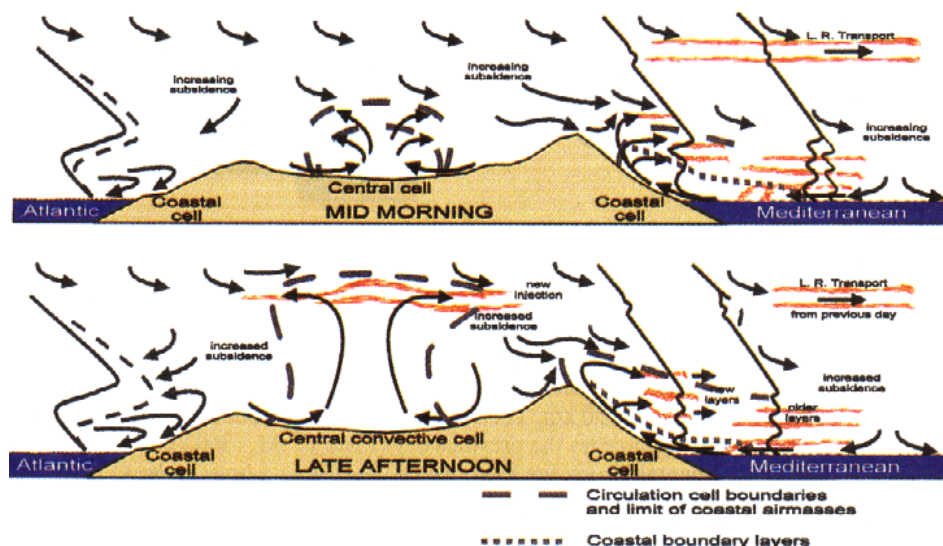


Figura 1.8. Esquema general de la Península Ibérica mostrando la circulación atmosférica típica al mediodía (superior) y al final de la tarde (inferior) durante los escenarios estivales en que se desarrolla la Baja Térmica Ibérica. Se distingue claramente la recirculación y la acumulación de masas de aire envejecidas sobre el Mediterráneo, (Millán et al., 1997).

En una escala menor, los accidentes topográficos como valles o cadenas montañosas son los que condicionan las componentes de viento en cada emplazamiento. De este modo, la orientación de los valles o de las cadenas montañosas principales determinará las componentes de viento dominantes en cada zona de estudio, al margen de la circulación sinóptica. Este hecho puede tener implicaciones importantes a la hora de estudiar la variabilidad de los niveles de material particulado. Por una parte, es muy importante conocer la situación sinóptica ya que puede ayudar a interpretar incrementos o descensos en los niveles de partículas. Por otra parte es esencial estudiar la dinámica atmosférica a escala local, así como la ubicación de fuentes de emisión de material particulado atmosférico. Del mismo modo, no deben olvidarse los procesos mesoescalares, que son especialmente relevantes en la zona de estudio.

Otros de los aspectos determinantes en la dispersión de los contaminantes es la variabilidad del espesor de la capa de mezcla, entendida ésta como el volumen de aire disponible en la baja troposfera en el que se diluyen los contaminantes atmosféricos. La altura de la capa de mezcla está bien correlacionada con la capa de inversión térmica (Irwin, 1985; Dayan et al., 1988; Crespi et al., 1995; Stull, 1998). En las zonas centrales de la Península Ibérica se han realizado diversos estudios, tanto en zonas del interior peninsular (Crespi et al, 1995), donde se han obtenido espesores máximos (hasta 3 Km) durante la época estival como consecuencia del desarrollo de la Baja Térmica Ibérica y la intensa dinámica convectiva; como en zonas costeras, donde los espesores mínimos han correspondido al periodo estival (Millán et al., 1997; Soriano et al., 2001; Pérez et al, 2004; Sicard et al., 2006) como consecuencia de dos factores principales: 1) La subsidencia compensatoria que se registra sobre el

Mediterráneo durante esta época; 2) La capa límite marina, esto es, el aire relativamente más frío que acompaña a la brisa marina, y que se registra hasta una distancia de aproximadamente 5 Km de la línea de costa (Soriano et al., 2001). La conjunción de ambos factores resulta en espesores de la capa de mezcla entre 400 y 800 m.s.n.m (metros sobre el nivel del mar) en las horas de mayor insolación.

Por tanto, según los resultados obtenidos en otros trabajos, la evolución estacional del espesor de la capa de mezcla será diferente entre las áreas continentales y las zonas costeras. En las zonas continentales la estacionalidad vendrá definida por un mayor desarrollo estival de la capa de mezcla, y menor desarrollo durante el invierno, especialmente bajo situaciones anticiclónicas (Crespi et al., 1995). En las áreas costeras la evolución estacional será inversa, con mínimo desarrollo durante el verano, y un mayor espesor durante el invierno. En este estudio se han seleccionado dos localizaciones costeras (Barcelona-CSIC y Castillo de Bellver) y una localización continental (Montseny). La variabilidad del espesor de la capa de mezcla tendrá un importante impacto en todos los tipos de emplazamiento, pero adquirirá mayor relevancia en el caso de Montseny, dada su localización a 700 m de altitud sobre el nivel del mar. Esta localización en altura implica que en numerosas ocasiones durante el invierno (especialmente durante escenarios anticiclónicos) esta estación queda fuera de la influencia de las emisiones antrópicas regionales producidas en la Depresión Prelitoral (Vallès oriental y occidental) y el Barcelonès, principalmente, y en consecuencia los aportes de material particulado regionales serán muy reducidos. En estos casos se formarán intensos episodios de contaminación en las citadas zonas, donde se registran elevadas emisiones de contaminantes industriales. Por el contrario, las emisiones registradas en zonas alejadas podrán alcanzar dicho emplazamiento durante los meses estivales ya que la capa de mezcla presenta un desarrollo vertical mucho mayor y por tanto la estación queda dentro del volumen de aire donde se dispersan los contaminantes atmosféricos.

1.5.2. Factores ambientales

Hay compuestos volátiles o cuya presencia en forma de partícula depende en gran medida de factores ambientales como la **temperatura y la humedad relativa**, además de la presencia de otras especies. Los compuestos de nitrógeno, especialmente el NH_4NO_3 , se presentan generalmente en forma sólida a temperaturas ambientales relativamente elevadas (Stelson & Seinfeld, 1982; Harrison & Pio, 1983; Harrison & Msibi, 1993; Cabada et al., 2004; Park et al., 2005). En regiones donde las temperaturas ambientales sean frescas o frías, los compuestos de nitrógeno en los aerosoles se presentarán predominantemente en forma sólida/líquida dependiendo de la humedad, mayoritariamente en forma de NH_4NO_3 . Este componente suele presentar una granulometría fina dominante, generalmente inferior a 1 μm . Por el contrario, en

regiones donde las temperaturas superen el umbral de los 20° C (por ejemplo el verano en el Sur de Europa y la mayor parte del año en las islas Canarias), la presencia de NH_4NO_3 será mucho menos frecuente, estando los compuestos de nitrógeno en forma de NaNO_3 y/o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Querol et al., 1998a; Viana, 2003; Alastuey et al., 2005; Castillo, 2006). En estos casos las fases gaseosas, principalmente HNO_3 , pueden reaccionar con otros componentes como el aerosol marino (NaCl) y/o la materia mineral (CaCO_3) según las siguientes reacciones [1] y [2] (Harrison & Pio, 1983; Querol et al., 1998a; Wall et al., 1988; Moya et al., 2004):

El resultado de estas reacciones es la formación de aerosoles inorgánicos secundarios a partir de HNO_3 y partículas minerales o de aerosol marino. A diferencia del NH_4NO_3 , estos componentes suelen presentar una granulometría gruesa dominante, ya que los precursores minerales o marinos en forma sólida se presentan fundamentalmente en la moda gruesa. En una situación intermedia se encuentran las regiones que presentan una estacionalidad muy marcada, como por ejemplo la Península Ibérica (Querol et al., 2004a), donde los periodos invernales suelen caracterizarse por las bajas temperaturas, mientras que durante la época estival las temperaturas pueden alcanzar registros muy elevados. Bajo estas condiciones climáticas puede esperarse la presencia de NH_4NO_3 durante el invierno, y NaNO_3 y/o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ durante el verano.

El aumento de la humedad relativa incrementa la velocidad de oxidación de algunas especies gaseosas como el SO_2 y NO_x (Seinfeld & Pandis, 1998). Además, la estabilidad termodinámica de alguna especie química como NH_4NO_3 está influenciada por la humedad relativa ya que a mayor humedad relativa, este compuesto (muy higroscópico) es estable a temperaturas algo superiores (Seinfeld & Pandis, 1998).

La **radiación solar** es otro de los factores a tener en cuenta ya que supone gran parte de la energía que se consume en algunas reacciones químicas como la oxidación de SO_2 a SO_4^{2-} . Ya se ha comentado anteriormente que la radiación solar puede activar procesos de nucleación de partículas (Hidy, 1994; Kulmala et al., 2001.; Boy & Kulmala, 2002; Van Dingenen et al., 2004; Robinson et al., 2007). Cabe esperar que los mayores niveles de radiación solar que se registran en las zonas de Sur de Europa con respecto a las regiones del Norte favorezcan la oxidación del SO_2 , si bien hay que tener presente que las mayores emisiones de SO_2 se registran en el Centro y Este del continente europeo.

Otro de los aspectos importantes que diferencian a las regiones del Norte y Oeste de Europa con respecto a las del Sur, y especialmente a las regiones mediterráneas, es la **pluviometría**. En las regiones atlánticas y del Norte de Europa, las precipitaciones se distribuyen de forma relativamente uniforme a lo largo del año y son más abundantes, mientras que en las regiones del Sur y el área mediterránea las precipitaciones acontecen de manera más irregular, muchas veces con carácter torrencial, acumulando registros generalmente menos importantes. En este sentido,

las regiones del área mediterránea pueden registrar extensos periodos de tiempo sin precipitaciones apreciables (Martín-Vidé & Olcina, 2001). Estos hechos tienen implicaciones directas sobre la disponibilidad de material particulado en suspensión en la atmósfera, ya que las precipitaciones producen el lavado de las partículas en suspensión (*in-cloud* y *bellow-cloud scavenging*). Por otra parte, las zonas que registran una mayor pluviometría tendrán una cubierta vegetal más desarrollada y densa, lo cual reducirá el potencial de resuspensión desde el suelo. En una escala local, uno de los efectos más importantes relacionados con la pluviometría es el lavado de las vías de tránsito que se produce durante los periodos lluviosos. La ausencia de precipitaciones favorece la acumulación de material particulado, fundamentalmente materia mineral procedente del desgaste del firme de rodadura, y de procesos de construcción y demolición, entre otros (Querol et al., 2004a; Querol et al., 2007), sobre las vías de tránsito. El tráfico rodado ocasiona la resuspensión de dicho material, lo cual implica una fuente adicional de material particulado en suspensión con respecto a las regiones donde se registra el frecuente lavado natural de las vías de tránsito.

1.5.3. Transporte de masas de aire desde el Norte de África

Los episodios de transporte de masas de aire desde el continente africano ocurren en la Península Ibérica entre el 5% en las regiones noroccidentales y >20% regiones sur orientales (Querol et al., 2004; Escudero, 2006; Escudero et al., 2007). La elevada frecuencia de transporte de masas de aire desde el Norte de África que se registra en el Sur y Este de la Península Ibérica (Rodríguez et al., 2002; Escudero et al., 2007) es una de las causas que explican los elevados niveles de partículas en suspensión que se registran en estas áreas con respecto a otras zonas españolas y europeas (Querol et al., 2004).

Uno de los aspectos más interesantes, con implicaciones a nivel legislativo, pero también en un contexto climático, es la cuantificación de los aportes africanos durante cada uno de los eventos. La cuantificación de estos aportes no es sencilla, y debe realizarse en zonas donde los aportes de materia mineral desde fuentes antrópicas sean mínimos, es decir, esta cuantificación ha de realizarse en estaciones de fondo regional. Una metodología que permite la cuantificación de estos aportes es el análisis químico. Se trata de una técnica precisa pero extremadamente costosa, por lo que su aplicabilidad a gran escala (para cubrir todo el territorio) no es viable. En este trabajo se propone una metodología sencilla, de fácil aplicación, y sobretodo poco costosa económicamente, que permite calcular la contribución diaria de polvo africano a los niveles de PM_{10} durante los días en que se ha identificado el impacto de un episodio de este tipo.

Durante los episodios africanos, el incremento acusado que se registra en los niveles de material mineral con respecto a los días en que no se registran estos aportes es manifiesto (Querol et al., 1998a; Alastuey et al., 2004; Querol et al., 2004a; Viana et al., 2005; Castillo, 2006; Salvador et al., 2007), sin embargo se ha encontrado el incremento de otros componentes químicos, en concreto sulfato y nitrato (Alastuey et al., 2005; Castillo, 2006). Este fenómeno puede ser explicado debido a la interacción entre las masas de aire de origen africano con las masas de aire de origen regional y local, las primeras conteniendo partículas de composición carbonatada y las segundas aerosoles y/o especies gaseosas de composición nitrada y sulfatada.

1.5.4. Algunos factores antrópicos específicos

El importante incremento que ha experimentado el sector de la **construcción** en los últimos años tiene implicaciones referentes a la contaminación atmosférica por material particulado, principalmente. Los procesos de movimiento de tierras, el transporte de materiales, la construcción en sí misma, los procesos de extracción de materias primas para la fabricación de cemento (carbonatos y arcillas) y otros materiales como ladrillos y azulejos (arcillas), y la fabricación de estos materiales, son actividades que implican generalmente elevadas emisiones de material particulado a la atmósfera. La deposición de dicho material sobre las vías de tránsito, y la escasa capacidad natural de lavado de estas vías en la cuenca mediterránea retroalimentan las emisiones de material particulado en suspensión a la atmósfera.

Otro de los factores antrópicos que deben tenerse presentes es la **dieselización** progresiva del parque de vehículos que se ha registrado en Europa occidental (Querol et al., 2006), acompañada del incremento generalizado del parque de vehículos. La combustión en los motores de los vehículos genera emisiones contaminantes a la atmósfera en forma gaseosa (CO, CO₂, NO_x, COVs) y en forma de partícula. Las emisiones de material particulado derivadas de la combustión en motores de vehículos están constituidas por compuestos orgánicos, carbono elemental y otros componentes como metales, nitratos o sulfatos no combustibles (Querol et al., 2006). El funcionamiento interno de un motor diesel origina mayores emisiones de carbono elemental, NO_x, Hidrocarburos (HC) y CO con respecto a los homólogos de gasolina (Querol et al., 2006). La reducción de este tipo de emisiones es uno de los temas de mayor actualidad. Hasta el momento se han experimentado algunas posibles soluciones como la instalación de reactores catalíticos de oxidación para la reducción de los niveles de HC, o filtros para retener las partículas. Sin embargo los reactores catalíticos pueden implicar el incremento en los niveles de emisión de NO₂, por lo cual la reducción de los niveles de NO_x debería realizarse mediante la instalación de sistemas de adsorción química o reactores de reducción selectiva con amoníaco o urea (Querol et al., 2006).

El tercero de los factores a tener en cuenta es la elevada proporción de **motocicletas** que hay en Barcelona con respecto a otras ciudades europeas. Según los datos que ofrece la Dirección General de Tráfico, en Cataluña había más de 486,000 motocicletas en el año 2005 (la mayoría en Barcelona), lo que supone algo más del 10% del total de vehículos. Teniendo en cuenta que las emisiones de HC, CO, CO₂ y NO_x generadas por las motocicletas (g/Km) son mucho más elevadas que aquellas generadas por los turismos (Vasic & Weilenmann, 2006), y dado el elevado número de estos vehículos en Cataluña, el impacto de estas emisiones sobre los niveles de PM, número de partículas y contaminantes gaseosos puede ser muy importante.

1.6. Parámetros de medida del material particulado atmosférico

La medida de los niveles de material particulado atmosférico puede expresarse en función de la masa por unidad de volumen, del número, superficie o volumen por unidad de volumen de aire. Masa y número son parámetros que pueden variar de forma inversa, es decir, el mayor número de partículas se obtiene para los tamaños de partícula más pequeños y corresponde con la menor masa que éstas representan y viceversa, las partículas que más masa suponen son en conjunto un pequeño número en comparación con el total siendo las de mayor tamaño (Figura 1.1).

1.6.1. Concentración en masa por unidad de volumen

El parámetro de medida más habitual es la determinación de la concentración en masa por unidad de volumen, bien del total de partículas en suspensión, o bien a partir de un determinado tamaño de partícula (Figura 1.9). En consecuencia puede determinarse la concentración de partículas en suspensión totales (PST) por unidad de volumen, sin discriminar granulometría. Actualmente es más común la medida de la concentración en masa de partículas por unidad de volumen por debajo de una determinada granulometría. Los parámetros más utilizados son PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ (concentración en masa por unidad de volumen de partículas cuyo diámetro es inferior a 10, 2.5 y 1 µm).

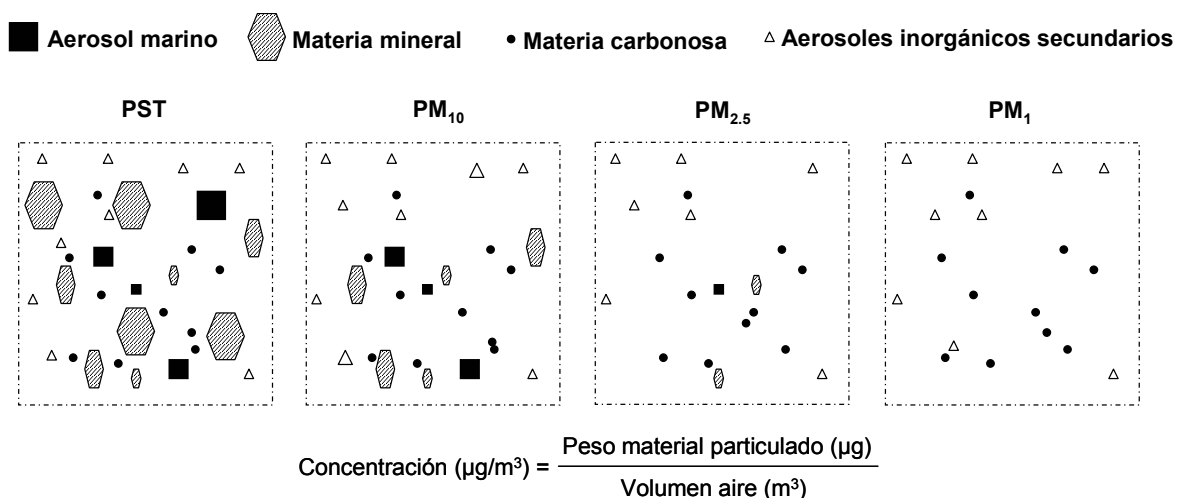


Figura 1.9. Representación esquemática del significado de PST, PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁.

1.6.2. Concentración en número, superficie o volumen por unidad de volumen

Otro de los parámetros de monitorización de la calidad del aire utilizados es la medida del número (también superficie y volumen) de partículas por unidad de volumen de aire. Pese a que las directivas de calidad del aire actuales no establecen la medida del número de partículas como un parámetro de control, la organización mundial de la salud en el informe WHO (2006) recomienda la medida del número de partículas como un parámetro clave para la realización de estudios epidemiológicos. La medida del número de partículas puede ser complementada con el fraccionamiento granulométrico de dicho material particulado, obteniéndose de esta forma la medida del número en distintos rangos granulométricos.

Existen numerosos estudios de medidas de número de partículas y distribución de tamaños en diferentes tipos de ambientes, desde zonas remotas situadas en los casquetes polares o en áreas boscosas alejadas de fuentes de emisión de carácter antrópico, hasta áreas fuertemente influenciadas por emisiones de origen antrópico, especialmente derivadas de tráfico rodado (Tabla 1.2). Lo que se observa en todos estos estudios es un incremento muy marcado de los niveles de partículas desde los entornos más remotos hasta las zonas altamente influenciadas por emisiones derivadas del tráfico rodado. Los diferentes estudios señalan el tráfico rodado como la fuente principal de número de partículas, especialmente en entornos urbanos.

Los diferentes estudios realizados en los distintos tipos de ambientes (Tabla 1.2) muestran como la concentración en número de partículas incrementa desde las zonas de fondo regional (2,500-10,000 cm^{-3}) hasta las zonas de intenso tráfico (15,000->100.000 cm^{-3}), con niveles intermedios en áreas de fondo urbano (7,700-30,000 cm^{-3}).

Tabla 1.2. Niveles de concentración de número de partículas obtenidos en diferentes realizados en diferentes ambientes y localizaciones.

Estudio	Tipo ambiente	Zona estudio	Rango Granulométrico (nm)	Concentración (cm ⁻³)
Wehner et al., 2002	Tráfico (street canyon)	Leipzig (Alemania)	3-800	32,000-110,000
Boy & Kulmala, 2002	Rural (bosque boreal)	Hyttiälä (Finlandia)	3-500	180-20,000
Ketzel et al., 2004	Rural (EMEP)	Vavihill (Suecia)	3-900	2,500
	Suburbana	Lille Balby (Dinamarca)	3-900	4,500
	Fondo Urbano	H.C. Orsted Institute (Dinamarca)	3-900	7,700
Zhu et al., 2002	Tráfico (major highway)	Downey (Los Angeles, California)	6-220	180,000-350,000
Gramotnev & Ristovski, 2004	Tráfico	Brisbane (Australia)	4-710	15,200
Wichmann et al., 2000	Fondo Urbano + Tráfico	Erfurt (Alemania)	10-2,500	18,000
Minoura & Takekawa, 2005	Fondo Urbano	Nagakute (Japón)	14-685	2,800-18,000
Zhou et al., 2004	Fondo urbano	Pittsburg (Pensilvania)	3-2,500	27,000
Lingard et al., 2006	Tráfico	Leeds (Reino Unido)	6-10,000	18,000-34,000
Kerminen et al., 2007	Tráfico	Helsinki (Finlandia)	7-1020	100,000
Koponen et al., 2001	Fondo urbano	Helsinki (Finlandia)	7-500	10,000-30,000
Hauck et al., 2004	Fondo urbano	Viena (Austria)	7-500	26,000
	Industrial	Linz (Austria)	7-500	23,400
	Rural	Streithofen (Austria)	7-500	10,300
	Suburbana	Graz (Austria)	7-500	22,500
Rodríguez et al., 2005	Rural	Ispra (Italia)	5-800	10,300
Rodríguez et al., 2007	Fondo Urbano	Barcelona (presente estudio)	13-800	16,800
	Fondo Urbano	Milán (Italia)	10-800	25,800
	Fondo Urbano	Londrés (Reino Unido)	10-415	11,400
Mólnar et al., 2002	Suburbana + Tráfico	Goteburgo (Suecia)	10-368	2,360
Harrison et al., 1999	Fondo Urbano	Birmingham (Reino Unido)	7-500	28,600-36,600
	Tráfico (street canyon)	Birmingham (Reino Unido)	7-500	96,000
Mejía et al., 2007	Tráfico	Brisbane (Australia)	15-630	5,000-17,000
Tuch et al., 2003	Fondo Urbano + Tráfico	Leipzig (Alemania)	10-800	17,900
	Fondo Urbano + Tráfico	Erfurt (Alemania)	10-800	21,800
Ström et al., 2003	Rural (Ártico)	Zeppelin Mountain (Siberia)	20-630	50-500

En este punto se plantean las siguientes cuestiones. ¿Que parámetro es más adecuado para la monitorización de la calidad del aire, la medida de la concentración en masa (PST, PM₁₀, PM_{2.5} o PM₁) o la medida de la concentración del número de partículas (superficie y volumen) por unidad de volumen? o ¿Es complementaria la información que suministran?

La medida de la masa o del número de partículas por unidad de volumen no tiene por qué ser equivalente. Pueden darse casos en que el número de partículas sea muy elevado debido a la contribución de la moda de nucleación y Aitken, mientras que la masa sea relativamente baja. De forma inversa pueden existir casos en que la masa sea muy elevada y el número sea muy bajo.

En este trabajo se presentan medidas simultáneas de niveles de partículas en masa y número (superficie y volumen) por unidad de volumen en el área urbana de

Barcelona. El estudio detallado de la variabilidad de los niveles de masa y número permitirá comparar la información que suministran ambos parámetros, así como seleccionar el más adecuado para la monitorización de la calidad del aire.

Los resultados obtenidos en una zona de fondo urbano en Alemania (Wichmann et al., 2000) indican que el número de partículas entre 10-100 nm supone el 88% del número de partículas entre 10 nm y 2.5 µm, mientras que la contribución a la masa solamente supone el 3% (Figura 1.10).

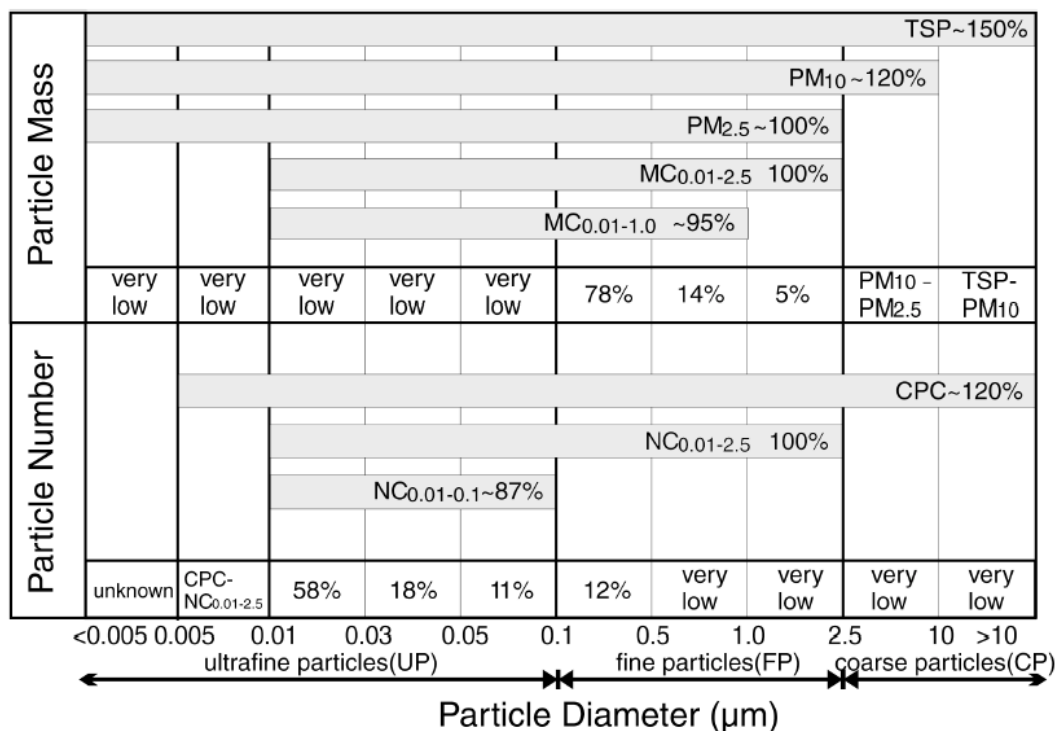


Figura 1.10 Relación entre la concentración en número y en masas de partículas por unidad de volumen (Wichmann et al., 2000).

1.7. Marco normativo actual y propuestas futuras

La actual Directiva Europea de Calidad del Aire 1999/30/CE (Tabla 1.3), traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 1073/2002, tiene por objeto establecer valores límite y en caso necesario, umbrales alerta, para los niveles de dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre, partículas en suspensión y plomo en aire ambiente. Además se pretenden evaluar estas concentraciones de contaminantes atmosféricos, obtenerse información adecuada sobre los mismos y mantener informada a la población sobre el estado de la calidad del aire. En la medida de lo posible, la nueva Directiva se propone como objetivo principal el mantener la calidad del aire en aquellas zonas donde es buena y mejorarla en las zonas donde no

lo sea, implementándose en la medida de lo posible las medidas adecuadas para materializar dicha mejora.

Tabla 1.3. Comparativa de valores límite para PM₁₀ y PM_{2.5} según la normativa de calidad del aire Europea/Española y americana, así como propuestas para su modificación futura.

		Real Decreto 1321/1992	Directiva 1999/30/CE	Propuesta Directiva octubre 2006	Directiva EPA	Propuesta EPA
Valor límite anual (µg/m ³)	PST	150				PM _{2.5-10} 70 µg/m ³ PM _{2.5} 15 µg/m ³
	PM ₁₀		40 (año 2005)	40 (año 2010)	50 (1987)	
	PM _{2.5}			25 (año 2015)	15 (1997)	
Valor límite diario (µg/m ³)	PST	300				PM _{2.5-10} 70 µg/m ³ PM _{2.5} 35 µg/m ³
	PM ₁₀		50	50	150 (1987)	
	PM _{2.5}				65 (1997)	
Máximo anual superaciones del VLD	PST	18				
	PM ₁₀		35	35	7	
	PM _{2.5}				4	
Reducción a la Exposición	PST					
	PM ₁₀					
	PM _{2.5}			20% del nivel medio 2008-2010 a cumplir en 2018-2020		

Con respecto al material particulado atmosférico, la Directiva 1999/30/CE considera el material particulado atmosférico según dos fracciones granulométricas, PM₁₀ (las partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 10 µm, con una eficiencia de corte del 50 % a 10µm) y PM_{2.5} (las partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 2,5 µm, con una eficiencia de corte del 50 % a 2.5 µm).

En el artículo 5 de dicha Directiva se establece que los Estados Miembros adoptarán las medidas necesarias para cumplir los valores límite fijados. Hasta el momento se han fijado valores límite para las concentraciones de PM₁₀ (Tabla 1.3) aunque se han propuesto valores límite para las concentraciones de PM_{2.5}. La Directiva Europea 1999/30/CE establece un valor límite anual para PM₁₀ (40 µg/m³) y un valor límite diario para este mismo parámetro (50 µg/m³) que no deberá excederse en más de 35 ocasiones al año.

Actualmente existe una propuesta de la Directiva Europea complementaria a la Directiva existente para PM₁₀, para regular los niveles de PM_{2.5}. Se establece un valor objetivo para 2010 de 25 µg/m³ de PM_{2.5} anual único para todo el territorio de la Unión Europea (UE), es decir, para los diferentes tipos de estación incluidos "hotspots", que

posteriormente se convertirá en valor límite. No se establece un valor límite diario para $PM_{2.5}$. Esta propuesta plantea un Índice de Reducción de Exposición desde el trienio 2008-2010 hasta el trienio 2018-2020, fijado en un 20%. Esta medida significa que el promedio de $PM_{2.5}$ registrado en el primer trienio, si ha sido de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, deberá ser de $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ o inferior en el segundo trienio.

Esta Directiva advierte que, cuando las superaciones del valor límite de $50 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ sean por algún fenómeno natural, deben justificarse debidamente para que se descuenten del cómputo anual de superaciones del valor límite diario. Entre estos fenómenos naturales se incluyen las intrusiones de masas de aire de origen desértico, que en muchos casos tienen un impacto evidente sobre los niveles de partículas. En la Directiva (según el artículo 2.15 de la Directiva 1999/30/CE) aparece el siguiente texto referente a lo comentado en este párrafo: “Existen casos en que el incumplimiento de los valores límite puede ser descontado por la CE cuando los valores límite son sobrepasados por la influencia de fenómenos naturales como pueden ser: *las erupciones volcánicas, actividades sísmicas, actividades geotérmicas, o los incendios de zonas silvestres, los fuertes vientos o la resuspensión atmosférica o el transporte de partículas naturales procedentes de regiones áridas*”.

La Directiva 1999/30/CE establece un valor límite anual, a partir del año 2005, para la concentración de Pb en aire ambiente ($500 \text{ ng}/\text{m}^3$). La Directiva 107/2004/CE establece para As, Ni y Cd ($6, 20$ y $5 \text{ ng}/\text{m}^3$, respectivamente) valores objetivo medios anuales, a cumplir a partir del año 2013.

II. ANTECEDENTES

La presente memoria de tesis está precedida de otros trabajos, focalizados todos ellos en el estudio del material particulado en suspensión en diferentes regiones y ambientes de España. En las Tablas 1.4 y 1.5 se citan los trabajos más relevantes en los que ha estado involucrado el grupo de geociencias ambientales y cristalografía del Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera”. Los diferentes estudios han sido desarrollados en distintos ambientes (áreas rurales y remotas, zonas urbanas e industriales, estaciones próximas al tráfico, inmediaciones de centrales térmicas, áreas con suelos altamente contaminados por metales pesados), con unos objetivos muy variados:

- Evaluación de los niveles y la composición química del material particulado atmosférico en distintas fracciones granulométricas en base a las directivas de calidad de aire.
- Estudio de la variabilidad de niveles de PST, PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en base a los diferentes escenarios meteorológicos y de transporte. En muchos casos se ha teniendo en cuenta la influencia de emisiones antrópicas próximas.
- Caracterización química de PM en diferentes fracciones granulométricas e interpretación de la variabilidad composicional registrada en base a factores meteorológicos, locales y externos.
- Identificación y cuantificación de fuentes de material particulado a partir de los resultados de especiación química.
- Caracterización química de la deposición húmeda y seca del material particulado en suspensión en diferentes ambientes (central térmica, troposfera libre, fondo regional, fondo urbano).

Tabla 1.4. Tesis doctorales desarrolladas en el ámbito de la caracterización de niveles, composición y fuentes de material particulado atmosférico en España en las que el grupo de investigación del Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera” (CSIC) ha participado. **D.A.**: Deposición atmosférica, **N**: Niveles PM, **Cp**: composición PM, **F**: identificación fuentes PM, **CT**: Central térmica, **FR**: fondo regional, **FU**: fondo urbano, **FI**: fondo industrial, **NE**: Noreste, **E**: Este, **N**: Norte, **Can.**: Canarias, **NW**: Noroeste; **C**: Centro, **SW**: Suroeste, **PIB**: Península Ibérica

Autor	Año publicación	Temática	Observaciones	Área estudio
<i>Chaves A.</i>	2001	D.A.	CT	NE
<i>Rodríguez S.</i>	2002	N, Cp, F	FR, FU	NE y E
<i>Viana M.</i>	2003	N, Cp, F	FU, FI	NE, N y Can.
<i>Salvador P.</i>	2004	N, Cp, F	FR, FU	NW y C
<i>Sánchez de la Campa A.</i>	2004	N, Cp, F	FI	SW
<i>Castillo S.</i>	2006	N, Cp, F	FR, FU	NE y Can.
<i>Escudero M.</i>	2006	N, D.A.	FR	PIB
<i>Minguillón M.C.</i>	2007	N, Cp, F	FI	E

Tabla 1.5. Publicaciones más relevantes en revistas internacionales relacionadas con estudios de caracterización de niveles, composición y fuentes de material particulado atmosférico en España en las que el grupo de investigación del Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera” (CSIC) ha participado. **D.A.**: Deposición atmosférica, **N**: Niveles PM, **Cp**: composición PM, **F**: identificación fuentes PM, **CT**: Central térmica, **FR**: fondo regional, **FU**: fondo urbano, **FI**: fondo industrial, **NE**: Noreste, **E**: Este, **N**: Norte, **Can.**: Canarias, **NW**: Noroeste; **C**: Centro, **SW**: Suroeste, **PIB**: Península Ibérica

Autor	Año publicación	Temática	Observaciones	Área estudio
<i>Alastuey et al.</i>	2000	N	CT	NE, E
	2004	N, Cp	CT	NE, E
	2005	N, Cp	Africano	Can.
	2007	N	Puerto	NE
<i>Artiñano et al.</i>	2001	N	FR, FU, FI	NE, C, SE
	2007	N	Puerto	NE
<i>Escudero et al.</i>	2005	D.A.	FR, Africano	NE
	2006	N	FR, Africano	PIB
	2007	N	FR	PIB
<i>Jacquemim et al.</i>	2006	N, Cp	Epidemiología	NE
<i>Minguillón et al.</i>	2007	N, Cp	FI	E
	2007	Cp, F	FI	E
<i>Moreno et al.</i>	2005	N	FI	C
	2006a	N	FR, FU, FI	C
	2006b	Cp	FU, FI	N, C, NE, SW, Can.
<i>Moreno et al.</i>	2007	Cp, F	Puerto	NE
<i>Piñeiro et al.</i>	2003	Cp	Metales	NW
<i>Putaud et al.</i>	2004	Cp	FR, FU, tráfico	E, NE
<i>Querol et al.</i>	1996	Mineralogía	CT	NE
	1998a	N, Cp	CT	NE
	1998b	N, F	CT	NE
	2000a	F sulfatos	CT	NE
	2000b	N, Cp	Doñana	SW
	2001a	N	FR, FU, tráfico	E
	2001b	Cp, F	FU, tráfico	NE
	2002	Cp, F	FI	SW
	2004a	N	FR, FU, FI, tráfico	España
	2004b	Cp, F	FR, FU, FI, tráfico	España
	2007	N, Cp	FI	E
	En prensa	N	FR, FU, FI, tráfico	España
	2007	Cp, F	FR, FU, FI, tráfico	España
<i>Rodríguez et al.</i>	2001	FU, FI	Africano	NE, E, SE, SW
	2002	N	FR, FU, Africano	NE, E
	2007	N, Cp	Número partículas	NE
<i>Salvador et al.</i>	2004	FU, FI	FU	C
	2007	N, Cp, F	FR	NW
<i>Sánchez de la Campa et al.</i>	2007	N, Cp	FI	SW
<i>Van Dingenen et al.</i>	2004	N	FR, FU, tráfico	E, NE
<i>Viana et al.</i>	2002	N	FU, Africano	Can.
	2003	N	FU, FI	Norte
	2005	N, Cp	FU	NE
	2006	Cp	Fracción orgánica	NE
	2007a	Cp	FU	NE
	2007b	F	FU, FI	NW, N, C, SW, E
	2007c	Cp	Fracción orgánica	NE
<i>Zabalza et al.</i>	2006	F	FU, FI	N

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del estudio del material particulado atmosférico en tres tipos de ambiente localizados en el Mediterráneo occidental, con un grado variable de influencia antrópica. Se seleccionó una estación de fondo regional en Montseny (Barcelona), que supuso la continuación de un trabajo anterior iniciado en el año 2002 (Castillo, 2006). Actualmente esta estación está englobada dentro de la red europea EUSAAR (*European Super-sites for Atmospheric Aerosol Research*) para la investigación de aerosoles en entornos de fondo regional. Se seleccionó una estación de fondo urbano en Barcelona, que al igual que Montseny, está incluida dentro de la *Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica de la Generalitat de Catalunya*. Finalmente se seleccionó una estación de fondo suburbano en Baleares, que pertenece a la *Xarxa de Vigilància de la Qualitat de l'Aire de les Illes Balears*. Esta zona es gran interés al tratarse de un entorno insular localizado en el centro de la cuenca mediterránea occidental, próxima al continente africano. Este emplazamiento permite caracterizar los niveles de fondo de la parte occidental de la cuenca mediterránea, y además registra con elevada frecuencia la irrupción de masas de aire desde el Norte de África, por lo que representa un emplazamiento idóneo para el estudio de este tipo de episodios.

La medida del número de partículas en España está poco extendida, solamente en el momento actual algunos grupos han comenzado a trabajar en este sentido. Como se ha comentado anteriormente, la Organización Mundial de la Salud recomienda la medida del número de partículas para la realización de estudios epidemiológicos incluyendo este parámetro. Además, la investigación de los aerosoles en la cuenca mediterránea es de gran interés, dada la vulnerabilidad de la misma al cambio climático (IPCC, 2007).

El presente estudio ha sido realizado en el marco de varios proyectos de investigación a nivel nacional e internacional:

1) **Nacional:** Plan Nacional (Influencia de aportes externos, regionales y locales en los niveles y composición de aerosoles atmosféricos en estaciones de fondo y urbanas de España, INTER-REG, CGL2004-05984_C07-02/CLI); Ministerio de Medio Ambiente (Niveles y composición de PM₁₀ y PM_{2.5} y contaminación atmosférica por material particulado y metales en España. CGL2004-05948-C07-02/CLI).

2) **Internacional:** Proyectos Europeos (EUSAAR, RII3-CT-2006-026140); Acciones Integradas (Eventos Naturales. Evaluación del impacto del transporte a larga distancia de material particulado atmosférico del continente africano en la calidad del aire de la Península Ibérica).

3) Estudio comparativo de la caracterización físico-química de los aerosoles urbanos en Milán, Londres y Barcelona (Rodríguez et al., 2007). La parte referente a Barcelona se hizo en el trabajo que aquí se presenta.

III. OBJETIVOS

Pese a los numerosos estudios desarrollados, tanto por el grupo de geociencias ambientales del Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera” (CSIC) como por otros grupos de investigación del Estado español, no se han estudiado hasta el momento algunos aspectos relevantes, que han constituido los objetivos principales de este estudio:

1) Estudio simultáneo de alta resolución de la variabilidad espacial y temporal de los niveles, composición y fuentes de material particulado atmosférico en ambientes con diferente grado de influencia antrópica en el Mediterráneo occidental.

2) Cuantificación y caracterización química de los aportes urbanos a los niveles de material particulado atmosférico.

3) Cuantificación de los aportes de polvo mineral africano a los niveles de material particulado en suspensión en el área de estudio. Desarrollo de una metodología para su aplicación en las redes de control de la calidad del aire.

4) Estudio de la variabilidad y origen de las partículas finas y ultra-finas en el ambiente urbano de Barcelona.

5) Evaluación de diferentes parámetros para el control de la calidad del aire y selección de aquellos más adecuados para la monitorización.

La consecución de los objetivos principales implica la realización de diferentes tareas que se resumen a continuación, y que son explicadas en detalle en el capítulo siguiente:

- Determinación de niveles de material particulado atmosférico en los tres emplazamientos.
- Medida de niveles de partículas finas y ultra-finas en Barcelona (2003-2004).
- Muestreo de las fracciones PM_{10} y $PM_{2.5}$ en las tres áreas de estudio.
- Caracterización de la dinámica atmosférica local e interpretación diaria del origen de las masas de aire.
- Tratamiento en laboratorio y análisis de las muestras de PM_{10} y $PM_{2.5}$ obtenidas.
- Identificación y cuantificación de fuentes de material particulado en cada emplazamiento.

2. METODOLOGÍA

2. METODOLOGÍA

2.1. Zona de estudio

Para la consecución de los objetivos planteados se seleccionaron tres zonas de estudio localizadas en el Mediterráneo occidental (Figura 2.1). Dos de las estaciones de muestreo se sitúan en el Noreste de la Península Ibérica, y pertenecen a la *Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica de la Generalitat de Catalunya*. Una de las estaciones de Cataluña, la estación de Montseny, está incluida en la red EUSAAR. La tercera estación de muestreo está ubicada en el archipiélago balear, y pertenece a la *Xarxa de Vigilància de la Qualitat de l'Aire de les Illes Balears*.

Se seleccionó una estación de muestreo en una zona rural (Montseny), una en un ambiente suburbano (Castillo de Bellver) y una en un área urbana (Barcelona-CSIC).

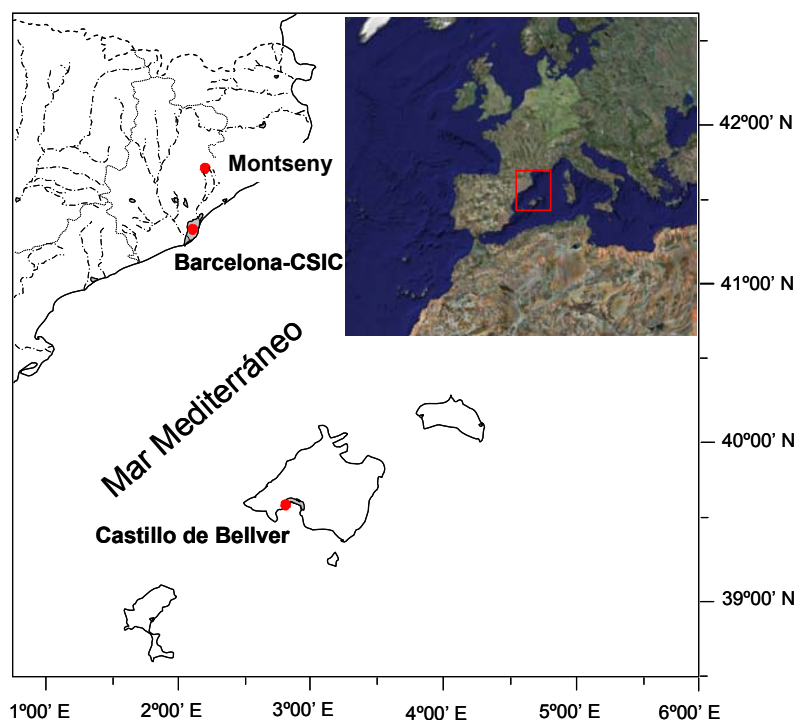


Figura 2.1. Localización del área de estudio y situación de las diferentes estaciones seleccionadas.

Fondo regional. **MONTSENY**

La estación de fondo regional seleccionada se encuentra en el Noreste de la Península Ibérica, en la provincia de Barcelona, dentro del Parque Natural del Montseny. Ubicada en la estación experimental de La Castanya, la localización

geográfica de este emplazamiento responde a las coordenadas 41° 76'N, 02° 21'E, estando a una altitud de 720 m.s.n.m. Esta ubicación se sitúa 40 km al Nor-Noroeste de la ciudad de Barcelona y 25 km de la costa mediterránea (Figura 2.1).

En el entorno de la estación abundan especies vegetales como encinas, pinos, castaños y hayas, además de una abundante vegetación herbácea. Geológicamente, la Sierra del Montseny forma parte de la Sierra Prelitoral Catalana situada en las Cordilleras Costero Catalanas. La litología de la zona está formada por esquistos y filitas metamórficas con clorita, cuarzo, moscovita y albita.

Climáticamente, esta zona se caracteriza por presentar una temperatura media anual algo superior a 11° C, una humedad relativa en torno al 75% y una precipitación media de 800 mm (Meteocat). Los niveles de precipitación registrados varían marcadamente entre los diferentes años entre algo más de 600 y 1660 mm (Ávila & Rodá, 2002).



Figura 2.2. Localización de la estación de Montseny. Izquierda: vista general del Valle de La Castanya, y ubicación de la estación de muestreo (recuadro de color rojo); derecha: detalle de la instrumentación instalada en la estación durante el periodo de estudio.

Fondo suburbano. **CASTILLO DE BELLVER**

La localización exacta de la estación corresponde a las coordenadas 39°34'N 02°37'E, a 117 m sobre el nivel de mar, junto al Castillo de Bellver. Este emplazamiento está situado en la parte sur-occidental de la isla de Mallorca, a escasos 3 kilómetros al suroeste de la ciudad de Palma de Mallorca y al Oeste-Noroeste de la zona portuaria (Figura 2.1).

El Castillo de Bellver se ubica en la cima de una colina cuyas laderas están pobladas por abundante vegetación típica de la zona mediterránea, compuesta en su mayor parte por pinos y monte bajo. La geología de la isla de Mallorca está formada superficialmente por materiales carbonatados (dolomías, margas y calizas) en su mayoría.

La ciudad de Palma de Mallorca registra una temperatura media anual de 18 °C, con una humedad relativa media del 70% y una precipitación media anual de 430 mm (Guía resumida del clima en España, 2001).

El término municipal de Palma de Mallorca tiene una superficie de 21.355,844 hectáreas y limita con los términos de Calvià, Puigpunyent, Esporles, Valldemossa, Bunyola, Marratxí, Santa Eugènia, Algaida, Lluçmajor y el mar. La población censada a 1 de Enero de 2004 en la ciudad de Palma de Mallorca era de 379.898 personas, siendo de 702.122 habitantes en el conjunto de la isla. (<http://www.a-palma.es>).



Figura 2.3. Detalle de la estación de control de la calidad del aire de Castillo de Bellver.

Fondo urbano. **BARCELONA-CSIC**

La estación de fondo urbano seleccionada para este estudio se sitúa en Barcelona, en la terraza del Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera” (edificio de dos pisos, cuya terraza se localiza a unos 10 metros de altura sobre la vía pública). La localización exacta de la estación corresponde a las coordenadas 41° 23' 05"N, 02° 07' 09"E, situada a 68 m.s.n.m. Está emplazada al Suroeste de la ciudad de Barcelona (Figuras 2.1 y 2.4), a 150 m de la Avenida Diagonal, que es una de las arterias importantes de la ciudad. Se encuentra dentro de la zona universitaria de la Universitat de Barcelona y la Universitat Politècnica de Catalunya.

Geográficamente, la ciudad de Barcelona está situada en la Depresión Litoral entre dos cuencas fluviales, la del Llobregat al Sur y la del Besòs al Norte. Al Este limita con el mar Mediterráneo y al Oeste con la sierra de Collserola (Cordillera Litoral), cuya cima máxima alcanza los 512 m.s.n.m. Al Oeste de la sierra de Collserola se encuentra una extensa planicie (Depresión Prelitoral), el Vallès, donde se ubican importantes núcleos urbanos (Terrassa, Sabadell, Granollers, entre los más

importantes). En esta zona y en los dos valles entre los que se ubica la ciudad de Barcelona se desarrolla una significativa actividad industrial y existen importantes vías de comunicación, lo cual pone de manifiesto la importancia de las emisiones de origen antropogénico que se producen en esta zona.

La ciudad de Barcelona presenta una temperatura media anual de 15.5 °C, una precipitación media de 640 mm y una humedad relativa del 72% (Guía resumida del clima en España, 2001).



Figura 2.4. Localización de la estación Barcelona-CSIC, situada en el Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera”. Vista de parte de la instrumentación de dicha estación de medida y muestreo de aerosoles atmosféricos.

2.2. Instrumentación utilizada en las estaciones de medida y muestreo de aerosoles atmosféricos

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

Para la medida en tiempo real de los niveles de partículas en las distintas fracciones granulométricas se han utilizado dos equipos diferentes.

- Un **espectrómetro láser** GRIMM (Figura 2.5) (modelos 1107 y 1108) que efectúa la medida de los niveles de partículas en tiempo real entre 0.3 y 25 μm . El modelo 1107 registra las medidas en niveles de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 , mientras que el

modelo 1108 permite, además, la opción de obtener la concentración en quince canales granulométricos entre los límites superior e inferior.

El principio operativo de este equipo se basa en medidas del número de partículas, las cuales tras pasar a través del haz de un láser, generan señales de diferente intensidad en función del tamaño de las partículas. Estas señales son registradas en un detector, y posteriormente convertidas en masa mediante la aplicación de un algoritmo.

Estos equipos se han utilizado en la estación de Montseny (modelo 1107) y en Barcelona-CSIC (modelos 1107 y 1108). La disponibilidad de datos alcanzó el 85% en Montseny y el 97% en Barcelona-CSIC.

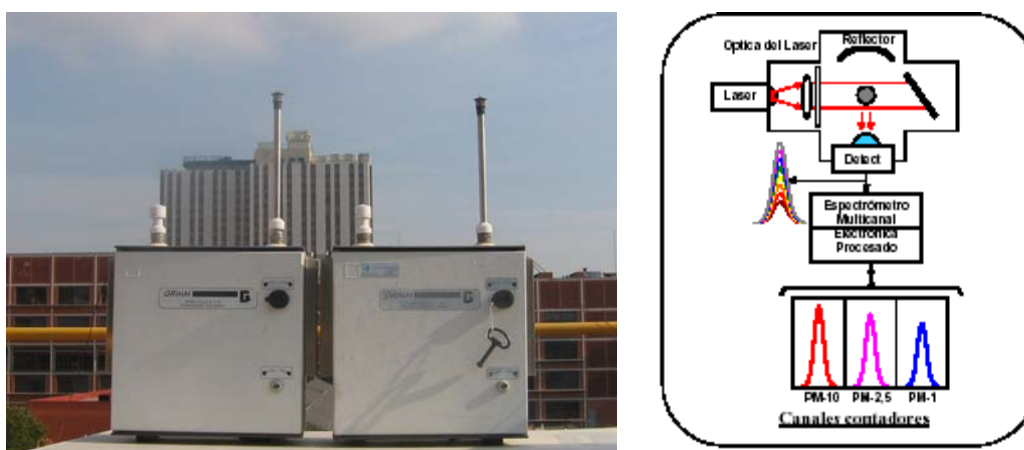


Figura 2.5. Espectrómetros láser GRIMM para la medida en tiempo real de los niveles de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 (izquierda). Esquema de funcionamiento (derecha).

- El segundo de los equipos utilizado para la medida de los niveles de partículas de forma continuada fue un **monitor de atenuación de la radiación Beta** Beta Met One BAM1020 (Figura 2.6). Este equipo registró solamente niveles de PM_{10} , y su principio operativo se fundamenta en la medida del coeficiente de atenuación de la radiación Beta (directamente relacionada con la masa retenida) al atravesar un filtro de fibra de vidrio antes y después de la toma de muestra de material particulado. Los filtros se encuentran en un rodillo que va girando una posición cada hora, determinándose el coeficiente de absorción cada 15 minutos.

Este equipo estuvo operativo en la estación de Castillo de Bellver, y alcanzó una cobertura de datos próxima al 86%.

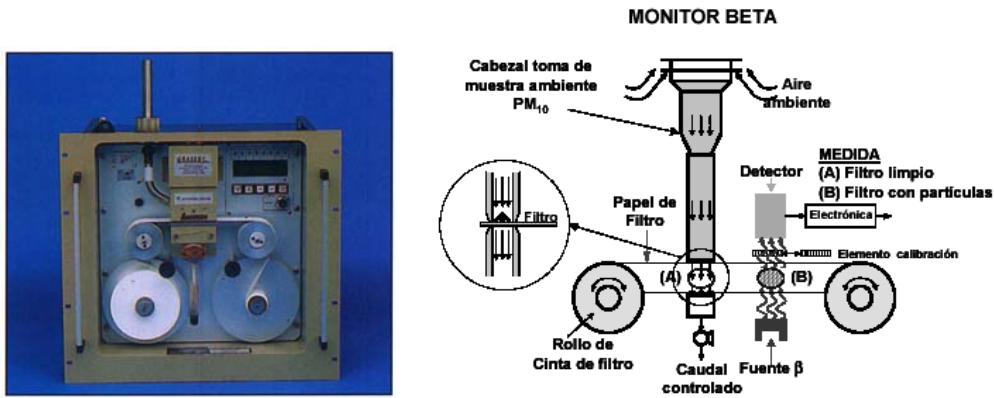


Figura 2.6. Monitor BETA para la medida en tiempo real de los niveles de PM₁₀ (izquierda). Esquema de funcionamiento (derecha).

Muestreo de PST, PM₁₀ y PM_{2.5}

El muestreo de PM₁₀ y PM_{2.5} se ha realizado en las tres estaciones seleccionadas. Para llevarlo a cabo se han utilizado los siguientes equipos:

- Captador manual de alto volumen MCV PM1025-CAV (Figura 2.7), con caudal de aspiración a 30 m³/h y resolución diaria para la toma de muestras de PM₁₀ y PM_{2.5}. Cada captador de alto volumen estaba equipado con un cabezal de corte para PM₁₀ o PM_{2.5}.



Figura 2.7. Captadores de alto volumen MCV con cabezales de corte DIGITEL para el muestreo de PM₁₀ y PM_{2.5}.

- Captador secuencial de alto volumen DIGITEL DH80 (Figura 2.8), con caudal de aspiración de 30 m³/hora para la toma de muestras de PST y PM₁₀ (dependiendo del cabezal de corte utilizado) y resolución diaria. La diferencia más significativa de este equipo con respecto a un captador manual MCV se encuentra en que en el DIGITEL es posible cargar un total de 15 filtros cada uno en su portafiltros que, el

propio equipo a través de un brazo articulado, va cambiando en función del muestreo programado (en este caso muestreos de 24 horas consecutivos).



Figura 2.8. Captador de alto volumen DIGITEL para el muestreo de PST, PM_{10} o $PM_{2.5}$.

Para el muestreo específico de las fracciones granulométricas seleccionadas se han utilizado dos modelos de cabezales de corte equivalentes (Figura 2.9). Uno de los modelos fue el tipo MCV, siendo el otro de los modelos el DIGITEL. El principio operativo de ambos es el mismo, únicamente cambia ligeramente el diseño. Ambos tipos de cabezales fueron inter-comparados por el grupo de investigación del Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera”, obteniéndose resultados totalmente equivalentes. El aire penetra por la parte superior del cabezal, succionado por el captador, pasa a través de unas toberas (de diferente diámetro en función de la fracción que se muestrea, PM_{10} o $PM_{2.5}$) donde aumenta de velocidad. Tras pasar por las toberas existe un plato de impactación que debe estar impregnado con vaselina y cuyo mantenimiento ha de ser adecuado para no reducir la efectividad del corte. Aquí quedarán retenidas las partículas de corte superior al que se desea muestrear mientras que las inferiores al corte pasarán y se retendrán en el filtro.



Figura 2.9. Cabezales de corte DIGITEL y MCV para la selección de las distintas fracciones granulométricas (izquierda). Detalle interno de un cabezal MCV para PM_{10} (derecha).

La distribución de los equipos de muestreo, los periodos de toma de muestras y la frecuencia de muestreo se presenta en la Tabla 2.1. El periodo de muestreo de Montseny incluye el trabajo previo realizado por Castillo (2006). En esta estación, al inicio del año 2004, se sustituyó el cabezal de PST por uno de PM₁₀.

Tabla 2.1. Distribución de equipos, calendario y frecuencia de muestreo, y número de muestras de cada fracción obtenidas en cada emplazamiento.

	Fracción	Equipo	Cabezal corte	Periodo muestreo	Frecuencia muestreo	Número de muestras
Montseny	PST	DIGITEL	DIGITEL	23/03/2002-24/01/2004	2/semana	188
	PM ₁₀	DIGITEL	DIGITEL	30/01/2004-30/06/2005	2/semana	159
	PM _{2.5}	MCV	MCV	23/03/2002-30/06/2007	1/semana	138
Castillo de Bellver	PM ₁₀	MCV	MCV	08/01/2004-29/07/2005	2/semana	97
	PM _{2.5}	MCV	MCV	08/01/2004-29/07/2006	2/semana	103
Barcelona-CSIC	PM ₁₀	MCV	DIGITEL	31/03/2003-30/06/2005	2/semana	138
	PM _{2.5}	MCV	DIGITEL	31/03/2003-30/06/2006	2/semana	166

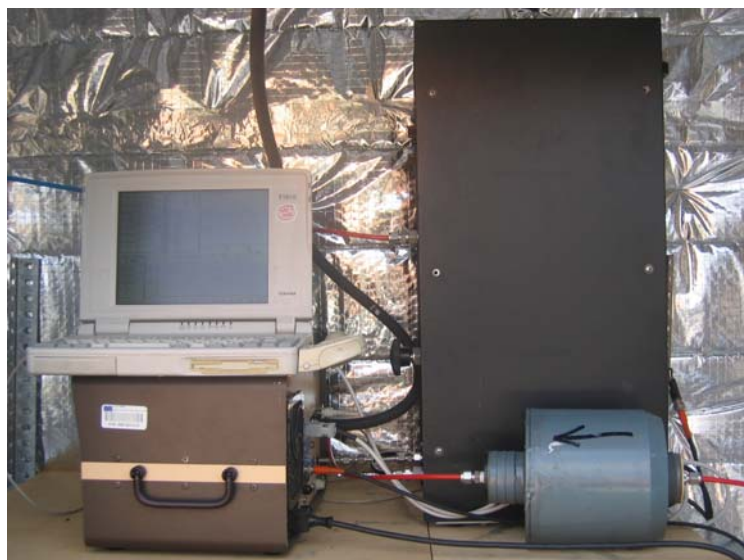
El muestreo de PST, PM₁₀ y PM_{2.5} se realizó, en todos los casos, sobre filtros de fibra de cuarzo QF20 Schleicher & Schuell de 150 mm de diámetro.

Medida del número de partículas

En la estación de Barcelona-CSIC se han realizado medidas del número de partículas utilizando para ello un contador de partículas condensables (*Condensation Particle Counter, CPC*) TSI® CPC 3022 conectado con un analizador diferencial de movilidad (*Differential Mobility Analyzer, DMA*) TSI® DMA 3071. El sistema CPC-DMA (Figura 2.10) se utilizó para determinar la concentración de número de partículas en 35 fracciones granulométricas, en el rango 13-800 nm. Las medidas realizadas con este equipo se realizaron dentro del marco de un estudio simultáneo en Milán, Londres y Barcelona. Este equipo fue prestado amablemente por el Joint Research Centre (JRC) de la Comisión Europea para la realización de este estudio. Las medidas se efectuaron de manera continuada entre el 08/11/2003 y 09/12/2004, con una resolución temporal de 7 minutos aproximadamente, y una cobertura de datos durante el periodo de estudio que alcanzó el 74%. Los periodos sin registro de de datos se debieron a problemas instrumentales.

El principio operativo del DMA se detalla a continuación pero deben tenerse en cuenta los siguientes aspectos:

- 1) Las partículas cargadas eléctricamente se mueven a través de un campo eléctrico en función de su movilidad eléctrica.
- 2) La movilidad eléctrica de las partículas depende principalmente del tamaño de las mismas y de la carga eléctrica.
- 3) Las partículas de menor tamaño presentan mayor movilidad eléctrica
- 4) Las partículas con mayor carga eléctrica tendrán mayor movilidad eléctrica.



Clasificación
aerosol (seco)

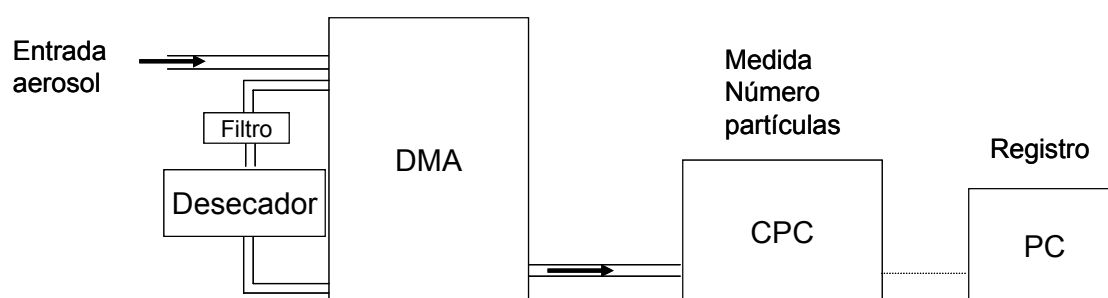


Figura 2.10. Imagen del sistema CPC-DMA que estuvo operativo en Barcelona-CSIC durante el muestreo del número de partículas y distribución de tamaños de partículas (superior). Esquema del sistema CPC-DMA utilizado (inferior).

El aire ambiente, a través de la toma de muestra, penetra hacia el DMA, donde un neutralizador distribuye la carga de las partículas de forma equilibrada, eliminándose los campos eléctricos. Las partículas atraviesan el sistema desde la parte superior hacia la parte inferior, siguiendo un flujo laminar. En el centro del sistema se genera un campo eléctrico que incrementa cada diez segundos (Figura 2.11). Las partículas, al pasar a través del campo eléctrico son, bien atraídas por el campo, en cuyo caso se dirigen al CPC, o bien continúan su recorrido en caso que no tengan la movilidad eléctrica que corresponde a dicho campo. Las partículas son seleccionadas en función de su movilidad eléctrica, obteniéndose el espectro completo de movilidad, entre 13 y 800nm, cada aproximadamente siete minutos.

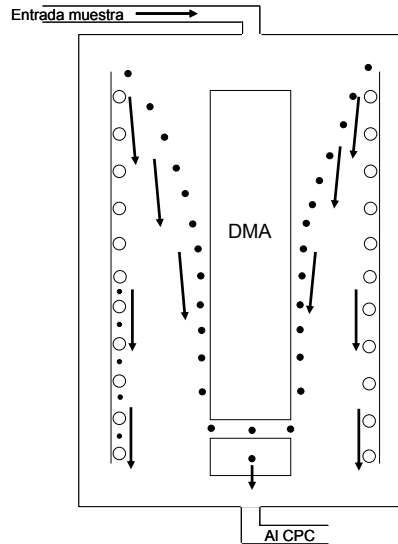


Figura 2.11. Funcionamiento interno del DMA.

El CPC mide el número de partículas a través de métodos ópticos. Dado que las partículas ultra-finas son difícilmente detectadas óptimamente (su diámetro es igual o menor a la longitud de onda de la luz), es necesario un mecanismo que favorezca el crecimiento de las partículas. Ello se consigue al hacer pasar el aire con partículas a través de un medio gaseoso a 35 °C sobresaturado en butanol (en otros modelos de CPC se utiliza agua destilada como fluido de condensación). La muestra (sobresaturada en butanol) pasa a través de un condensador que se encuentra a 10 °C., provocando la condensación del butanol sobre las partículas, y en consecuencia aumentando el tamaño de las mismas (Figura 2.12). De este modo las partículas, inicialmente de pequeño tamaño, pueden alcanzar diámetros de hasta algunos μm , con lo cual serán fácilmente detectadas.

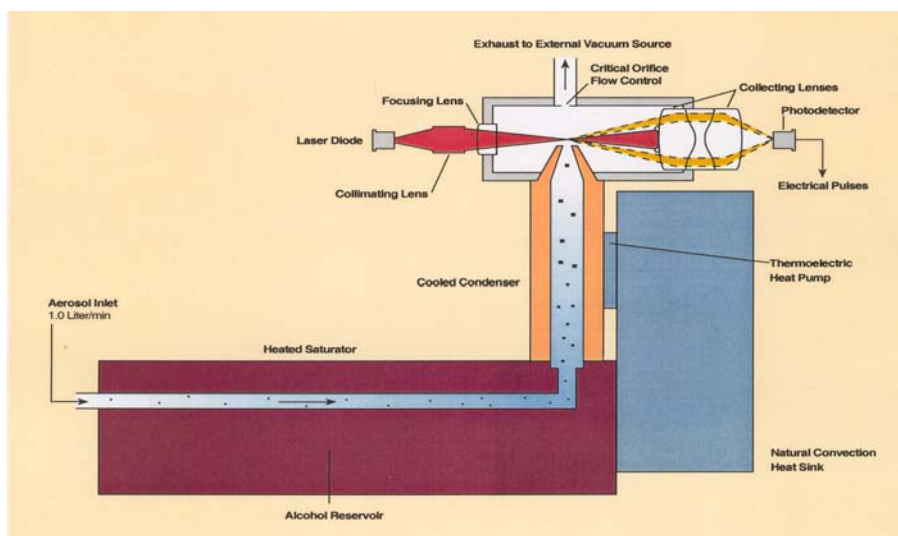


Figura 2.12. Modo operativo de un CPC.

Hay que destacar que se midió el diámetro del aerosol “seco”, utilizándose un sistema cerrado de aire seco. El aire seco se obtenía haciendo pasar un flujo a través de un cilindro de gel de sílice. Tras obtener el aire seco, éste pasaba a través de un filtro total para eliminar posibles partículas (Figura 2.10). Con el circuito de aire seco se consigue que el aire ambiente pierda la humedad que contiene, y por tanto las partículas también pierden el agua que estuviese condensada sobre ellas.

2.3. Herramientas meteorológicas, mapas de concentración de aerosoles e imágenes de satélite

Para la interpretación de la variabilidad diaria de los niveles de partículas y el posterior análisis de los resultados resulta necesario un análisis detallado de las diferentes situaciones meteorológicas. Para ello se han utilizado diversas herramientas y mapas meteorológicos, mapas de aerosoles e imágenes de satélite. Las herramientas utilizadas, todas disponibles libremente en Internet, son las siguientes:

Cálculo de retrotrayectorias de masas de aire

Para cada día del periodo de estudio (enero 2003-diciembre 2005) se han calculado retrotrayectorias de masas de aire con el modelo HYSPLIT4 de la NOAA (Draxler & Rolph, 2003). A partir de las retrotrayectorias es posible establecer de forma aproximada el origen de las masas de aire que alcanzan una determinada zona de estudio, especialmente cuando se produce transporte a larga distancia. Las retrotrayectorias han sido calculadas tomando 2 puntos de llegada (Montseny y Castillo de Bellver), a tres alturas sobre el nivel del mar (750, 1500 y 2500 m.s.n.m.) y para las 12 horas pm de cada día. Dado que la resolución horizontal del modelo son 90 km, se han utilizado los mismos resultados para Barcelona y Montseny, teniendo en cuenta la altura de ambas estaciones. Estas retrotrayectorias se han calculado para 120 horas (5 días) anteriores al tiempo de llegada, y se han obtenido modelizando la velocidad vertical. El cálculo de las retrotrayectorias ha sido diario, tanto para Montseny como para Castillo de Bellver. Para las zonas de estudio consideradas se han diferenciado los siguientes orígenes (Figura 2.13): Atlántico Norte (AN), Atlántico Noroeste (ANW), Atlántico Oeste (AW), Atlántico Suroeste (ASW), Norte de África (NAF), Mediterráneo (MED), Centro-Europa (EU) y Regional (REG). No obstante la información proporcionada por las retrotrayectorias es necesario complementarla con otras fuentes (<http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html>).

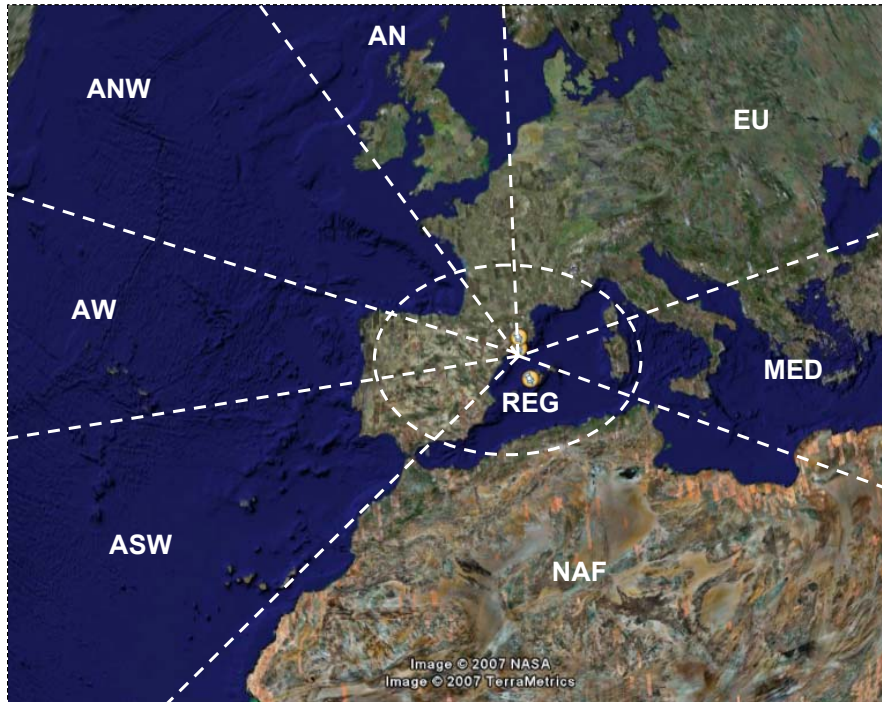


Figura 2.13. Sectores considerados para la interpretación del origen de las masas de aire que alcanzan la zona de estudio.

Análisis de mapas de altura geopotencial

Se han considerado, en función de los escenarios meteorológicos, diferentes alturas geopotenciales (1000, 850, 700 y 500 mb). Estos mapas son muy útiles para la correcta interpretación del origen de las masas de aire (Figura 2.14), y han sido obtenidos del NOAA CIRES Climate Diagnostic Center (<http://www.cdc.noaa.gov/Composites/Hour/>).

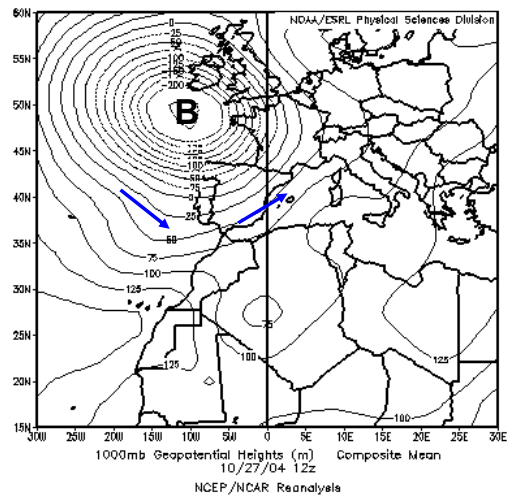


Figura 2.14. Mapa de altura geopotencial a 1000 mb para el día 27/10/2004.

Mapas de concentración de aerosoles

NAAPS de la Marine Meteorology Division, Naval Research Laboratory (NRL) (<http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol.html>). Proporcionan información sobre el espesor óptico de aerosoles así como de concentración a nivel de superficie de partículas de sulfato, polvo mineral de origen desértico y aerosoles carbonosos derivados de combustión de biomasa (Figura 2.15). Cuatro salidas diarias a las 00, 06, 12 y 18 horas, con predicción hasta 96 horas. Existe un archivo histórico desde marzo de 2000.

SKIRON (Kallos et al., 1997). Desde la Universidad de Atenas se ofrece este servicio, con mapas de predicción de polvo mineral cada seis horas (Figura 2.16). Los mapas indican la carga total de polvo en todo el espesor de la atmósfera, así como de deposición seca y húmeda a nivel de superficie. Por tanto estos mapas no indican la concentración de partículas en suspensión a nivel de superficie sino a lo largo de la columna atmosférica. Desde junio de 2007 este modelo ofrece además la concentración de polvo africano a nivel de superficie, si bien esta información no estaba disponible durante el periodo de estudio. Son buenos indicadores del movimiento de las masas de aire cargadas en partículas de origen desértico pero no son adecuados para cuantificar el aporte. Desde este enlace se facilita la predicción a diferentes niveles de la altura geopotencial así como de la presión, temperatura, precipitación, dirección y velocidad de viento a nivel de superficie. Este enlace no contiene un archivo de mapas sino que presenta solamente mapas en tiempo real y de predicción (<http://forecast.uoa.gr.html>).

Mapas **ICoD-BSC/DREAM** (Nickovic et al., 2001). Se facilita una predicción a 72 horas, con un mapa cada seis horas. Cada mapa se compone de uno meteorológico en la parte superior, mostrando las isobaras a nivel de superficie y la precipitación prevista, y otro de concentración de aerosoles en la parte inferior, mostrando las áreas afectadas por las masas de aire cargadas en polvo mineral de origen desértico y las concentraciones esperadas a nivel de superficie (Figura 2.17). Con estos mapas es posible identificar además las áreas fuente emisoras de material desértico para cada episodio. Además existen en esta página otros productos muy interesantes como los perfiles verticales de distribución del polvo mineral en diferentes ciudades europeas, entre ellas Barcelona; mapas de carga total de polvo y nubosidad, mapas de deposición húmeda y seca. Estos mapas hasta junio de 2005 eran generados en el Euro-Mediterranean Centre on Insular Coastal Dynamics (ICoD) y a partir de esa fecha hasta la actualidad, el modelo se ejecuta desde el Barcelona Supercomputing Center (BSC). Existe un archivo de los mapas generados desde octubre de 1999 (<http://www.bsc.es/projects/earthscience/DREAM.html>).

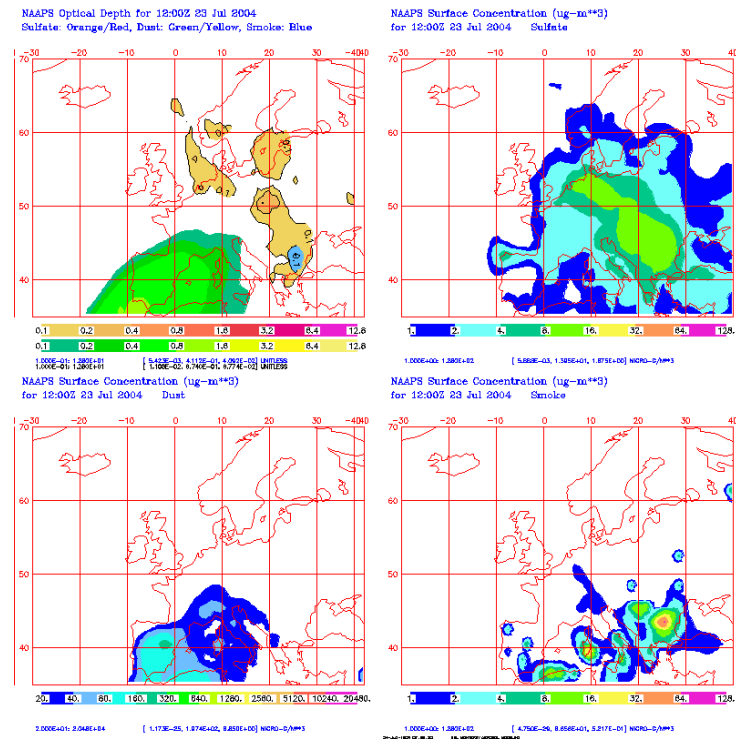


Figura 2.15. Mapas de aerosoles NAAPS para el 23/07/2004 a las 12:00z. Se muestra el espesor óptico de aerosoles (parte superior izquierda), la concentración de sulfatos ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) a nivel de superficie (parte superior derecha), la concentración de polvo mineral ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) a nivel de superficie (parte inferior izquierda) y la concentración a nivel de superficie de partículas carbonosas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) derivadas de combustión de biomasa (parte inferior derecha).

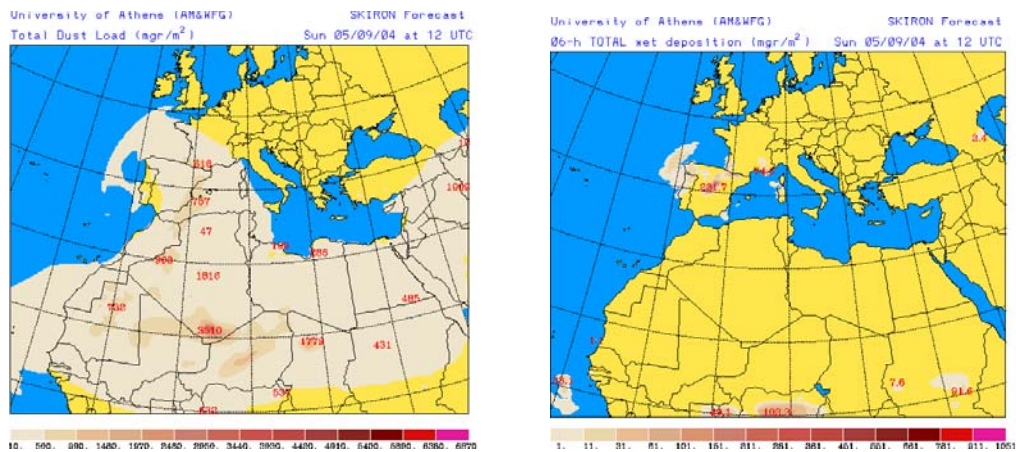


Figura 2.16. Mapas de aerosoles SKIRON para el día 05/09/2004 a las 12:00UTC. El mapa de la izquierda muestra la concentración de partículas minerales ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) previstas en el total de la columna atmosférica y el mapa de la derecha muestra la deposición húmeda (mg/m^2) prevista a nivel de superficie.

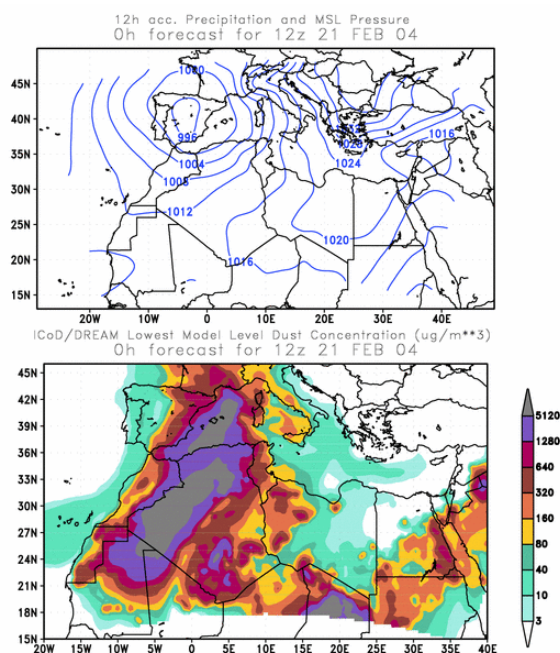


Figura 2.17. Mapa de aerosoles ICoD/DREAM para el día 21/02/2004 a las 12:00z. En la parte superior de la imagen se muestran las isobaras a nivel de superficie, en la parte inferior se presenta la concentración de partículas de polvo mineral a nivel de superficie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Imágenes de satélite

SeaWiFS de la NASA (SeaWiFS Project Image Archive, McClain et al., 1998). Mediante la mera observación visual de estas imágenes (Figura 2.18) es posible detectar el desplazamiento de las masas de aire cargadas en polvo mineral sobre el mar. Sin embargo, un tratamiento numérico de las imágenes tiene muchas más posibilidades, pero esta tarea no ha sido realizada al ser muy laboriosa y no disponer de las herramientas adecuadas para ello. El análisis visual de estas imágenes ofrece varias limitaciones. En primer lugar no se conoce la altura a la que viaja la masa de aire de origen desértico, por tanto no se puede asegurar que haya impacto a nivel de superficie; en segundo término está la dificultad de seguir una masa de aire de estas características sobre tierra, por tanto su distribución es algo subjetiva; y en tercer lugar está la superposición con las masas nubosas, impidiendo la correcta visualización de las masas de aire cargadas en polvo mineral de origen desértico. Pese a estos inconvenientes, esta herramienta es de gran utilidad en estos estudios, permitiendo la validación de los diferentes modelos (<http://seawifs.gsfc.nasa.gov.html>).

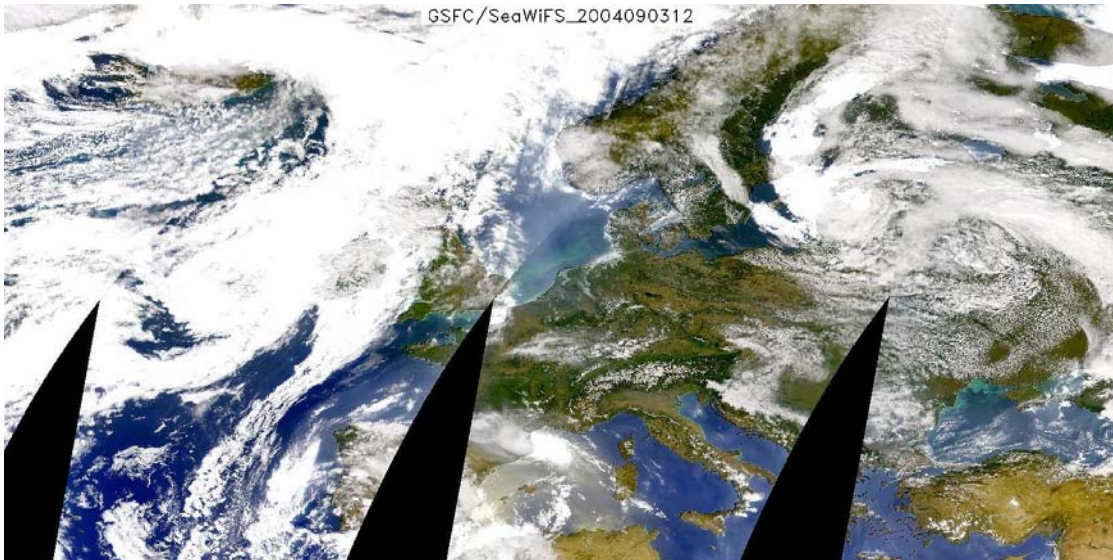


Figura 2.18. Imagen de satélite GSFC/SeaWiFS para el día 03/09/2004 a las 12:00 UTC.

MODIS Rapid Response System de la NASA, de sus dos satélites, Terra y Aqua. Las imágenes ofrecidas por estos satélites son de suma utilidad para identificar el transporte de partículas minerales desde las zonas desérticas; y también para localizar los incendios forestales y quemaduras de biomasa ya que éstos aparecen señalados en las imágenes con un área de contornos de color rojo, y en ocasiones puede verse perfectamente la pluma de humo que generan (Figura 2.19). Del mismo modo que las imágenes SeaWiFS, estas imágenes han sido inspeccionadas de manera visual, por ello se encuentran las mismas limitaciones que han sido descritas anteriormente. Esta herramienta es de gran utilidad a la hora de identificar los incendios forestales ya que la posterior interpretación de las series de niveles de partículas puede, en algunas ocasiones, estar condicionada por eventos de este tipo (<http://rapidfire.sci.gsfc.nasa.gov.html>).

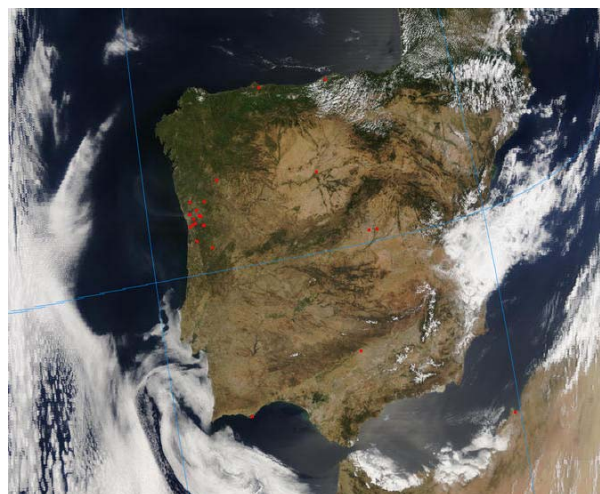


Figura 2.19. Imagen de satélite MODIS/Terra para el día 10/07/2005 a las 13:55 UTC.

Variables meteorológicas y contaminantes gaseosos

En todas las estaciones seleccionadas se han utilizado algunas variables meteorológicas (dirección y velocidad del viento, precipitación, temperatura y humedad relativa, presión atmosférica); y niveles de contaminantes gaseosos (NO, NO₂, SO₂ y O₃), para apoyar la interpretación de los datos obtenidos. En Castillo de Bellver, la estación de control de calidad del aire dispone de una torre meteorológica propia, además de instrumentación convencional para la determinación de los niveles de los diferentes contaminantes gaseosos (fluorescencia ultravioleta para medir la concentración de SO₂, quimiluminiscencia para determinar los niveles de NO y NO₂, fotometría ultravioleta para determinar la concentración de O₃, e IR no dispersivo para la determinación de la concentración de CO). En las estaciones del Montseny y Barcelona-CSIC no se disponía de este tipo de instrumentación, por lo que fue necesario solicitar los datos de estaciones próximas a diferentes instituciones.

Los parámetros meteorológicos de Santa María de Palautordera y Tagamanent-PN Montseny (estaciones meteorológicas próximas a Montseny), suministrados por el *Servei Meteorològic de Catalunya*, se utilizaron para apoyar la interpretación de los datos obtenidos en Montseny. Los datos meteorológicos de la *Facultad de Química i Física de la Universitat de Barcelona* (situada a escasos metros de la estación de medida de Barcelona-CSIC), que fueron suministrados por el Dr. Jeroni Lorente, del *Departament de Astronomia i Meteorologia de la Facultat de Química i Física de la Universitat de Barcelona*, se utilizaron para complementar la interpretación de los niveles de partículas obtenidos en Barcelona-CSIC.

Los niveles de contaminantes gaseosos de varias estaciones situadas en Barcelona y su área metropolitana fueron suministrados por el *Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya*, y se utilizaron para complementar la interpretación de los niveles de partículas en Barcelona-CSIC.

Espesor de la capa de mezcla

NOAA Air Resources Laboratory dispone en su página web de un archivo de datos meteorológicos a partir de los cuales es posible obtener el espesor de la capa de mezcla en diferentes emplazamientos. Debe accederse a la siguiente dirección: <http://www.arl.noaa.gov/ready/amet.html>; donde se introducen las coordenadas geográficas del emplazamiento a estudiar. Seguidamente, en el menú Stability Time Series se selecciona el archivo de datos (GDAS o FNL). En este caso se seleccionó el archivo FNL, que ofrece datos a las 00, 06, 12 y 18 UTC. Los datos han de descargarse manualmente en formato texto en archivos de siete días.

2.4. Caracterización química de PST, PM₁₀ y PM_{2.5}

Tratamiento previo

El muestreo de PM₁₀ y PM_{2.5} para la caracterización química se realizó mediante el uso de equipos de alto volumen, tal y como ha sido comentado anteriormente. Se usaron filtros de fibra de cuarzo QF20 Schleicher & Schuell de 150 mm de diámetro para el muestreo del material particulado atmosférico en las diferentes fracciones granulométricas. Antes de llevar a cabo el muestro de PST, PM₁₀ y PM_{2.5} se realizó el pre-tratamiento de los filtros según las siguientes etapas:

1- Rotulación de los filtros y selección de blancos. Cada diez-quince filtros se reservan dos filtros que se utilizaran como blancos en el análisis químico.

2- Tratamiento en estufa a 200° C durante cuatro horas con el fin de eliminar los compuestos volátiles que puedan contener.

3- Acondicionamiento de los filtros a temperatura y humedad relativa controladas (21 ± 3 °C; 50 ± 5 %), según las especificaciones de la norma UNE 12341, indicada por la Directiva Europea 1999/30/CE.

4- Pesada de los filtros al menos tres veces en días consecutivos, asegurando de este modo el correcto peso del filtro blanco.

5- Obtención de un valor constante del peso de filtro, que se considera como el peso del filtro blanco.

6- Almacenamiento individual de los filtros en papel de aluminio hasta que son utilizados para el muestreo.

Una vez muestreados, los filtros son acondicionados en las mismas condiciones de temperatura y humedad relativa, estabilizados en estas condiciones durante al menos 24 horas. Tras este tiempo, son pesados en varias ocasiones (al menos dos), en días consecutivos, hasta obtener un valor constante. A partir de la masa obtenida y el volumen de aire que ha pasado a través de él, es posible determinar la concentración (de PST, PM₁₀ o PM_{2.5}) media correspondiente al periodo de muestreo:

$$\frac{[(\text{Peso Final filtro (g)} - \text{Peso Inicial filtro (g)}) \times 10^6]}{\text{Volumen aire muestreado (m}^3\text{)}} = \text{Concentración (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$$

Proceso analítico

Una vez realizada la determinación gravimétrica, el filtro está preparado para ser analizado. Los análisis que comúnmente se realizan permiten determinar alrededor

de 60 componentes químicos (Figura 2.20). A continuación se describen los procedimientos utilizados y las técnicas analíticas empleadas:

Digestión ácida

ICP-AES: Al, Ca, Fe, Mg, Na, K, Ti, P, S, entre otros

ICP-MS: Li, Be, V, Cr, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Hf, Cd, Sn, Ba, Tierras raras, Pb, Bi, Th y U, entre otros



Lixiviado

Cromatografía iónica:
SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻

Electrodo Selectivo:
NH₄⁺

Compuestos carbonosos

Analizador elemental: Carbono total

Analizador termo-óptico:
Carbono Orgánico y Carbono Elemental

Figura 2.20. Proceso analítico rutinario en el tratamiento de filtros para la determinación de los diferentes componentes químicos realizado en el Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera”.

1) Los filtros se cortan por la mitad. Una de las dos mitades se digiere en medio ácido según el siguiente procedimiento:

- Se introduce el medio filtro en una bomba de PFA de 60 ml. Se añaden 2.5 ml de HNO₃ y 5 ml de HF, se cierra la bomba y se coloca en la estufa durante al menos 8 horas a 90° C. Transcurrido este tiempo mínimo se saca la bomba y se deja enfriar a temperatura ambiente.

- Posteriormente se abre la bomba y se le adicionan 2.5 ml de HClO₄, colocándose ésta sobre una placa a 200° C. El tiempo que ha de estar la bomba en la placa es hasta conseguir la evaporación completa.

- El residuo seco obtenido se recupera con 2.5 ml de HNO₃, se le adiciona agua bi-distilada (grado MilliQ) y se enrasa a 50 ml en un matraz aforado, obteniendo una solución final al 5% de HNO₃. Esta solución está preparada para ser analizada.

Cada vez que se analizan filtros según este procedimiento es necesario analizar blancos correspondientes a los filtros muestreados y materiales de referencia con concentraciones certificadas (NBS1633b), que se preparan siguiendo el mismo procedimiento.

El análisis de filtros blancos permite realizar un seguimiento de los niveles de los determinados elementos en los filtros blancos además de ser indispensable para sustraer las concentraciones obtenidas a las determinadas de cada uno de los filtros. El análisis de los materiales de referencia asegura la calidad de los resultados permitiendo identificar posibles errores analíticos o de calibración.

La solución resultante será analizada por ICP-AES e ICP-MS.

2) Una cuarta parte del filtro se lixivia con 30 ml agua bi-distilada. La porción de filtro se corta en pequeñas partes, se introducen en un bote de PVC y se le añade el agua bi-distilada. Se sumerge el bote en un baño de ultrasonidos durante diez minutos y se introduce en una estufa a 60° C durante 6 horas. Transcurrido este periodo de tiempo, el líquido resultante se filtra y queda preparado para ser analizado. Posteriormente será analizado por Cromatografía Iónica y Electrodo Selectivo de Amonio. Se realizan, del mismo modo, lixiviados de filtros blancos para la determinación y posterior sustracción de las concentraciones de las diferentes especies analizadas.

3) Una parte del filtro sobrante se destina al análisis de carbono total (la mayoría de las muestras) mediante análisis elemental, o de carbono orgánico y carbono elemental (OC-EC), en algunas muestras mediante análisis termo-óptico. En ambos casos se analizan filtros blancos para la determinación de las concentraciones de carbono en el filtro blanco, que serán sustraídas posteriormente.

Técnicas analíticas

Una vez realizado el trabajo de laboratorio se dispone de las diferentes soluciones para ser analizadas. Las técnicas empleadas son las siguientes:

ICP-AES. Espectrometría de Emisión Atómica con Fuente de Plasma Acoplada para la determinación de elementos mayores (Al, Fe, K, Ca, Na, Mg, S, P, Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, Sr, Pb, Ti, V, Zn). Estos análisis se llevaron a cabo en el *Laboratorio de ICP MS/AES del Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera”*.

ICP-MS. Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplada para la determinación de elementos traza (Li, Be, V, Cr, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Hf, Cd, Sn, Ba, Tierras raras, Pb, Bi, Th y U, entre otros). Los análisis se realizaron en su mayoría en el *Laboratorio de ICP MS/AES del Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera”*, a excepción de algunas tandas analíticas que fueron analizadas en los *Serveis Científic Tècnics* de la Universitat de Barcelona.

CI. Cromatografía Iónica para la determinación de los aniones solubles en agua (Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-}). Para efectuar estos análisis se utilizó la solución resultante del lixiviado de parte del filtro en agua bi-distilada. Los aniones de los filtros de las estaciones de Montseny y Barcelona fueron analizados en el *Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera”*; mientras que los del Castillo de Bellver fueron determinados en el *Instituto de Salud Carlos III*.

Electrodo Selectivo para la determinación del contenido en Amonio. A partir de un volumen del lixiviado en agua bi-destilada. Las muestras de las estaciones de Montseny y Barcelona-CSIC fueron analizadas en el *Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera"*; mientras que las del Castillo de Bellver fueron determinadas por Cromatografía Iónica en el *Instituto de Salud Carlos III*.

Analizador Elemental de Carbono para la determinación del contenido en carbono total de las muestras. Estos análisis fueron realizados en el CIEMAT.

Analizador Termo-óptico para la determinación del contenido en carbono orgánico (*Organic Carbon, OC*) y carbono elemental (*Elemental Carbon, EC*) de una selección de muestras (15-20 muestras de cada emplazamiento y fracción granulométrica) de las tres estaciones estudiadas. Estas determinaciones fueron realizadas en el *Instituto do Ambiente*, en Lisboa (Portugal), en el marco de una acción integrada ente la *Universidade Nova de Lisboa* y el grupo de investigación del CSIC.

Determinaciones indirectas

Además de los distintos componentes químicos determinados de forma directa, se han realizado algunas determinaciones indirectas que se explican a continuación:

Si₂O: A partir de resultados experimentales desarrollados por el grupo de investigación, mediante el muestreo con filtros de nitrato de celulosa, y de ecuaciones obtenidas en otros trabajos (Dulac et al., 1992; Molinaroli et al., 1993), se ha calculado el contenido de Si₂O a partir de la siguiente ecuación: $Si_2O = 3 * Al_2O_3$

CO₃²⁻: A partir de la relación estequiométrica $CO_3^{2-} = 1.5 * Ca + 2.5 * Mg$

Materia orgánica y carbono elemental (OM+EC), que se calcula de la siguiente forma:

1) A partir del contenido en carbono total, se obtiene el carbono no mineral sustrayéndole el carbono contenido en los carbonatos (carbono total – 0.2*CO₃²⁻)

2) De los resultados de los análisis de OC-EC realizados se obtienen los ratios EC/C_{total} y OC/C_{total} para cada una de las estaciones. Los ratios EC/C_{total} medios obtenidos para las estaciones de Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC fueron 0.15±0.1, 0.20±0.1 y 0.25±0.2, respectivamente, si bien varían en función de la naturaleza de las partículas. Con estos ratios se efectúa el siguiente cálculo:

$$\text{Ratio EC/C}_{\text{total}} * \text{C}_{\text{no mineral}} = \text{EC}$$

$$\text{Ratio OC/C}_{\text{total}} * \text{C}_{\text{no mineral}} = \text{OC}$$

$$\text{OC} * (1.4-1.6) = \text{OM}$$

De este modo se obtiene el contenido en carbono expresado como la suma de OM+EC. Para calcular el contenido de OM es necesario multiplicar el contenido en carbono no mineral por un factor (1.4-1.6), con el fin de contabilizar los heteroátomos de H₂, N₂ y O₂ no analizados por este método. Los factores que se reportan en la bibliografía (Eatough et al., 1996, Turpin et al., 2000, Putaud et al., 2000) varían entre 1.2 y 1.7. Recientemente se están aplicando factores en torno a 1.6 (Wang et al., 2005; Viana et al., 2007c), por lo que se ha decidido aplicar este valor a los valores de OC de Montseny y Castillo de Bellver, dado que el contenido en carbono total en estos emplazamientos es muy similar, y se asume, dada la mayor distancia a los focos de emisión de origen antrópico, un mayor grado de oxidación de estos compuestos en estos dos emplazamientos. Se ha aplicado un factor de 1.4 a las muestras de Barcelona-CSIC, por considerarse que los compuestos carbonosos en este emplazamiento están mucho menos oxidados y por tanto presentan menor contenido en heteroátomos.

2.5. Microscopía electrónica

Además de la caracterización química del material particulado atmosférico mediante las técnicas y procedimientos explicados anteriormente, se ha llevado a cabo en casos concretos (por ejemplo para la interpretación del perfil industrial 3 obtenido en la contribución de fuentes en Barcelona-CSIC) el análisis morfológico, granulométrico y composicional de algunas de las muestras, si bien no se presentan imágenes en esta memoria. Este análisis se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando dos modelos de microscopios, JEOL6400SEM y QUANTA 200. En ambos casos las muestras han sido preparadas sobre portamuestras específicos. El primero de los modelos de microscopio necesita el recubrimiento previo de la muestra, bien con oro (se obtendrá una mejor calidad de imagen) o bien con grafito (mejor calidad de análisis químico); mientras que el segundo no necesita recubrir la muestra con ninguna sustancia. En ambos casos, la técnica está combinada con un analizador de Rayos X (EDS), lo que permite el análisis químico individual de las partículas. La utilización de uno u otro modelo ha sido en función de la disponibilidad de los equipos, ya que desde que se adquirió el modelo QUANTA 200 se ha utilizado siempre éste. Estos análisis se han realizado en los *Serveis Científico-Tècnics* de la *Universitat de Barcelona*.

2.6. Cálculo de incertidumbres

Uno de los aspectos fundamentales en un trabajo experimental es la calidad de los resultados experimentales. Por ello se han calculado las incertidumbres asociadas a los resultados experimentales, pero dado al elevado número de datos que se han procesado, no se han calculado de forma individual sino que para cada uno de los elementos y compuestos se ha obtenido la incertidumbre que viene dada como una ecuación dependiente de la concentración de cada especie en cada muestra.

Las ecuaciones presentadas en este trabajo han sido obtenidas a partir de los datos que aquí se presentan, y por tanto solamente son válidas en el contexto de este trabajo.

El cálculo de las incertidumbres se ha realizado siguiendo el método de las derivadas parciales. De esta forma, a partir de la ecuación aplicada para la determinación de la concentración de cada especie, se ha obtenido la ecuación que se ha utilizado para el cálculo de las incertidumbres asociadas.

Como se ha expuesto anteriormente, se han realizado diferentes tareas analíticas y se han empleado diversas técnicas instrumentales para determinar la concentración de las distintas especies (ICP-AES, ICP-MS, CI, Electrodo selectivo, Analizador elemental de carbono y Analizador termo-óptico). Se calcula la incertidumbre asociada a cada una de las especies analizadas por las diferentes técnicas.

ICP-AES e ICP-MS

La ecuación que se aplica para determinar las concentraciones de las diferentes especies es la siguiente:

$$C = \frac{2 * (c * V_{\text{matraz}} - c_{\text{blk}} * V_{\text{blk}})}{V_{\text{total}}}$$

donde **C** es la concentración de la especie química en aire ambiente ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ o ng/m^3 , para componentes mayoritarios y traza), **c** es la concentración de la especie química en la solución resultante de la digestión ácida del filtro muestreado (mg/L o $\mu\text{g}/\text{L}$), **V_{matraz}** es el volumen de la solución resultante del proceso de digestión del filtro muestreado (mL), **c_{blk}** es la concentración de cada especie química en el filtro blanco contenida en la solución resultante del proceso de digestión (mg/L o $\mu\text{g}/\text{L}$), **V_{blk}** es el volumen de la solución resultante del proceso de digestión del filtro blanco (mL), **V_{total}** es el volumen de aire que ha pasado a través del filtro de muestreo (m^3).

La incertidumbre de la concentración de cada una de las especies químicas (E_c) vendrá expresada en función de su concentración en aire ambiente. Para ello se expresa E_c en función de las derivadas parciales a partir de la siguiente ecuación:

$$E_c = \frac{\partial C}{\partial c} E_c + \frac{\partial C}{\partial V_{matraz}} E_{V_{matraz}} + \frac{\partial C}{\partial c_{blk}} E_{c_{blk}} + \frac{\partial C}{\partial V_{blk}} E_{V_{blk}} + \frac{\partial C}{\partial V_{total}} E_{V_{total}}$$

de donde se obtiene la ecuación que se presenta a continuación:

$$E_c = \frac{2V_{matraz}}{V_{total}} E_c + \frac{2c}{V_{total}} E_{V_{matraz}} + \frac{2V_{blk}}{V_{total}} E_{c_{blk}} + \frac{2c_{blk}}{V_{total}} E_{V_{blk}} + \frac{2 * (c * V_{matraz} - c_{blk} * V_{blk})}{(V_{total})^2} E_{V_{total}}$$

sustituyendo las diferentes variables (V_{matraz} , V_{total} , $E_{V_{matraz}}$, V_{blk} , $E_{c_{blk}}$, c_{blk} , $E_{V_{blk}}$ y $E_{V_{total}}$) en la ecuación anterior por los valores medios obtenidos en este estudio, se obtiene la siguiente ecuación:

$$c = \frac{V_{total} * C}{2 * V_{matraz}} + c_{blk}$$

y por tanto,

$$E_c = A + B * C$$

donde E_c es la incertidumbre de la concentración de la especie química en aire ambiente ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ o ng/m^3 para componentes mayoritarios y traza, respectivamente), E_c es la incertidumbre de la concentración de cada especie química en la solución resultante del proceso de digestión del filtro muestreado (mg/L o $\mu\text{g}/\text{L}$), $E_{V_{matraz}}$ es la incertidumbre del volumen de líquido de digestión del filtro muestreado (mL), $E_{c_{blk}}$ es la incertidumbre de la concentración de cada especie química en la solución resultante del procesos de digestión del filtro blanco (mg/L o $\mu\text{g}/\text{L}$), $E_{V_{blk}}$ es la incertidumbre del volumen de líquido de digestión del filtro blanco (mL), $E_{V_{total}}$ es la incertidumbre del volumen de aire muestreado (m^3), **A** es un coeficiente que depende del componente químico considerado ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ o ng/m^3 para componentes mayoritarios y traza, respectivamente), **B** es un coeficiente que depende del elemento o compuesto considerado (adimensional).

Los diferentes parámetros se han obtenido de la siguiente forma:

c es la concentración de cada especie química en el líquido de digestión del filtro muestreado. Se ha expresado en función de la concentración en aire ambiente.

V_{matraz} es constante, 50 mL.

C_{blk} (concentración de cada especie química en el líquido de digestión del filtro blanco): se ha calculado la concentración media de cada especie para el total de filtros blancos analizados.

V_{blk} es constante, 50 mL.

V_{total} corresponde al volumen medio de aire muestreado (m^3)

$E_{V_{\text{matraz}}}$ se asume constante e igual a 0.1 mL.

$E_{V_{\text{blk}}}$ se asume constante e igual a 0.1 mL.

$E_{V_{\text{total}}}$ se considera constante e igual a 1 m^3 .

E_c es la incertidumbre de la concentración de cada especie química en el líquido de digestión del filtro muestreado. Ha sido calculada a partir de los resultados del material de referencia (NIST 1633b) analizado en cada tanda de filtros. En cada tanda de digestión se incluye un patrón de referencia que es digerido en las mismas condiciones que cada una de las muestras. El conjunto de análisis efectuados de los distintos patrones de referencia permite calcular el error cuadrático medio para cada uno de los elementos (media de las diferencias de cada concentración con respecto al promedio). Dicho error se expresa posteriormente en tanto por cien con respecto al promedio de todas las concentraciones medidas en el material de referencia de cada especie química. Para cada muestra, E_c se expresa en función de la concentración c y del error en tanto por cien calculado de la forma en que se ha indicado. Hay que destacar que no se ha calculado la incertidumbre por diferencia entre los valores certificados y la concentración obtenida al no disponerse de los valores certificados para todas las especies químicas. De cualquier modo, la diferencia entre la concentración obtenida y la certificada para la mayoría de los elementos es siempre inferior al 15%.

$E_{c_{\text{blk}}}$ es la incertidumbre de la concentración de cada especie química en el líquido de digestión del filtro blanco. Ha sido calculada a partir de las concentraciones de las distintas especies químicas obtenidas en el total de filtros blancos analizados. La incertidumbre se considera igual al error cuadrático medio para cada uno de los elementos (media de las diferencias de cada concentración con respecto al promedio).

Cromatografía Iónica y Electrodo Selectivo

$$C = \frac{4 * (c * V_{\text{lix}} - c_{\text{blk}} * V_{\text{blk}})}{V_{\text{total}}}$$

donde C es la concentración de la especie química en aire ambiente ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), c es la concentración de la especie química en el líquido de lixiviado del filtro muestreado (mg/L), V_{lix} es el volumen de líquido de lixiviado del filtro muestreado (mL), C_{blk} es la concentración de cada especie química en el filtro blanco contenida en el

líquido de lixiviado (mg/L), V_{blk} es el volumen de líquido de lixiviado del filtro blanco (mL), V_{total} es el volumen de aire que ha pasado a través del filtro de muestreo (m^3).

La incertidumbre de la concentración de cada una de las especies químicas (E_c) vendrá expresada en función de su concentración en aire ambiente. Para ello se expresa E_c en función de las derivadas parciales a partir de la siguiente ecuación:

$$E_c = \frac{\partial C}{\partial c} E_c + \frac{\partial C}{\partial V_{lix}} E_{V_{lix}} + \frac{\partial C}{\partial C_{blk}} E_{C_{blk}} + \frac{\partial C}{\partial V_{blk}} E_{V_{blk}} + \frac{\partial C}{\partial V_{total}} E_{V_{total}}$$

de donde se obtiene la ecuación que se presenta a continuación:

$$E_c = \frac{4V_{lix}}{V_{total}} E_c + \frac{4c}{V_{total}} E_{V_{lix}} + \frac{4V_{blk}}{V_{total}} E_{C_{blk}} + \frac{4C_{blk}}{V_{total}} E_{V_{blk}} + \frac{4 * (c * V_{lix} - C_{blk} * V_{blk})}{(V_{total})^2} E_{V_{total}}$$

sustituyendo las diferentes variables (V_{matraz} , V_{total} , $E_{V_{matraz}}$, V_{blk} , $E_{C_{blk}}$, C_{blk} , $E_{V_{blk}}$ y $E_{V_{total}}$) en la ecuación anterior por los valores medios obtenidos en este estudio, se obtiene la siguiente ecuación:

$$c = \frac{V_{total} * C}{4 * V_{lix}} + C_{blk}$$

y por tanto,

$$E_c = A + B * C$$

donde E_c es la incertidumbre de la concentración de la especie química en aire ambiente ($\mu g/m^3$), E_c es la incertidumbre de la concentración de cada especie química en el líquido de lixiviado del filtro muestreado (mg/L), $E_{V_{lix}}$ es la incertidumbre del volumen de líquido de lixiviado del filtro muestreado (mL), $E_{C_{blk}}$ es la incertidumbre de la concentración de cada especie química en el líquido de lixiviado del filtro blanco (mg/L), $E_{V_{blk}}$ es la incertidumbre del volumen de líquido de lixiviado del filtro blanco (mL), $E_{V_{total}}$ es la incertidumbre del volumen de aire muestreado (m^3), **A** es un coeficiente que depende del componente químico considerado ($\mu g/m^3$), **B** es un coeficiente que depende del elemento o compuesto considerado (adimensional).

Los diferentes parámetros se han obtenido de la siguiente forma:

c es la concentración de cada especie química en el líquido de lixiviado del filtro muestreado. Se ha expresado en función de la concentración en aire ambiente.

V_{lix} es constante, 30 mL.

c_{blk} (concentración de cada especie química en el líquido de lixiviado del filtro blanco): se ha calculado la concentración media de cada especie para el total de filtros blancos analizados.

V_{blk} es constante, 30 mL.

V_{total} corresponde al volumen medio de aire muestreado (m^3)

E_{Vlix} se asume constante e igual a 0.01 mL.

E_{Vblk} se asume constante e igual a 0.01 mL.

E_{Vtotal} se considera constante e igual a $1 m^3$.

E_c es la incertidumbre de la concentración de cada especie química en el líquido de digestión del filtro muestreado. Se ha considerado igual a la mitad del límite de detección.

E_{cblk} es la incertidumbre de la concentración de cada especie química en el líquido de digestión del filtro blanco. Se ha considerado igual a la mitad del límite de detección.

Análisis elemental de carbono y Análisis termo-óptico

Las incertidumbres asociadas a los resultados de análisis elemental de carbono y a los de análisis termo-óptico se han calculado del mismo modo, por lo que se presenta la metodología común para ambas técnicas.

$$C = \frac{\left(\frac{c - c_{blk}}{s} \right) * S}{V_{total}}$$

donde C es la concentración de carbono total (o de OC/EC) en aire ambiente ($\mu g/m^3$), c es la cantidad de carbono total contenida en la sección analizada del filtro muestreado (μg), c_{blk} es la cantidad de carbono total contenida en la sección analizada del filtro blanco (μg), s es el área de filtro analizada (cm^2), S es el área de filtro muestreada (cm^2), V_{total} es el volumen de aire que ha pasado a través del filtro de muestreo (m^3).

La incertidumbre de la concentración de carbono total (E_c) vendrá expresada en función de su concentración en aire ambiente. Para ello se expresa E_c en función de las derivadas parciales a partir de la siguiente ecuación:

$$E_c = \frac{\partial C}{\partial c} E_c + \frac{\partial C}{\partial c_{blk}} E_{cblk} + \frac{\partial C}{\partial s} E_s + \frac{\partial C}{\partial S} E_S + \frac{\partial C}{\partial V_{total}} E_{Vtotal}$$

de donde se obtiene la ecuación que se presenta a continuación:

$$E_c = \frac{S}{s * V_{total}} E_c + \frac{S}{s * V_{total}} E_{c_{blk}} + \frac{(c - c_{blk})S}{s^2 * V_{total}} E_s + \frac{(c - c_{blk})}{s * V_{total}} E_s + \frac{S * (c - c_{blk})}{(s * V_{total})^2} E_{V_{total}}$$

sustituyendo las diferentes variables (**S**, **s**, **V_{total}**, **E_{c_{blk}}**, **c_{blk}**, **E_s**, **E_S** y **E_{V_{total}}**) en la ecuación anterior por los valores medios obtenidos en este estudio, se obtiene la siguiente ecuación:

$$c = \frac{V_{total} * C * s}{S} + c_{blk}$$

y por tanto,

$$E_c = A + B * C$$

donde **E_c** es la incertidumbre de la concentración de carbono total o de OC/EC en aire ambiente (µg/m³), **E_c** es la incertidumbre de la cantidad de carbono total o de OC/EC contenida en la sección **s** del filtro muestreado (µg), **E_{c_{blk}}** es la incertidumbre de la cantidad de carbono total o de OC/EC contenida en la sección **s** del filtro blanco (µg), **E_s** es la incertidumbre del área **s** (cm²), **E_S** es la incertidumbre del área **S** (cm²), **E_{V_{total}}** es la incertidumbre del volumen de aire muestreado (m³), **A** es un coeficiente que depende del carbono total o de OC/EC (µg/m³), **B** es un coeficiente que depende del carbono total o de OC/EC (adimensional).

Los diferentes parámetros se han obtenido de la siguiente forma:

c es la cantidad de carbono total o de OC/EC en la sección **s** del filtro muestreado. Se ha expresado en función de la concentración en aire ambiente.

c_{blk} es la cantidad media de carbono total o de OC/EC en la sección **s** del filtro blanco. Se ha calculado la concentración media para el total de filtros blancos analizados.

V_{total} corresponde al volumen medio de aire muestreado (m³)

E_c es la incertidumbre de la concentración de carbono total o de OC/EC en el área **s** del filtro muestreado. Se ha considerado calculado a partir de diez determinaciones de la cantidad de carbono total en un área **s** del mismo filtro. Se ha realizado el promedio de estas determinaciones y se ha calculado la desviación estándar, obteniéndose el porcentaje que supone la desviación estándar con respecto al promedio. Así, **E_c** se expresa en función de **c**.

E_{c_{blk}} es la incertidumbre de la concentración de carbono total o de OC/EC en el área **s** del filtro blanco. Se ha calculado del mismo modo que **E_c** pero en este caso a

partir de los resultados obtenidos tras analizar diez secciones de áreas de un mismo filtro blanco.

Resumen de incertidumbres

A modo de resumen se han elaborado las Tablas 2.2 y 2.3, donde se presentan los coeficientes A y B obtenidos para los diferentes componentes mayoritarios y traza, respectivamente.

Tabla 2.2. Coeficientes A y B para el cálculo de incertidumbres de las especies mayoritarias.

	A ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	B (adimensional)
Carbono total	0.070	0.19
OC	0.070	0.19
EC	0.070	0.19
Al ₂ O ₃	0.054	0.08
Ca	0.041	0.07
Fe ₂ O ₃	0.035	0.09
K	0.064	0.08
Na	0.052	0.18
Mg	0.046	0.14
SO ₄ ²⁻	0.160	0.0017
NO ₃ ⁻	0.080	0.0017
Cl ⁻	0.080	0.0017
NH ₄ ⁺	0.080	0.0017

Tabla 2.3. Coeficientes A y B para el cálculo de incertidumbres de los elementos traza.

	A (ng/m^3)	B (adimensional)		A (ng/m^3)	B (adimensional)
Li	0.028	0.10	Rb	0.082	0.06
P	0.915	0.08	Sr	0.328	0.15
Ti	0.555	0.06	Y	0.016	0.13
V	0.047	0.07	Zr	0.775	0.17
Cr	0.207	0.09	Cd	0.064	0.23
Mn	0.241	0.09	Sn	0.122	0.15
Co	0.031	0.08	Sb	0.074	0.22
Ni	0.236	0.12	Ba	0.190	0.08
Cu	0.773	0.14	La	0.018	0.08
Zn	0.668	0.06	Hf	0.015	0.21
Ga	0.019	0.06	Pb	0.134	0.12
As	0.031	0.06	Bi	0.015	0.18
Se	0.075	0.16	U	0.001	0.09

2.7. Análisis de contribución de fuentes

Una vez determinadas las concentraciones de las diferentes especies químicas analizadas en cada uno de los emplazamientos de estudio para la totalidad de muestras analizadas y las diferentes fracciones granulométricas, se han aplicado dos modelos receptores para la identificación y cuantificación de fuentes de material particulado atmosférico en cada una de las áreas de estudio, análisis de componentes principales (PCA, *Principal Component Analysis*) y PMF (*Positive Matrix Factorization*).

Análisis de componentes principales

Identificación de fuentes de material particulado atmosférico

Para la identificación de las diferentes fuentes que contribuyen a incrementar los niveles de partículas en cada una de las zonas de estudio se ha aplicado una técnica basada en modelos receptores. Los diferentes componentes químicos del material particulado atmosférico son agrupados, y mediante análisis factorial son transformados en perfiles de fuentes de material particulado específicos, que será necesario identificar.

Partiendo de una matriz con las diferentes variables que quieren ser incluidas en el análisis (concentraciones de los elementos mayoritarios y traza, concentraciones de contaminantes gaseosos, variables meteorológicas, concentración en número de partículas) para cada día de muestreo se obtiene un número de factores principales. Estos factores son el resultado de las combinaciones lineales de todos los parámetros considerados. Con el propósito de maximizar la distancia entre los factores, se aplica una transformación ortogonal (*Varimax normalized*), obteniéndose así la matriz de componentes. En principio cada uno de los factores se corresponde con una fuente de material particulado, presentado los componentes que caracterizan una fuente coeficientes (*factor loading*) mayores, próximos a 1.

El número de factores máximo será el mismo que de componentes, no obstante no todos los factores han de tener significado físico. El número de factores viene determinado por la varianza de los elementos originales, que al estar normalizados tendrán todos varianza 1. Por ello el primer criterio que se establece a la hora de determinar el número de factores es que éstos tengan varianza (*eigenvalue*) superior a 1. Una vez realizada esta restricción es necesario estudiar el significado físico de cada uno de ellos a partir del perfil químico, para lo cual es imprescindible conocer las fuentes de emisión probables que determinen la existencia de dichos

factores. La varianza acumulada de los factores obtenidos deberá ser superior al 75% para considerar el análisis como representativo. Se tiene, de este modo, cada uno de los factores, los componentes que caracterizan a cada uno de ellos, el porcentaje de la varianza y la concentración promedio que explica cada factor.

Cuantificación de las contribuciones de las fuentes de material particulado

A partir de los factores/fuentes es posible estimar cuantitativamente la contribución diaria (de cada muestra) de cada factor a la masa total de PM_{10} o $PM_{2.5}$ diaria, o al número de partículas. Se ha utilizado la metodología descrita por Thurston & Spengler (1985), que utiliza los valores que cada día toman los factores (*scores*) obtenidos a partir de las concentraciones diarias de los elementos. Estos factores serán proporcionales a la cantidad de masa que aporta cada fuente cada uno de los días. Y puesto que los valores de concentración se encuentran normalizados, los de los *scores* también lo están, por tanto no se refieren a valores nulos de masa sino a un valor medio. Esto implica que se ha de calcular el *score* correspondiente a una muestra de masa cero. El *score* de esta muestra se sustraerá a los *scores* diarios, obteniéndose de esta forma los *scores* absolutos.

Con los *scores* absolutos y la concentración de PM_{10} , $PM_{2.5}$ o número de partículas correspondiente a cada uno, es posible realizar la regresión multilínea. De esta operación se obtienen los coeficientes que permitirán transformar los *scores* absolutos diarios en contribución en masa o número de cada uno de los factores. Del mismo modo que se estiman las contribuciones diarias de cada fuente a los niveles de PM_{10} , $PM_{2.5}$ o número de partículas, es posible, realizando una regresión multilínea, establecer la contribución de cada fuente a los elementos individuales tomando en este caso como variable dependiente la concentración diaria del elemento y como variables independientes las contribuciones diarias en masa o número de cada una de las fuentes.

Positive Matriz Factorization

El PMF es otro modelo receptor utilizado en este caso para la identificación y cuantificación de fuentes de material particulado atmosférico. Este modelo utiliza dos tipos de matrices de datos, una constituida por las concentraciones de las diferentes variables, y la otra por los errores asociados a dichas concentraciones, que se calculan previamente. Esta es una de las ventajas que presenta con respecto al modelo PCA. Además, este modelo posibilita la inclusión de variables cuyas concentraciones no han sido obtenidas o se encuentran por debajo del límite de detección de los equipos de análisis.

En este estudio se ha aplicado el modelo PMF2, *Bilinear Positive Matrix Factorization* (Paatero, 1997), basado en el modelo PMF, que resuelve la siguiente ecuación:

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

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

El modelo PMF pretende minimizar la suma del cuadrado de los residuales, Q , parámetro que viene dado por la siguiente ecuación:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2$$

Las incertidumbres que fueron utilizadas por el modelo (s_{ij}) se calcularon de la siguiente forma:

$$s_{ij} = \sigma_{ij} + C_3 x_{ij}$$

donde σ_{ij} es el error medido o estimado y C_3 es una constante que en el caso concreto de este estudio es 0.1.

El modelo se ejecutó en modo robusto con el fin de disminuir el peso de los valores más extremos durante las interacciones realizadas, de acuerdo con Paatero (1997).

El programa PMF2 incorpora un parámetro adicional, FPEAK (Paatero et al., 2002), que impone rotaciones de los factores durante las interacciones. Con el propósito de obtener el valor de FPEAK correspondiente al mínimo valor de Q , los diferentes valores de Q obtenidos durante las distintas interacciones realizadas fueron representados en función de los valores de FPEAK con el fin de obtener la mejor solución posible.

Las concentraciones que presentaron valores por debajo del límite de detección y aquellas que no se disponían fueron estimadas siguiendo las pautas descritas en Polisar et al., 1998. Las concentraciones no disponibles fueron sustituidas por la media geométrica de las concentraciones de dichas especies en el total de

muestras, siendo la incertidumbre cuatro veces la media geométrica de las concentraciones determinadas para cada especie. Las concentraciones de las especies cuya concentración se situó por debajo del límite de detección (DL) fueron reemplazadas por la mitad del límite de detección de cada especie, y sus incertidumbres fueron calculadas según las siguientes ecuaciones:

$$\sigma (x_{ij} < DL_j) = x_{ij} + \frac{2}{3} DL_j$$

$$\sigma (DL_j < x_{ij} < 3[DL_j]) = 0.2 x_{ij} + \frac{2}{3} DL_j$$

$$\sigma (x_{ij} > 3[DL_j]) = 0.1 x_{ij} + \frac{2}{3} DL_j$$

3. INTERPRETACIÓN DE LAS SERIES DE PM₁₀, PM_{2.5} Y PM₁

3. INTERPRETACIÓN DE LAS SERIES DE PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁

La variabilidad de los niveles de material particulado atmosférico está condicionada por el grado de influencia de emisiones de origen antrópico próximas y las condiciones meteorológicas locales, regionales y sinópticas, así como por la dispersión de los contaminantes dentro de la capa de mezcla. En este capítulo se intentará explicar como, a través del conocimiento e interpretación de los diferentes factores condicionantes, es posible interpretar la evolución y variabilidad de los niveles de material particulado atmosférico en diferentes emplazamientos.

3.1. Dinámica atmosférica en la zona de estudio

La circulación general de la atmósfera sobre la zona de estudio esta condicionada por la circulación general de latitudes medias, en concreto por la influencia que ejerce el anticiclón de las Azores, cuya posición varía estacionalmente.

En invierno (Figura 3.1 a y d) el anticiclón de las Azores se sitúa en latitudes más meridionales, permitiendo el paso de borrascas sobre latitudes peninsulares que favorecen la renovación de las masas de aire.

Desde finales de la primavera hasta comienzos del otoño (Figura 3.1 b y c) el anticiclón de las Azores alcanza su máximo de intensidad y posición latitudinal. La Península Ibérica y el Mediterráneo quedan aislados de la circulación de borrascas procedentes del Atlántico, que lo hacen a latitudes al Norte de los Alpes (Millán et al., 1997; Palau, 2003). Esta situación favorece el desarrollo de las circulaciones locales y mesoescales sobre el Mediterráneo occidental, intensificadas en esta región debido a la orografía. Durante el periodo diurno, como consecuencia del fuerte calentamiento de la superficie y de la convergencia de los flujos desde mar hacia tierra, se desarrolla sobre la Península Ibérica un centro de bajas presiones relativas (baja térmica). La fuerte convergencia asociada a este centro de bajas presiones está compensada con una zona de subsidencia sobre el Mediterráneo (Figura 3.1 b y c).

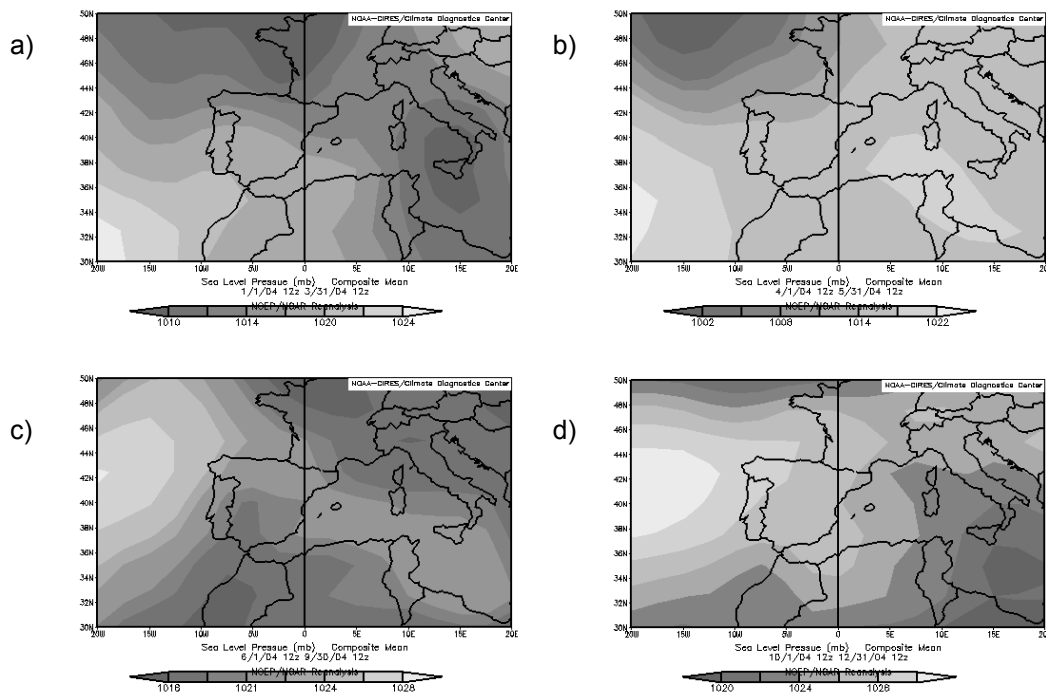


Figura 3.1. Evolución de la presión atmosférica a nivel de superficie en diferentes periodos durante el año 2004. De izquierda a derecha y de arriba abajo, los periodos considerados son: a): enero-marzo; b): abril-mayo; c): junio-septiembre; d): octubre-diciembre.

3.1.1 Origen de las masas de aire

Se ha realizado el estudio de origen de masas de aire para interpretar en base a los distintos escenarios meteorológicos la variabilidad de los niveles de partículas en los diferentes emplazamientos (2003-2005), tal y como se ha realizado en estudios precedentes (Rodríguez, 2002; Viana, 2003; Salvador, 2004; Castillo 2006; Escudero, 2006). Se han distinguido, del mismo modo que en trabajos anteriores, ocho sectores (Figura 2.13): Atlántico Norte (AN), Atlántico Noroeste (ANW), Atlántico Oeste (AW), Atlántico Suroeste (ASW), Norte de África (NAF), Mediterráneo (MED), Centroeuropa (EU) y recirculación regional de masas de aire (REG). A diferencia de estudios previos, se han considerado los escenarios anticiclónicos (octubre-abril) sin advección definida (ANT), que como se verá posteriormente presentan unas particularidades específicas, y por ello serán explicados en detalle.

El origen más frecuente es el atlántico (Figuras 3.2 y 3.3) en ambas zonas de estudio (42-44% de los días). Dentro de este sector, el origen predominante es el ANW (15-17%), seguido del AW (12%), AN (9-11%) y por último ASW (5-6%). Estos resultados está directamente relacionados con la circulación general de la atmósfera en estas latitudes, y muestran la gran influencia que ejerce el anticiclón de las Azores sobre dinámica atmosférica de esta región. La recirculación regional de masas de aire (17-18%) y la advección desde el Norte de África (15-20%) son escenarios

relativamente frecuentes. El transporte desde el continente Europeo es relativamente frecuente (9-10%), al igual que los episodios sin advección definida que se registran en invierno (ANT) (6-9%). Para finalizar, la advección desde el sector mediterráneo es la menos frecuente, representando el 5 % de los días al año. Estos resultados son similares a los reportados por Escudero (2006) para el Noreste de la Península Ibérica.

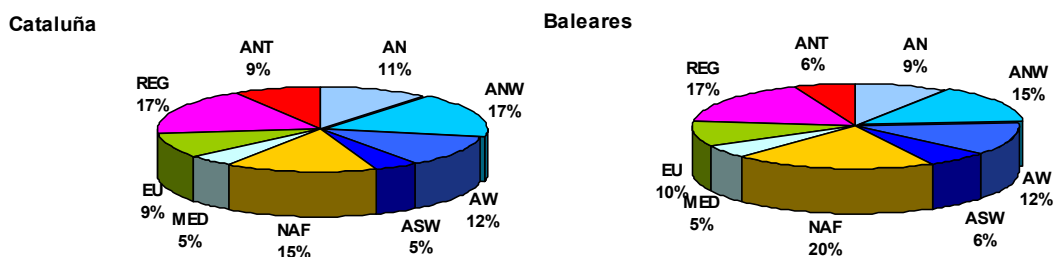


Figura 3.2. Frecuencia relativa del origen de las masas de aire en función de los diferentes sectores diferenciados para Cataluña (izquierda) y Baleares (derecha) para el periodo 2003-2005. AN, ANW, AW, ASW (masas de aire originadas en Atlántico Norte, Noroeste, Oeste, Suroeste); NAF (masas de aire originadas en el Norte de África); MED (masas de aire procedentes del mediterráneo oriental); EU (masas de aire de origen centroeuropeo); REG (masas de aire de origen regional); ANT (condiciones anticiclónicas, sin advección definida).

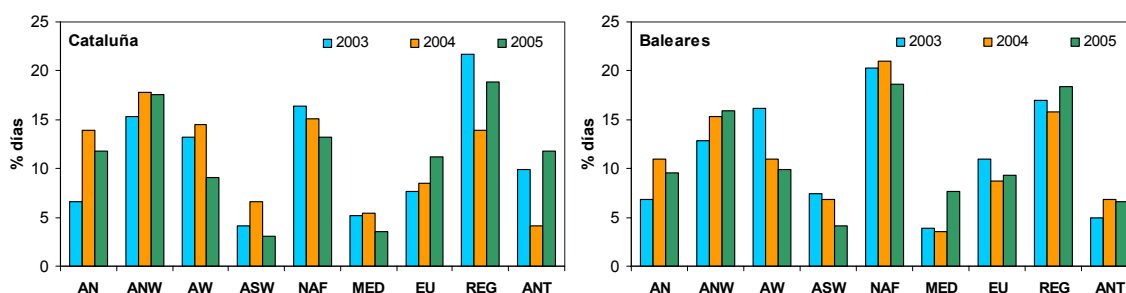


Figura 3.3. Origen de las masas de aire en Cataluña (superior) y Baleares (inferior) para los años 2003, 2004 y 2005, determinado a partir del cálculo de retrotrayectorias de masas de aire. AN, ANW, AW, ASW (masas de aire originadas en Atlántico Norte, Noroeste, Oeste, Suroeste); NAF (masas de aire originadas en el Norte de África); MED (masas de aire procedentes del mediterráneo oriental); EU (masas de aire de origen centroeuropeo); REG (masas de aire de origen regional); ANT (condiciones anticiclónicas, sin advección definida).

La estacionalidad de los diferentes escenarios meteorológicos y de transporte se presenta en la Figura 3.4. El transporte desde el Atlántico se registra durante todo el año, aunque con una menor frecuencia en verano. Del mismo modo, los episodios africanos se producen a lo largo del año, pero con mayor asiduidad en verano. La advección desde Centro-Europa, desde el Mediterráneo oriental y los episodios de estancamiento anticiclónico son típicos de los meses de otoño-invierno e inicio de la primavera. Finalmente, la recirculación de masas de aire a escala regional es característica del periodo estival (Figura 3.4).

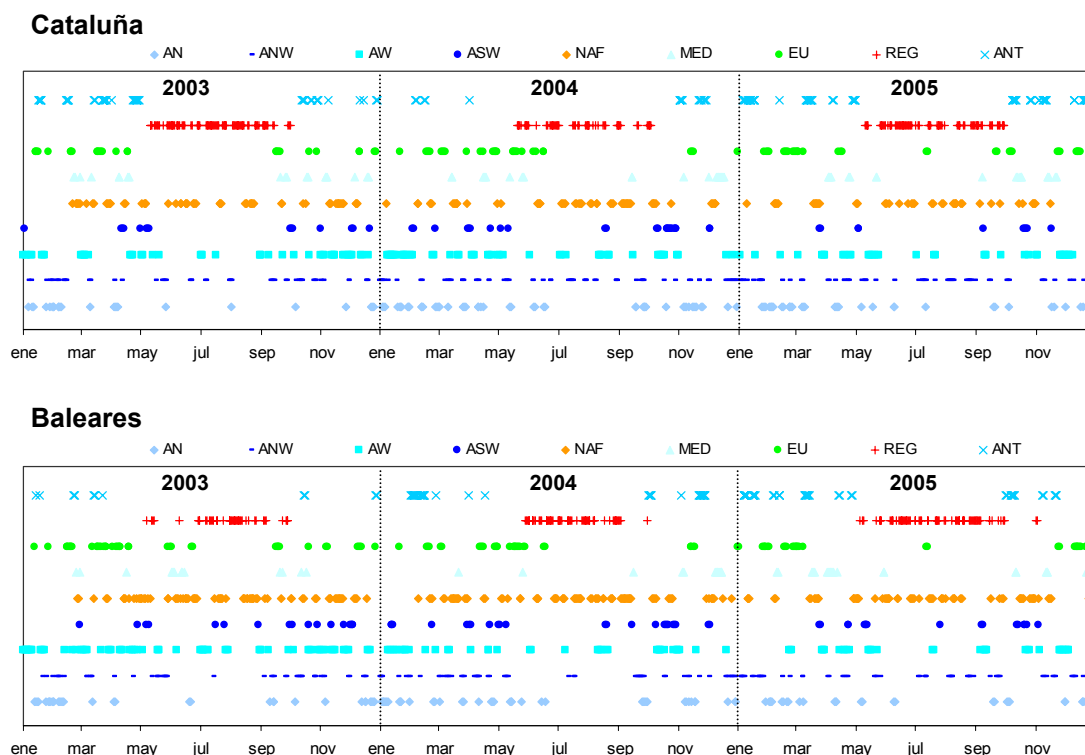


Figura 3.4. Estacionalidad del origen de las masas de aire en el Noreste de la Península Ibérica (superior) y en Baleares (inferior) durante el trienio 2003-2005.

3.1.3 Componentes de viento en cada emplazamiento

Con el fin poder interpretar variaciones en los niveles (y posteriormente en la composición) del material particulado en suspensión en cada emplazamiento se han analizado las componentes de viento de las tres estaciones para los años 2003, 2004 y 2005. Se han observado patrones que se repiten por lo que se presentan únicamente los datos del año 2004, periodo durante el cual se midieron los niveles de partículas y se muestreó PM₁₀ y PM_{2.5} en las tres estaciones.

La primera parte del análisis de las componentes de viento consistió en la identificación de las direcciones predominantes en cada una de las estaciones meteorológicas seleccionadas. Una vez realizada la identificación de las direcciones predominantes para cada una de las estaciones meteorológicas, se ha determinado e interpretado el ciclo medio diario mensual de dirección y velocidad.

Taigamanent-Montseny

Se han identificado dos direcciones predominantes (Figura 3.5), una Sur-Suroeste mucho más frecuente (28%) y una Norte-Noroeste algo menos frecuente (17%). Ambas direcciones vienen condicionadas por la orografía del valle donde está

ubicada la estación. La dirección Sur-Suroeste corresponde a la brisa de valle (diurna), que penetra desde el Sur. La dirección Norte-Noroeste corresponde a advecciones definidas del Norte y Noroeste, y al flujo de derrame asociado a las brisas (nocturno). Durante los meses de invierno (enero, febrero y diciembre) la componente de viento dominante adquiere dirección predominante del Norte y Noroeste, con velocidades asociadas relativamente bajas (Figura 3.6). El resto de los meses la dirección predominante es la componente Sur, especialmente durante las horas centrales del día (Figura 3.6). Esta dirección Sur se mantiene también durante la noche, si bien coincidiendo con el máximo desarrollo de las brisas (al mediodía) se obtiene la máxima velocidad del viento. El retorno de la brisa durante la noche toma dirección Norte en enero, mayo, noviembre y diciembre, mientras que mantiene componentes Sureste o Suroeste durante el resto de meses, incluso en el periodo nocturno.

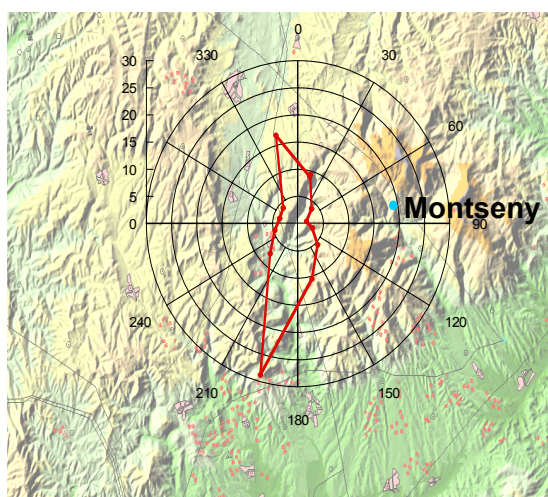


Figura 3.5. Rosa de los vientos para el año 2004 en la estación meteorológica de Tagamanent. Datos suministrados por el Servei Meteorològic de Catalunya.

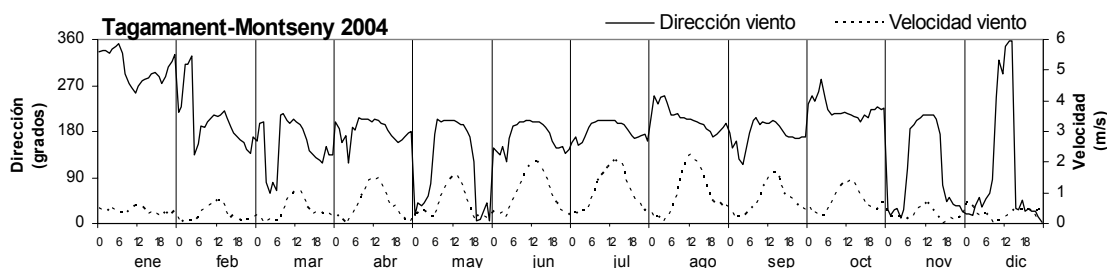


Figura 3.6. Evolución mensual para el año 2004 de los valores horarios de dirección y velocidad de viento en la estación de Tagamanent-Montseny. Datos suministrados por el Servei Meteorològic de Catalunya.

Castillo de Bellver

Se han identificado dos direcciones de viento predominantes (Figura 3.7) Suroeste (17%) y Norte-Noreste (15%), consecuencia ambas de la dinámica de brisas y la orografía que rodea la estación.

El desarrollo de brisas se registra desde marzo a octubre, con una dirección predominante durante el día que oscila entre los 190-240°, y otra entre el final de la tarde y el inicio de la mañana, con dirección entre 70 y 110° (Figura 3.8). El desarrollo de la brisa diurna está asociado a las velocidades de viento más intensas, salvo en septiembre y octubre, cuando la intensidad del viento en ambas direcciones es muy similar. Los meses de invierno presentan un patrón de viento de dirección 180-240° que no varía significativamente durante el día. Este hecho está relacionado con el predominio de los vientos de componente Oeste, que al llegar a la isla de Mallorca penetran con una dirección Sur-Suroeste debido a la orografía.

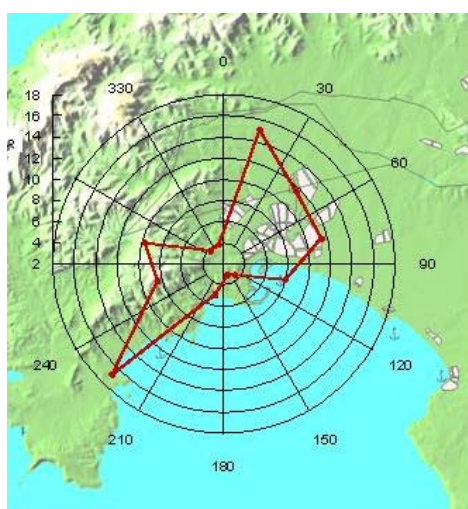


Figura 3.7. Rosa de los vientos para el año 2004 en la estación de Castillo de Bellver.

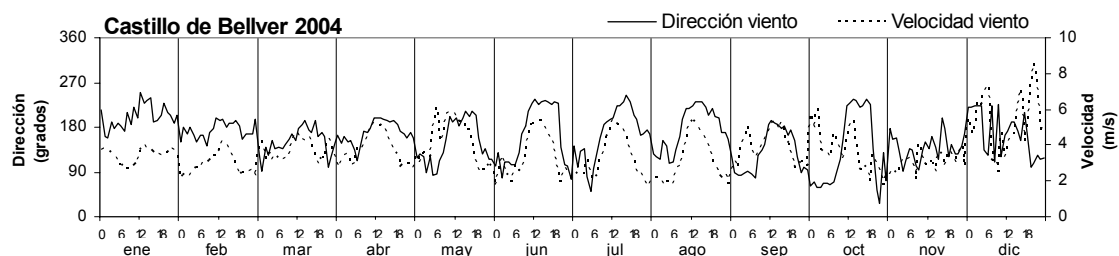


Figura 3.8. Evolución mensual para el año 2004 de los valores horarios de dirección y velocidad de viento en la estación de Castillo de Bellver.

Barcelona

Se ha reconocido una dirección predominante, Suroeste; y otras direcciones menos frecuentes, Oeste, Noreste y Sureste (Figura 3.9). La dirección predominante del Suroeste (20%) corresponde tanto con las advecciones del Oeste como con las brisas diurnas de mar a tierra, que tras el mediodía toman frecuentemente esta dirección. El retorno de la brisa durante la noche toma dirección Norte-Noreste (7%). Las direcciones del Este y Sureste corresponden tanto a advecciones desde el

Mediterráneo en el caso de la dirección Este y al inicio de la brisa durante la mañana en el caso del Sureste (perpendicular a la línea de costa).

Durante los meses de otoño-invierno el viento adquiere dirección Oeste-Noroeste predominante (Figura 3.10), con intensidad variable a lo largo del día pero sin seguir un patrón que se repita entre los diferentes meses. Durante la primavera y el verano se identifica el desarrollo de las brisas. La brisa diurna, (de mar a tierra) corresponde con direcciones Sur-Sureste que giran a Suroeste a partir del mediodía, está asociada a velocidades de viento más intensas que la brisa nocturna, que presenta mucha menor intensidad, tomando direcciones Suroeste (durante los meses de junio, julio y agosto) y Norte-Noreste (en abril-mayo y septiembre).

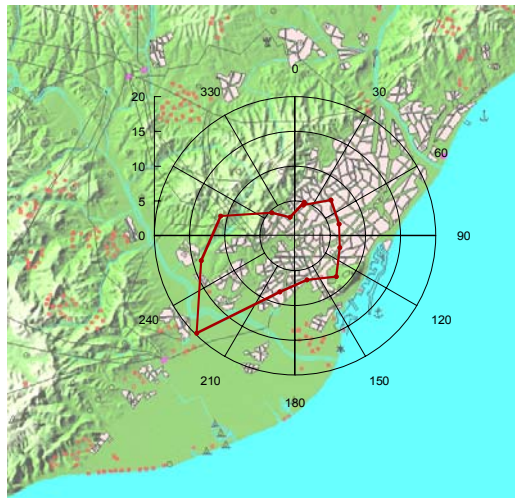


Figura 3.9. Rosa de los vientos para el año 2004 en la estación de Barcelona-CSIC. Datos suministrados por el Departament de Astronomia i Meteorologia de la Facultat de Química i Física de la Universitat de Barcelona.

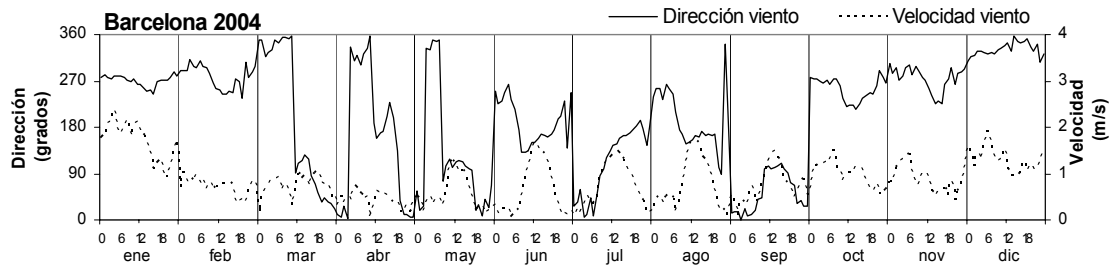


Figura 3.10. Evolución mensual para el año 2004 de los valores horarios de dirección y velocidad de viento en la estación de Barcelona. Datos suministrados por el Dr. Jeroni Lorente, del Departament de Astronomia i Meteorologia de la Facultat de Química i Física de la Universitat de Barcelona.

3.1.2 Desarrollo de la capa de mezcla

Se ha analizado la variación diaria (00, 06, 12, 18 h GMT) del desarrollo de la capa de mezcla para el año 2004. El mayor o menor desarrollo de la capa de mezcla

condiciona la mayor o menor dispersión de los contaminantes (Allegrini et al., 1994; Pérez et al., 2006; Sicard et al., 2006). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.11, donde se representa la velocidad de viento medida *in situ* en cada emplazamiento y la evolución media diaria mensual del espesor de la capa de mezcla.

Las tres estaciones muestran un mayor desarrollo de la capa de mezcla durante las horas centrales del día que coincide con las máximas velocidades de viento, la mayor insolación y por tanto las temperaturas más elevadas. Debido a la insolación, el suelo se calienta y la capa de aire que se encuentra en contacto con la superficie aumenta de temperatura. De esta forma este aire se vuelve inestable y asciende verticalmente.

En zonas del interior el máximo espesor de la capa de mezcla se registra durante las horas centrales del día del periodo estival (Stull, 1988; Crespi et al., 1995; Querol et al., 1998a, 1998b), como es el caso de Montseny. Los dos emplazamientos costeros (Barcelona-CSIC y Castillo de Bellver) muestran una evolución estacional muy similar, con una capa de mezcla menos desarrollada en verano. El relativamente bajo espesor de la capa de mezcla en las zonas costeras mediterráneas durante el periodo estival ha sido expuesto anteriormente por diversos autores (Millán et al., 1997; Millán et al., 2000; Sicard et al., 2003; Pérez et al., 2004; Rodríguez et al., 2007). Los factores que determinan esta evolución son los siguientes:

- Mayor subsidencia provocada por el anticiclón de las Azores, que durante la época estival se encuentra en latitudes próximas a 35° N (Millán et al., 1997).
- Mayor subsidencia sobre el Mediterráneo debido a las altas presiones compensatorias de las bajas térmicas estivales (Millán et al., 1997).
- Las brisas marinas inyectan hacia el interior aire relativamente más frío y estable que, a medida que se introduce en el continente, se calienta, reduciéndose la diferencia de temperatura entre el aire y el suelo. Este hecho origina la disminución de los flujos de calor del suelo, por lo que la capa de mezcla se calienta más lentamente y su crecimiento vertical se ralentiza (Millán et al., 1997; Millán et al., 2000). Además, las brisas de mar generan una capa límite térmica interna sobre la costa (Soriano et al., 2001), que junto con los flujos de retorno, actúan como una barrera que limita el desarrollo vertical de la capa de mezcla, superando los 800 m en las horas de mayor insolación. Esta situación se extiende hasta unos 5 km hacia el interior (Sicard et al., 2006).

Esta evolución estacional del espesor de la capa de mezcla tiene gran importancia dado que en verano, el mayor espesor de la capa de mezcla en zonas del interior favorece la dilución vertical de los contaminantes, mientras que en las zonas costeras el menor espesor de la capa de mezcla reduce la dilución vertical de los contaminantes, que se dispersan principalmente debido a la acción de las brisas.

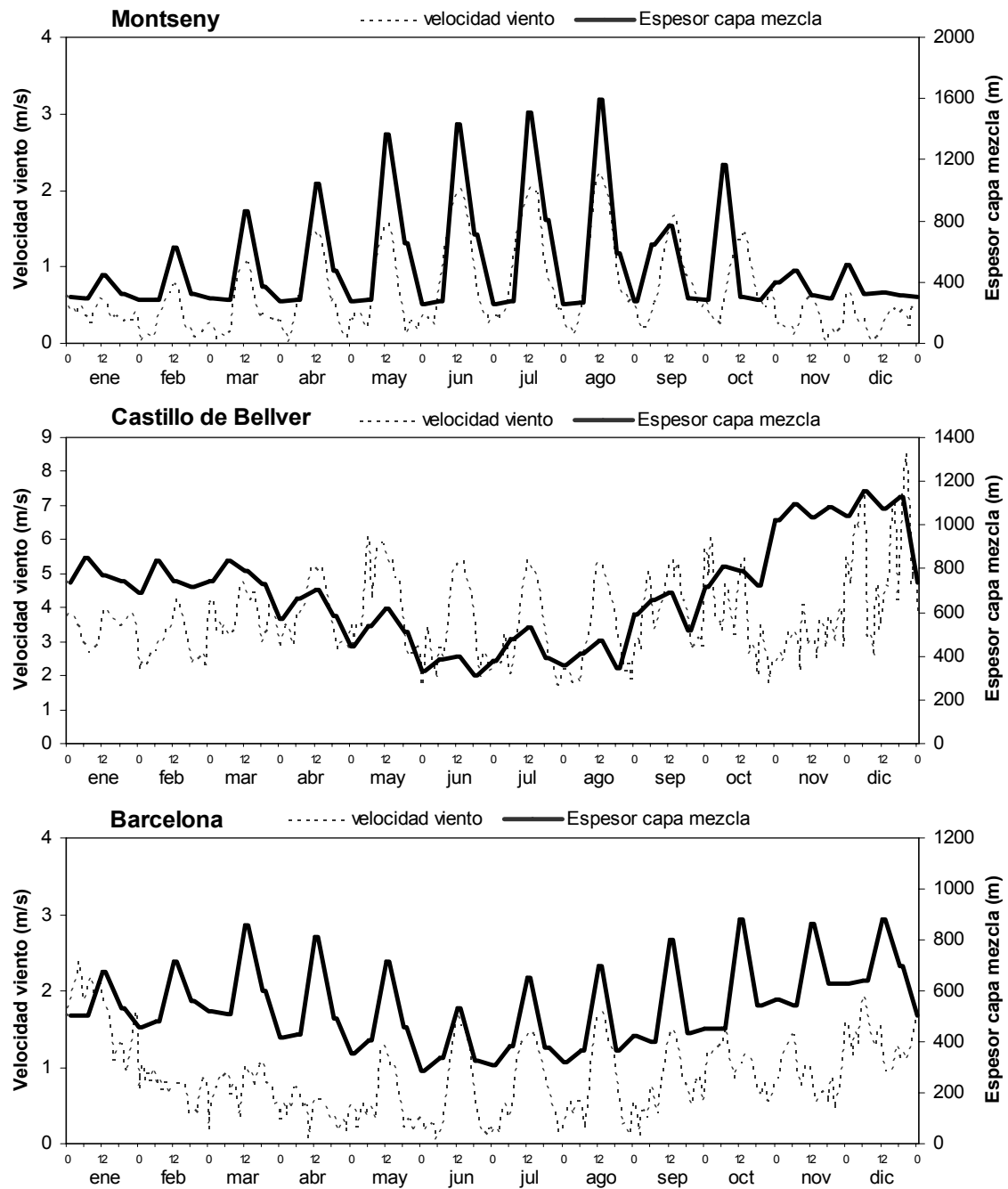


Figura 3.11. Evolución media diaria mensual del espesor de la capa de mezcla y de la velocidad del viento en superficie en el Montseny (superior), Castillo de Bellver (centro) y Barcelona (inferior). Los espesores han sido calculados con las herramientas y datos meteorológicos facilitados por la NOAA Air Resources Laboratory.

3.1.3. Precipitación, temperatura y humedad relativa

La distribución mensual de las precipitaciones en las tres estaciones seleccionadas y la temperatura media mensual para cada una de ellas se presenta en la Figura 3.13. La proximidad geográfica entre los tres emplazamientos y su situación

en la cuenca mediterránea ponen de manifiesto similitudes importantes en cuanto a la distribución temporal de las precipitaciones y en la evolución térmica anual.

La mayor pluviometría se registra en Tagamanent-PN Montseny (700-800 mm) y la más baja en Castillo de Bellver (350-400 mm), con niveles de pluviometría intermedios en Barcelona (500-600 mm). La distribución temporal de las precipitaciones muestra irregularidades muy marcadas entre los diferentes años de estudio, patrón característico del clima mediterráneo, si bien las más abundantes suelen registrarse en otoño y primavera, y las menos frecuentes durante los meses estivales, en especial en las dos estaciones costeras (Barcelona y Castillo de Bellver), donde las precipitaciones de origen tormentoso, muy típicas durante los meses estivales en zonas de montaña, raramente afectan a las zonas costeras. Hay que resaltar que los elevados niveles de precipitación que se registran durante algunos meses están causados por un solo episodio de lluvia, que puede acumular más de 100 mm en una sola jornada.

La evolución que registran las temperaturas medias mensuales está definida por valores máximos en verano y mínimos en invierno. En este sentido, las dos estaciones costeras muestran valores de temperatura invernales suaves, raramente inferiores a los 10° C, contrariamente a lo que ocurre en Tagamanent-PN Montseny, donde los valores medios de las temperaturas en los meses de invierno descienden hasta los 5° C o incluso por debajo de esta marca. En verano las temperaturas máximas diarias se registran en Tagamanent-PN Montseny, sin embargo durante la noche las temperaturas mínimas son sensiblemente más bajas que las de Barcelona y Castillo de Bellver, lo que origina que las temperaturas medias sean mas elevadas en el Castillo de Bellver y Barcelona, superando los 25°C como promedio mensual durante algunos meses estivales.

La humedad relativa en las tres estaciones se sitúa entre el 60-80 %, con valores más elevados en otoño debido a las mayores tasas de precipitación (y por tanto mayor humedad del suelo), y mínimos durante los periodos secos y calurosos, especialmente los veranos de 2003 y 2005 y el invierno-primavera de 2005.

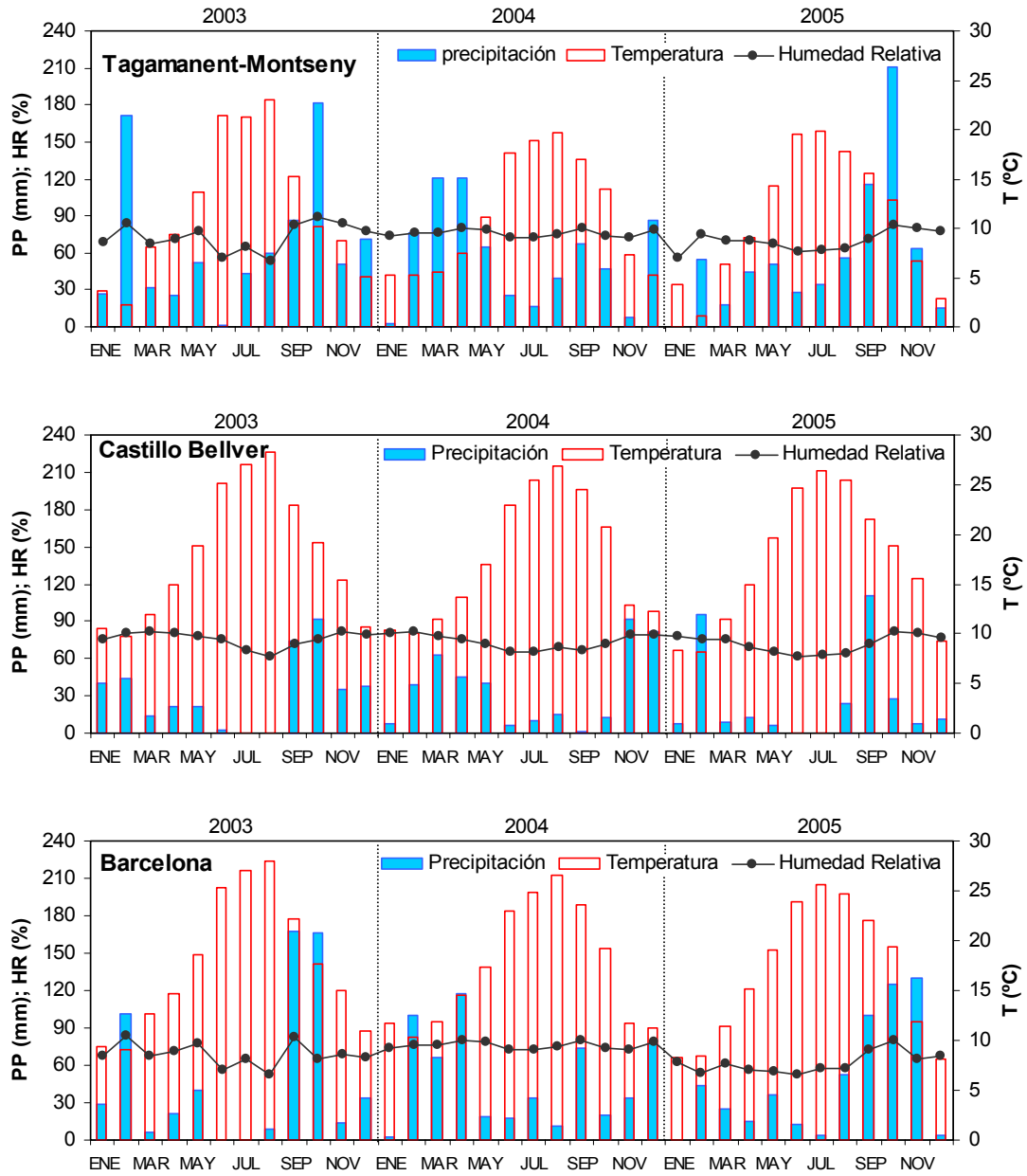


Figura 3.12. Precipitación, temperatura y humedad relativa media mensual en el trienio 2003-2005 en Tagamanent-PN Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona. Los datos referentes a Tagamanent-Montseny fueron suministrados por el Servei Meteorològic de Catalunya, los de Castillo de Bellver se obtuvieron en la misma estación y los de Barcelona fueron amablemente suministrados por el Dr. Jeroni Lorente (Departament de Astronomia i Meteorologia de la Facultat de Química i Física de la Universitat de Barcelona).

3.2. Episodios de partículas

La variabilidad de los niveles de material particulado en suspensión está claramente influenciada por la concatenación de diferentes escenarios meteorológicos. En este apartado se comentan brevemente los escenarios meteorológicos más relevantes (advección atlántica, transporte desde el Norte de África, advección desde el Mediterráneo, transporte desde centro-Europa, episodios de recirculación regional). Estos escenarios han sido explicados de forma detallada en otros trabajos previos (Rodríguez, 2002; Viana, 2003; Salvador, 2004; Castillo, 2006; Escudero, 2006). Puesto que los escenarios de contaminación originados por situaciones anticiclónicas de invierno no han sido abordados en trabajos previos de una forma detallada, y sin embargo son gran importancia en la zona de estudio, se estudiarán detalladamente.

Episodios de advección atlántica

La advección atlántica es el escenario meteorológico más frecuente en el Mediterráneo occidental (40-45%). Los escenarios meteorológicos más frecuentes que originan el transporte desde el Atlántico se muestran en la Figura 3.13: 1) Bajas presiones al Noroeste u Oeste de la Península Ibérica; 2) Anticiclón de las Azores y Borrasca de Islandia en sus posiciones habituales. La duración temporal de los episodios de advección atlántica es variable entre dos días y superior a dos semanas, si bien la duración media es de 5-6 días.

La renovación de las masas de aire y las precipitaciones asociadas (poco frecuentes durante este escenario en esta región) originan el descenso de los niveles de partículas (Figura 3.14).

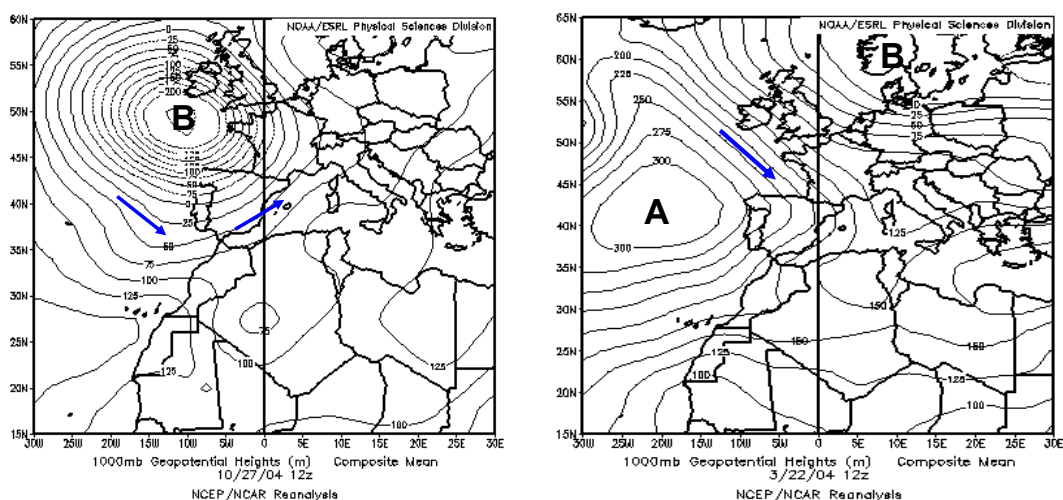


Figura 3.13. Mapas de altura geopotencial a 1000 mb para los días 27/10/2004 (izquierda) y 22/03/2004 (derecha). Dichos escenarios meteorológicos favorecen el transporte de masas de aire de origen atlántico sobre el área de estudio.

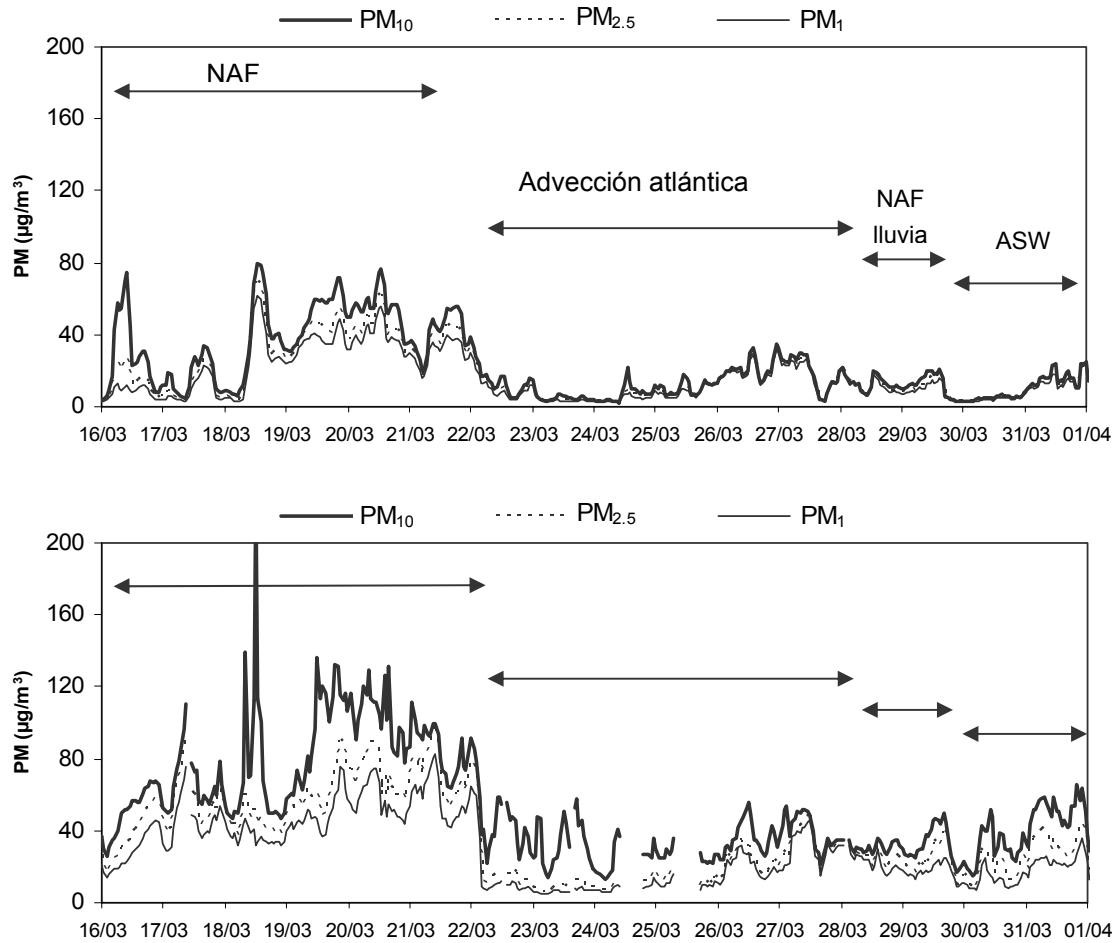


Figura 3.14. Niveles medios horarios obtenidos en Montseny (superior) y Barcelona-CSIC (inferior) durante el periodo 16/03-01/04/2004.

Episodios de transporte de masas de aire desde el Norte de África

Los episodios de transporte de masas de aire desde el Norte África se producen sobre el área de estudio con una elevada frecuencia (15-20%). El transporte de masas de aire desde las zonas desérticas del Norte de África se produce bajo cuatro escenarios meteorológicos ampliamente detallados en estudios precedentes (Rodríguez et al., 2001, 2002b; Escudero et al., 2005; Escudero, 2006).

El transporte desde el Norte de África suele estar asociado a incrementos en los niveles de PM, especialmente sobre las fracciones gruesas (Figura 3.15), salvo que el episodio esté acompañado de precipitación (Rodríguez, 2002; Escudero, 2006). En el ejemplo de la Figura 3.16 se puede observar como los niveles medios horarios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ registrados en Montseny y Barcelona-CSIC incrementaron marcadamente durante el día 23 de noviembre de 2003, especialmente los de PM₁₀, que alcanzaron hasta 240 y 138 µg/m³ en Barcelona-CSIC y Montseny, respectivamente. Además el día 19 de noviembre se registró un episodio de polvo desértico que afectó a Montseny intensamente (niveles horarios que alcanzaron los

121 µg/m³) pero más levemente a Barcelona-CSIC (los niveles horarios de PM₁₀ no rebasaron los 100 µg/m³), dado que la masa de aire de origen norteafricano se transportó probablemente a una cierta altura sobre el nivel del mar.

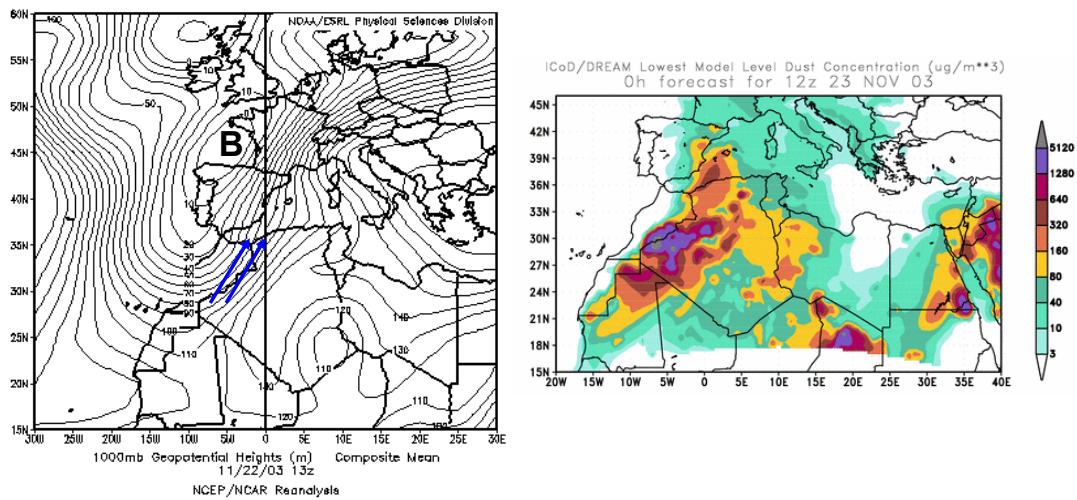


Figura 3.15. Mapa de altura geopotencial a 1000 mb correspondiente al 22/11/2003 y mapa ICoD/DREAM de concentración de polvo mineral a nivel de superficie del día 23/11/2003.

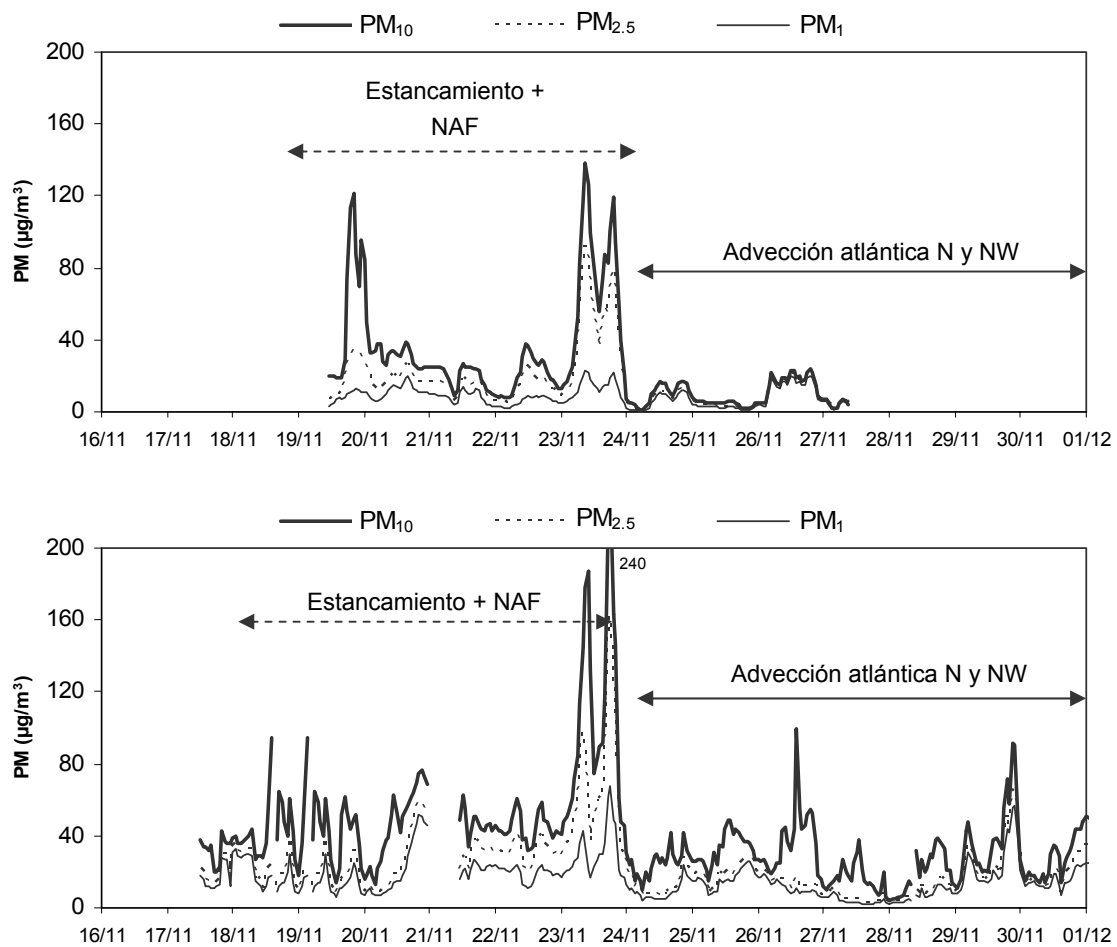


Figura 3.16. Niveles medios horarios obtenidos en Montseny (superior) y Barcelona-CSIC (inferior) durante el periodo 16/11-01/12/2003.

Episodios de advección desde el Mediterráneo oriental

La advección desde el Mediterráneo oriental se registra en la zona de estudio con una frecuencia baja (5%). Está causada generalmente por dos escenarios meteorológicos (Figura 3.17): 1) Anticiclón sobre Europa Central; 2) Depresión sobre el Mediterráneo y el Norte de África.

En la zona de estudio la advección desde el Mediterráneo oriental tiene una componente marítima importante y suele estar acompañada con precipitaciones intensas, lo cual origina bajos niveles de PM (Figura 3.18).

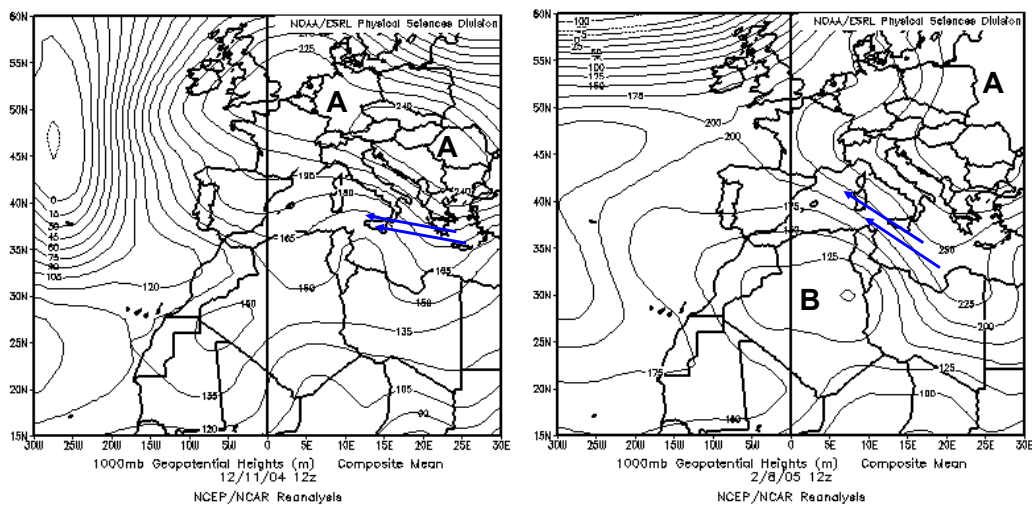


Figura 3.17. Escenarios meteorológicos más frecuentes que favorecen los vientos de origen mediterráneo sobre el área de estudio. En la imagen de la izquierda el escenario 1) y en la imagen de la derecha el escenario 2).

Episodios de advección desde Europa central y oriental

Los episodios de advección desde el Centro y Este del continente europeo se registran en esta área geográfica un 10% de los días. Este tipo de advección ocurre generalmente bajo dos escenarios meteorológicos (Figura 3.19): 1) Anticiclón sobre las Islas Británicas o el Oeste del continente europeo; 2) Depresión sobre el Mediterráneo. Estos escenarios suelen presentar una duración media de 2-4 jornadas.

Las masas de aire de Centro-Europa pueden estar fuertemente contaminadas por material particulado atmosférico de origen antrópico (Figura 3.20) como consecuencia de las intensas emisiones registradas sobre esta zona. En estas ocasiones la advección desde Europa puede suponer un ascenso marcado en los niveles de PM, especialmente relevante en las fracciones finas (Figura 3.21).

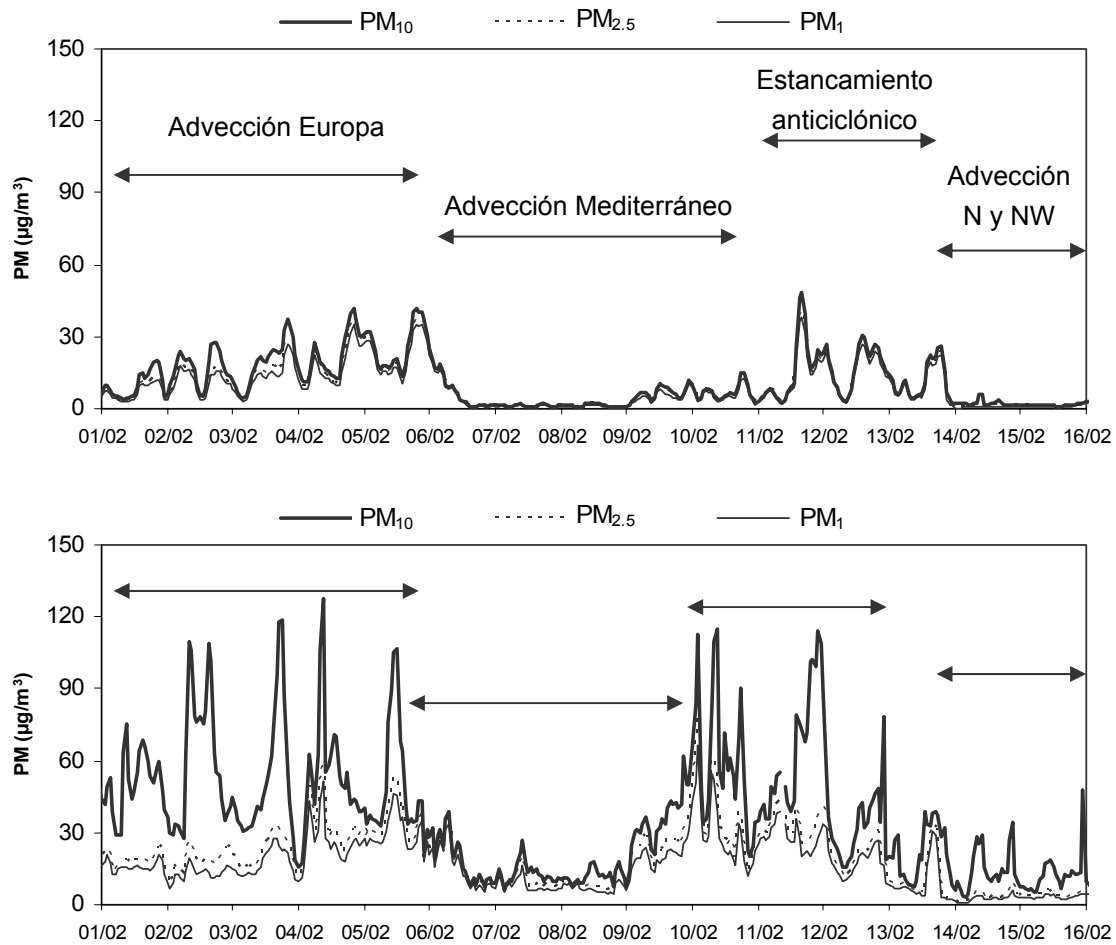


Figura 3.18. Niveles medios horarios obtenidos en Montseny (superior) y Barcelona-CSIC (inferior) durante el periodo 01-16/02/2005.

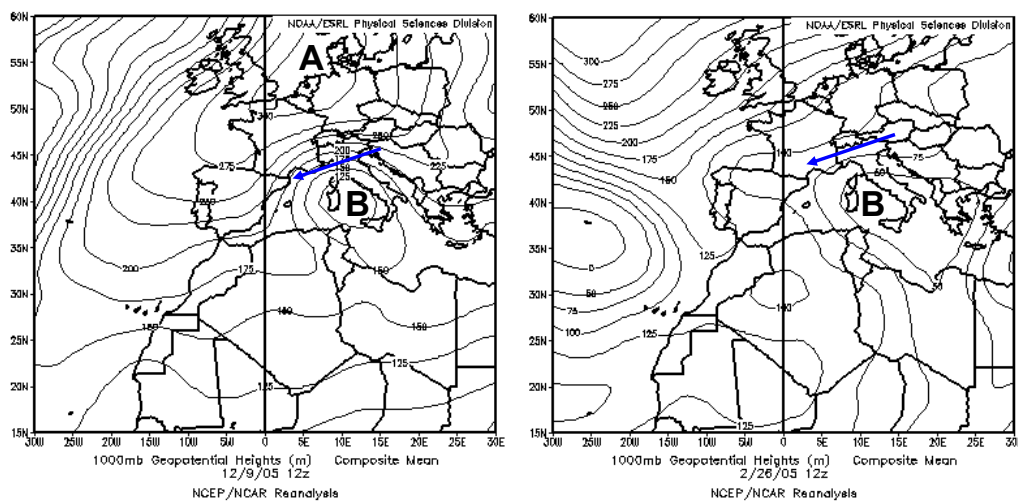


Figura 3.19. Mapas de altura geopotencial a 1000 mb mostrando los escenarios meteorológicos más frecuentes que favorecen los vientos de origen centroeuropeo sobre el área de estudio. En el mapa de la izquierda, escenario 1) y en el de la derecha, escenario 2).

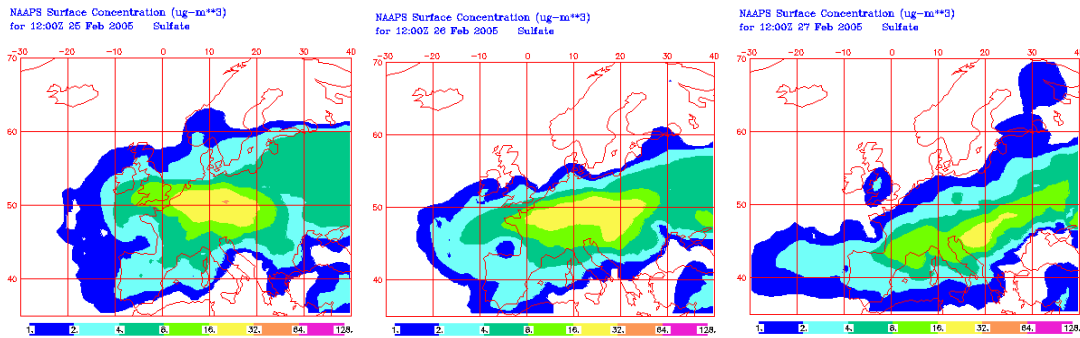


Figura 3.20. Mapas de aerosoles NAAPS para el periodo 25-27/02/2005 a las 12:00z mostrando la concentración de sulfato a nivel de superficie.

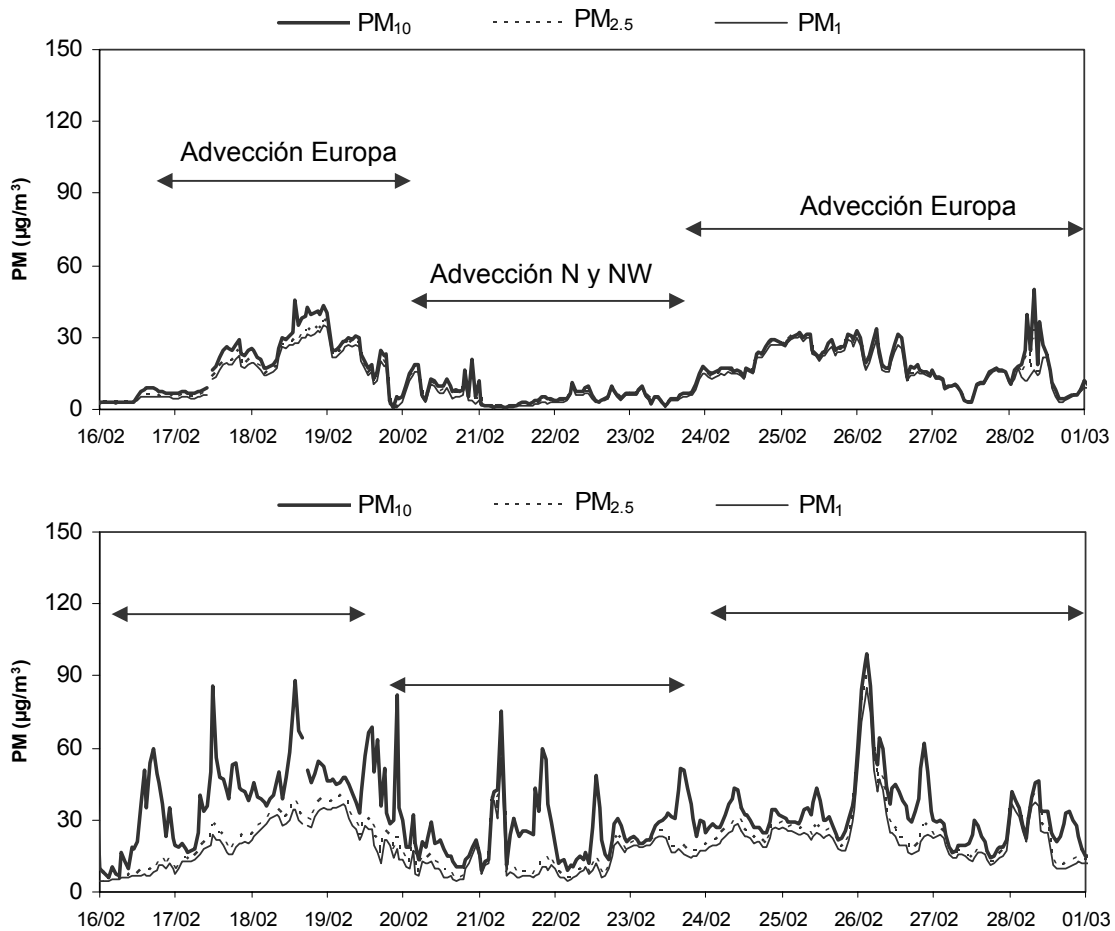


Figura 3.21. Niveles medios horarios obtenidos en Montseny (superior) y Barcelona-CSIC (inferior) durante el periodo 16/02-01/03/2005.

Episodios de recirculación regional de masas de aire

Los episodios de recirculación regional de masas de aire se producen en esta zona geográfica con una frecuencia anual elevada (18%). El escenario meteorológico que favorece el desarrollo de episodios de recirculación regional se muestra en la Figura 3.22. La duración media de estos episodios es de 4-7 jornadas.

La escasa renovación de las masas de aire a escala regional origina el incremento progresivo de los niveles de PM, con una granulometría fina dominante (Foigura 3.23).

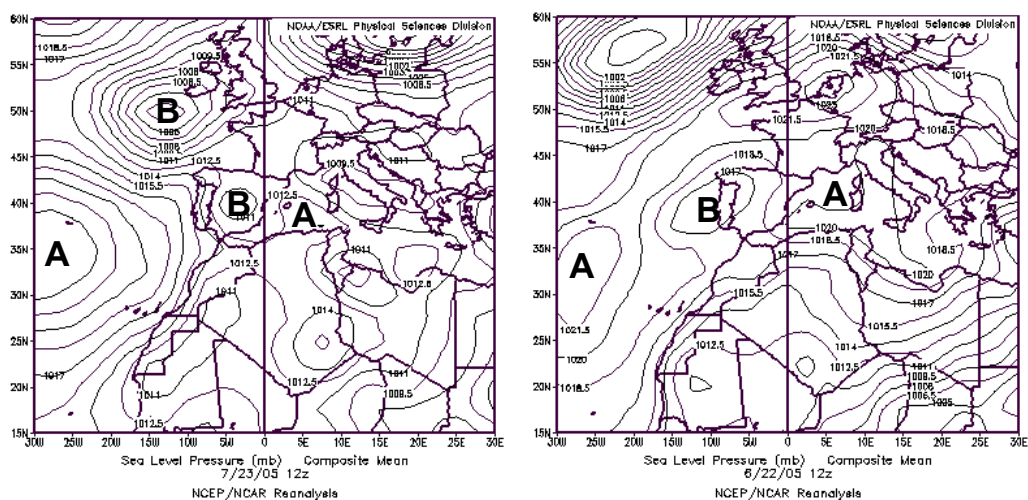


Figura 3.22. Mapas de presión a nivel de superficie mostrando los escenarios meteorológicos típicos que favorecen los episodios de recirculación regional de masas de aire en el Mediterráneo occidental.

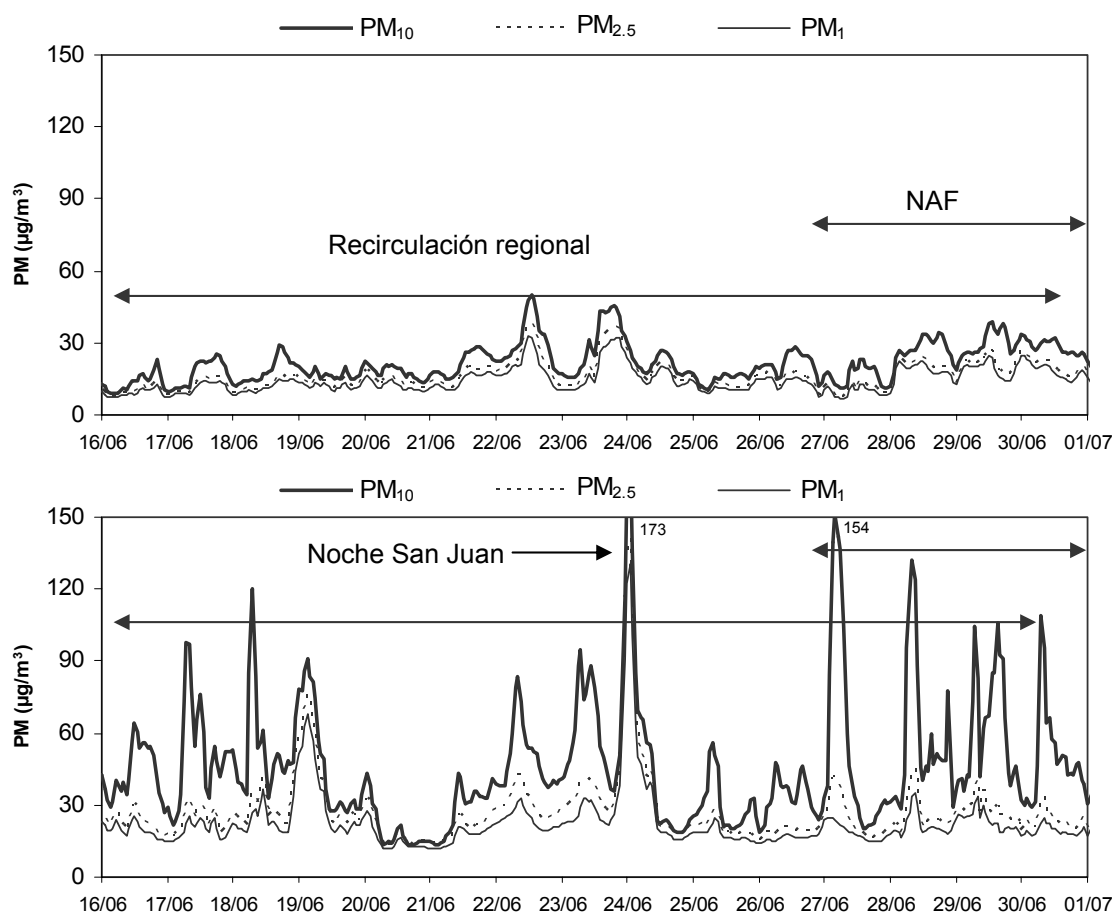


Figura 3.23. Niveles medios horarios obtenidos en Montseny (superior) y Barcelona-CSIC (inferior) durante el periodo 16/06-01/07/2004.

Episodios de estancamiento anticiclónico

Los episodios de estancamiento anticiclónico que se registran durante la estación fría no se habían considerado de una forma independiente en trabajos previos, estudiándose en conjunto con los episodios de recirculación regional de masas de aire. Únicamente Escudero (2006) diferenció los escenarios anticiclónicos de invierno de los episodios regionales, si bien no los estudió en profundidad.

Durante la realización del presente estudio se ha constatado la importancia de estos episodios en lo referente a niveles de PM, composición química, granulometría, fenomenología y recurrencia, en especial en el fondo regional. A continuación se explican de manera detallada estos episodios, que en esta zona geográfica se registran con una frecuencia anual del 6-9%. Estos episodios se desarrollan generalmente entre octubre y marzo bajo condiciones atmosféricas de gran estabilidad inducidas por situaciones anticiclónicas relativamente persistentes (Figura 3.24).

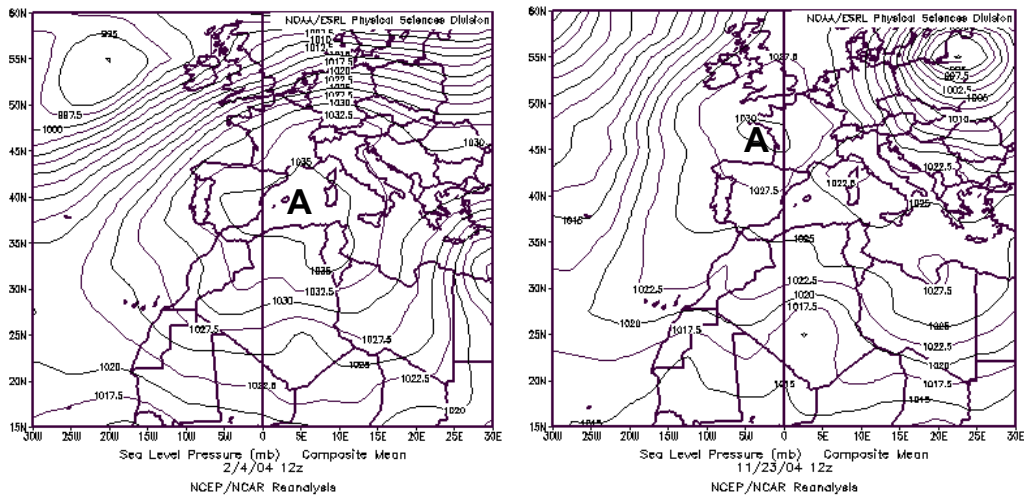


Figura 3.24. Mapas de presión a nivel del mar para los días 4/02/2004 (izquierda) y 23/11/2004 (derecha), mostrando ejemplos de escenarios meteorológicos que originan episodios de contaminación anticiclónicos.

Estos escenarios favorecen la acumulación de contaminantes junto a los focos emisores (zonas urbanas y áreas industriales), donde se producen incrementos marcados en los niveles de partículas en suspensión. En principio las áreas de fondo regional quedarían al margen del transporte de contaminantes desde estas zonas, si bien bajo las condiciones que se describen a continuación, pueden registrar los aportes de contaminantes desde zonas urbanas o industriales próximas.

Se ha elaborado la Figura 3.25, donde se ilustra el Noreste de la Península Ibérica bajo un escenario anticiclónico de invierno. Al inicio del episodio anticiclónico (Figura 3.25 superior) las temperaturas diurnas son relativamente homogéneas en media montaña y en zonas llanas, no favoreciendo el desarrollo de brisas de ladera. La capa de mezcla presenta un desarrollo limitado y los niveles de contaminación

incrementan marcadamente en las zonas urbanas e industriales, quedando al margen de esta contaminación las zonas remotas situadas a una cierta altitud (en este caso Montseny). Las condiciones de estabilidad y la inversión térmica favorecen el incremento progresivo de las temperaturas en zonas de media y alta montaña, que pueden llegar a alcanzar valores diurnos próximos o superiores a 20 °C, a la vez que en el fondo de los valles y en las áreas costeras las temperaturas se mantienen constantes o incluso inferiores a los días precedentes (Figura 3.25 inferior). En estas zonas sometidas a intensas emisiones antrópicas, y con unas condiciones favorables a la formación de compuestos orgánicos e inorgánicos de origen secundario, los niveles de PM continúan incrementando. Las elevadas temperaturas registradas en zonas elevadas activan las brisas de ladera, con una componente Este y Sureste dada la orientación de éstas en la vertiente española de la cuenca mediterránea. Ello favorece el transporte de las masas de aire desde las áreas intensamente contaminadas, lo cual origina abruptos incrementos en los niveles de PM. Durante la tarde la radiación solar disminuye y con ella la intensidad de la brisa hasta adquirir una dirección inversa. Ello trae consigo el descenso brusco de los niveles de PM.

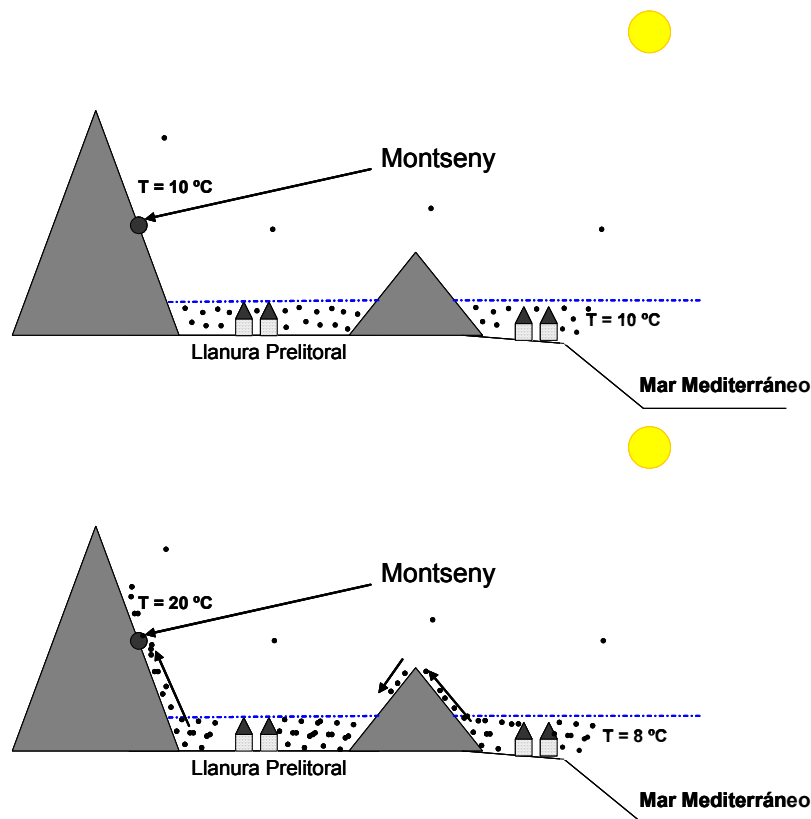


Figura 3.25. Esquema explicativo de los escenarios anticiclónicos en el Noreste de la Península Ibérica.

Se han registrado numerosos episodios de este tipo durante el presente estudio, si bien se ha seleccionado uno que se desarrolló en febrero de 2004 dada la intensidad que alcanzó y la duración temporal (Figura 3.26). La situación

meteorológica en Montseny, con cielos despejados y temperaturas diurnas próximas a los 20 °C, favoreció el desarrollo diario de brisas de ladera. Durante la mañana y hasta media tarde el transporte se registraba desde del Vallès (Depresión Prelitoral), donde las masas de aire estaban fuertemente contaminadas, lo cual originó incrementos de PM₁ próximos a 100 µg/m³. Al final de la tarde, al invertirse la dirección de la brisa, las masas de aire contaminadas eran sustituidas por masas de aire mucho menos contaminadas, tal y como se refleja sobre los niveles de PM, que descendían bruscamente hasta alcanzar niveles de PM₁ inferiores a 10 µg/m³. Además, durante los días 8 y 9 de febrero se produjo una leve advección de masas de aire que homogeneizó la capa aérea (Figura 3.27) y favoreció el incremento del espesor de la capa de mezcla. Este hecho se reflejó en los niveles de PM en Barcelona-CSIC, donde descendieron marcadamente con respecto a los días precedentes, y también en Montseny, donde incrementaron durante estas dos jornadas, incluso en los periodos nocturnos.

Estos episodios de contaminación se caracterizan por la granulometría fina de los aerosoles, con ratios PM₁/PM₁₀ muy próximos a 1.

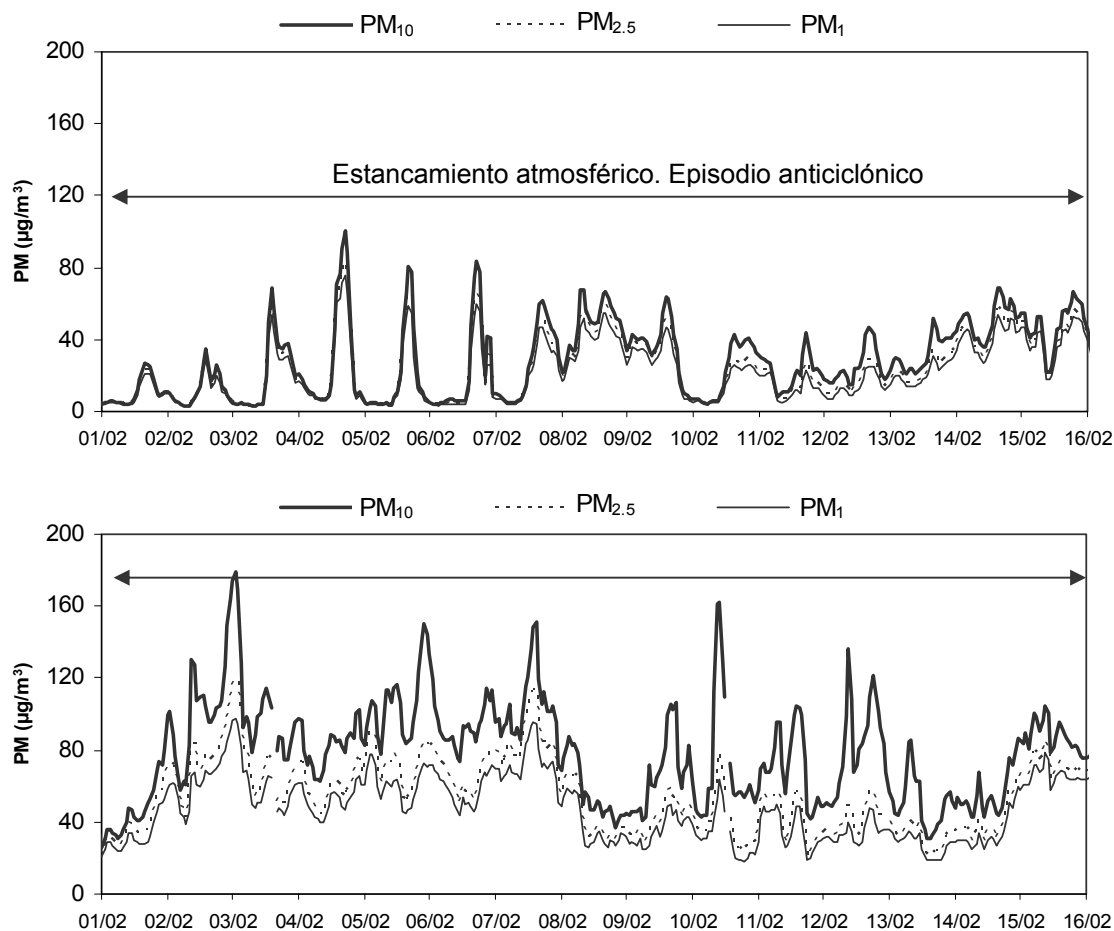


Figura 3.26. Niveles medios horarios obtenidos en Montseny (superior) y Barcelona-CSIC (inferior) durante el periodo 01-16/02/2004.

Hay que resaltar que estos episodios ocurren sistemáticamente cada año y alcanzan siempre niveles medios diarios de PM₁ muy similares, próximos o superiores a 40 µg/m³. Ocasionalmente estos escenarios originan la superación del valor límite diario de 50 µg/m³ de PM₁₀. Es frecuente encontrar días en los que los niveles medios diarios de PM₁ en el fondo regional de Montseny son más elevados que los que se registran en el fondo urbano de Barcelona.

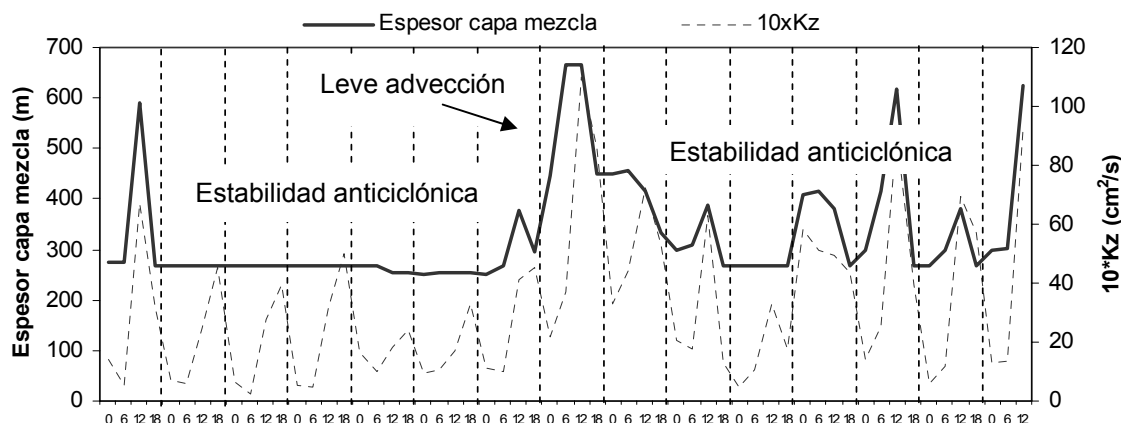


Figura 3.27. Evolución del desarrollo vertical de la capa de mezcla en Barcelona durante el periodo 01-15/02/2004.

Como resumen se ha elaborado la Tabla 3.1 donde se muestran los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ medios obtenidos en base al origen de las masas de aire. En Montseny y Castillo de Bellver los episodios africanos son los que registran niveles de PM₁₀ más elevados, mientras que en Barcelona-CSIC los niveles de PM más elevados se obtienen durante los escenarios anticiclónicos. En Montseny los niveles de PM_{2.5} y PM₁ más elevados se registran durante escenarios anticiclónicos. En los tres casos los niveles de PM más bajos se registran durante los escenarios de advección atlántica. Los episodios de recirculación regional registran niveles de PM relativamente elevados en los tres ambientes, algo superiores a los niveles de PM promedio (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ medios obtenidos en función del origen de las masas de aire en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC durante el periodo 2003-2005.

		µg/m ³	ATL	NAF	MED	EU	REG	ANT
Montseny	PM ₁₀	14	26	14	17	22	21	
	PM _{2.5}	11	17	11	14	16	18	
	PM ₁	9	13	10	12	14	16	
Castillo de Bellver	PM ₁₀	18	33	23	19	26	30	
Barcelona-CSIC	PM ₁₀	34	44	35	41	42	55	
	PM _{2.5}	21	31	26	26	27	39	
	PM ₁	17	22	21	22	20	33	

3.3. Niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁

En este apartado se describe la variabilidad de los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ (para Castillo de Bellver solamente PM₁₀) para los años 2003, 2004 y 2005. Aunque el muestreo se realizó entre noviembre de 2003 y junio de 2005, se ha considerado conveniente incluir los 3 años completos en este apartado.

3.2.1. Niveles medios PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁

Los niveles medios mensuales y el promedio anual de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en cada una de las estaciones seleccionadas se muestran en la Tabla 3.2. Durante el trienio 2003-2005 se obtuvieron los niveles más bajos, como era de esperar, en Montseny (18, 13 y 12 µg/m³ de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁, respectivamente). Castillo de Bellver registró niveles medios anuales ligeramente superiores a los registrados en el fondo regional (23 µg/m³ de PM₁₀). Los niveles más elevados correspondieron Barcelona-CSIC (40, 26 y 20 µg/m³ de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁, respectivamente).

Los niveles medios de PM registrados en Montseny son ligeramente inferiores a los obtenidos por Castillo (2006) durante el periodo 2002-2003 (21, 16 y 12 µg/m³ de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁, respectivamente). Si se comparan estos niveles con los de otras estaciones de fondo regional del sector Este y Noreste de la Península Ibérica se obtienen similitudes mayores. Monagrega (estación de fondo regional localizada en la cuenca del Ebro) registró 17 µg/m³ de PM₁₀ como valor promedio anual durante 1999-2000 (Rodríguez, 2002). Otras estaciones de fondo rural (pertenecientes a la red EMEP) localizadas en el Noreste peninsular, como Cabo de Creus y Els Torms registraron en el periodo 2001-2003 unos niveles promedio de PM₁₀ y PM_{2.5} de 21 y 14 µg/m³ y 18 y 12 µg/m³, respectivamente (Escudero, 2006).

Los niveles registrados en Barcelona-CSIC son muy similares a los obtenidos por Rodríguez (2002) en Hospitalet de Llobregat durante el periodo 1999-2000 (41, 28 y 19 µg/m³ de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁, respectivamente). Del mismo modo, Viana (2003) realizó un estudio durante el año 2001 en una estación urbana en Barcelona (Sagrera) y en otra estación en Tarragona, y obtuvo niveles ligeramente inferiores a los que se han determinado en el presente estudio: Sagrera (44, 23 y 18 µg/m³ de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁, respectivamente) y Tarragona (37, 23 y 18 µg/m³ de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁, respectivamente), exceptuando los niveles de PM₁₀ en Sagrera que fueron ligeramente superiores.

Tabla 3.2. Niveles medios mensuales y promedios anuales de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ para los años 2003, 2004 y 2005 en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona. Número mensual de superaciones del valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³. D<50%. Disponibilidad de datos inferior al 50%.

	Montseny			Bellver	Barcelona			Montseny	C. Bellver	Barcelona
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁	PM ₁₀	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁	PM ₁₀ >50	PM ₁₀ >50	PM ₁₀ >50
ENERO	9	8	8	13				0	0	
FEBRERO	20	18	16	14				0	0	
MARZO	26	19	16	21				1	0	
ABRIL	22	15	13	21	47	26	16	0	0	10
MAYO	26	15	12	23	41	22	14	0	0	5
JUNIO	35	21	16	D<50%	49	29	16	4	0	15
JULIO	33	20	16	29	44	26	15	4	3	6
AGOSTO	19	12	10	28	43	24	17	0	0	6
SEPTIEMBRE	15	12	11	19	37	25	22	0	0	3
OCTUBRE	14	10	9	16	34	22	20	0	0	0
NOVIEMBRE	23	16	12	24	46	31	27	3	1	9
DICIEMBRE	11	8	7	15	35	24	21	0	0	3
ENERO	14	12	11	17	35	22	19	0	0	2
FEBRERO	25	21	18	38	64	44	37	2	4	19
MARZO	21	17	16	25	52	35	28	2	1	10
ABRIL	10	8	7	14	36	21	16	0	0	5
MAYO	16	13	12	17	44	26	22	0	0	10
JUNIO	22	16	14	23	44	25	21	0	0	9
JULIO	26	19	16	31	36	24	19	1	3	3
AGOSTO	20	18	15	28	29	18	14	0	1	0
SEPTIEMBRE	23	16	13	33	30	21	17	2	4	0
OCTUBRE	15	10	8	26	29	19	15	0	3	4
NOVIEMBRE	18	16	14	20	49	31	26	0	0	12
DICIEMBRE	10	8	7	19	23	19	16	0	0	0
ENERO	9	8	7	18	36	26	24	0	0	3
FEBRERO	13	11	10	20	33	26	24	0	0	3
MARZO	22	18	16	29	46	37	32	1	3	14
ABRIL	14	12	11	22	40	24	21	0	0	5
MAYO	11	7	6	26	44	27	18	0	0	10
JUNIO	21	15	14	33	52	35	25	0	0	14
JULIO	22	16	14	35	37	28	19	0	3	2
AGOSTO	12	10	9	23	30	19	11	0	0	0
SEPTIEMBRE	14	11	9	22	35	23	18	0	0	3
OCTUBRE	13	9	6	24	37	25	18	0	2	7
NOVIEMBRE	9	7	6	13	33	21	16	0	0	2
DICIEMBRE	10	8	7	16	43	36	31	0	0	8
2003	21	15	12	20	42	25	19	12	4	57
2004	18	15	13	24	39	25	21	7	16	74
2005	14	11	10	23	39	27	21	1	8	71
PROMEDIO	18	13	12	23	40	26	20	20	28	202

En cuanto a la variabilidad interanual de los niveles de PM cabe destacar que se observan dos tendencias opuestas. Para la fracción PM₁₀ se distingue una tendencia decreciente tanto en Montseny (21 µg/m³ de PM₁₀ en 2003 y 14 µg/m³ de PM₁₀ en 2005) como en Barcelona-CSIC (42 µg/m³ de PM₁₀ en 2003 y 39 µg/m³ de PM₁₀ en 2005), y no se observa en Castillo de Bellver. Con respecto a los niveles de PM_{2.5} y PM₁, en Montseny se observa la misma tendencia que se ha descrito para PM₁₀, con un descenso de los mismos desde 2003 a 2005; sin embargo en Barcelona-CSIC la tendencia fue opuesta a la expuesta para PM₁₀, incrementando levemente desde 2003 a 2005.

Las tendencias interanuales detectadas en los niveles medios de PM₁₀ registrados en las estaciones estudiadas pueden deberse a causas meteorológicas. Por una parte, durante el año 2003 se registraron numerosos, intensos y prolongados

episodios africanos, que incidieron decisivamente sobre los niveles de partículas, especialmente sobre la fracción gruesa ($PM_{2.5-10}$). Por otra parte, el verano de 2003 fue el más caluroso en el Hemisferio Norte desde que se tienen registros de temperaturas. La ola de calor del verano de 2003 es la primera que los expertos atribuyen al cambio climático (WHO, 2004). Esta situación anómala estuvo acompañada de una ausencia total de precipitaciones y de condiciones de escasa dispersión de contaminantes a nivel de superficie, lo que se tradujo en incrementos muy marcados en los niveles de partículas. Este fenómeno no se registró en 2004 ni en 2005, es más, el año 2005 se caracterizó por la menor frecuencia de transporte desde el Norte de África de los 3 años estudiados (Figura 3.3).

Lo más destacado sin duda es el incremento de los niveles de $PM_{2.5}$ y PM_1 detectado en Barcelona-CSIC. Si se considera la serie de datos precedente, desde los obtenidos en L'Hospitalet en 1999-2000 (Rodríguez, 2002), Sagrera en 2001 (Viana, 2003) y se añade a la obtenida en el presente estudio se observa un claro incremento en los niveles de PM_1 , que es paralelo al incremento en el parque de vehículos y a la *dieselización* progresiva de los mismos (Querol et al., 2006) (Figura 3.28). Según numerosos estudios, los vehículos diesel emiten una gran cantidad de material particulado sub-micrónico, fundamentalmente carbono elemental (Hoek et al., 1997; Gertler, 2005; Subramanian et al., 2006) y compuestos orgánicos volátiles precursores de compuestos carbonosos (Robinson et al., 2007) con respecto a sus homólogos de gasolina. Además, el estudio meteorológico diario revela que el año 2005 registró una mayor frecuencia de episodios de estancamiento anticiclónico. Ambos factores influyeron, con gran probabilidad, en la evolución identificada en los niveles de $PM_{2.5}$ y PM_1 en Barcelona-CSIC (incrementaron) y en Montseny (disminuyeron).

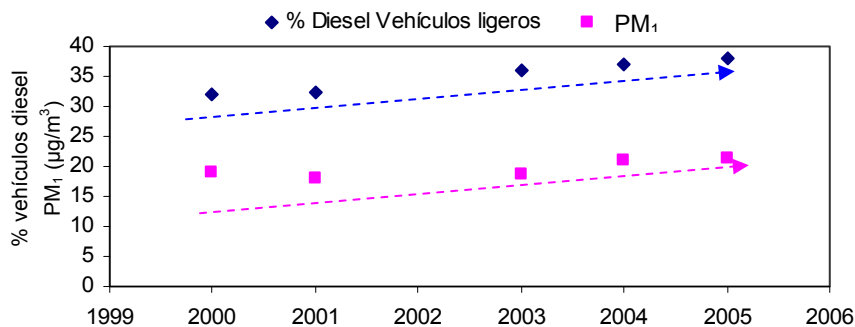


Figura 3.28. Correlación obtenida entre la proporción de vehículos ligeros diesel/total vehículos en Europa y los niveles de PM_1 registrados en Barcelona durante el periodo 1999-2005. Los niveles de PM_1 referentes al año 2000 corresponden a L'Hospitalet de Llobregat y han sido obtenidos de Rodríguez (2002); los niveles de PM_1 referentes al año 2001 corresponden a Sagrera y han sido obtenidos de Viana (2003); el porcentaje de vehículos diesel ha sido extraído de Querol et al. (2006).

3.2.2. Evolución estacional de los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁

De acuerdo a la evolución media mensual y diaria de los niveles de PM en las tres estaciones estudiadas (Figuras 3.29 y 3.30, respectivamente) se distinguen dos tendencias estacionales diferenciadas entre los distintos ambientes. Castillo de Bellver y Montseny presentan una evolución estacional idéntica, con niveles de PM máximos en verano, niveles elevados en febrero-marzo y noviembre, y mínimos en primavera y otoño. En estos dos emplazamientos la tendencia estacional que se observa es muy similar a la evolución típica de las estaciones de fondo regional de la Península Ibérica (Rodríguez, 2002; Querol et al., 2004a; Escudero et al., 2005; Escudero, 2006). En Barcelona-CSIC los niveles de PM maximizan en invierno, registrando valores mínimos en primavera e inicios del otoño, y niveles intermedios durante la época estival.

Las tendencias estacionales descritas obedecen a diferentes factores en función de los distintos ambientes:

Fondo regional: Montseny. Se observan dos periodos con niveles de PM máximos, entre los cuales se registran los niveles mínimos:

1) Los elevados niveles de PM que se registran en febrero-marzo y noviembre (Figuras 3.29 y 3.30) se corresponden con la recurrencia de dos tipos de episodios:

- Escenarios anticiclónicos persistentes durante los cuales puede registrarse el transporte de contaminantes desde la Depresión Prelitoral (Vallès oriental y occidental).
- Intrusiones de masas de aire de origen africano, con gran cantidad de material particulado en suspensión (el día 21 de febrero de 2004 se alcanzaron valores horarios de PM₁₀ de 140 µg/m³ en Montseny).

2) Los mínimos niveles de PM que se registran generalmente en primavera y otoño se explican por:

- Mayor pluviometría, y como consecuencia lavado atmosférico y menor resuspensión desde el suelo (Figura 3.12).
- Mayor frecuencia de advección de masas de aire de origen atlántico (Figura 3.4).
- Escenarios anticiclónicos durante los cuales no se activan las brisas de ladera y por tanto no se registra el transporte de contaminantes desde la Depresión Prelitoral.

3) El máximo estival de PM que se observa se produce como consecuencia de diversos factores superpuestos:

- Mayor desarrollo de la capa de mezcla que implica una mayor homogeneidad atmosférica entre áreas urbanas y rurales, registrándose en emplazamientos remotos mayores aportes antrópicos de zonas distantes.
- Desarrollo de episodios de recirculación de masas de aire a escala regional (Millán et al., 1997), lo que implica el envejecimiento de las masas de aire y el consecuente incremento del material particulado en las mismas, especialmente aerosoles de origen secundario (Rodríguez et al., 2002).
- Mayor frecuencia de transporte de masas de origen norteafricano (Figura 3.4). Estas masas de aire en la época estival viajan en altura, por lo que el impacto sobre los niveles de partículas puede ser más importante en áreas situadas a mayor altitud sobre el nivel del mar, como es el caso del Montseny.
- Escasez de precipitaciones (Figura 3.12) y por tanto menor tasa de deposición de material particulado atmosférico (mayor tiempo de residencia en la atmósfera).
- Mayores tasas de resuspensión de material del suelo como consecuencia de la aridez de los mismos durante esta época y favorecida por el desarrollo de circulaciones convectivas locales.
- Mayor generación de aerosoles de origen secundario a partir de precursores gaseosos como consecuencia de la mayor actividad fotoquímica.

Fondo suburbano: Castillo de Bellver. Se distingue la misma evolución que en Montseny si bien hay que tener presentes algunas diferencias.

1) Los elevados niveles de PM que se registran en febrero-marzo y noviembre (Figuras 3.29 y 3.30) obedecen a las mismas causas que se han mencionado para Montseny, si bien en Castillo de Bellver los episodios africanos pueden ser más intensos (durante el 21 de febrero de 2004 se registraron niveles horarios de PM₁₀ de 670 µg/m³), y los contaminantes en este ambiente proceden en su mayoría de Palma de Mallorca y del área portuaria.

2) Los niveles de PM mínimos describen el mismo patrón que en Montseny y se deben a las mismas causas meteorológicas (Figura 3.4 y Figura 3.12).

3) Los niveles elevados de la época estival se relacionan con los mismos factores que se han comentado para Montseny, pero además hay que considerar:

- La mayor proximidad de Baleares al continente africano, que se refleja en la mayor intensidad de los episodios africanos con respecto al Noreste de la Península Ibérica.
- El incremento de las emisiones de contaminantes atmosféricos de origen antrópico como consecuencia del incremento de la población (turismo) durante esta época del año.

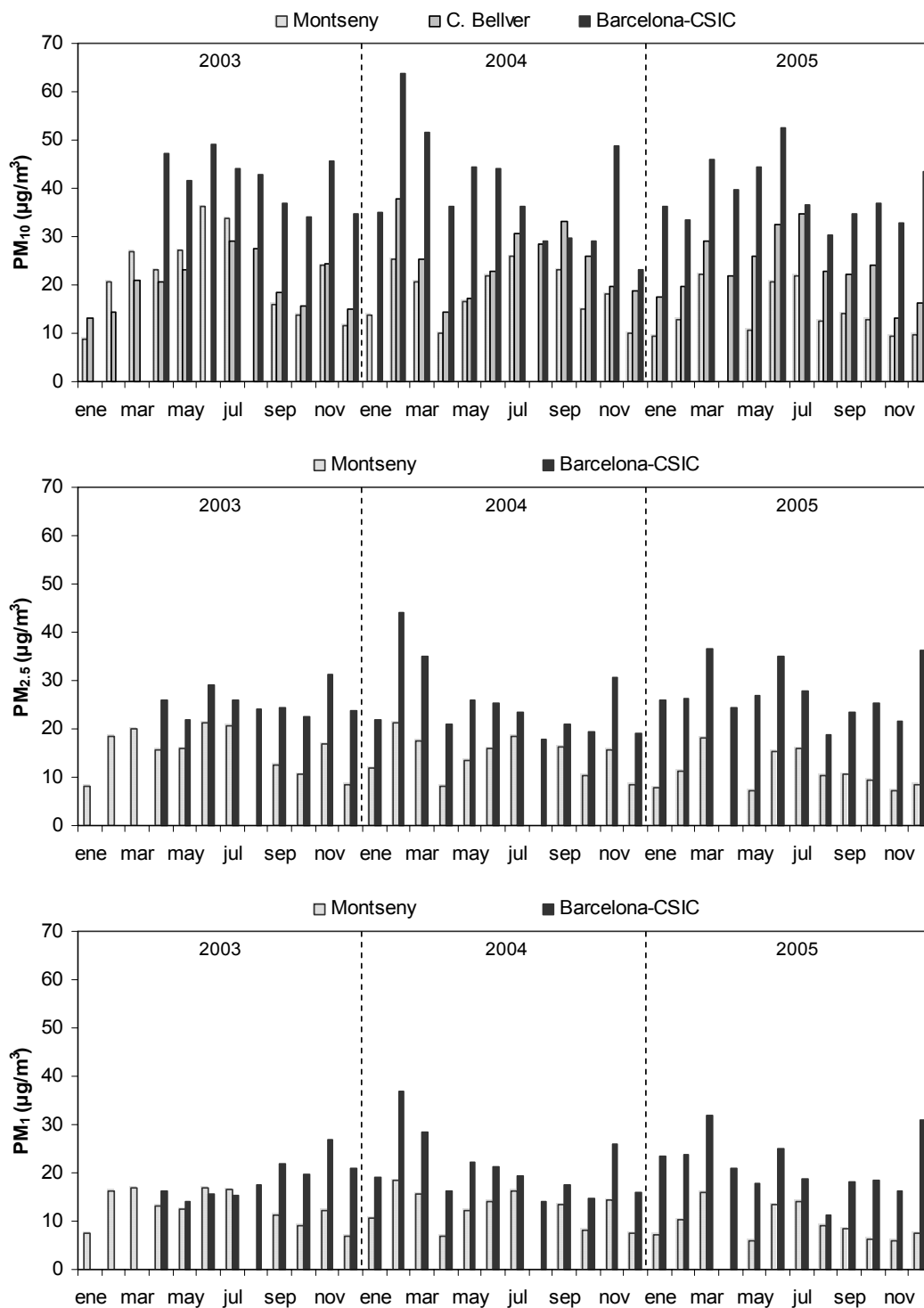


Figura 3.29. Evolución mensual de los niveles de PM₁₀ (superior), PM_{2.5} (centro) y PM₁ (inferior) en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC en el trienio 2003-2005.

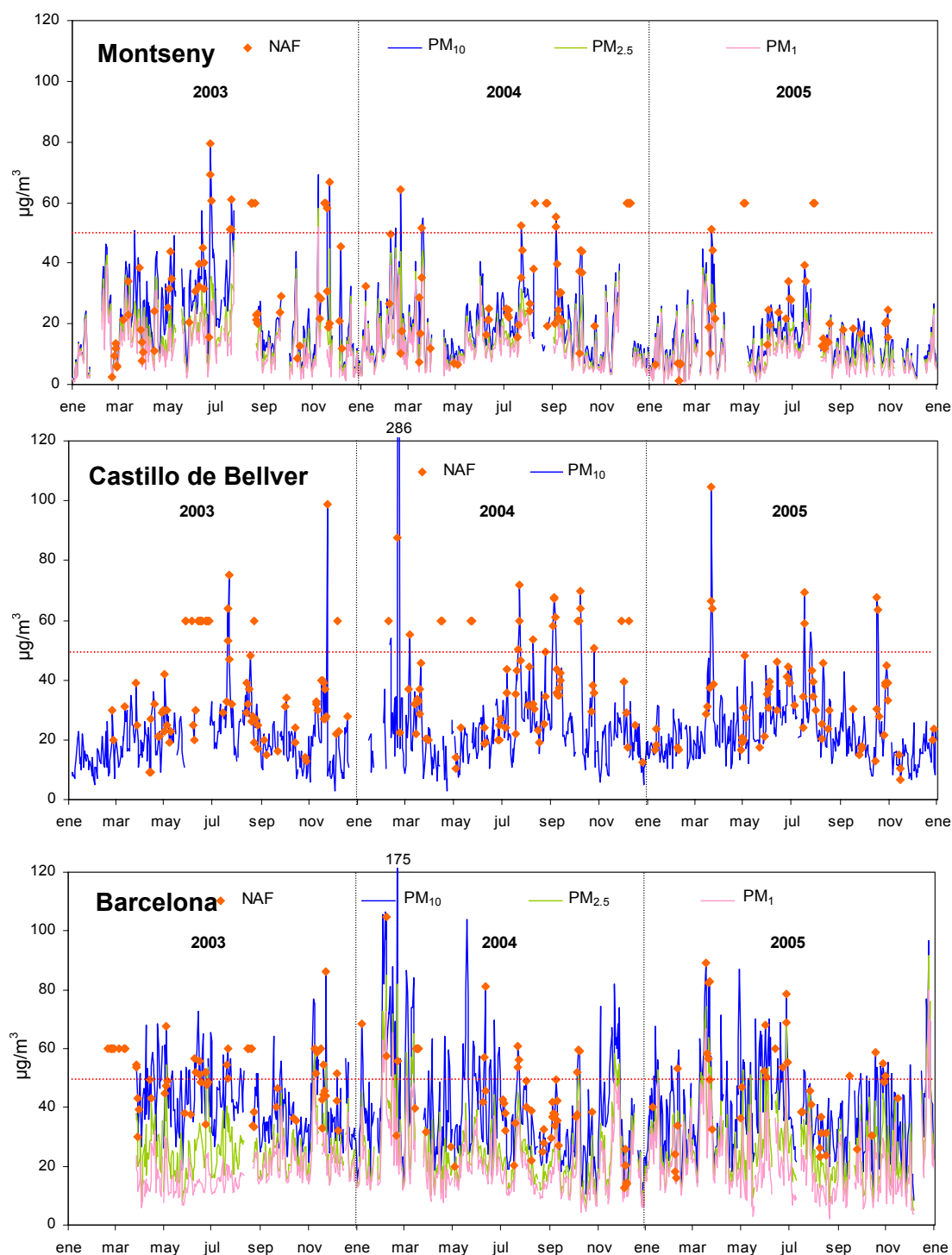


Figura 3.30. Niveles diarios de PM₁₀ (azul), PM_{2.5} (verde) y PM₁ (rosa) en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC durante el trienio 2003-2005. Con un rombo naranja están marcados los días afectados por episodio de polvo norteafricano.

Fondo urbano: Barcelona-CSIC. Se observa una tendencia estacional diferente, con niveles máximos en invierno, mínimos en primavera y otoño, e intermedios en verano. Las causas de esta evolución son las siguientes:

1) Máximo invernal de PM, que se atribuye al desarrollo de episodios anticiclónicos poco favorables a la dispersión de contaminantes. Estas situaciones coinciden generalmente con periodos de bajas temperaturas y elevada humedad relativa, condiciones favorables a la formación de material particulado de origen secundario. Evidentemente estas condiciones atmosféricas afectan notoriamente a los niveles de partículas de zonas con intensas emisiones situadas dentro de la capa de mezcla atmosférica como es el caso de Barcelona. Durante estos escenarios se producen la mayor parte de las superaciones del valor límite diario de PM₁₀ de 50 µg/m³ (Tabla 3.2 y Figura 3.30).

2) El periodo con niveles mínimos es coincidente en todos los ambientes y se debe a las mismas causas (Figura 3.4 y Figura 3.12). En el caso del fondo urbano es importante destacar que los periodos lluviosos originan el lavado de las vías de tránsito y por tanto el potencial de resuspensión disminuye considerablemente.

3) Niveles de PM intermedios durante el periodo estival, en parte relacionados (agosto) con la disminución brusca de las emisiones urbanas derivadas del tráfico rodado, coincidiendo con el periodo vacacional, pero también con la mayor dispersión de contaminantes a escala local dado que la dinámica de brisas es muy activa, pese a que a escala regional la renovación atmosférica es generalmente limitada.

Se ha elaborado a modo de resumen la Figura 3.31 donde se muestra, para el año 2004, la media móvil de PM₁₀ en cada uno de los ambientes estudiados. El cálculo de la media móvil de PM₁₀ presenta tendencias opuestas en los diferentes ambientes.

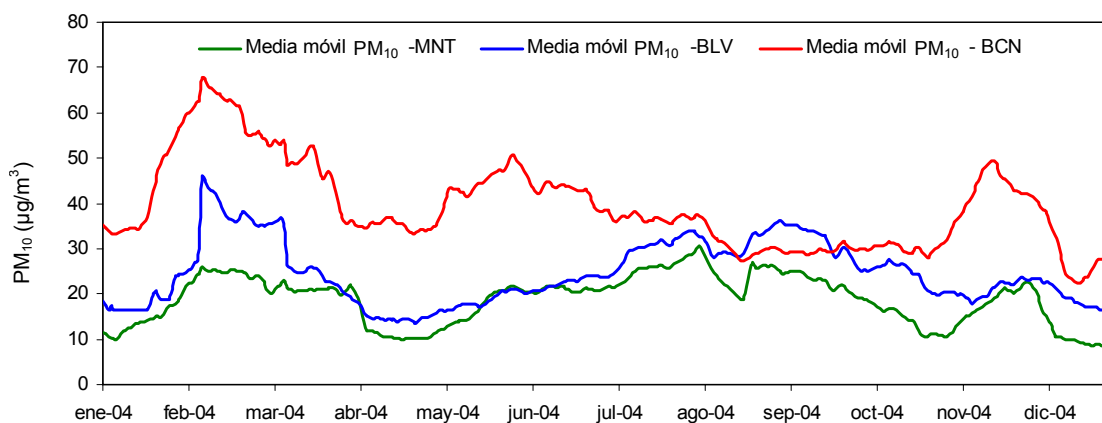


Figura 3.31. Media móvil de PM₁₀ en el Montseny, MNT (verde), Castillo de Bellver, BLV (azul) y Barcelona-CSIC, BCN (rojo) durante el año 2004.

La diferencia entre los niveles registrados en Montseny y Barcelona-CSIC es máxima en invierno (entre 30-40 µg/m³); mientras es muy reducida en verano (<10 µg/m³) (Figura 3.31). La media móvil de PM₁₀ registrada en Castillo de Bellver es

superior a la de Barcelona-CSIC entre agosto y septiembre, lo cual puede deberse al mayor impacto de las masas de aire de origen norteafricano sobre Baleares.

La concatenación temporal de los diferentes escenarios meteorológicos descritos en el sub-apartado 3.2 condiciona la evolución temporal de los niveles de PM en cada emplazamiento. Se representa para el año 2004 la variabilidad media diaria de los niveles de PM₁₀ en función del origen de las masas de aire (Figura 3.32).

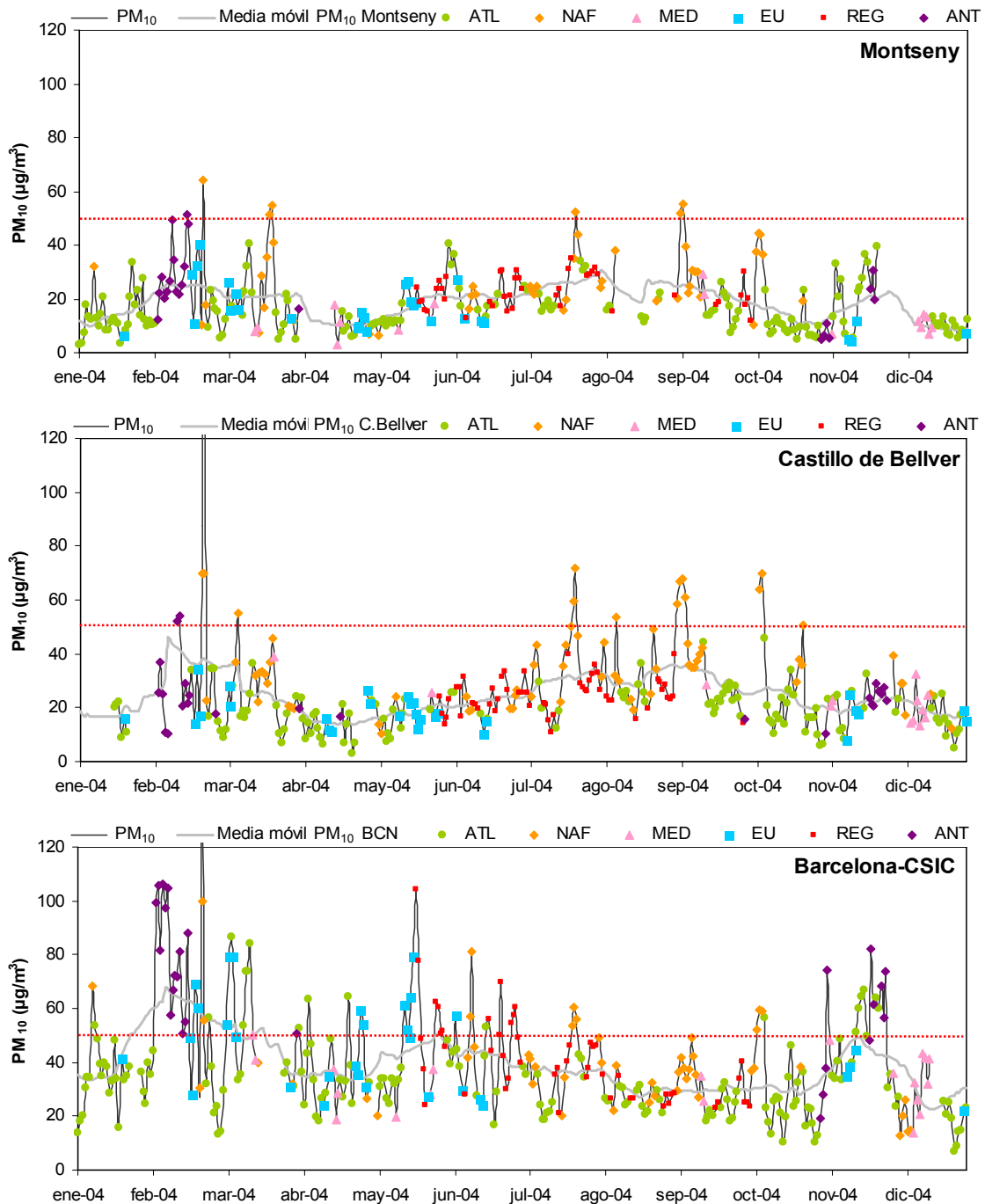


Figura 3.32. Evolución de los niveles medios diarios de PM₁₀ en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC (BCN) durante el año 2004. Con marcadores de diferente color se indica el origen de las masas de aire para cada día.

3.3.3. Evolución estacional del ratio PM_1/PM_{10}

Se observa una marcada estacionalidad en la granulometría del material particulado atmosférico en Montseny y Barcelona-CSIC (Figura 3.33). En ambos emplazamientos el ratio PM_1/PM_{10} más bajo (0.3-0.6) se registró en verano, especialmente durante el verano del año 2003. Esta evolución se explica por la mayor frecuencia de episodios de transporte desde el Norte de África, y por el incremento en la resuspensión desde el suelo, favorecida por la escasez de precipitaciones.

Los ratios PM_1/PM_{10} más elevados se obtuvieron en invierno (0.6-0.8 en Barcelona-CSIC y 0.8-0.9 en Montseny). Esta evolución se debe a:

- 1) La mayor pluviometría, que contribuye a reducir la resuspensión.
- 2) Menor impacto de intrusiones africanas.
- 3) Desarrollo de escenarios anticiclónicos caracterizados por la granulometría fina de los aerosoles. Estos escenarios no siempre se caracterizan por elevados ratios PM_1/PM_{10} en la zona urbana ya que los intensos procesos de resuspensión desde las vías de tránsito pueden contribuir a ratios PM_1/PM_{10} bajos.
- 4) La renovación de las masas de aire que se produce durante escenarios de advección atlántica está asociada a una disminución clara de los niveles de PM, constituido en su mayoría por partículas finas ya que residen durante un mayor espacio de tiempo en la atmósfera.

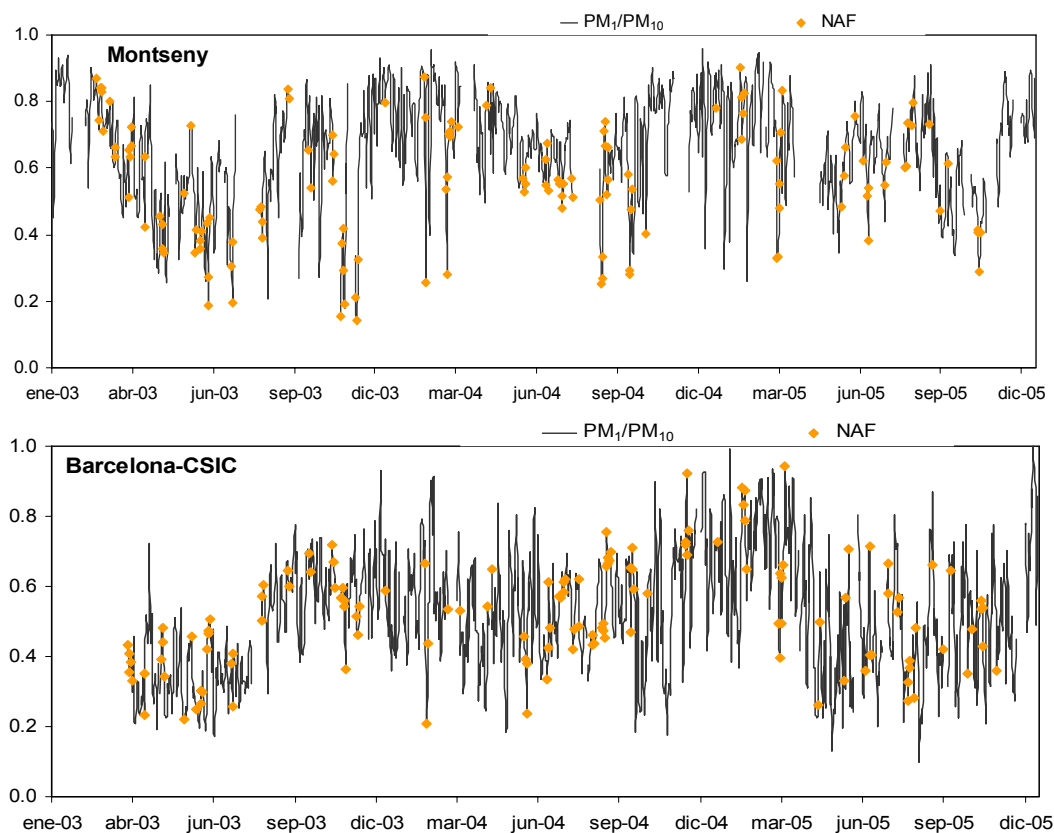


Figura 3.33. Evolución estacional del ratio PM_1/PM_{10} en Montseny y Barcelona-CSIC durante el periodo 2003-2005.

3.3.4. Patrones semanales y diarios de las series de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁

Una vez estudiada la evolución estacional de los niveles de PM en los tres ambientes, se han analizado los patrones diarios en cada uno de los emplazamientos. En Montseny el ciclo medio diario de los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ muestra una dependencia estrecha con el régimen de brisas. Se observa un progresivo incremento de los niveles de PM desde el inicio de la mañana (8-9 h GMT), coincidiendo con la activación de las brisas de ladera, hasta pasado el mediodía, cuando se registra el máximo (14-16 h GMT). Posteriormente los niveles de PM descienden progresivamente (Figura 3.34). Estos mismos patrones ya fueron observados anteriormente en este emplazamiento (Castillo, 2006). Considerando que el periodo habitual en que se registra brisa de ladera en Montseny es de 9-19 h GMT, y el flujo de derrame de 20-08 h GMT, se ha cuantificado que el periodo dominado por la brisa de ladera presenta unos niveles medios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ de 19.6, 14.8 y 13.0 µg/m³, respectivamente, mientras que durante el periodo en que predomina el flujo de derrame se alcanzan niveles medios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ de 15.6, 12.5 y 10.8 µg/m³. Por tanto la brisa de ladera incrementa un promedio de 4.0, 2.3 y 2.2 µg/m³ los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁, correspondiendo en gran medida a contaminantes emitidos en la Depresión Prelitoral, y en menor medida a lo largo del valle de La Castanya. La evolución semanal del ciclo medio diario revela un leve incremento de los niveles de PM asociados a la brisa de ladera desde el lunes (máximo de PM₁₀ de 20 µg/m³) hasta el viernes (máximo de PM₁₀ en torno a 25 µg/m³), y una disminución clara de estos aportes durante el fin de semana. Este hecho podría relacionarse con la contaminación progresiva de la atmósfera a escala regional (Depresión Prelitoral-Vallès) durante la semana, y la reducción de los niveles de contaminación durante el fin de semana debido a una posible disminución de la actividad industrial y de las emisiones urbanas.

En Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC los niveles de PM₁₀ muestran un ciclo diario definido, variable entre los días laborables y el fin de semana. Durante los días laborables se observan en ambos casos dos máximos diarios (Figura 3.34) en los niveles de PM₁₀ que se registran al inicio de la mañana (7-9 h GMT) y al final de la tarde (19-21 h GMT). Estos picos corresponden con los periodos de mayor intensidad de tráfico (horas punta), corroborado en el caso de Castillo de Bellver al ser coincidente con el máximo de NO. En Castillo de Bellver el SO₂ muestra un pico ligeramente retardado con respecto al de NO (8-10 h GMT), y se atribuye probablemente al tráfico marítimo. En numerosas ocasiones el incremento de los niveles de SO₂ está acompañado de un incremento en los niveles de PM₁₀ (Figura 3.34). Durante el fin de semana el patrón que se identifica varía con respecto al definido durante los días laborables, y obedece a un cambio en la distribución del tráfico rodado.

La evolución de los niveles de PM_{2.5} y PM₁ en Barcelona-CSIC es ligeramente diferente a PM₁₀ (Figura 3.34). Mientras que los niveles de PM₁₀ maximizan bruscamente durante las horas punta de tráfico, debido a la contribución de las partículas que son resuspendidas desde el firme de rodadura; los niveles de PM_{2.5} y PM₁ incrementan más levemente ya que se afectan en menor medida de estas partículas. Además, una parte importante de la fracción PM_{2.5} y PM₁ está formada por aerosoles secundarios, cuya formación a partir de los precursores gaseosos emitidos por el tráfico rodado no es inmediata.

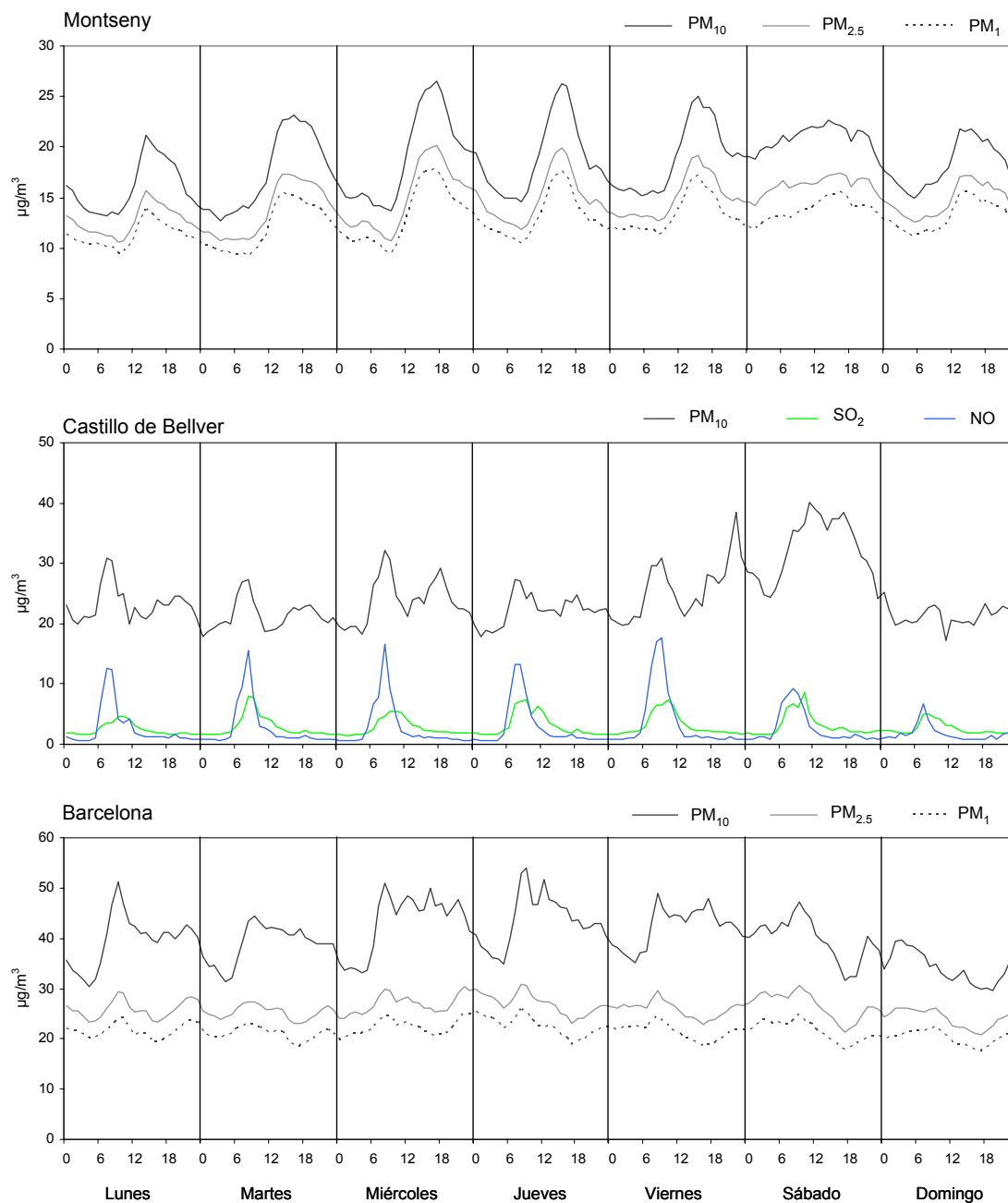


Figura 3.34. Evolución semanal del ciclo medio diario de los niveles de PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁, SO₂ y NO en Montseny (superior), Castillo de Bellver (centro) y Barcelona-CSIC (inferior) durante el trienio 2003-2005.

3.4. Resumen y conclusiones

- Se han identificado y descrito por primera vez los escenarios anticiclónicos, y se ha verificado que durante estos episodios los niveles de PM en estaciones de fondo regional pueden incrementar considerablemente, pudiendo registrarse en estos entornos niveles de PM similares o incluso superiores a los que se alcanzan en áreas urbanas próximas.

- Se ha interpretado de manera conceptual la variabilidad de los niveles de PM en estaciones de fondo regional, suburbano y urbano del sector occidental de la cuenca mediterránea.

- 1) **Invierno:** Niveles de fondo mínimos como consecuencia de la mayor renovación de masas de aire, la mayor precipitación y en consecuencia menor resuspensión.
- 2) **Verano:** Niveles de fondo máximos debido a la menor renovación de masas de aire a escala regional, al incremento en la formación de aerosoles secundarios, a una mayor asiduidad de episodios africanos, a las menores precipitaciones, al aumento de la dinámica convectiva y por tanto mayor resuspensión.

En cada uno de los ambientes estudiados la evolución estacional de los niveles de PM es la siguiente:

- 1) **Fondo regional:** La evolución de los niveles de PM en estaciones de fondo regional describe el esquema conceptual explicado anteriormente, si bien durante los meses de febrero-marzo y noviembre suelen registrarse incrementos acusados debido al impacto de episodios de transporte desde el Norte de África (granulometría gruesa) y a episodios anticiclónicos persistentes (granulometría muy fina).
- 2) **Fondo suburbano:** La variabilidad de los niveles de PM en estaciones suburbanas es paralela a la evolución descrita para el fondo regional. No obstante se detecta a escala diaria el impacto de las emisiones desde zonas próximas, en el caso de Castillo de Bellver desde el área urbana (NO y PM₁₀) y la zona portuaria (SO₂).
- 3) **Fondo urbano:** Los niveles de PM en las estaciones de fondo urbano dependen mayoritariamente de las emisiones locales, especialmente el tráfico rodado, mostrando una evolución estacional inversa a la observada en estaciones de fondo regional y suburbano. En estos entornos sometidos a intensas emisiones de contaminantes atmosféricos se registran intensos episodios de contaminación local durante el invierno como consecuencia de la disminución de las condiciones dispersivas de la atmósfera y del desarrollo de situaciones de estancamiento anticiclónico. En verano los niveles registrados en estas zonas son muy similares a los que se obtienen en áreas de fondo

regional ya que las condiciones dispersivas de la atmósfera son más favorables y por tanto los contaminantes no permanecen confinados a los focos emisores. Además hay que considerar el hecho de que durante el periodo estival las emisiones urbanas derivadas del tráfico rodado se reducen considerablemente como consecuencia del periodo vacacional.

- Se han identificado tendencias temporales en los niveles medios anuales de PM registrados. En Barcelona-CSIC se identifica una tendencia creciente en los niveles de PM₁ que puede deberse al incremento del parque automovilístico y *dieselización* de los mismos. En Montseny se detecta una tendencia inversa que afecta de forma general a todas las fracciones granulométricas, cuyas causas pueden ser tanto de origen meteorológico como de origen antrópico (disminución de emisiones industriales a escala regional).

- La equivalencia entre las series de niveles de PM en Baleares (fondo suburbano) y el Noreste de la Península Ibérica (fondo regional) es muy evidente pese a distar ambas zonas centenares de kilómetros. Se ha constatado que el área de estudio seleccionada presenta unos patrones comunes de carácter meteorológico que condicionan la evolución de los niveles de material particulado en suspensión.

- Las superaciones del valor de 50 µgPM₁₀/m³ están asociadas, en el caso de Montseny y Castillo de Bellver, a aportes externos, mayoritariamente a episodios de polvo desértico aunque se registran en ocasiones superaciones durante escenarios anticiclónicos; mientras que en Barcelona-CSIC se relacionan en su mayoría con aportes locales y/o regionales, y en menor medida a aportes externos. Además, el número anual de superaciones del valor de 50 µgPM₁₀/m³ incrementa marcadamente desde el fondo regional (1-12) hasta el fondo urbano (75-100). Estas superaciones se producen, tanto en Montseny como en Castillo de Bellver, mayoritariamente en verano, mientras que en Barcelona-CSIC ocurren frecuentemente en invierno.

4. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

4.1. Composición química de PM₁₀ y PM_{2.5}

En las Tablas 4.2 y 4.3 se presentan las concentraciones medias, máximas y mínimas de los diferentes componentes mayoritarios y traza analizados en PM₁₀ y PM_{2.5} para cada una de las estaciones estudiadas. En la Tabla 4.2 y 4.3 se presentan también las concentraciones de los diferentes componentes mayoritarios de PM agrupados en materia mineral ($\text{SiO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ca} + \text{Mg} + \text{Fe} + \text{K}$), aerosol marino ($\text{Na} + \text{Cl}^-$), y SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ , y elementos traza, así como la fracción indeterminada. Para ilustrar las variaciones medias de las contribuciones de los componentes mayoritarios determinados en PM₁₀ y PM_{2.5} y, por diferencia entre ambos, PM_{2.5-10} se han elaborado las Figuras 4.1 a 4.3.

4.1.1. Componentes mayoritarios en PM₁₀, y PM_{2.5} y PM_{2.5-10}

PM₁₀

Destacan los elevados niveles registrados en el fondo urbano (Barcelona-CSIC, 49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) frente a los niveles muy inferiores registrados en el fondo regional (Montseny, 19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), siendo intermedios en el área suburbana (Castillo de Bellver, 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

La materia mineral incrementa desde el fondo regional (4.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) hasta el fondo urbano (13.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, con niveles intermedios en el fondo suburbano (8.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), representando entre el 25 y 33% del PM₁₀ (Figura 4.1). Los mayores niveles registrados en Barcelona-CSIC y Castillo de Bellver se relacionan con el mayor grado de influencia antrópica en estos emplazamientos, donde la resuspensión ocasionada por el tráfico rodado y los trabajos de construcción-demolición influyen decisivamente en los elevados niveles de materia mineral que se registran. En Montseny, la resuspensión de origen natural y los episodios africanos contribuyen de forma dominante a los niveles de materia mineral.

El aerosol marino presenta mayores niveles en Castillo de Bellver (3.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) que en Barcelona-CSIC (1.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y Montseny (0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), suponiendo entre el 2-10% del PM₁₀ (Figura 4.1). Los mayores niveles registrados en Castillo de Bellver se deben al carácter insular y a la proximidad de la estación a la zona costera (menos de 1 km). Los mínimos niveles registrados en Montseny se relacionan con la relativa distancia de la estación a la zona costera más próxima (25 km en línea recta aproximadamente).

Los niveles de materia orgánica y carbono elemental (OM+EC) son máximos en Barcelona-CSIC (9.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), siendo similares en Castillo de Bellver y Montseny (4.7-4.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). La diferencia de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ observada entre el fondo regional y el fondo

urbano se relaciona en gran medida con las emisiones derivadas del tráfico rodado. Los niveles de fondo se deben principalmente a emisiones derivadas de procesos de combustión tanto en motores como en procesos industriales y de generación eléctrica, aunque una fracción relacionada con emisiones biogénicas puede llegar a ser importante durante la época primaveral y estival, especialmente en Montseny. Los compuestos carbonosos representan entre el 17-28% del PM_{10} (Figura 4.1).

El contenido en SO_4^{2-} incrementa desde el fondo regional ($2.8 \mu g/m^3$) hasta el fondo urbano ($5.9 \mu g/m^3$), con niveles intermedios en el fondo suburbano ($3.7 \mu g/m^3$), representando entre el 10-15% del PM_{10} (Figura 4.1). El SO_4^{2-} suele estar en forma de sulfato amónico, siendo un componente muy estable en la atmósfera (IPCC, 2001), por lo que se considera como un buen trazador del transporte a larga distancia y de los procesos de recirculación de masas de aire a escala regional, cuando los niveles de SO_4^{2-} suelen ser muy similares en los tres emplazamientos.

Los niveles de NO_3^- registrados son muy similares en Montseny y Castillo de Bellver ($1.8-2.3 \mu g/m^3$), siendo muy superiores en Barcelona-CSIC ($5.2 \mu g/m^3$). En conjunto representan entre el 8-11% del PM_{10} (Figura 4.1). Los elevados niveles de NO_3^- registrados en Barcelona-CSIC en comparación con las otras dos estaciones se deben a las elevadas emisiones de NO_x (precursor del NO_3^-) registradas en Barcelona, derivadas en gran medida del tráfico rodado y de procesos industriales. Por el contrario, en Montseny la mayor parte del NO_3^- tiene su origen en el Vallès oriental y occidental. En esta zona existe una intensa actividad industrial y de transporte que origina elevadas emisiones de NO_x . Durante el otoño e invierno se forman episodios de contaminación local muy intensos en el área industrial, favorecidos por la orografía de la zona (Depresión Prelitoral de las Sierras Catalanas, limitada al Este por la Cordillera Litoral y al Oeste por la Cordillera Prelitoral). Estos episodios pueden llegar a afectar a Montseny en caso de que se desarrollen brisas de ladera (si las temperaturas en media y alta montaña son suaves), con una composición dominante de NH_4NO_3 (los niveles de NO_3^- pueden alcanzar los $12.0 \mu g/m^3$).

La concentración de NH_4^+ varía desde $1.1 \mu g/m^3$ en el fondo regional hasta $2.0 \mu g/m^3$ en el fondo urbano, con niveles intermedios en el fondo suburbano ($1.5 \mu g/m^3$). Este componente supone entre el 5-7% del PM_{10} (Figura 4.1).

La fracción indeterminada varía entre $3.4 \mu g/m^3$ en Montseny, $4.3 \mu g/m^3$ en Castillo de Bellver y $12.0 \mu g/m^3$ en Barcelona-CSIC, representando en conjunto entre el 15-25% del PM_{10} (Figura 4.1). Se asume que esta fracción corresponde principalmente a agua (de humedad, cristalización y formación) no eliminada durante el acondicionamiento de los filtros. En este sentido, los mayores niveles de fracción indeterminada se registran en Barcelona-CSIC, que registra las mayores concentraciones de SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ , compuestos muy hidrofílicos.

Tabla 4.2. Concentraciones medias anuales y máximas y mínimas diarias (periodo febrero 2004-enero 2005) de los componentes mayoritarios en PM₁₀ y PM_{2.5} en Montseny, Castiello de Bellver y Barcelona-CSIC. n: número de muestras, indet.: fracción indeterminada, trazas: Σ[elementos traza].

µg/m ³	BARCELONA-CSIC				CASTILLO DE BELLVER				MONTSENY			
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀		PM _{2.5}	
	media	max	min	media	max	min	media	max	min	media	max	min
n	53			83			74			117		
PM	49	83	9	35	83	12	19	37	6	19	74	4
OM+EC	9.5	19.7	2.3	9.1	20.6	3.8	4.7	14.1	0.1	4.5	10.0	1.1
SiO ₂	3.7	9.8	0.4	1.4	7.3	0.03	2.0	12.2	0.2	2.1	29.3	0.1
CO ₃ ²⁻	4.2	11.5	0.4	1.2	7.7	0.1	3.1	12.4	0.6	0.9	8.5	0.04
Al ₂ O ₃	1.2	3.3	0.1	0.5	2.4	0.01	0.7	4.1	0.1	0.7	9.8	0.02
Ca	2.3	7.0	0.2	0.7	4.6	0.04	1.3	6.1	0.2	0.4	3.9	0.02
Fe	0.9	2.1	0.1	0.3	1.2	0.1	0.3	2.3	0.1	0.1	2.7	0.01
K	0.4	0.7	0.04	0.2	0.5	0.05	0.3	1.5	0.1	0.2	1.5	0.02
Mg	0.3	0.6	0.04	0.1	0.3	0.01	0.5	1.5	0.1	0.1	1.1	0.01
Na	1.0	2.4	0.1	0.3	1.1	0.02	1.8	5.7	0.2	0.3	1.3	0.01
Cl ⁻	0.8	2.5	0.04	0.4	2.2	0.00	1.2	8.6	0.3	0.2	1.7	<0.01
SO ₄ ²⁻	5.9	14.3	0.6	5.0	12.3	0.8	3.9	9.1	1.0	2.8	8.8	0.1
NO ₃ ⁻	5.2	20.1	0.5	3.6	22.1	0.3	2.3	8.4	0.7	1.8	12.0	0.02
NH ₄ ⁺	2.0	7.6	0.2	2.3	10.3	0.2	1.5	8.0	0.03	1.1	5.3	0.05
mineral	13.0	33.9	1.4	4.6	24.4	0.6	8.2	38.6	1.6	4.7	56.7	0.3
marino	1.7	4.3	0.3	0.6	3.3	0.04	3.1	13.7	0.7	0.5	2.7	0.01
trazas	0.4	1.5	0.0	0.2	1.1	0.02	0.2	0.6	0.1	0.1	0.3	<0.01
indet.	12.0	14.5	3.5	9.7	19.4	2.9	4.3	0.0	2.3	3.4	11.6	<0.01

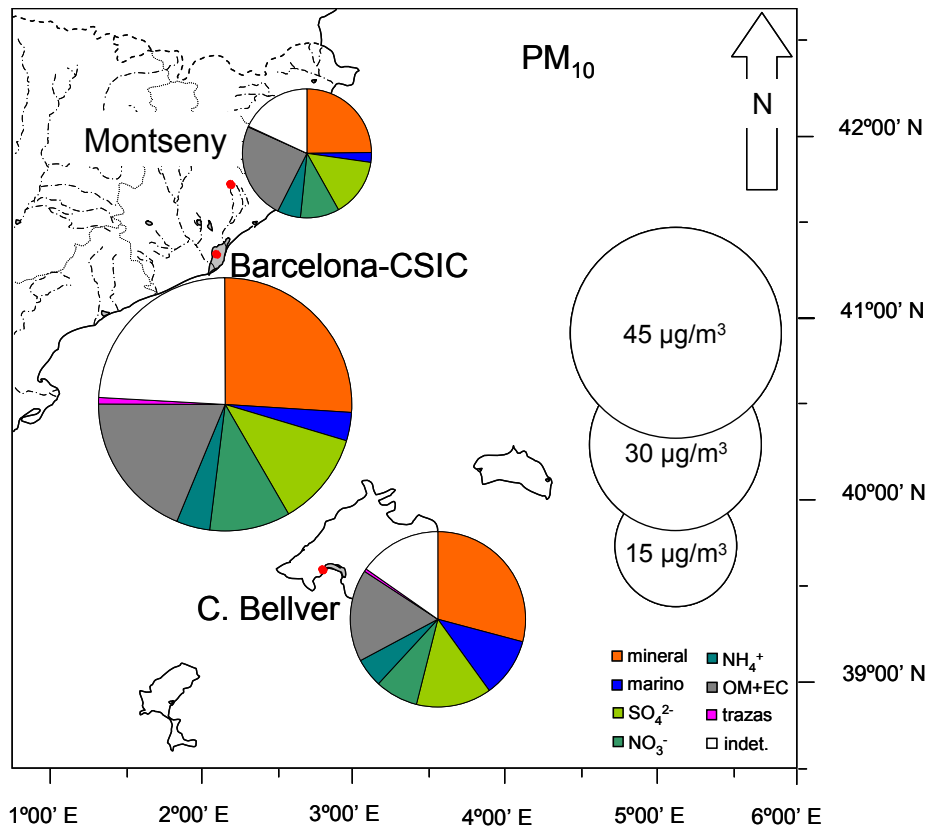


Figura 4.1. Composición media de los componentes mayoritarios (periodo febrero 2004-enero 2005) en PM_{10} en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC. indet.: fracción indeterminada, trazas: Σ [elementos traza].

$PM_{2.5}$

Los niveles medios anuales de $PM_{2.5}$ variaron entre $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Montseny y $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Barcelona-CSIC, registrándose $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Castillo de Bellver (Tabla 4.2). La drástica reducción de los niveles de $PM_{2.5}$ con respecto a PM_{10} observada en Barcelona-CSIC ($14 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y Castillo de Bellver ($9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) se debe a la disminución en el contenido en materia mineral (de 13.0 a $4.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Barcelona-CSIC y de 8.2 a $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Castillo de Bellver), aerosol marino, sobretudo en el caso de Castillo de Bellver (de 3.1 a $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$), y NO_3^- (de 5.2 a $3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Barcelona-CSIC, de 2.3 a $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Castillo de Bellver). La reducción de $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ observada en los niveles de $PM_{2.5}$ frente a PM_{10} en Montseny se debe casi exclusivamente a la disminución en el contenido de materia mineral (de $4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} a 1.9 en $PM_{2.5}$). Pese a ello, los niveles de materia mineral en $PM_{2.5}$ son relativamente elevados en Barcelona-CSIC si se comparan con los que se registran en otras zonas urbanas españolas, donde suelen ser inferiores a $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Querol et al., 2007).

La materia mineral representa entre el 12-16%, el aerosol marino entre el 1-5%, la OM+EC entre el 26-29%, el SO_4^{2-} entre el 14-19%, el NO_3^- entre el 5-10%, el NH_4^+ entre el 6-10% y la fracción indeterminada entre el 20-28% (Figura 4.2).

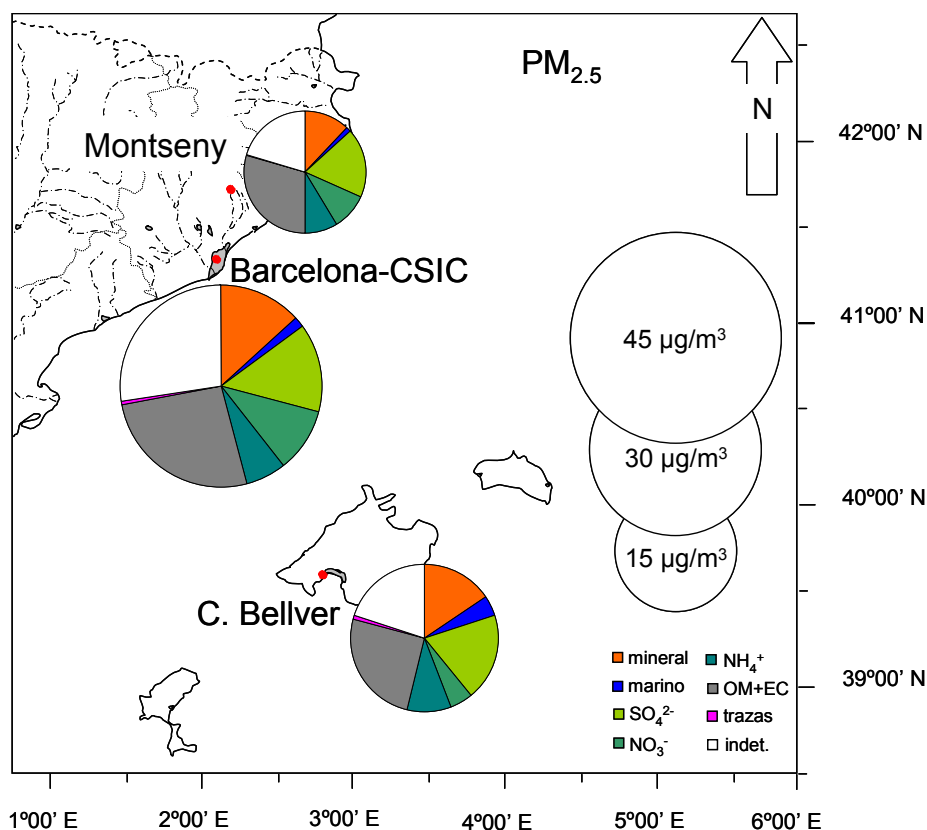


Figura 4.2. Composición media de los componentes mayoritarios (periodo febrero 2004-enero 2005) en $PM_{2.5}$ en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC. indet.: fracción indeterminada, trazas: Σ [elementos traza].

$PM_{2.5-10}$

La fracción gruesa (Figura 4.3) se caracteriza por la elevada proporción de la materia mineral en los tres emplazamientos estudiados, que alcanza entorno a 80% en Montseny y supone alrededor del 55% en Barcelona-CSIC y Castillo de Bellver. El aerosol marino representa el 25% de la fracción $PM_{2.5-10}$ en Castillo de Bellver, y entorno al 7% en Montseny y Barcelona-CSIC. El SO_4^{2-} representa el 8% de la fracción $PM_{2.5-10}$ en Montseny y más del 15% en Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC. Se detecta mayor proporción de NO_3^- en la fracción $PM_{2.5-10}$ en Barcelona-CSIC (8%), menor en Castillo de Bellver y Montseny (4%). La fracción de la masa de $PM_{2.5-10}$ no determinada supone el 15% en Barcelona-CSIC y el 4% en Montseny y Castillo de Bellver.

A modo de síntesis, la materia mineral presenta una granulometría dominante gruesa (en términos de masa), registrándose entre un 35-40% en la fracción $PM_{2.5}$ y entre 60-65% en la fracción $PM_{2.5-10}$. Por lo que respecta al aerosol marino, entre el 29-40% de la masa se encuentra en la fracción $PM_{2.5}$ mientras que el 60-70% está presente en la fracción $PM_{2.5-10}$. El NO_3^- es dominante en la fracción $PM_{2.5-10}$ en Castillo de Bellver (57%), abundante en esta misma fracción en Barcelona-CSIC (31%) y minoritario en Montseny (11%). OM+EC, SO_4^{2-} y NH_4^+ están presentes en

concentraciones similares en PM_{10} y $PM_{2.5}$ con lo cual la granulometría dominante es inferior a $2.5 \mu m$. Cabe destacar que los niveles de NH_4^+ registrados en $PM_{2.5}$ son superiores a los obtenidos en PM_{10} . Este hecho, ya observado en trabajos anteriores (Querol et al., 2001), se debe probablemente a la reacción en el filtro entre las partículas de NH_4NO_3 y $NaCl$, resultando en la volatilización de NH_4Cl . Esta reacción no se produce tan intensamente en $PM_{2.5}$ dado que las partículas de $NaCl$, con granulometría gruesa dominante, quedan retenidas en el ciclón ($>2.5 \mu m$), y por tanto no interaccionan con las partículas de NH_4NO_3 .

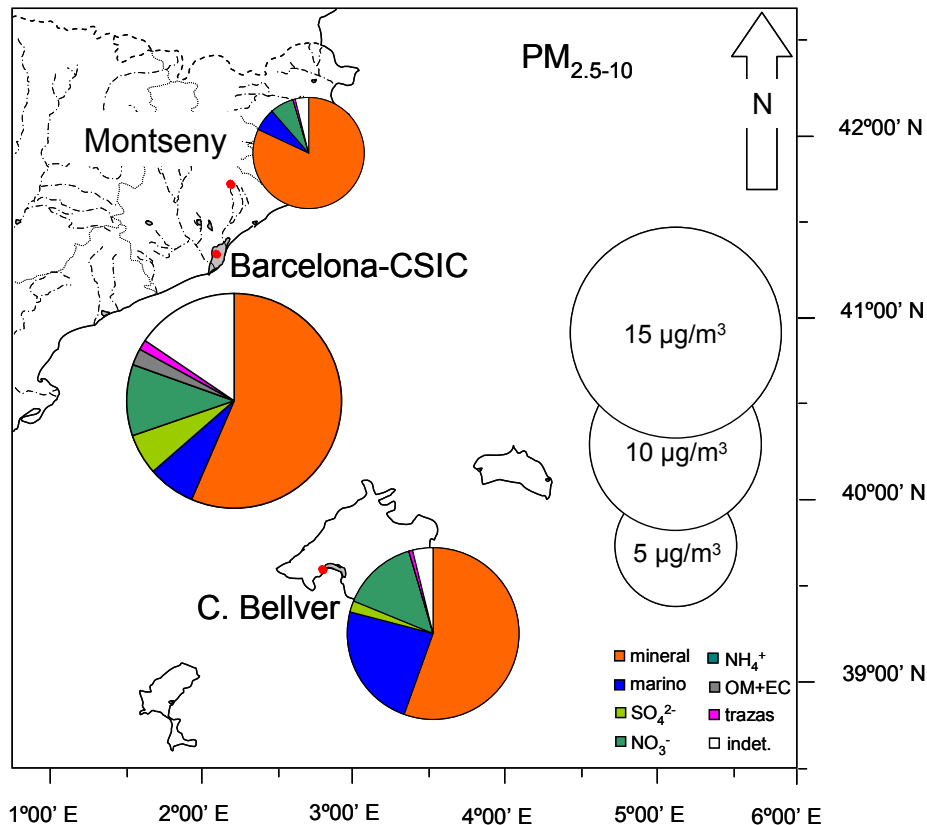


Figura 4.3. Composición media de los componentes mayoritarios (periodo febrero 2004-enero 2005) en la fracción $PM_{2.5-10}$ en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC. indet.: fracción indeterminada, trazas: \sum [elementos traza].

4.1.2. Elementos traza en PM_{10} y $PM_{2.5}$

En la Tabla 4.3 se presentan los niveles medios, máximos y mínimos de los elementos traza analizados en PM_{10} y $PM_{2.5}$ durante el periodo febrero 2004-enero 2005 en Barcelona-CSIC, Castillo de Bellver y Montseny.

Algunos elementos traza típicamente asociados a la materia mineral (Li, Ti, Mn, Ga, Rb, Ba, La) presentan concentraciones similares (tanto en PM_{10} como en $PM_{2.5}$) en Castillo de Bellver y Montseny, con concentraciones más elevadas en Barcelona-CSIC dado que en este emplazamiento se registran niveles muy elevados de materia

mineral (Tabla 4.3). Estos elementos presentan en general una granulometría gruesa, con ratios $PM_{2.5}/PM_{10}$ inferiores o próximos a 0.5 (Figura 4.4).

Otros elementos como P, V, Cr, Ni, Co, Sr, Y y Zr presentan concentraciones crecientes desde el fondo regional hasta el fondo urbano (Tabla 4.3), mostrando algunos de ellos concentraciones similares o superiores en el fondo suburbano y urbano (Cr, Co, Y, Zr). La granulometría de estos elementos es esencialmente fina en el fondo regional y suburbano (a excepción de P y Sr), con ratios $PM_{2.5}/PM_{10}$ superiores a 0.8, y ligeramente más gruesa en el fondo urbano, con ratios en torno a 0.5, salvo V y Ni, que presenta una granulometría básicamente fina (Figura 4.4). Estos elementos son emitidos en su mayoría por fuentes antrópicas diversas localizadas tanto en ambientes urbanos como Barcelona (influencia del tráfico rodado, actividades industriales, producción de energía), como en zonas suburbanas como Castillo de Bellver (influencia portuaria, tráfico, producción de energía). En el caso de Castillo de Bellver, los elevados niveles de Cr, Co, Y y Zr podrían deberse en parte a emisiones de la zona portuaria próxima a la estación de muestreo.

Algunos elementos como Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, Sn, Sb y Bi presentan concentraciones un orden de magnitud más elevadas en Barcelona-CSIC que en Montseny, con niveles intermedios o similares a los de Montseny en Castillo de Bellver (Tabla 4.3). Estos elementos presentan una granulometría variable en el fondo urbano y básicamente fina en los fondos suburbano y regional, con ratios $PM_{2.5}/PM_{10}$ próximos o superiores a 0.8 en la mayoría de los casos (Figura 4.4). Los relativamente elevados niveles de estos metales traza registrados en Barcelona-CSIC se deben tanto a emisiones derivadas del tráfico rodado como a emisiones de origen industrial.

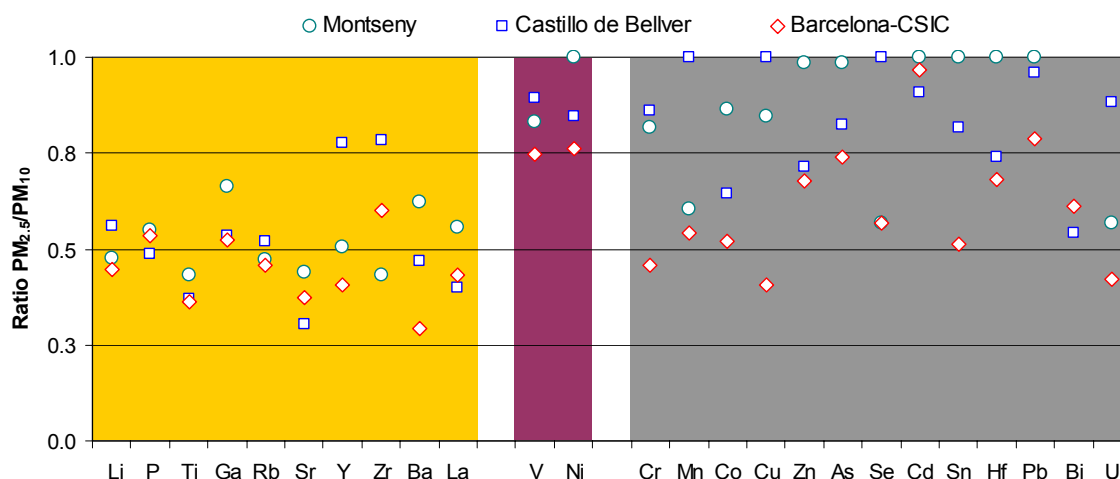


Figura 4.4. Ratios medios $PM_{2.5}/PM_{10}$ obtenidos para diferentes elementos traza durante el periodo febrero 2004-enero 2005 en Barcelona-CSIC, Castillo de Bellver y Montseny. Sobre el fondo ocre aparecen aquellos asociados a la materia mineral, sobre fondo morado los derivados de combustión de fuel-oil, sobre fondo gris los asociados a otras fuentes antrópicas.

Tabla 4.3. Concentraciones medias anuales y máximas y mínimas diarias (periodo febrero 2004-enero 2005) de los elementos traza en PM₁₀ y PM_{2,5} en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC.

ng/m ³	BARCELONA-CSIC						CASTILLO DE BELLVER						MONTSENY					
	PM ₁₀			PM _{2,5}			PM ₁₀			PM _{2,5}			PM ₁₀			PM _{2,5}		
Li	media	max	min	media	max	min	media	max	min	media	max	min	media	max	min	media	max	min
P	0.63	1.64	0.11	0.28	1.24	0.09	0.27	1.44	<0.01	0.15	0.87	<0.01	0.25	2.56	<0.01	0.12	0.58	<0.01
Ti	29	51	5	16	68	3	21	94	1	10	101	0.3	14	59	0.2	8	23	0.2
V	40	101	6	15	81	0.2	19	119	2	7	42	1	21	262	2	9	65	1
Cr	11	34	2	8	44	1	5	23	0.15	5	19	0.12	3	9	0.06	3	9	0.05
Mn	5.0	11.3	0.7	2.3	18.5	0.1	5.2	33.4	1.3	4.5	20.0	0.6	1.0	8.3	0.03	0.8	2.2	0.01
Co	19	37	2	10	34	2	4	21	0.4	2	8	0.4	5	43	1	3	10	1
Ni	0.40	2.28	0.12	0.21	0.97	<0.01	0.47	2.48	<0.01	0.30	4.99	<0.01	0.11	0.60	<0.01	0.09	0.30	<0.01
Cu	5.3	14.3	0.9	4.0	17.9	0.2	2.9	10.0	0.04	2.4	11.1	0.02	1.5	6.8	0.01	1.9	4.2	<0.01
Zn	71	343	10	29	87	9	35	91	7	41	120	6	6	36	0.1	5	33	0.1
Ga	110	608	8	75	456	3	46	265	10	33	301	4	14	41	1	14	32	1
Ge	0.25	0.60	0.08	0.13	0.42	<0.01	0.15	0.60	<0.01	0.08	0.27	<0.01	0.13	1.07	<0.01	0.09	0.31	<0.01
As	0.13	0.83	0.01	0.08	0.84	<0.01	0.28	1.22	<0.01	0.23	1.62	<0.01	0.05	0.64	<0.01	0.02	0.15	<0.01
Se	0.94	2.90	0.38	0.70	2.46	0.26	0.39	1.21	0.03	0.32	1.18	0.01	0.28	0.83	<0.01	0.28	0.79	<0.01
Rb	0.73	1.55	<0.01	0.42	1.53	<0.01	0.50	2.48	<0.01	0.29	1.89	<0.01	0.34	1.42	<0.01	0.19	1.00	<0.01
Sr	1.2	3.0	0.2	0.6	2.4	<0.01	0.5	2.1	0.1	0.3	0.8	<0.01	0.5	5.2	<0.01	0.3	1.2	<0.01
Y	5.2	12.7	0.5	1.9	10.1	0.3	3.2	11.6	0.5	1.0	4.0	<0.01	1.8	16.9	<0.01	0.8	4.3	<0.01
Zr	0.18	0.56	0.01	0.07	0.41	<0.01	0.20	0.56	<0.01	0.16	0.68	<0.01	0.14	1.12	<0.01	0.07	0.31	<0.01
Cd	5.2	15.1	0.01	3.1	13.2	<0.01	9.8	17.6	2.2	7.7	17.3	1.0	3.8	19.9	<0.01	1.6	5.0	0.01
Sn	0.44	2.55	0.13	0.42	3.64	0.06	0.18	0.59	<0.01	0.17	0.56	<0.01	0.17	0.47	0.01	0.19	0.53	<0.01
Sb	5.3	16.4	0.2	2.7	7.3	0.01	2.3	6.3	0.3	1.9	5.7	0.1	1.2	5.9	0.1	1.6	5.9	0.1
Ba	7.9	21.2	1.1	3.0	8.8	0.8	1.6	8.9	0.3	1.1	8.5	0.2	0.6	2.2	0.1	0.5	1.5	0.1
La	20	56	3	6	33	0.4	4	15	0.4	2	19	0.4	5	36	0.1	3	19	<0.01
Hf	0.41	1.18	0.08	0.18	0.86	0.01	0.23	1.00	0.01	0.09	0.39	<0.01	0.20	2.52	<0.01	0.11	0.70	<0.01
Pb	0.15	0.48	0.01	0.10	0.49	<0.01	0.36	0.70	0.04	0.27	0.70	<0.01	0.09	0.77	<0.01	0.20	0.61	<0.01
Bi	27	148	8	21	119	4	7	27	2	7	30	1	5	15	0.2	6	16	2
U	0.72	12.69	0.08	0.44	12.46	0.02	0.06	0.41	<0.01	0.03	0.22	<0.01	0.07	0.33	<0.01	0.09	0.21	<0.01
	0.11	0.43	0.01	0.07	0.27	<0.01	0.25	1.65	0.01	0.32	2.16	<0.01	0.06	0.35	<0.01	0.04	0.15	<0.01

4.2. Comparación entre las zonas de estudio

La representación en diagramas triangulares de los niveles de los diferentes componentes en PM₁₀ y PM_{2.5}, tanto en masa/volumen como en masa/masa, permite establecer una comparación entre las tres zonas de estudio. Con este apartado se pretende mostrar una visión más general de la composición de PM₁₀ y PM_{2.5} en cada una de las zonas de estudio, mostrando los componentes dominantes en cada una de las zonas, y los factores posibles que determinan estas diferencias.

Todos los componentes mayoritarios en PM₁₀ y PM_{2.5}, a excepción de Na, Cl y Mg, son más abundantes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en Barcelona-CSIC y registran concentraciones mínimas en Montseny (Figura 4.5A).

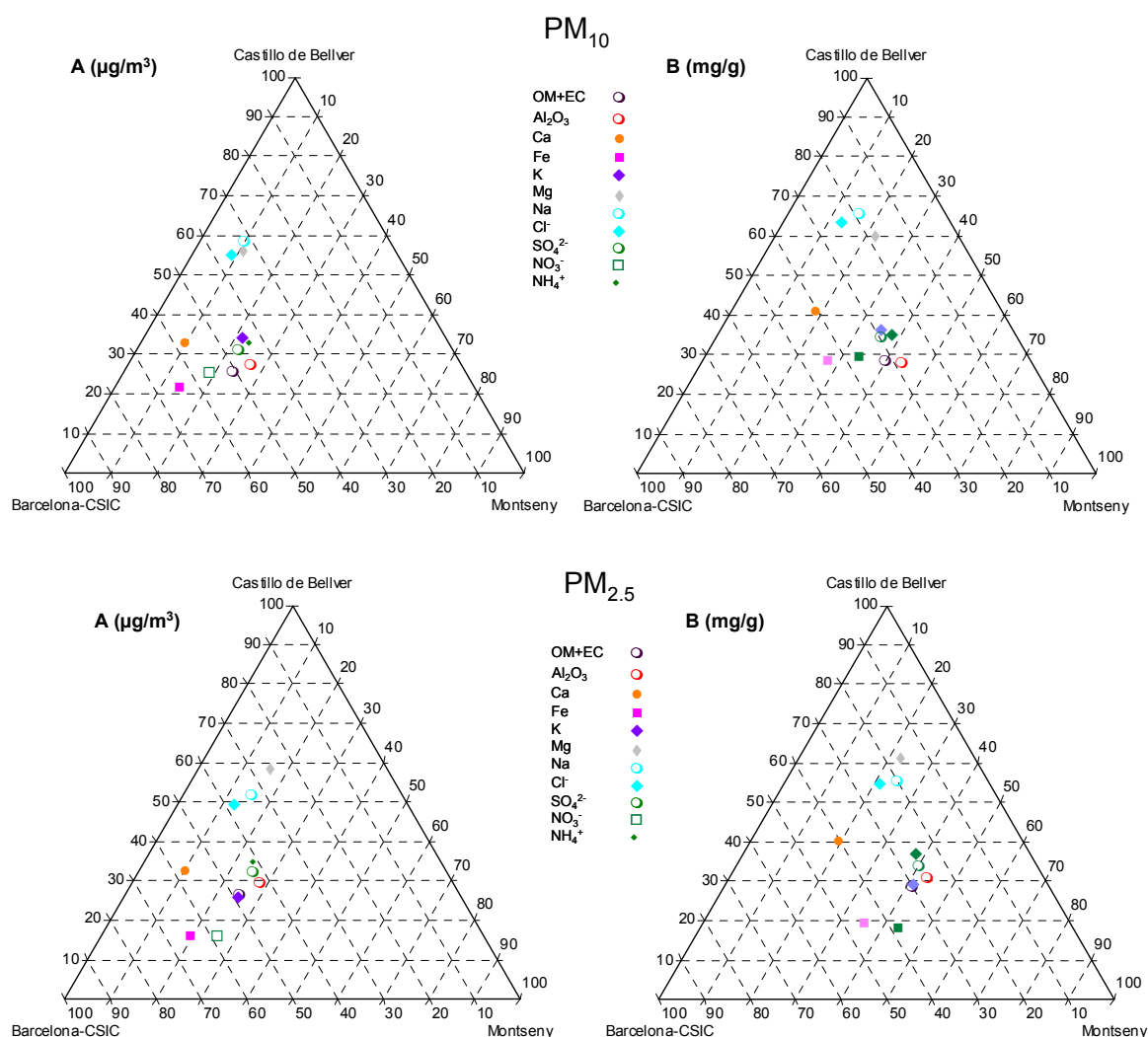


Figura 4.5. Diagramas triangulares mostrando la concentración de los distintos componentes mayoritarios en PM₁₀ (superior) y PM_{2.5} (inferior) en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC. A) concentración expresada en $\mu\text{g}/\text{m}^3$; B) concentración expresada en mg/g.

Los componentes ligados al aerosol marino (Na, Cl⁻, Mg) predominan en Castillo de Bellver, y son mínimos en Montseny (Figura 4.5B). La fracción PM₁₀ de Barcelona-CSIC y Castillo de Bellver está más enriquecida en Ca que en Montseny, debido probablemente a la importante contribución de materia mineral antrópica (tráfico, construcción-demolición, actividades portuarias), desgaste del firme de rodadura, y geología de estas zonas, dominada por los materiales carbonatados y silicatos de calcio. Del mismo modo, en Barcelona-CSIC el PM₁₀ está enriquecido en Fe, atribuyéndose al desgaste de elementos mecánicos de los vehículos. Según estos resultados, Ca y Fe son trazadores de la materia mineral de origen antrópico, si bien el polvo africano presenta niveles elevados de estos elementos. Otros componentes como OM+EC, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Al₂O₃ y K presentan enriquecimientos similares en los tres emplazamientos. Este hecho puede indicar fuentes comunes de estos componentes en esta zona, y también elevado tiempo de residencia de estos compuestos en la atmósfera.

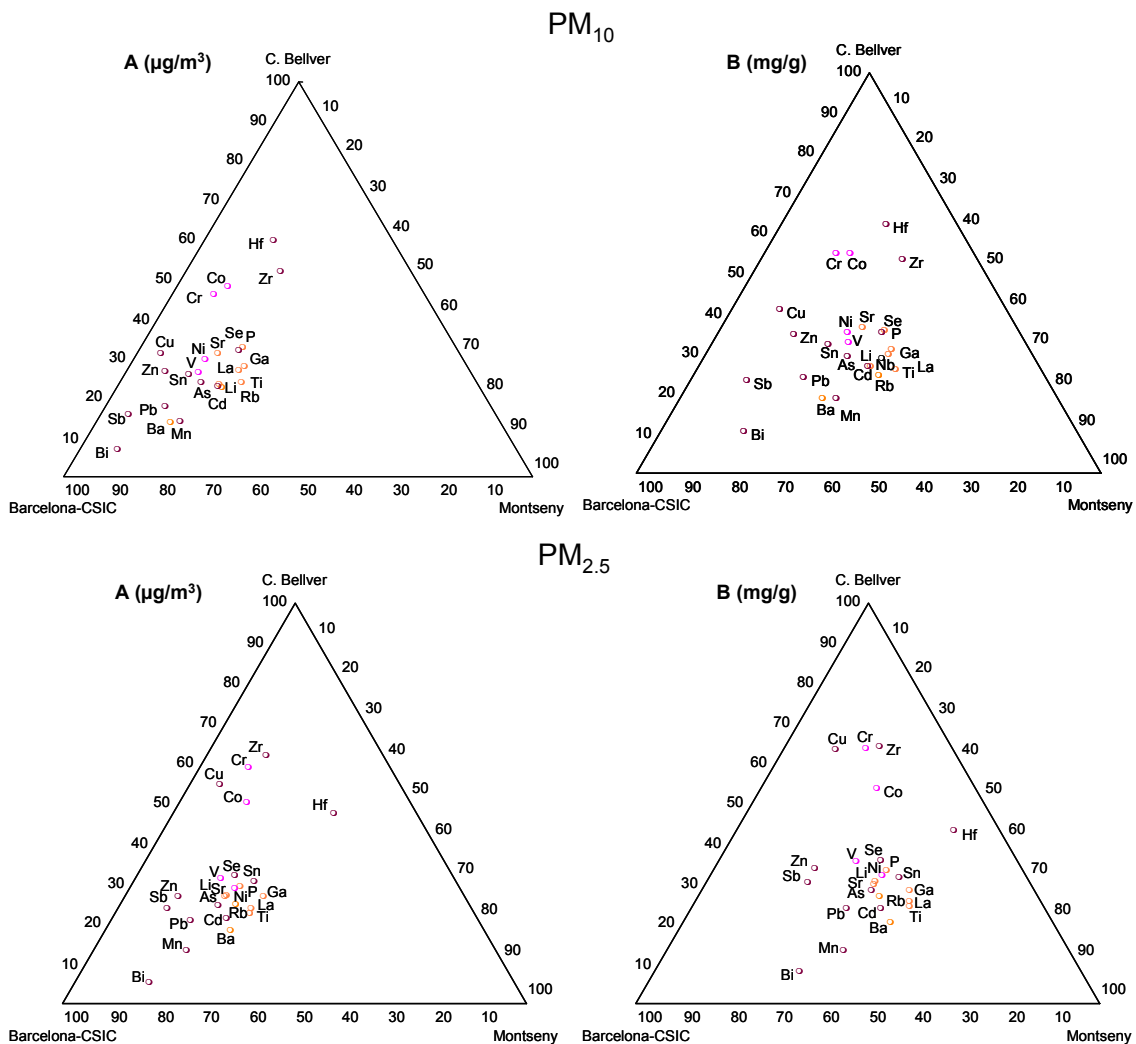


Figura 4.6. Diagrama triangular mostrando la concentración de los distintos elementos traza en PM₁₀ (superior) y PM_{2.5} (inferior) en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC. A) concentración expresada en ng/m³; B) concentración expresada en µg/g.

Respecto a los elementos traza en ambas fracciones, las mayores concentraciones (ng/m^3) de la mayoría de ellos se obtienen en Barcelona-CSIC (Figura 4.6A) y las mínimas en Montseny. En Castillo de Bellver, algunos elementos como Hf, Zr, Co y Cr registran mayores niveles con respecto a Barcelona-CSIC, tanto en PM_{10} como en $\text{PM}_{2.5}$, y además el Cu registra mayores niveles solamente en $\text{PM}_{2.5}$. Como ya se ha comentado en varias ocasiones en este capítulo, estos elementos podrían relacionarse con fuentes locales próximas a la estación de muestreo en Castillo de Bellver.

Mientras que la mayoría de los elementos asociados a las arcillas (Li, Ti, Ga, La, Nb) se distribuyen de forma equitativa ($\mu\text{g/g}$) en las tres zonas (Figura 4.6B), algunos elementos trazadores de procesos industriales (Bi, Pb, Mn, Zn) y del tráfico rodado (Sb) predominan en Barcelona-CSIC. En Castillo de Bellver, Hf, Zr, Co y Cr son predominantes dado que su origen puede encontrarse en emisiones procedentes de la zona portuaria.

4.3. Evolución estacional de diferentes componentes en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$

El análisis de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en las tres estaciones estudiadas a lo largo de más de un año de muestreo permite conocer las variaciones estacionales de los diferentes componentes analizados.

Se han seleccionado cinco grupos de componentes: elementos asociados a la materia mineral (Al_2O_3 , Ca, Sr, Ti); componentes del aerosol marino (Na, Cl y Mg); compuestos inorgánicos secundarios (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+); componentes asociados al tráfico rodado y/o procesos de combustión (OM+EC, Sb, Cr, V); algunos metales pesados (Pb, Zn, As y Cd).

Materia mineral: se han considerado Al_2O_3 , Ca, Sr y Ti como los componentes más representativos de la materia mineral. En la Figura 4.7 y Figura 4.8 se muestra la variación de las concentraciones de cada uno de estos componentes en el periodo febrero 2004-enero 2005, para PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, respectivamente.

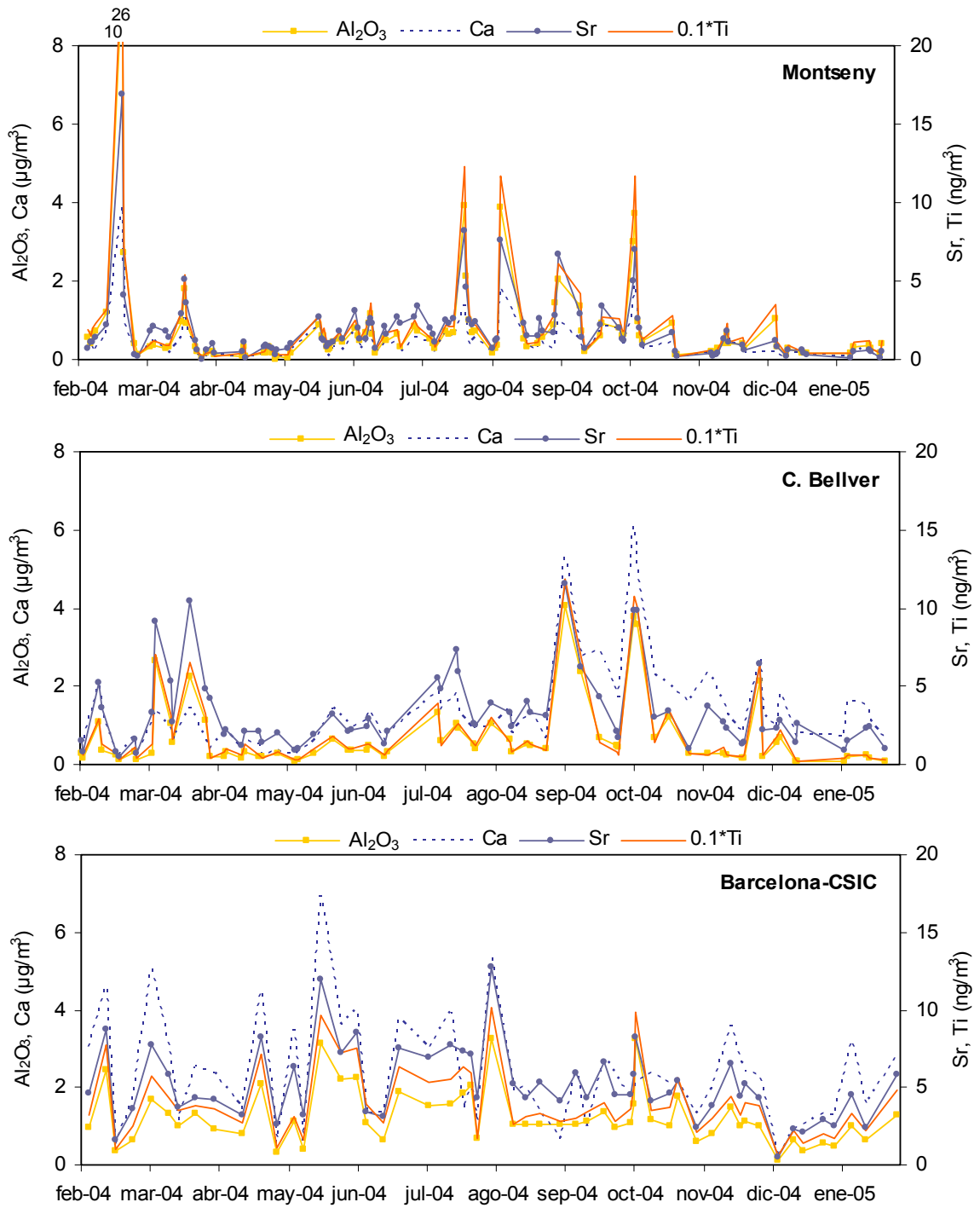


Figura 4.7. Variación de la concentración en PM_{10} de Al_2O_3 , Ca, Sr y Ti en Montseny (superior), Castillo de Bellver (centro) y Barcelona-CSIC (inferior) durante el periodo febrero 2004-enero 2005.

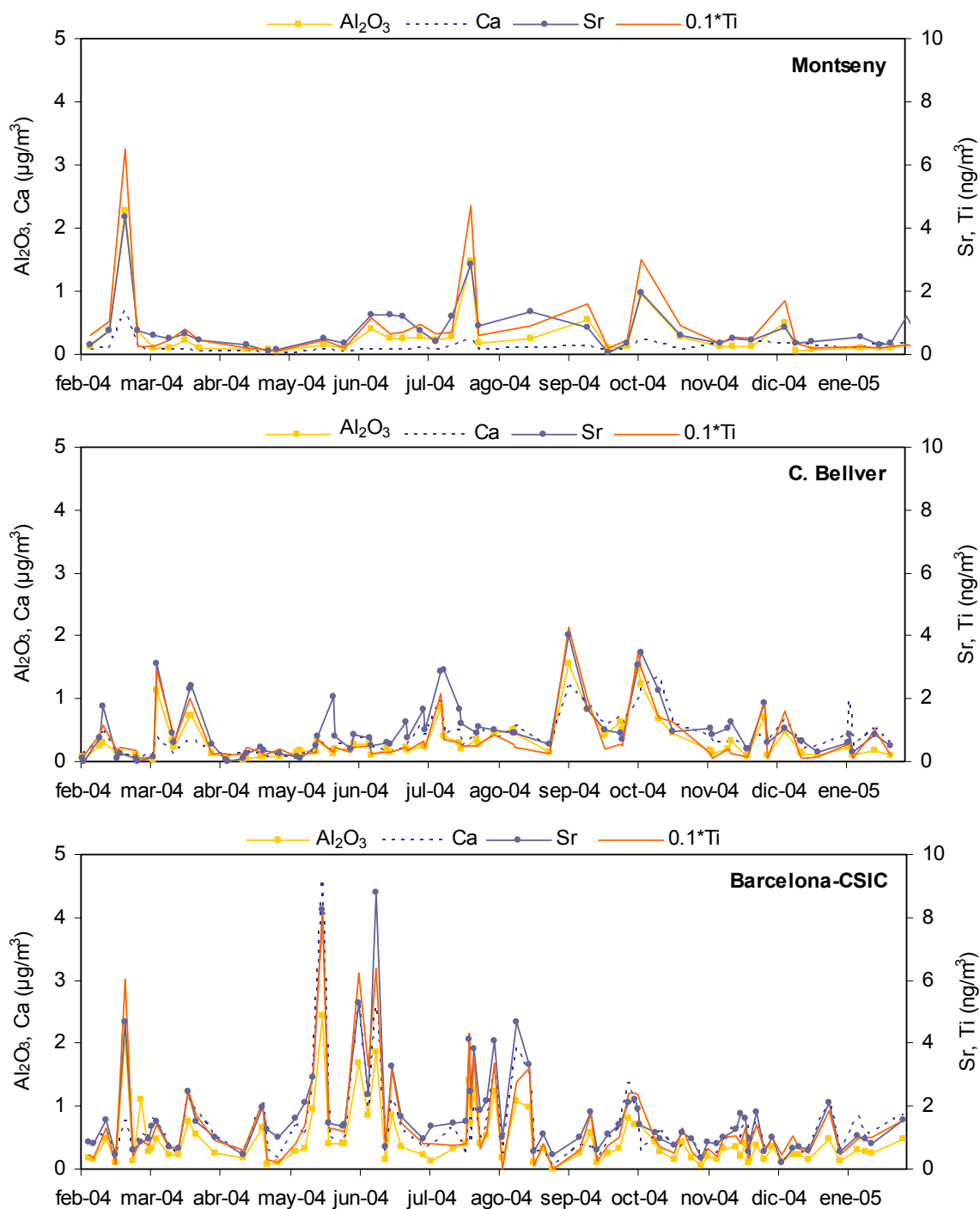


Figura 4.8. Variación de la concentración en $\text{PM}_{2.5}$ de Al_2O_3 , Ca, Sr y Ti en Montseny (superior), Castillo de Bellver (centro) y Barcelona-CSIC (inferior) durante el periodo febrero 2004-enero 2005.

Considerando la fracción PM_{10} (Figura 4.7), la evolución general en Montseny y Castillo de Bellver está definida por dos patrones superpuestos: 1) Máximos episódicos muy pronunciados en las concentraciones de estos componentes que se registran durante eventos de transporte de masas de aire desde las zonas desérticas del Norte de África; 2) Aumento progresivo de los niveles de fondo de estos

componentes durante el periodo estival debido al incremento en los procesos de resuspensión desde el suelo como consecuencia de la menor precipitación, la reducción de la cobertura vegetal, la mayor insolación y la mayor circulación convectiva. En Barcelona-CSIC el impacto de los episodios africanos es menos evidente ya que existe una importante contribución local a los niveles de materia mineral, cuya composición química es similar a la materia mineral procedente del Norte de África. Además, la evolución estacional está menos definida que en los casos anteriores. En los tres casos, los periodos húmedos (abril, otoño-invierno) se caracterizan por niveles de materia mineral más bajos. Durante estos periodos, el lavado atmosférico, la renovación de las masas de aire, y especialmente en Barcelona-CSIC, la limpieza natural de las vías de tránsito, influyen decisivamente en la reducción de los niveles de PM, que se atribuye en gran medida a la drástica disminución del contenido en aerosoles de naturaleza mineral.

En PM_{2.5}, los diferentes componentes de la materia mineral presentan una evolución similar a la que se ha comentado para PM₁₀, si bien en el caso de Barcelona-CSIC el máximo estival está muy bien definido (Figura 4.8), a diferencia de lo observado en PM₁₀.

En cuanto a la composición de las partículas minerales en las distintas zonas puede decirse que en Montseny dominan las arcillas y feldespatos, dado que los niveles de Al₂O₃ y Ti son dominantes en la mayoría de los casos con respecto a los de Ca y Sr, asociados principalmente a los carbonatos. Solamente durante eventos puntuales de intrusión africana, o durante episodios de recirculación regional de masas de aire los carbonatos son predominantes. En Castillo de Bellver y en Barcelona-CSIC, los carbonatos predominan sobre las arcillas y feldespatos, y solamente en casos puntuales de intrusión africana las arcillas y feldespatos son más abundantes. Ello puede deberse a la geología de la zona, en la que predominan los materiales carbonatados, pero sobretodo se deberá a las fuentes de emisión antrópicas caracterizadas por contenidos mayoritarios en carbonatos y silicatos cálcicos (materiales de construcción, desgaste de firmes de rodadura, etc). Las ligeras diferencias composicionales del material particulado atmosférico asociado a intrusiones africanas podría ser indicativo de diferentes áreas fuente en el Norte de África. En trabajos previos (Castillo, 2006) se ha determinado que las áreas fuente localizadas en el Sahara occidental son más ricas en carbonatos que otras zonas emisoras como Argelia o la depresión del Boldelé (Chad), donde predominan las arcillas. En este sentido, el intenso episodio africano registrado el 21 de febrero de 2004, muestreado solamente en Montseny, presenta una composición dominada por las arcillas. Los diferentes mapas de aerosoles (DREAM, NAAPS) muestran claramente el transporte desde el Sahara occidental, Mauritania y Argelia (Figura 4.9). Estos resultados estarían en concordancia con la composición química determinada en las muestras de polvo mineral de Argelia. De cualquier forma, el transporte de

masas de aire desde el Norte de África representa en la mayoría de los casos la contribución de varias áreas fuente.

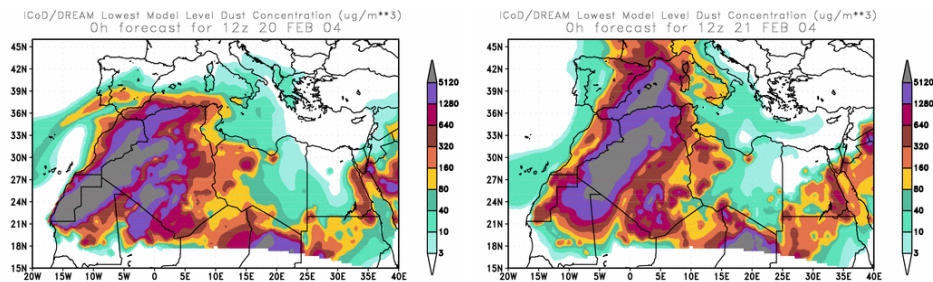


Figura 4.9. Mapas de aerosoles ICoD/DREAM mostrando la concentración de polvo desértico a nivel de superficie para los días 20 (izquierda) y 21 (derecha) de febrero de 2004. Se identifican claramente las áreas fuente de polvo sobre el Sahara occidental, Mauritania y Argelia.

Aerosol marino: se han considerado como constituyentes del aerosol marino el Na, Cl⁻ y Mg.

En PM₁₀, estos componentes presentan evoluciones estacionales diferentes en función del emplazamiento que se considere (Figura 4.10). En Montseny los niveles de aerosol marino son inferiores a los que se registran en Barcelona-CSIC, y muy inferiores a los que se registran en Castillo de Bellver. En general se observan mayores niveles de aerosol marino en verano, si bien ocurren máximos episódicos en otras épocas del año. Estos máximos niveles estivales podrían relacionarse con la mayor intensidad y frecuencia de las brisas, que pueden penetrar a una mayor distancia hacia el interior, transportando consigo aerosoles de origen marino. Se detectan máximos esporádicos en los niveles de Mg que no se corresponden con incrementos en los niveles de Na⁺ y Cl⁻, que se atribuyen a episodios de intrusión africana. El Mg es un elemento que está en concentraciones relativamente elevadas en el polvo africano, estando presente en la dolomita y algunas arcillas.

En Castillo de Bellver se registran niveles de aerosol marino más elevados que en las otras dos zonas de estudio, dada la mayor proximidad de la estación de muestreo a la costa, así como a la insularidad de este emplazamiento. Los máximos niveles se registran en invierno y otoño, especialmente durante el invierno 2004-2005, con niveles mínimos en verano. Ello se debe a la mayor agitación del mar durante esta época del año, coincidiendo con escenarios de advección atlántica y situaciones de levante, aunque ha de tenerse en cuenta la volatilización de HCl, especialmente en verano.

En Barcelona-CSIC la evolución estacional es similar a la que se ha descrito para Montseny, aunque aparece menos definida que en este emplazamiento. Esta estación representaría una situación intermedia entre las dos descritas anteriormente. Por una parte, la mayor intensidad de las brisas marinas durante el verano contribuye

al incremento de los niveles de aerosol marino en esta época, y por otra parte la mayor frecuencia de situaciones de temporal y vientos intensos durante los meses de otoño e invierno favorecen la emisión de aerosoles de origen marino a la atmósfera.

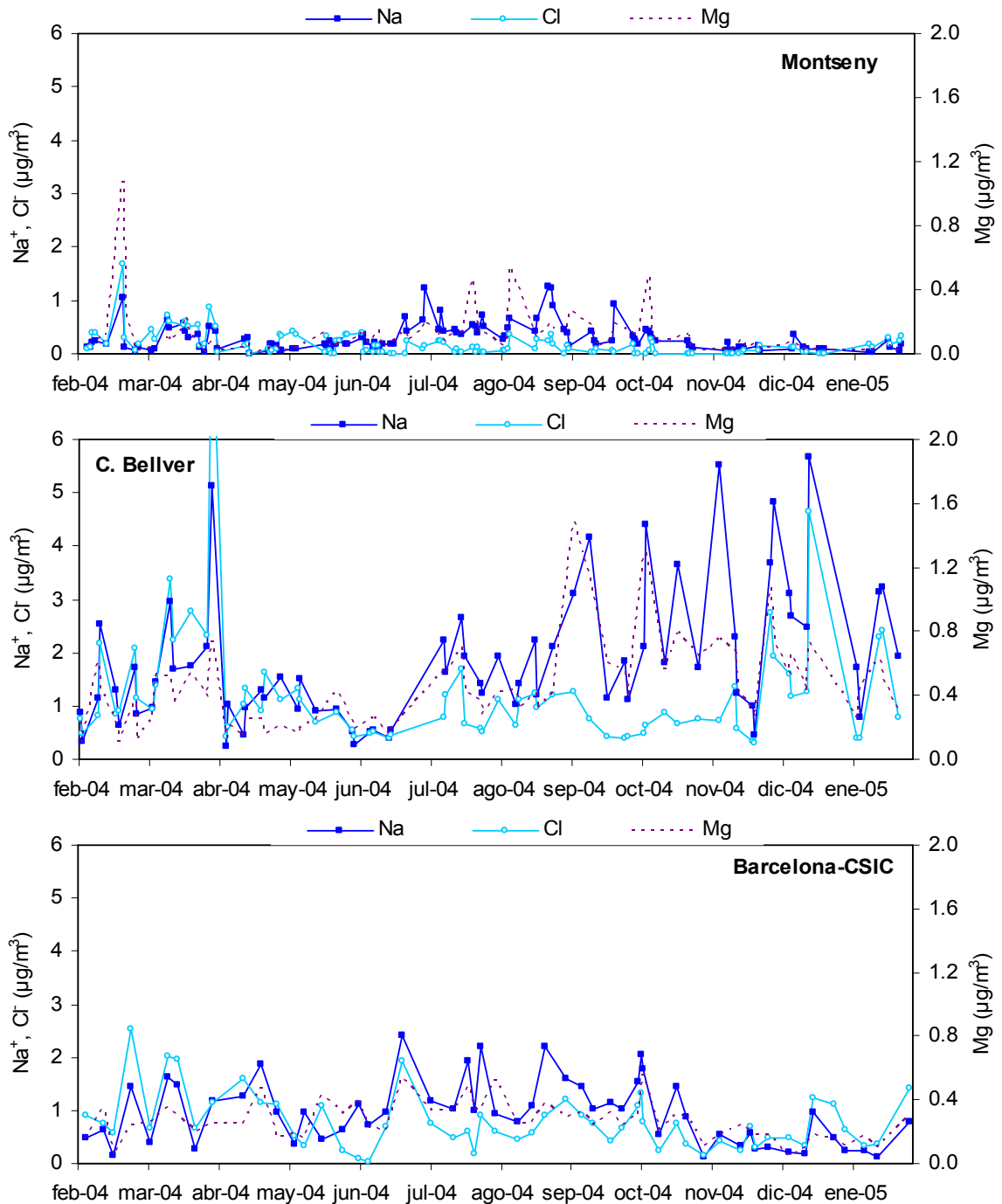


Figura 4.10. Variación de la concentración en PM_{10} de Na , Cl^- y Mg en Montseny (superior), Castillo de Bellver (centro) y Barcelona-CSIC (inferior) durante el periodo febrero 2004-enero 2005.

En los tres emplazamientos los niveles diarios de Na suelen ser superiores a los de Cl^- , especialmente en verano, siendo superiores los de Cl^- con respecto a los de Na en invierno. La mayor volatilización HCl en verano se debe a la presencia de NH_3 .

en la atmósfera, que reacciona con las partículas de NaCl, aunque también puede producirse una interacción en el filtro entre el NaCl y el NH_4NO_3 .

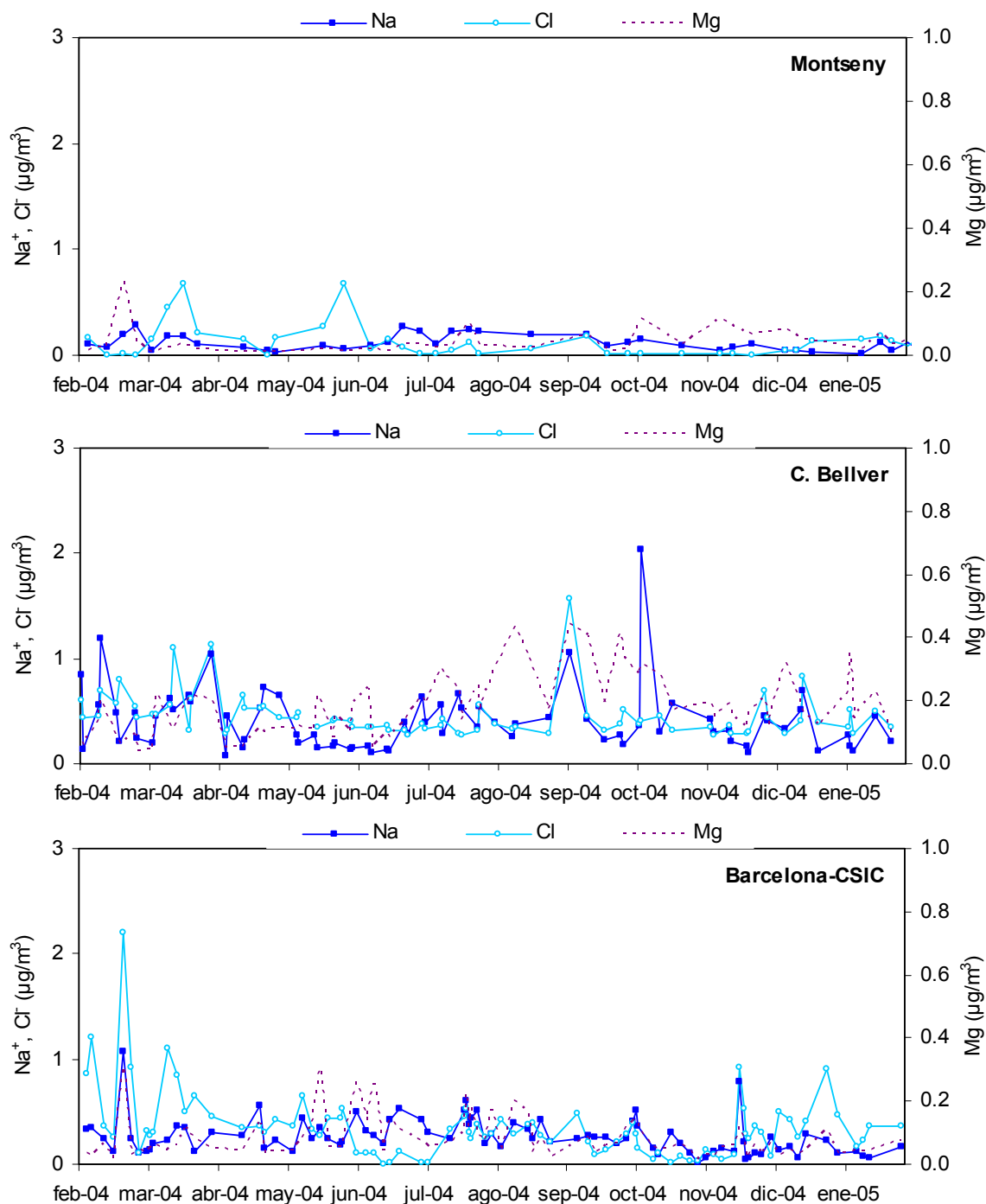


Figura 4.11. Variación de la concentración en $\text{PM}_{2.5}$ de Na, Cl⁻ y Mg en Montseny (superior), Castillo de Bellver (centro) y Barcelona-CSIC (inferior) durante el periodo febrero 2004-enero 2005.

La componente marina se reduce marcadamente en la fracción $\text{PM}_{2.5}$ (Figura 4.11) dada la granulometría gruesa dominante del aerosol marino. Pese a ello los mayores niveles corresponden a Castillo de Bellver. La evolución estacional que

presentan estos componentes es similar a la que ha sido descrita para PM_{10} . En esta fracción el defecto de Cl^- no es tan marcado como en la fracción PM_{10} , si bien se observa en verano.

Compuestos inorgánicos secundarios: los principales son SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ .

Los niveles de SO_4^{2-} en PM_{10} (Figura 4.12) son máximos durante la época estival en los tres emplazamientos, con incrementos episódicos fuera de esta época durante episodios anticiclónicos intensos. Los niveles de SO_4^{2-} registrados durante el periodo estival son similares en Montseny y Castillo de Bellver, siendo sensiblemente superiores en Barcelona-CSIC. En invierno son mucho más elevados en Barcelona-CSIC con respecto a Montseny y Castillo de Bellver, y se atribuyen a fuentes de emisión locales. Los mayores niveles de SO_4^{2-} registrados en verano se deben posiblemente a la mayor velocidad de transformación fotoquímica del SO_2 a SO_4^{2-} (Hidy, 1994) y en mayor medida a la menor renovación de la atmósfera a escala regional (Millán et al., 1997).

El NO_3^- presenta una tendencia estacional inversa a la definida por el SO_4^{2-} , con máximos invernales y mínimos estivales, a excepción de Castillo de Bellver, donde no se observa una estacionalidad definida. Este compuesto se presenta comúnmente en forma de NH_4NO_3 , que es inestable termodinámicamente en forma sólida a altas temperaturas (Stelson & Seinfeld, 1982; Harrison & Msibi, 1994; Park et al., 2005), siendo estable en ambientes invernales. Por tanto la estacionalidad definida por el NO_3^- está condicionada por la estabilidad termodinámica del compuesto más habitual, el NH_4NO_3 . La relativamente elevada disponibilidad de $NaCl$ en Castillo de Bellver favorece la formación de $NaNO_3$ en verano, por lo que la estacionalidad en este emplazamiento no es tan marcada. En Castillo de Bellver predomina el NH_4NO_3 durante los periodos frescos y el $NaNO_3$ durante los periodos cálidos.

Los niveles de NH_4^+ no presentan una estacionalidad definida ya que este compuesto está asociado con SO_4^{2-} y NO_3^- . Estas mismas tendencias ya han sido observadas con anterioridad en estas mismas zonas o en otras próximas del Mediterráneo occidental (Rodríguez, 2002; Viana, 2003; Castillo, 2006; Minguillón, 2007).

En la fracción $PM_{2.5}$ (Figura 4.13), la evolución estacional de los niveles de SO_4^{2-} y NH_4^+ es muy similar a la descrita para PM_{10} , dado que la granulometría de estos componentes es generalmente inferior a $2.5 \mu m$. En este caso el NO_3^- presenta una clara tendencia estacional en Castillo de Bellver, similar a la observada en Barcelona-CSIC y Montseny, con máximos niveles invernales y mínimos niveles estivales. Ello se debe a que en $PM_{2.5}$ la variación que presentan los niveles de nitrato está asociada de forma mayoritaria a la presencia de NH_4NO_3 , mientras que en PM_{10} obedece a la coexistencia de NH_4NO_3 y $NaNO_3$.

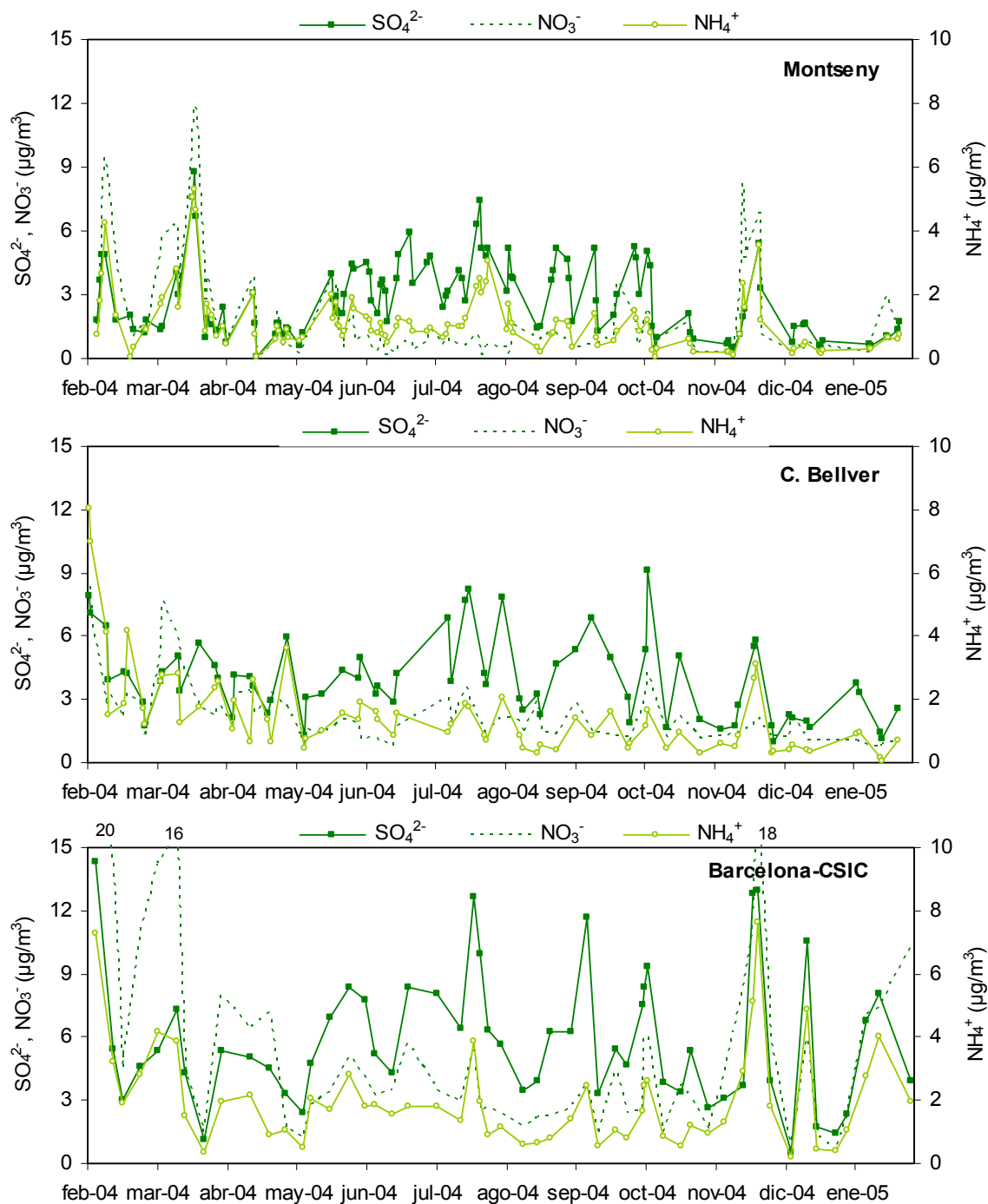


Figura 4.12. Variación de la concentración en PM₁₀ de SO₄²⁻, NO₃⁻ y NH₄⁺ en Montseny (superior), Castillo de Bellver (centro) y Barcelona-CSIC (inferior) durante el periodo febrero 2004-enero 2005.

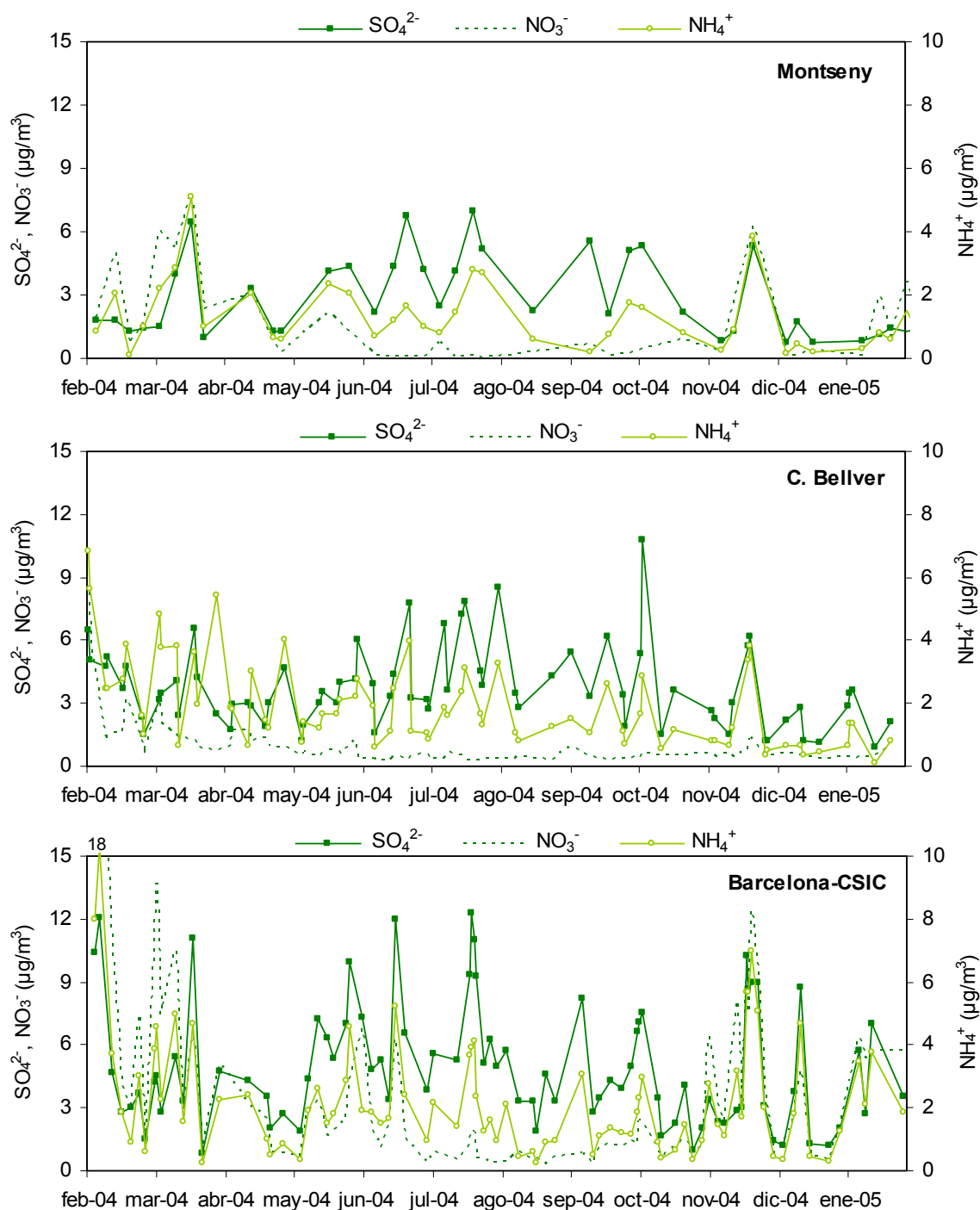


Figura 4.13. Variación de la concentración en $\text{PM}_{2.5}$ de SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ en Montseny (superior), Castillo de Bellver (centro) y Barcelona-CSIC (inferior) durante el periodo febrero 2004-enero 2005.

Hay que resaltar que los niveles de SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ son considerablemente más elevados en Barcelona-CSIC que en Montseny. Teniendo en cuenta que son aerosoles secundarios, es decir, formados a partir de precursores gaseosos, debería esperarse encontrar niveles similares entre ambas estaciones. Ello indica la rápida transformación (a escala local) de los precursores gaseosos emitidos en gran medida

por el tráfico rodado, fuentes industriales y procesos de combustión (NO_x , SO_2 y NH_3) en aerosoles inorgánicos secundarios (Drechsler et al., 2006).

Componentes asociados al tráfico rodado y a otros procesos de combustión: se ha seleccionado OM+EC, Sb, Cr y V como algunos de los trazadores de este tipo de emisiones. El Sb procede mayoritariamente del desgaste de frenos (Pacyna et al., 1998; Allen et al., 2001; Pakkanen et al., 2001; Sternbeck et al., 2002; Querol et al., 2007), por tanto se asocia al tráfico rodado; OM+EC en entornos urbanos procede mayoritariamente del tráfico rodado (Huang et al., 1994; Ojanen et al., 1998; Pacyna et al., 1998; Allen et al., 2001; Sternbeck et al., 2002), pero se relaciona también con otros procesos de combustión (industria, producción de energía, refino de petróleo, quema de biomasa, tráfico marítimo, entre otros) y emisiones residenciales y domésticas. El Cr y V pueden estar contenidos como impurezas en el fuel-oil, y por tanto relacionarse con la combustión de esta sustancia (Harrison et al., 1996; Hosiokangas et al., 1999), aunque el Cr se asocia también a procesos industriales (acerías) y elementos de desgaste mecánico en los vehículos, y por tanto su origen en entornos urbanos se relaciona principalmente con el tráfico rodado.

En PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ (Figura 4.14 y Figura 4.15), OM+EC se presenta en niveles similares en Montseny y Castillo de Bellver, siendo claramente superiores en Barcelona-CSIC. La tendencia estacional que presenta este componente es diferente entre los tres tipos de ambientes. Mientras que en Montseny registra un máximo estival (aportes regionales y biogénicos) y mínimos niveles en invierno, en Barcelona-CSIC se detecta una tendencia inversa, con niveles mínimos en verano y máximos durante el invierno (condiciones anticiclónicas y menor dispersión de contaminantes). En Castillo de Bellver no se observa una evolución estacional definida, sin embargo se detecta una tendencia decreciente desde febrero de 2004. Esta tendencia podría deberse a las condiciones meteorológicas claramente diferentes entre los inviernos 2003-2004 y 2004-2005. El invierno 2003-2004 se caracterizó por la elevada frecuencia de situaciones anticiclónicas, que favorecieron el desarrollo de intensos y prolongados episodios de contaminación junto a los focos emisores. El invierno 2004-2005 presentó condiciones opuestas, dominando las situaciones de renovación de las masas de aire. Estas diferencias meteorológicas podrían explicar la tendencia decreciente en la evolución de las concentraciones de Sb, NO_3^- , V, Ni, Zr, entre otros, observada en esta estación, y la tendencia opuesta que presenta el aerosol marino.

El Sb aparece bien correlacionado, tanto en PM_{10} como en $\text{PM}_{2.5}$, con OM+EC (Figura 4.14 y 4.15) en Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC, indicando un origen común de ambos, el tráfico rodado. En estas dos zonas este elemento presenta la misma evolución estacional que OM+EC. En Montseny, dado que es un emplazamiento de fondo regional, los niveles de Sb son muy bajos y no presentan una evolución estacional definida.

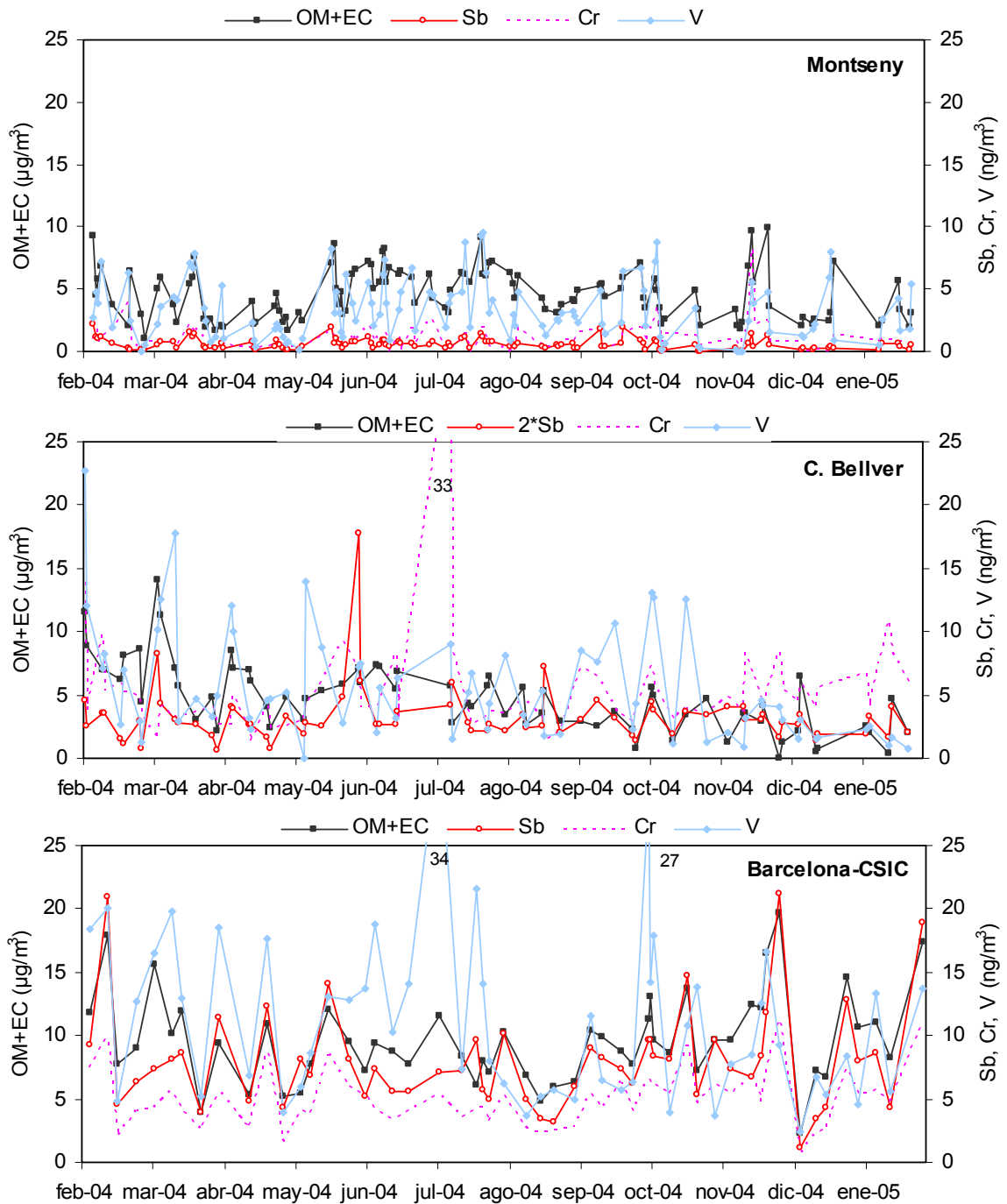


Figura 4.14. Variación de la concentración en PM_{10} de OM+EC, Sb, Cr y V en Montseny (superior), Castillo de Bellver (centro) y Barcelona-CSIC (inferior) durante el periodo febrero 2004-enero 2005.

En las fracciones PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ (Figura 4.14 y Figura 4.15, respectivamente), el Cr presenta un patrón diferente en cada tipo de estación. En Montseny los niveles de Cr son muy bajos en comparación con las otras estaciones, y la tendencia estacional de este elemento no está bien definida registrándose máximos episódicos durante episodios de transporte de contaminantes desde el área del Vallès. En Castillo de Bellver, la evolución que se observa responde a ligeros máximos invernales y

estivales, con mínimos niveles en primavera y otoño. Las máximas concentraciones en esta estación se registran de forma episódica, y podrían corresponder a emisiones fugitivas (descarga de mercancías y/o combustión de fuel-oil) procedentes de la zona portuaria (Moreno et al., 2007). En Barcelona-CSIC, el Cr aparece fuertemente asociado al Sb y OM+EC por lo que su origen mayoritario es común con los anteriores (tráfico rodado), con una evolución estacional descrita anteriormente.

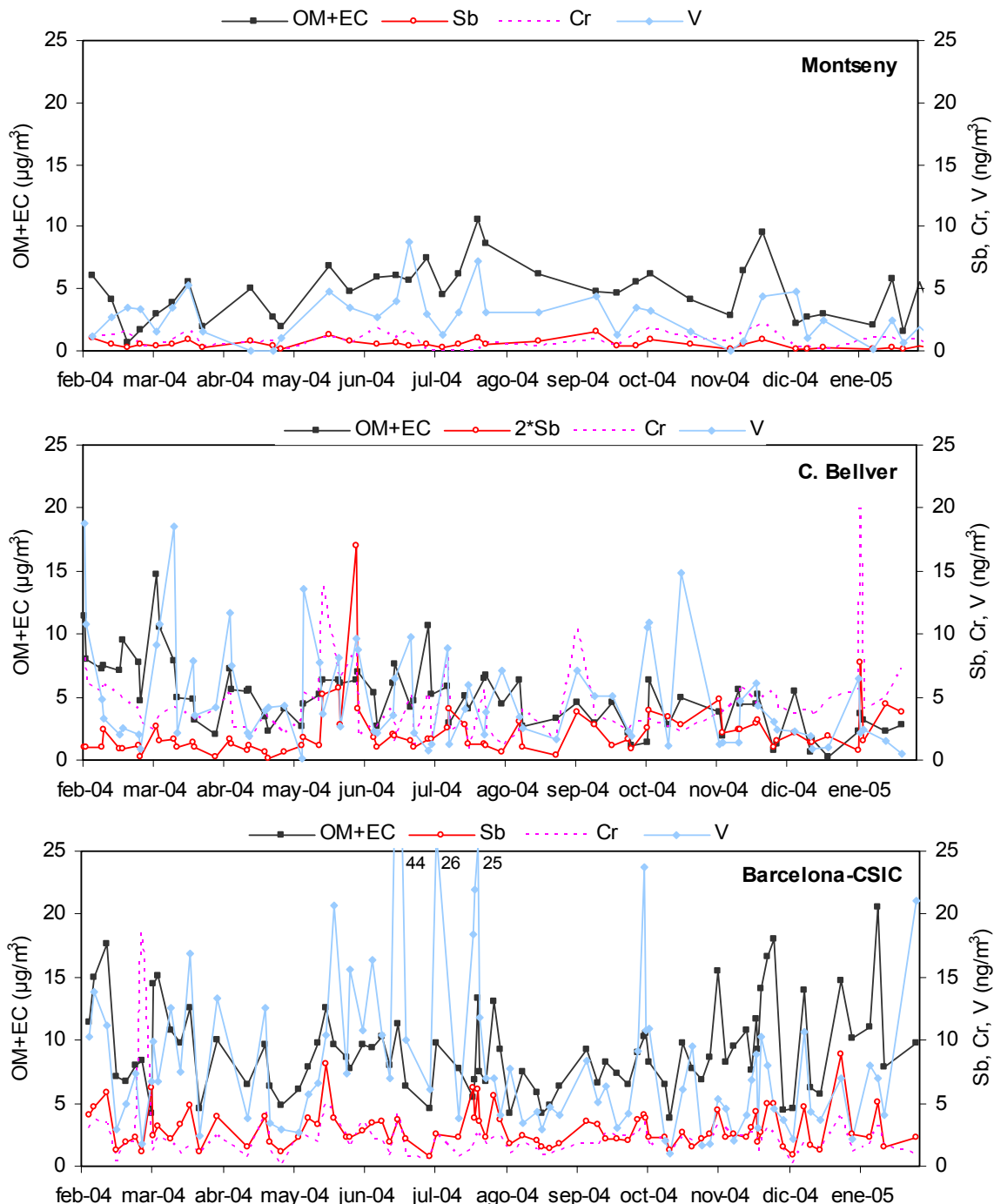


Figura 4.15. Variación de la concentración en PM_{2.5} de OM+EC, Sb, Cr y V en Montseny (superior), Castillo de Bellver (centro) y Barcelona-CSIC (inferior) durante el periodo febrero 2004-enero 2005.

El V, tanto en PM_{10} como en $PM_{2.5}$, presenta tendencias estacionales ligeramente distintas entre los diferentes emplazamientos (Figura 4.14 y Figura 4.15). En Montseny registra niveles máximos en verano y mínimos en invierno, salvo episodios puntuales de transporte de masas de aire envejecidas desde la zona del Vallès. En Castillo de Bellver presenta niveles de fondo más elevados en verano, al igual que en Montseny, pero no muestra una tendencia estacional bien definida, con máximos episódicos y mínimos profundos. En Barcelona-CSIC, los niveles de V son claramente más elevados en verano, en especial en la fracción $PM_{2.5}$, registrándose episodios con concentraciones elevadas ($> 25 \text{ ng/m}^3$) de este elemento. En Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC, las variaciones que registra este elemento no son paralelas con las que presentan los otros componentes representados, por tanto las fuentes de emisión de esta especie química son diferentes, correspondiendo probablemente a emisiones derivadas de la combustión de fuel-oil en motores de barcos y/o en centrales térmicas. Tanto la producción de energía como el tráfico marítimo son máximos en verano, además, el desarrollo de las brisas marinas durante la primavera y verano favorece el transporte de los contaminantes emitidos en la costa hacia el interior. La conjunción de los distintos factores podría ser la causa de la evolución estacional observada en Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC. En Montseny, las variaciones de los diferentes componentes representados son simultáneas debido a que las fuentes de emisión son lejanas. En este emplazamiento la variabilidad de las concentraciones de estas especies depende de los procesos de transporte, no de emisiones locales.

Metales pesados procedentes de la emisión de fuentes diversas: se han considerado Pb, Zn, As y Cd, y se presentan en la Figura 4.16 y Figura 4.17 para PM_{10} y $PM_{2.5}$. Estos metales pesados pueden ser emitidos por una amplia variedad de fuentes antrópicas, entre las que destacan los procesos metalúrgicos, el tráfico rodado o la incineración de residuos, entre las más importantes.

En Montseny los niveles de Pb, Zn, As y Cd en PM_{10} y $PM_{2.5}$ son muy similares y varían de forma simultánea, generalmente, con la excepción del Cd y As, que en ocasiones muestran variaciones independientes. Aunque no se observa una estacionalidad definida, los máximos suelen ser producirse durante escenarios anticiclónicos de invierno y de recirculación regional de masas de aire en verano. Los niveles mínimos se obtienen bajo situaciones de advección intensa de masas de aire.

En Castillo de Bellver los diferentes elementos considerados proceden de fuentes de emisión diferentes ya que no muestran una evolución simultánea. Así, los niveles de Pb y As presentan en ocasiones una variación paralela, mientras que en la mayoría de los casos evolucionan de manera independiente. En cualquier caso, ambos elementos muestran máximos niveles en invierno y mínimos en verano. Los niveles de Zn no presentan una evolución estacional definida, pero sí reflejan

episodios puntuales de este elemento, sobretodo en PM_{10} , que pueden relacionarse con emisiones fugitivas procedentes de la zona portuaria (carga y descarga, resuspensión, etc). Por último, el Cd no presenta un patrón estacional específico, variando de forma autónoma con respecto a los otros tres elementos mencionados.

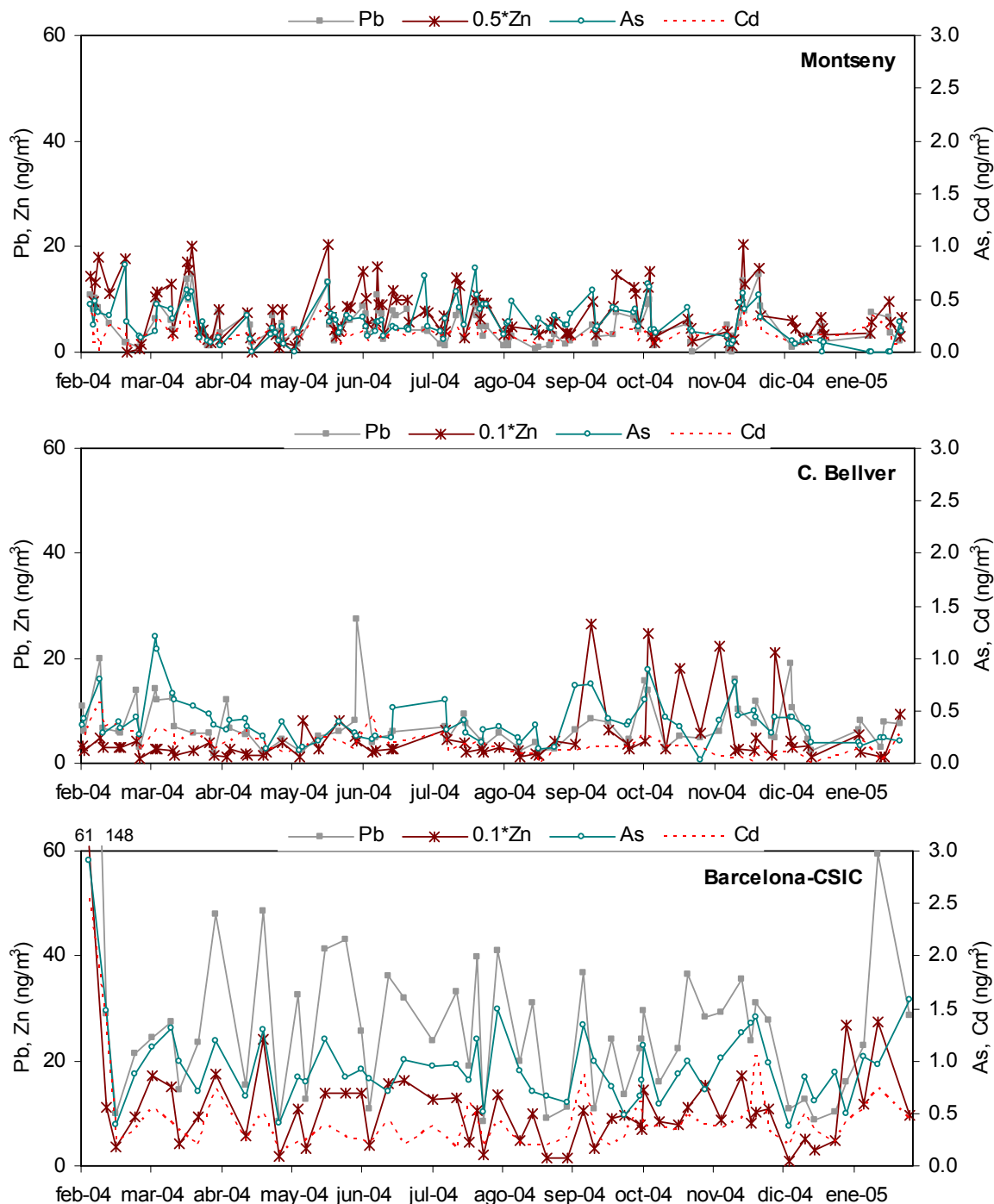


Figura 4.16. Variación de la concentración en PM_{10} de Pb, Zn, As y Cd en Montseny (superior), Castillo de Bellver (centro) y Barcelona-CSIC (inferior) durante el periodo febrero 2004-enero 2005.

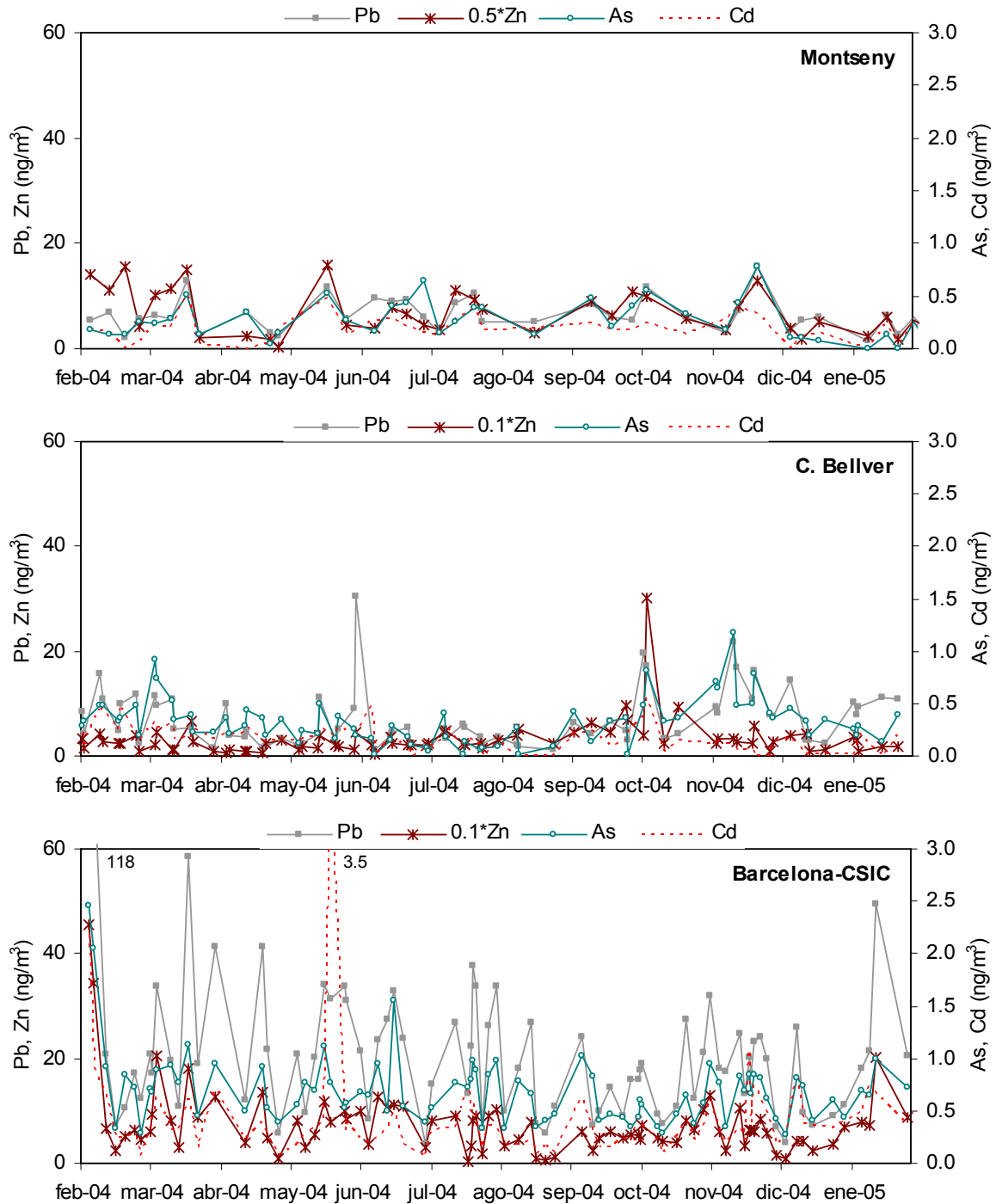


Figura 4.17. Variación de la concentración en $PM_{2.5}$ de Pb, Zn, As y Cd en Montseny (superior), Castillo de Bellver (centro) y Barcelona-CSIC (inferior) durante el periodo febrero 2004-enero 2005.

En Barcelona-CSIC las concentraciones de Pb y Zn muestran una tendencia estacional determinada por niveles máximos en invierno y más reducidos en verano. En el caso de As y Cd esta tendencia no se observa. En muchos casos, Pb, Zn y As varían de forma paralela, y en menor medida los cuatro elementos evolucionan de forma simultánea. La contribución de fuentes industriales a las concentraciones de

estos elementos parece la hipótesis más probable, dado que los máximos de concentración se detectan durante situaciones de advección desde el Oeste y Noroeste, coincidiendo con una dirección de transporte desde el Baix Llobregat (zona altamente industrializada, con importantes industrias de diversos tipos: metalúrgicas, plantas de producción de cemento, incineradoras de residuos, etc).

4.4. Influencia del origen de las masas de aire sobre la composición de PM₁₀ y PM_{2.5}.

El origen de las masas de aire puede inducir variaciones en la composición química del material particulado atmosférico. Este hecho se debe, no sólo a que puede existir un aporte externo de material particulado (episodios de advección desde el Norte de África ó episodios europeos), sino a que en base a la dirección del viento puede registrarse el impacto de emisiones de zonas situadas a barlovento. Se han clasificado las diferentes muestras obtenidas de PM₁₀ y PM_{2.5} en función del origen de las masas de aire. Los resultados de este análisis muestran que los episodios que registran mayores niveles de PM son aquellos que presentan mayores concentraciones de la mayoría de componentes químicos. Con el fin de identificar posibles trazadores de cada uno de los tipos de episodio se ha realizado el cociente entre la concentración del componente y la concentración de PM de forma que los resultados se han normalizado con respecto a la concentración de PM (mg/g o µg/g). Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.4.

Episodios de advección atlántica

Respecto a los componentes mayoritarios en PM₁₀ destacan las elevadas concentraciones (mg/g) de Na registradas en los tres emplazamientos, debido al predominio de los aerosoles marinos. En PM_{2.5}, el Cl⁻ y los compuestos carbonosos son más dominantes en Montseny y Barcelona-CSIC, mientras que el NO₃⁻ destaca en Castillo de Bellver.

El contenido en elementos traza (µg/g) en PM₁₀ es generalmente inferior al que se observa durante otros escenarios meteorológicos, salvo algunas excepciones registradas en Barcelona-CSIC (Figura 4.20). En este emplazamiento los escenarios de advección atlántica presentan las concentraciones (µg/g) más elevadas de Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Se, Zr, Sn, Sb, y Pb, reflejando el transporte de las masas de aire desde el área industrial del Baix Llobregat. En PM_{2.5} se identifican además Y y Cd.

Episodios de advección desde el Norte de África

Las especies mayoritarias (mg/g) que identifican estos episodios en los tres emplazamientos son Al_2O_3 , Ca, Fe, K y Mg (Tabla 4.4). La presencia de SO_4^{2-} como trazador de episodios africanos en Barcelona-CSIC y Castillo de Bellver puede deberse a la interacción entre alguna forma oxidada del SO_2 (SO_2 , HSO_4^- , SO_4^{2-}) de origen local y el polvo mineral, que favorece la formación de sulfato cálcico (Alastuey et al., 2005). Los elementos traza que caracterizan los episodios africanos en los tres emplazamientos son Ti, Ga, Rb, Sr y La. Además, en Montseny y Castillo de Bellver Li y P son también característicos de estos episodios. En $\text{PM}_{2.5}$ se observan los mismos trazadores, si bien en Castillo de Bellver aparecen además V, Ni y Zn, cuyo origen puede atribuirse a emisiones locales de la zona portuaria.

Episodios de recirculación regional de masas de aire

Los trazadores típicos de los episodios de recirculación regional en $\text{PM}_{2.5}$ en los tres ambientes de estudio son SO_4^{2-} , V y Ni. En PM_{10} los trazadores son variables en función del área de estudio (Tabla 4.4). La contaminación a escala regional se identifica por el incremento en los niveles de SO_4^{2-} , que aparece asociado a V y Ni, trazadores de la combustión de fuel-oil.

Episodios de contaminación anticiclónicos

Los componentes mayoritarios que identifican este tipo de episodios son NO_3^- y NH_4^+ , tanto en PM_{10} como en $\text{PM}_{2.5}$ en las tres zonas de estudio, especialmente en Montseny. Respecto a elementos traza, los trazadores de estos episodios en Montseny son Cr, Ni, Zn, Sn y Pb en PM_{10} y Zn en $\text{PM}_{2.5}$; en Castillo de Bellver Se y Cd en PM_{10} y Li y Cr en $\text{PM}_{2.5}$; y en Barcelona-CSIC Cd en PM_{10} . Durante estos episodios anticiclónicos, el transporte de masas de aire envejecidas desde la zona del Vallès hacia el Montseny se relaciona con las máximas concentraciones de elementos típicamente emitidos por fuentes antrópicas. Por el contrario, en estas zonas industriales y en entornos urbanos, estos episodios originan una acumulación de contaminantes locales, con incrementos simultáneos de PM y concentración de los constituyentes de dicho PM, por lo que al normalizar la concentración de cada componente con respecto a la concentración de PM no se detectan apenas trazadores (solamente Cd como trazador de estos episodios en Barcelona-CSIC).

Episodios de advección desde Europa Central (EU)

Estos episodios se identifican en Castillo de Bellver en $\text{PM}_{2.5}$ por la presencia de OM+EC y Cl^- , probablemente trazadores de las emisiones urbanas registradas en

Palma de Mallorca. En Barcelona-CSIC se identifica el Cu como trazador, pudiendo corresponder a algún foco industrial localizado al Norte de Barcelona.

Tabla 4.4. Trazadores identificados en PM₁₀ y PM_{2.5} en función de los diferentes escenarios meteorológicos (advección atlántica, advección desde el Norte de África, recirculación regional, episodios anticiclónicos y transporte desde centro-Europa) para cada emplazamiento.

		ATLÁNTICO	NAF	REGIONAL	ANTICICL.	EUROPA
MONTSENY	PM ₁₀	OM+EC, Na	Al ₂ O ₃ , Ca Fe, K, Mg Li, Ti, Mn Ga, Rb, Sr La	SO ₄ ²⁻ , Co Se, Y	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ Ni, Zn, Sn Sb	As
	PM _{2.5}	Cl ⁻ , P	Al ₂ O ₃ , Ca Fe, K, Mg, Li Ti, Ga, Rb La	SO ₄ ²⁻ , Na V, Ni	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ Zn, Cd	As, Se Cd, Ba
CASTILLO DE BELLVER	PM ₁₀	Na, Cl ⁻ , Co, Zn, As, Sn	Al ₂ O ₃ , Ca Fe, K, Mg, Li P, Ti, Mn, Ga Rb, Sr, La	V, Ni Cu, Sb	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺ , Cr Se	
	PM _{2.5}	NO ₃ ⁻ , Cu As, Se, Zr Sn	Al ₂ O ₃ , Ca K, Na, Mg P, Ti, V, Ni Zn, Rb, Sr La	SO ₄ ²⁻ , Mg, V, Ni	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ Li, Cr, Pb	OM+EC, Cl- Co
BARCELONA-CSIC	PM ₁₀	Fe, Na, Li Cr, Co, Ni Zn, Se, Zr Sn, Sb, Pb	Al ₂ O ₃ , Ca Mg, SO ₄ ²⁻ Ti, Rb, Sr Y, La	V	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ Cd	Cu
	PM _{2.5}	OM+EC, Cr Co, Zn, As Se, Y, Zr Sn, Sb, Pb	Al ₂ O ₃ , Fe K, Mg, Ti Rb, Sr, La	SO ₄ ²⁻ , Ca, V, Ni	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	Cu

4.5. Comparación con otras zonas españolas

La actual Directiva de Calidad del Aire establece valores límite u objetivo para algunos elementos traza (Ni, As, Pb y Cd), sin embargo no existen valores objetivo o valores límite para la mayoría de elementos traza. Por ello, la comparación entre los valores medios obtenidos en las diferentes áreas de estudio con los niveles encontrados en otras zonas de similares características permitirá evaluar el grado de

contaminación atmosférica, a la vez que ayudará a identificar fuentes de emisión de carácter local. Para ello se ha realizado la comparación con los rangos habituales observados en otras áreas de fondo urbano y fondo regional de la geografía española (Querol et al., 2007). Mientras que para la determinación de los rangos habituales observados en zonas de fondo urbano se tuvieron en cuenta 11 áreas de fondo urbano, el rango habitual en zonas de fondo regional fue obtenido a partir de tres estaciones de fondo regional, una de las cuales es el Montseny. Por este motivo, se compararán las estaciones de Barcelona-CSIC y Castillo de Bellver con respecto a los niveles observados en otras áreas, pero no se realizará la comparación de Montseny con los rangos habituales.

En Castillo de Bellver, los niveles medios de concentración de diferentes elementos traza en PM_{10} presentan, en muchos casos, concentraciones típicas de zonas de fondo regional (Figura 4.18), como es el caso de Ti, Pb, Ba, Mn, Sb, Sr, Rb, As, Ce, Bi y Ga. Otros elementos registran concentraciones típicas de entornos urbanos (Zn, Cu, Cr, Ni, Sn, Se, Li, Cd, La, Y, U y Hf). Además, algunos elementos como Zr y Co registran concentraciones próximas al límite superior del rango típico de las áreas urbanas. Estos resultados son concordantes con el tipo de estación que se está evaluando ya que representa una situación relativamente intermedia entre el fondo regional y el fondo urbano, aunque con fuentes antrópicas en el área portuaria relativamente próximas. Como ya se ha apuntado anteriormente, los elevados niveles de Zr y Co, además de Cr podrían relacionarse en gran medida con las emisiones del tráfico marítimo y/o del área portuaria. En $PM_{2.5}$, los niveles de la mayoría de elementos traza registran concentraciones típicas del fondo regional (Figura 4.19), e incluso inferiores al rango habitual de estas áreas (cabe recordar el carácter insular de la estación). Tal es el caso de Ti, Pb, Ba, Mn, Ni, Rb, Sn, Ce, Se, Bi, Cd, La y Ga,. Otros elementos presentan concentraciones típicas de entornos urbanos (Zn, V, Sb, Cr, Sr, Zr, Li, Co, Y, U y Hf) y en algún caso en el límite superior o sobrepasan las registradas en estas zonas (Cu, Zr y U). La mayoría de los elementos que presentan concentraciones típicas de entornos urbanos se relacionan con fuentes antrópicas urbanas o del área portuaria (tráfico, actividades portuarias y combustión de fuel-oil en los motores de barcos).

En Barcelona-CSIC, los niveles medios de concentración registrados en PM_{10} aparecen generalmente dentro del rango habitual de las estaciones de fondo urbano españolas (Figura 4.18). Otros elementos como U y Hf registran concentraciones medias dentro del rango de las estaciones de fondo regional. Algunos elementos, sin embargo (Zn, Mn, Li y Co) muestran niveles próximos al límite superior observado en áreas urbanas o incluso excediendo dicho rango (Cu, Sn y Bi). En $PM_{2.5}$, la mayor parte de los elementos traza registran concentraciones en el límite superior del rango típico de zonas urbanas, como es el caso de Zn, V, Ni, Rb y Li (Figura 4.19). Además, algunos elementos aparecen en concentraciones superiores al rango típico de áreas

urbanas (Mn, Sr y Bi). Estos resultados reflejan el elevado nivel de contaminación urbana causado por el fuerte impacto de emisiones de carácter antrópico sobre este emplazamiento, entre las cuales el tráfico y los procesos industriales son las fuentes principales.

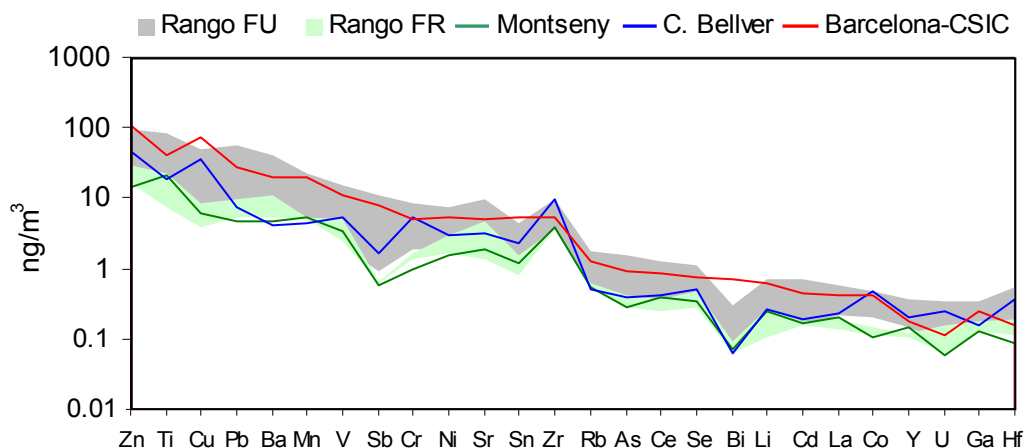


Figura 4.18. Comparación entre los rangos de concentración de elementos traza observados en PM_{10} en zonas de fondo urbano (FU) y fondo regional (FR) españolas (Querol et al., 2007) con los niveles medios obtenidos en el periodo febrero 2004-enero 2005 en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC.

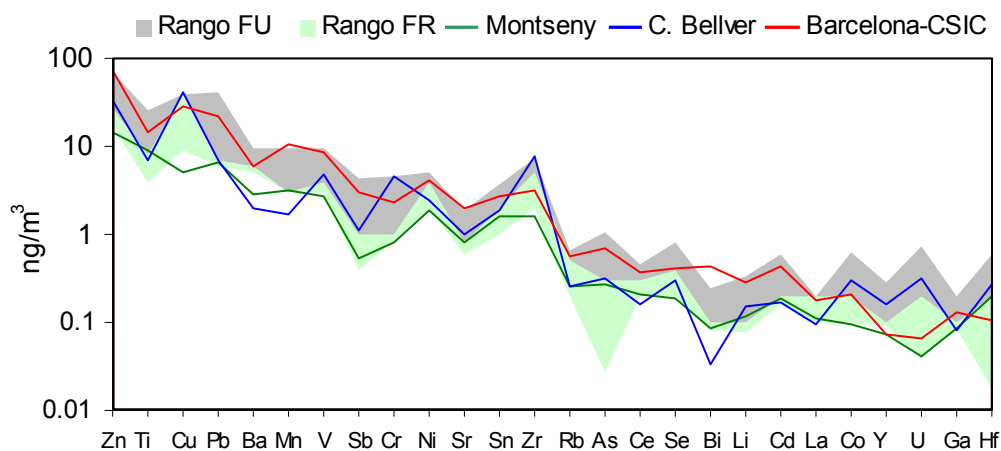


Figura 4.19. Comparación entre los rangos de concentración de elementos traza observados en $PM_{2.5}$ en zonas de fondo urbano (FU) y fondo regional (FR) españolas (Querol et al., 2007) con los niveles medios obtenidos en el periodo febrero 2004-enero 2005 en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC.

Otras de las formas en que puede realizarse la comparación entre los niveles obtenidos en otras zonas españolas y en el presente estudio consiste en la normalización de las concentraciones de los diferentes elementos en función de la masa de PM, obteniéndose así las concentraciones en $\mu\text{g/g}$ para las diferentes

especies químicas. De esta forma se elimina el artefacto que causa la masa de PM sobre las concentraciones de los diferentes elementos. En la Tabla 4.5 se comparan los rangos habituales en áreas rurales y urbanas españolas (Querol et al., 2007) y los niveles medios obtenidos en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC, para las fracciones PM₁₀ y PM_{2.5}.

Tabla 4.5. Comparación entre las concentraciones (µg/g) medias registradas en PM₁₀ y PM_{2.5} en MNT: Montseny; BLV: Castillo de Bellver; BCN: Barcelona-CSIC para diferentes elementos traza y los rangos observados en áreas de fondo regional y urbano españolas. Se resaltan en negrita las concentraciones superiores o próximas al límite superior del rango habitual.

µg/g	PM ₁₀							PM _{2.5}						
	Regionales		Urbanas		MNT	BLV	BCN	Regionales		Urbanas		MNT	BLV	BCN
	min	max	min	max	media	media	media	min	max	min	max	media	media	media
Li	6	13	9	18	13	10	13	6	10	7	10	7	8	8
Ti	381	1028	632	1124	1127	678	816	325	463	352	521	570	364	420
V	114	267	68	254	174	195	225	160	308	81	253	170	253	240
Cr	58	73	52	184	54	186	101	75	98	73	130	52	232	66
Mn	245	280	140	338	275	151	387	169	236	87	276	195	86	300
Co	6	6	6	17	6	17	8	5	14	6	18	6	15	6
Ni	93	145	58	143	81	102	107	113	307	55	129	117	126	116
Cu	102	437	165	1645	314	1227	1434	251	641	183	1281	311	2134	829
Zn	668	1309	499	10741	758	1618	2232	1245	1621	592	2074	876	1676	2156
Ga	8	9	5	7	7	5	5	4	6	4	4	5	4	4
As	16	23	14	23	15	14	19	16	21	18	19	17	17	20
Se	18	25	13	18	18	18	15	11	33	12	16	12	15	12
Rb	25	33	18	40	28	18	25	13	37	13	17	16	13	16
Sr	70	87	94	212	97	115	104	39	62	47	66	50	51	56
Y	6	9	3	11	8	7	4	4	6	4	8	5	8	2
Zr	185	186	36	344	201	349	105	138	320	160	215	102	396	90
Cd	9	9	4	15	9	7	9	12	13	8	11	12	9	12
Sn	41	57	34	116	64	83	108	42	97	27	82	100	98	79
Sb	32	34	25	161	31	57	160	30	33	29	88	33	56	87
Ba	263	416	136	816	244	147	402	332	396	93	184	178	100	167
La	8	10	7	12	11	8	8	6	11	5	5	7	5	5
Hf	9	10	3	13	5	13	3	10	13	6	16	12	14	3
Pb	274	457	199	635	256	255	550	370	518	301	571	402	355	617
Bi	4	6	2	20	4	2	15	5	7	2	16	5	2	13
U	4	9	2	8	3	9	2	2	16	2	9	3	17	2

En Montseny, la concentración en la fracción PM₁₀ (µg/g) de Ti, Ga y La presenta valores superiores al rango habitual de las áreas urbanas, lo cual indica el enriquecimiento de estos elementos. Todos ellos son elementos traza asociados a la materia mineral, y su origen en este emplazamiento es mayoritariamente natural. En PM_{2.5} los resultados son similares a los obtenidos en PM₁₀, con un enriquecimiento relativo en algunos elementos traza asociados a la materia mineral (Ti, Ga, Rb, Ba y La). Otros elementos como Sn y Cd presentan concentraciones superiores a las

registradas en áreas de fondo urbano. Estos elementos se asocian con actividades antrópicas, probablemente localizadas en el área del Vallès.

En Castillo de Bellver, las concentraciones en PM₁₀ (µg/g) de Cr, Co, Zr, Hf y U son claramente superiores a las registradas en áreas de fondo urbano. En PM_{2.5} destacan otros elementos además de los mencionados para PM₁₀: V, Ni, Cu, Zn, Y y Sn. Como ya se ha comentado en otros apartados, la proximidad de esta estación a la zona portuaria refleja el enriquecimiento de elementos asociados a procesos de combustión de fuel-oil (V, Ni, Co, Cr) y a otras actividades antrópicas relacionadas con el manejo de mercancías en las fracciones PM₁₀ y PM_{2.5}.

En Barcelona-CSIC, la concentración en PM₁₀ (µg/g) de Mn, Cu, Sn, Sb, Pb y Bi es superior a la que se registra habitualmente en zonas de fondo urbano españolas. Este hecho se debe tanto al impacto de emisiones industriales, que se reflejan en los niveles de Mn, Cu, Pb y Bi (Sweet et al., 1993; Ojanen et al., 1998; Viana et al., 2006; Querol et al., 2007), como a la fuerte influencia del tráfico rodado, patente en los elevados niveles de Cu, Sn y Sb (Allen et al., 2001; Sternbeck et al., 2002; Querol et al., 2007). En PM_{2.5}, destacan además otros elementos como V, Ni, Zn y Cd, que sobrepasan o están en el límite superior del rango habitual de zonas urbanas. Zn, Cd se relacionan con procesos industriales, mientras que V y Ni se relacionan con la combustión de fuel-oil (Lee et al., 1994; Harrison et al., 1996; Ojanen et al., 1998) derivada de la generación eléctrica y del tráfico marítimo.

4.6. Contribución regional y urbana a diferentes componentes en PM₁₀ y PM_{2.5}

La caracterización química simultánea de PM₁₀ y PM_{2.5} en un entorno de fondo regional y otro de fondo urbano en la misma zona de estudio permite cuantificar los aportes urbanos a las diferentes especies químicas determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5}. El hecho de no cuantificar los aportes suburbanos se debe a la localización de la estación suburbana en un entorno insular, afectada por fuentes locales específicas.

Las concentraciones de Ca y Fe registradas en la zona urbana presentan una contribución local próxima al 80% (Figura 4.20), tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5}. Del mismo modo, el NO₃⁻ presenta una contribución urbana dominante que alcanza el 70% en PM₁₀ y el 60% en PM_{2.5} (Figura 4.20). Otros componentes de origen mineral como Al₂O₃ y K presentan una contribución urbana importante, generalmente en torno al 40-50%. Estos resultados corroboran que Ca y Fe son los trazadores de la materia mineral de origen urbano (*road dust*), principalmente resuspendida a causa del tráfico rodado, y que el NO₃⁻ se presenta en concentraciones muy elevadas en la zona

urbana, que se atribuyen a la rápida transformación de los precursores gaseosos (NO_x) emitidos por el tráfico rodado en la misma atmósfera urbana. Otros componentes como OM+EC, SO_4^{2-} y NH_4^+ registran una contribución urbana entre 40-60%, lo cual indica una contribución urbana importante, pero con una carga regional significativa.

Buena parte de los elementos traza asociados a la materia mineral (Li, Ti, Ga, Rb y La) presentan niveles en el fondo regional que suponen la mitad de los niveles que se registran en el fondo urbano. Otros elementos como V, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb y Bi registran una contribución urbana entre 60-80% ya que son emitidos en su mayor parte por el tráfico rodado (Sb, Cu, Sn, Ba) y/o algunas actividades industriales próximas al área urbana (Zn, As, Cd, Pb, Bi), o derivados de procesos de combustión (V, Ni).

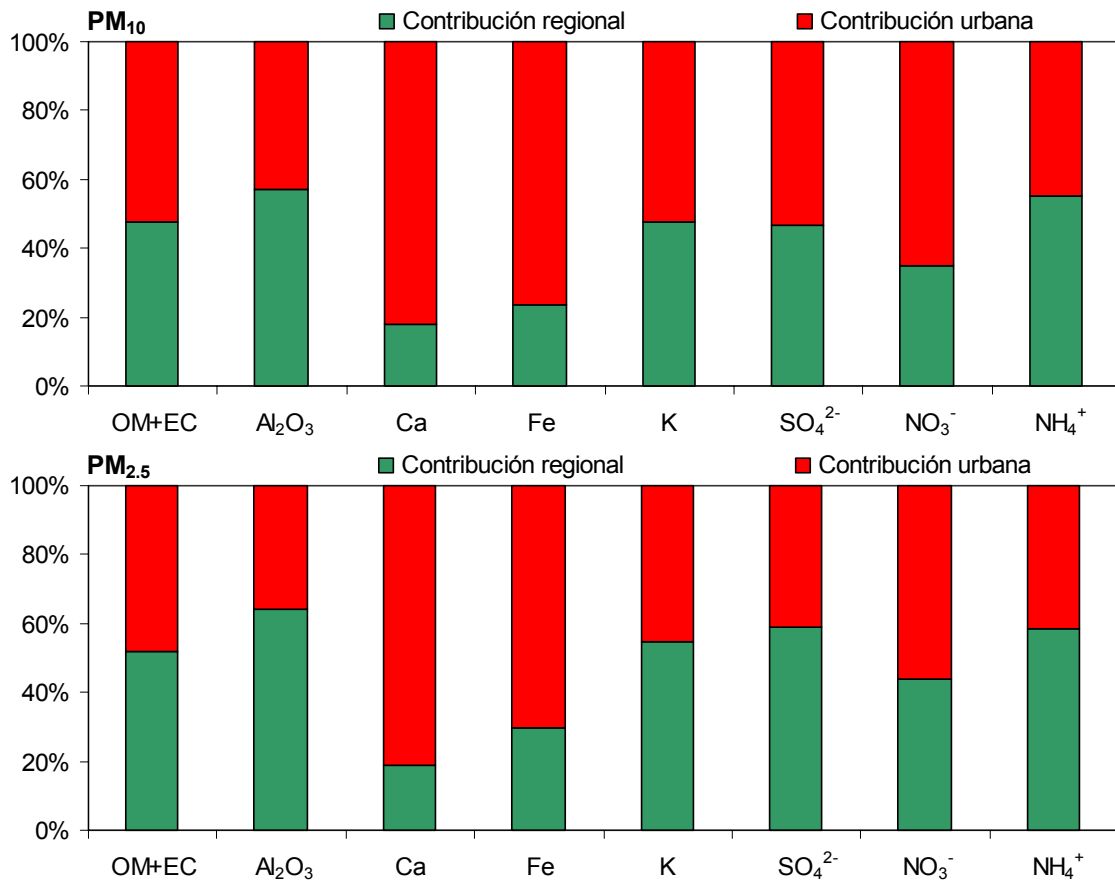


Figura 4.20. Contribución media regional y urbana a los niveles de los distintos componentes mayoritarios en PM_{10} (superior) y $\text{PM}_{2.5}$ (inferior) durante el periodo febrero 2004-enero 2005.

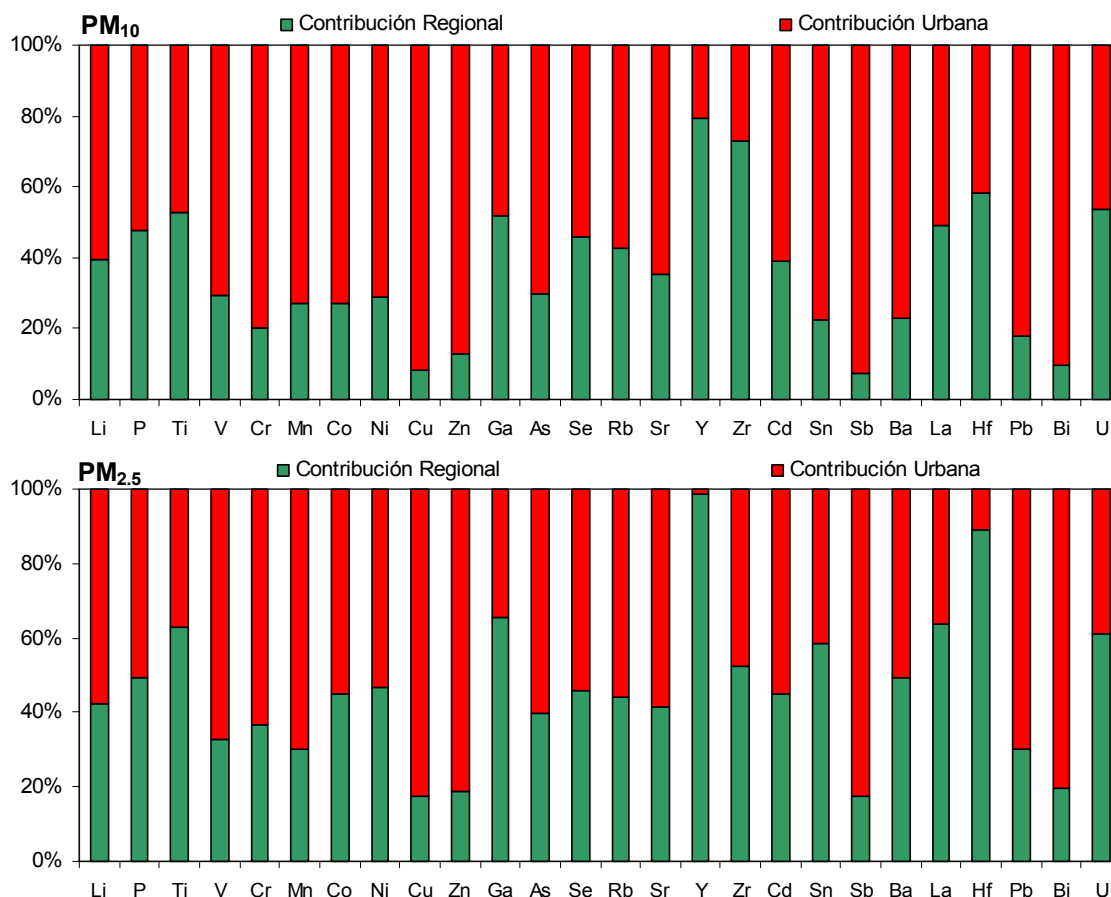


Figura 4.25. Contribución media (%) regional y urbana a los niveles de los distintos elementos traza en PM₁₀ (superior) y PM_{2.5} (inferior) durante el periodo febrero 2004-enero 2005.

4.7. Resumen y conclusiones

- La materia mineral incrementa desde el fondo regional ($4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y suburbano ($8.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) hasta el fondo urbano ($13.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$), como consecuencia del mayor grado de influencia antrópica en las zonas urbanas, donde la resuspensión ocasionada por el tráfico rodado y los trabajos de construcción-demolición se relacionan con los elevados niveles que se registran. En Montseny, la resuspensión de origen natural y los episodios africanos contribuyen de forma dominante a los niveles de materia mineral. La concentración de este componente disminuye marcadamente en PM_{2.5}, aún así continua siendo elevada, especialmente en el fondo urbano ($4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$), en comparación con otras zonas españolas y europeas debido a la influencia del tráfico rodado. La tendencia estacional de la materia mineral se caracteriza por máximos niveles de fondo en verano, y máximos episódicos durante episodios africanos. Entre los numerosos componentes de la materia mineral se han identificado Ca y Fe como trazadores de la materia mineral de origen antrópico (*road dust* urbano).

- El aerosol marino, de granulometría esencialmente gruesa, presenta máximos niveles en Castillo de Bellver ($3.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) debido al carácter insular y a la proximidad de la estación a la zona costera, y mínimos en Montseny ($0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). El aerosol marino presenta mayores niveles estivales en Montseny debido al aporte de las brisas, y mayores niveles invernales en Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC, dada la mayor frecuencia de advecciones intensas que agitan la superficie del mar.

- La materia orgánica y carbono elemental, de granulometría fina, presenta máximos niveles en Barcelona-CSIC ($9.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), reducidos a la mitad en Castillo de Bellver y Montseny ($4.5\text{-}4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Pese a que la contribución regional alcanza el 50%, las emisiones derivadas del tráfico rodado representan la fuente mayoritaria de este componente en el fondo urbano. La tendencia estacional de los aerosoles carbonosos varía desde el fondo regional, donde se registran mayores niveles estivales (aportes regionales y biogénicos), suburbano, donde se distingue una tendencia decreciente durante el periodo de muestreo que se atribuye a causas meteorológicas, y urbano, donde se distinguen claramente máximos niveles invernales debido a la menor dispersión atmosférica.

- El contenido en SO_4^{2-} incrementa desde el fondo regional ($2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) hasta el fondo urbano ($5.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$), con niveles intermedios en el fondo suburbano ($3.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Este componente presenta una granulometría esencialmente fina en todos los ambientes, si bien durante episodios africanos se detecta la presencia de SO_4^{2-} en la fracción gruesa (sulfato cálcico). En todos los ambientes se registran mayores niveles estivales que se atribuyen principalmente a la mayor velocidad de oxidación del SO_2 y sobretodo a la menor renovación atmosférica a escala regional, si bien se identifican incrementos importantes de concentración durante escenarios anticiclónicos, especialmente en el área urbana.

- Los niveles de NO_3^- son muy similares en Montseny y Castillo de Bellver ($1.8\text{-}2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$), y muy superiores en Barcelona-CSIC ($5.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Este componente muestra una granulometría fina en el fondo regional (NH_4NO_3) y se transporta generalmente desde la Depresión Prelitoral hacia Montseny durante escenarios anticiclónicos, cuando los niveles medios diarios de NO_3^- pueden superar los $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En el fondo suburbano y el fondo urbano la granulometría es variable, predominando la granulometría fina durante la estación fresca (NH_4NO_3) y gruesa durante la estación cálida (NaNO_3 y/o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). La tendencia estacional es muy marcada en el fondo regional y en el fondo urbano, con niveles elevados en invierno y muy reducidos en verano, que se atribuyen a la inestabilidad termodinámica del NH_4NO_3 durante el verano. La mayor presencia de aerosol marino en Castillo de Bellver implica la presencia NaNO_3 en verano, lo resulta en una tendencia estacional poco marcada o inexistente.

- Los niveles de NH_4^+ son similares en las tres zonas, solo ligeramente superiores en Barcelona-CSIC. Este componente presenta una tendencia estacional intermedia entre SO_4^{2-} y NO_3^- y una granulometría fina.

- Los elevados niveles de aerosoles inorgánicos secundarios registrados en Barcelona-CSIC con respecto a Montseny evidencian la rápida transformación de los precursores gaseosos en material particulado atmosférico en la atmósfera urbana.

- Los elementos traza asociados a la materia mineral (Li, Ti, Mn, Ga, Rb, Ba, La), generalmente de granulometría gruesa, presentan concentraciones crecientes desde el fondo regional hasta el fondo urbano aunque con una contribución regional importante. Otros elementos traza (Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Y, Zr, Pb, Cd, Sn, Sb, Bi), con una granulometría esencialmente fina, aparecen en concentraciones bajas en el fondo regional con respecto a las elevadas concentraciones que registran en el fondo urbano. Estos elementos son los trazadores principales de las fuentes de emisión urbanas (tráfico rodado y actividades industriales). Las concentraciones de estos elementos suelen ser intermedias en el fondo suburbano, si bien en casos concretos son más elevadas que en Barcelona-CSIC (Cr, Co, Y, Zr). Estos elementos podrían ser los trazadores de las emisiones del tráfico marítimo o de la zona portuaria.

- La composición de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ varía sensiblemente en función del origen de las masas de aire. Los episodios de transporte desde el Norte de África se identifican por el incremento de la concentración de elementos típicamente minerales (Al_2O_3 , Ti, Ga, Sr, Rb, La) y los episodios de recirculación regional de masas de aire se identifican por sulfato, V y Ni. Durante otros tipos de episodios se identifican trazadores distintos en las diferentes áreas de estudio, que corresponden a emisiones generadas a barlovento del área de estudio.

- En comparación con otras zonas españolas, los niveles de elementos traza en Castillo de Bellver se encuentran dentro de los rangos habituales de zonas urbanas o de fondo regional, a excepción de Co, Zr y U que registran niveles superiores o muy próximos al límite superior del rango de zonas urbanas, y se consideran trazadores de fuentes de emisión localizadas en la zona portuaria. En Barcelona-CSIC, los niveles de Mn, Cu, Sn, Sb, Pb y Bi en PM_{10} , y V, Ni, Zn y Cd en $\text{PM}_{2.5}$ son superiores a las concentraciones típicas de entornos urbanos, indicando la elevada influencia de las emisiones del tráfico rodado y de fuentes industriales.

5. CONTRIBUCIÓN DE FUENTES

5. CONTRIBUCIÓN DE FUENTES

La identificación de las diferentes fuentes de emisión que contribuyen a incrementar los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$ es uno de los objetivos principales derivados del estudio de composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$. En este caso se han aplicado dos técnicas basadas en modelos receptores: 1) análisis de componentes principales (PCA) y 2) *Positive Matrix Factorization* (PMF), a la matriz de resultados experimentales, que han permitido identificar las principales fuentes de material particulado en cada uno de los emplazamientos de estudio. En la Tabla 5.1 se muestran los diferentes componentes analizados en PM_{10} y $PM_{2.5}$, señalándose aquellos considerados para el análisis de contribución de fuentes en cada una de las estaciones. Algunos de los elementos no se han introducido en el análisis de componentes principales debido a que la concentración media diaria que registran en muchas ocasiones es próxima o inferior al límite de detección.

Tabla 5.1. Relación entre los diferentes componentes analizados en PM_{10} y $PM_{2.5}$ y aquellos seleccionados para PCA y PMF (sombreados). Los elementos no seleccionados presentan generalmente concentraciones medias diarias próximas o inferiores al límite de detección.

	Barcelona-CSIC PM_{10}	Barcelona-CSIC $PM_{2.5}$	C. Bellver PM_{10}	C. Bellver $PM_{2.5}$	Montseny PM_{10}	Montseny $PM_{2.5}$		Barcelona-CSIC PM_{10}	Barcelona-CSIC $PM_{2.5}$	C. Bellver PM_{10}	C. Bellver $PM_{2.5}$	Montseny PM_{10}	Montseny $PM_{2.5}$		Barcelona-CSIC PM_{10}	Barcelona-CSIC $PM_{2.5}$	C. Bellver PM_{10}	C. Bellver $PM_{2.5}$	Montseny PM_{10}	Montseny $PM_{2.5}$		
OM+EC							Ni							Pr								
Al_2O_3							Cu							Nd								
Ca							Zn							Sm								
K							Ga							Eu								
Na							Ge							Gd								
Mg							As							Tb								
Fe							Se							Dy								
SO_4^{2-}							Rb							Ho								
NO_3^-							Sr							Er								
Cl^-							Y							Tm								
NH_4^+							Zr							Yb								
Li							Nb							Lu								
Be							Mo							Hf								
P							Cd							Ta								
Sc							Sn							W								
V							Sb							Tl								
Ti							Cs							Pb								
Cr							Ba							Bi								
Mn							La							Th								
Co							Ce							U								

5.1. Identificación de fuentes de PM₁₀ y PM_{2.5}

Los diferentes factores identificados mediante la aplicación del análisis de componentes principales a las matrices de datos anteriormente especificadas y los *factor loadings* asociados a cada uno de los componentes químicos se presentan, para Montseny, en las Tablas 5.2 y 5.3 para PM₁₀ y PM_{2.5}; respectivamente; para el Castillo de Bellver en las Tablas 5.4 y 5.5 para PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente; y finalmente para Barcelona-CSIC en las Tablas 5.6 y 5.7 para PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente.

Tabla 5.2. Factores identificados en PM₁₀ mediante PCA en Montseny, mostrando los *factor loadings* asociados a cada componente químico para cada uno de los factores, y el porcentaje de varianza (% Var.) de las muestras que explica cada uno de los factores obtenidos. Se resaltan en negrita aquellos componentes que presentan un *factor loading* mayor o igual a 0.7; y en cursiva aquellos componentes con *factor loading* entre 0.4 y 0.7.

	Crustal	Regional 1	Biogénico	Marino			
Al₂O₃	1.0	Zn	0.9	Cu	0.7	Na	0.8
Ti	1.0	Sb	0.9	<i>OM+EC</i>	0.5	<i>Cl</i>	0.6
Fe	1.0	NH₄⁺	0.8	<i>P</i>	0.5	<i>SO₄²⁻</i>	0.4
Ce	1.0	Pb	0.8	<i>SO₄²⁻</i>	0.3	Mg	0.2
La	1.0	Ni	0.8	<i>Sb</i>	0.2	<i>NH₄⁺</i>	0.2
Rb	1.0	NO₃⁻	0.8	<i>Na</i>	0.2	<i>P</i>	0.2
Mg	1.0	V	0.7	<i>Zn</i>	0.1	<i>Sr</i>	0.1
Sr	0.9	SO₄²⁻	0.7	<i>Ba</i>	0.1	<i>V</i>	0.1
Li	0.9	OM+EC	0.7	<i>Cd</i>	0.1	<i>NO₃⁻</i>	0.1
Ca	0.9	<i>As</i>	0.6	<i>V</i>	0.1	<i>K</i>	0.1
K	0.9	<i>Cd</i>	0.6	<i>As</i>	0.1	<i>La</i>	0.1
Mn	0.9	<i>Sn</i>	0.6	<i>Rb</i>	0.1	<i>Rb</i>	0.1
Ba	0.8	<i>Cr</i>	0.6	<i>Pb</i>	0.0	<i>Co</i>	0.1
P	0.7	<i>Cu</i>	0.4	<i>La</i>	0.0	<i>Ce</i>	0.1
<i>Co</i>	0.6	<i>K</i>	0.3	<i>Sn</i>	0.0	<i>Cu</i>	0.1
<i>Cr</i>	0.5	<i>Mn</i>	0.3	<i>Ce</i>	0.0	<i>Li</i>	0.1
<i>As</i>	0.5	<i>Ca</i>	0.2	<i>Mg</i>	0.0	<i>Ca</i>	0.1
<i>V</i>	0.4	<i>Ba</i>	0.2	<i>K</i>	0.0	<i>As</i>	0.1
<i>Cl⁻</i>	0.3	<i>Fe</i>	0.2	<i>Cr</i>	0.0	<i>Ni</i>	0.1
<i>Na</i>	0.3	<i>Ti</i>	0.1	<i>Ni</i>	0.0	<i>OM+EC</i>	0.0
<i>Ni</i>	0.3	<i>Mg</i>	0.1	<i>Ti</i>	0.0	<i>Fe</i>	0.0
<i>Sn</i>	0.2	<i>Rb</i>	0.1	<i>Sr</i>	0.0	<i>Al₂O₃</i>	0.0
<i>SO₄²⁻</i>	0.2	<i>Li</i>	0.1	<i>Li</i>	0.0	<i>Ti</i>	0.0
<i>Pb</i>	0.2	<i>Al₂O₃</i>	0.1	<i>Fe</i>	0.0	<i>Sb</i>	0.0
<i>Cd</i>	0.1	<i>P</i>	0.1	<i>Al₂O₃</i>	0.0	<i>Zn</i>	0.0
<i>Cu</i>	0.1	<i>Co</i>	0.1	<i>Ca</i>	0.0	<i>Mn</i>	0.0
<i>Sb</i>	0.1	<i>Sr</i>	0.1	<i>Co</i>	0.0	<i>Pb</i>	-0.1
<i>OM+EC</i>	0.1	<i>Na</i>	0.1	<i>Mn</i>	-0.1	<i>Sn</i>	-0.1
<i>Zn</i>	0.0	<i>Cl⁻</i>	0.1	<i>NH₄⁺</i>	-0.1	<i>Ba</i>	-0.1
<i>NO₃⁻</i>	0.0	<i>La</i>	0.0	<i>NO₃⁻</i>	-0.4	<i>Cr</i>	-0.1
<i>NH₄⁺</i>	-0.1	<i>Ce</i>	0.0	<i>Cl⁻</i>	-0.5	<i>Cd</i>	-0.4
% Var.	43	% Var.	25	% Var.	5	% Var.	5

Tabla 5.3. Factores identificados en $PM_{2.5}$ mediante PCA en Montseny, mostrando los *factor loadings* asociados a cada componente químico para cada uno de los factores, y el porcentaje de varianza (% Var.) de las muestras que explica cada uno de los factores obtenidos. Se resaltan en **negrita** aquellos componentes que presentan un *factor loading* mayor o igual a 0.7; y en *cursiva* aquellos componentes con *factor loading* entre 0.4 y 0.7.

Crustal		Regional 1		Regional 2		Marino + Local	
Ti	1.0	Pb	0.8	NO_3^-	0.8	Na	0.8
Al_2O_3	1.0	SO_4^{2-}	0.8	NH_4^+	<i>0.5</i>	P	<i>0.4</i>
Fe	1.0	OM+EC	0.8	K	<i>0.4</i>	SO_4^{2-}	<i>0.4</i>
Sr	0.9	Ni	0.8	Cr	<i>0.4</i>	K	0.3
Rb	0.9	Sn	0.8	Cd	0.3	Sr	0.2
Ce	0.9	As	0.7	Pb	0.3	V	0.2
La	0.9	V	0.7	Mn	0.2	Mg	0.2
Ca	0.9	NH_4^+	0.7	Sb	0.2	Al_2O_3	0.1
Mg	0.9	Sb	0.7	Ca	0.2	Sb	0.1
Li	0.8	Zn	0.7	Mg	0.2	NH_4^+	0.1
Mn	0.8	<i>Cd</i>	<i>0.6</i>	Ni	0.1	Ca	0.1
K	0.7	<i>Cr</i>	<i>0.4</i>	Zn	0.1	Cd	0.1
P	<i>0.4</i>	<i>P</i>	<i>0.4</i>	OM+EC	0.1	Sn	0.1
V	0.3	<i>Mn</i>	<i>0.4</i>	V	0.0	OM+EC	0.1
Cr	0.3	<i>K</i>	<i>0.4</i>	SO_4^{2-}	0.0	Ti	0.1
Na	0.2	NO_3^-	0.3	Na	0.0	Rb	0.1
Ni	0.2	Na	0.3	As	0.0	Li	0.1
As	0.1	Li	0.2	Fe	0.0	Fe	0.1
Zn	0.1	Rb	0.2	Al_2O_3	0.0	Ni	0.0
Pb	0.1	Fe	0.2	Sr	0.0	As	0.0
Sn	0.1	Sr	0.1	Ti	0.0	Mn	0.0
OM+EC	0.1	Ti	0.1	Rb	-0.1	NO_3^-	-0.1
SO_4^{2-}	0.0	Al_2O_3	0.1	Sn	-0.1	Pb	-0.1
Sb	0.0	La	0.0	P	-0.2	Zn	-0.1
Cd	0.0	Ce	0.0	Li	-0.2	Ce	-0.2
NH_4^+	-0.2	Mg	-0.1	Ce	-0.2	La	-0.2
NO_3^-	-0.2	Ca	-0.1	La	-0.2	Cr	-0.3
% Var.	36	% Var.	26	% Var.	7	% Var.	5

Tabla 5.4. Factores identificados en PM₁₀ mediante PCA en Castillo de Bellver, mostrando los *factor loadings* asociados a cada componente químico para cada uno de los factores, y el porcentaje de varianza (% Var.) de las muestras que explica cada uno de los factores obtenidos. Se resaltan en negrita aquellos componentes que presentan un *factor loading* mayor o igual a 0.7; y en cursiva aquellos componentes con *factor loading* entre 0.4 y 0.7.

Crustal		Tráfico		Marino		Actividades Portuarias		Industrial 1		Regional + Comb. fuel-oil	
Al ₂ O ₃	1.0	Sn	0.8	Cu	0.3	Zn	0.8	Sb	0.9	V	0.8
Ti	1.0	Cd	0.7	OM+EC	0.2	Na	0.6	Pb	0.5	Ni	0.8
Ce	1.0	OM+EC	0.7	P	0.2	P	0.6	Ba	0.4	SO ₄ ²⁻	0.8
Mn	1.0	NO ₃ ⁻	0.7	Ca	0.2	Mg	0.5	OM+EC	0.4	NH ₄ ⁺	0.5
La	1.0	NH ₄ ⁺	0.6	Cd	0.2	K	0.5	As	0.3	NO ₃ ⁻	0.4
Rb	1.0	As	0.6	Ni	0.1	Ca	0.4	Zn	0.1	Cu	0.3
Sr	0.9	Cu	0.5	Ba	0.1	Fe	0.3	NO ₃ ⁻	0.1	Ba	0.2
Fe	0.9	Pb	0.5	Sb	0.1	Cu	0.2	Mn	0.1	OM+EC	0.2
K	0.8	V	0.3	SO ₄ ²⁻	0.1	As	0.2	Ni	0.1	La	0.2
Ca	0.8	Ni	0.2	Mn	0.1	Ni	0.1	Sr	0.1	Rb	0.2
Mg	0.7	K	0.1	Pb	0.1	Mn	0.1	Rb	0.1	Mn	0.2
P	0.7	Sb	0.1	Fe	0.1	Pb	0.1	Ca	0.1	Sr	0.2
Ba	0.6	Fe	0.1	V	0.1	Sb	0.1	Cd	0.1	Al ₂ O ₃	0.2
As	0.5	SO ₄ ²⁻	0.1	NH ₄ ⁺	0.0	Al ₂ O ₃	0.0	SO ₄ ²⁻	0.1	Ti	0.2
SO ₄ ²⁻	0.4	Ti	0.1	Al ₂ O ₃	0.0	Ti	0.0	La	0.0	Ce	0.1
Ni	0.3	Rb	0.1	Ti	0.0	V	0.0	K	0.0	Zn	0.1
Pb	0.2	La	0.1	Zn	0.0	SO ₄ ²⁻	0.0	NH ₄ ⁺	0.0	Cd	0.1
V	0.2	Cl ⁻	0.1	Rb	0.0	Rb	0.0	Ce	0.0	Sb	0.1
Na	0.2	Al ₂ O ₃	0.1	Ce	0.0	Cl ⁻	0.0	V	0.0	As	0.1
NO ₃ ⁻	0.1	Mn	0.1	La	0.0	Sr	0.0	Ti	0.0	Fe	0.1
Zn	0.1	Ce	0.0	K	-0.1	La	0.0	P	0.0	K	0.0
Cu	0.0	Sr	0.0	As	-0.1	NO ₃ ⁻	0.0	Al ₂ O ₃	0.0	Ca	0.0
Cd	0.0	P	-0.1	Sr	-0.2	Ce	-0.1	Fe	0.0	Mg	0.0
Sb	0.0	Zn	-0.1	Sn	-0.2	Cd	-0.1	Mg	0.0	Sn	0.0
Cl ⁻	0.0	Ca	-0.1	NO ₃ ⁻	-0.3	NH ₄ ⁺	-0.1	Na	-0.1	Na	0.0
NH ₄ ⁺	-0.1	Mg	-0.2	Mg	-0.3	Ba	-0.2	Cu	-0.1	Pb	-0.1
OM+EC	-0.1	Na	-0.2	Na	-0.7	Sn	-0.2	Cl ⁻	-0.1	P	-0.1
Sn	-0.1	Ba	-0.3	Cl ⁻	-0.9	OM+EC	-0.2	Sn	-0.2	Cl ⁻	-0.2
% Var.	38	% Var.	14	% Var.	6	% Var.	9	% Var.	6	% Var.	11

Tabla 5.5. Factores identificados en PM_{2.5} mediante PCA en Castillo de Bellver, mostrando los *factor loadings* asociados a cada componente químico para cada uno de los factores, y el porcentaje de varianza (% Var) de las muestras que explica cada uno de los factores obtenidos. Se resaltan en negrita aquellos componentes que presentan un *factor loading* mayor o igual a 0.7; y en cursiva aquellos componentes con *factor loading* entre 0.4 y 0.7.

Crustal		Tráfico		Regional + Comb. fuel-oil		Industrial 1		Marino + Actividades Portuarias	
Ti	1.0	Sn	0.8	Ni	0.9	Pb	0.8	Na	0.7
Al ₂ O ₃	1.0	NO ₃ ⁻	0.7	V	0.8	As	0.7	Zn	0.6
Fe	1.0	OM+EC	0.6	SO ₄ ²⁻	0.8	Sb	0.6	Cu	0.6
Sr	0.9	NH ₄ ⁺	0.5	NH ₄ ⁺	0.7	OM+EC	0.3	Cl ⁻	0.3
Mn	0.9	Cl ⁻	0.5	Zn	0.4	Cu	0.3	K	0.3
K	0.8	As	0.4	OM+EC	0.4	Mn	0.2	Ca	0.3
Ca	0.7	Na	0.4	K	0.3	K	0.2	Mg	0.3
Mg	0.6	K	0.3	Mn	0.2	Zn	0.2	SO ₄ ²⁻	0.2
Zn	0.3	Pb	0.2	Fe	0.1	NO ₃ ⁻	0.1	Mn	0.1
SO ₄ ²⁻	0.3	V	0.2	NO ₃ ⁻	0.1	Ca	0.1	As	0.1
Cu	0.3	Fe	0.1	Sr	0.1	Fe	0.1	Ni	0.1
Ni	0.3	Cu	0.0	Na	0.1	Sr	0.1	Al ₂ O ₃	0.1
Pb	0.2	Ti	0.0	Ti	0.1	Ti	0.1	NO ₃ ⁻	0.1
Cl ⁻	0.2	Ni	0.0	Al ₂ O ₃	0.1	Al ₂ O ₃	0.1	Sr	0.1
As	0.2	Mn	0.0	Ca	0.1	NH ₄ ⁺	0.0	Fe	0.1
V	0.2	SO ₄ ²⁻	-0.1	Pb	0.1	SO ₄ ²⁻	0.0	Ti	0.1
Na	0.2	Al ₂ O ₃	-0.1	As	0.0	Ni	0.0	Sb	0.1
NH ₄ ⁺	0.0	Sr	-0.1	Sb	0.0	V	0.0	NH ₄ ⁺	0.1
Sb	0.0	Zn	-0.2	Mg	0.0	Mg	0.0	Sn	0.0
Sn	0.0	Sb	-0.3	Sn	-0.1	Sn	-0.1	OM+EC	0.0
OM+EC	-0.1	Ca	-0.5	Cu	-0.1	Na	-0.1	Pb	0.0
NO ₃ ⁻	-0.1	Mg	-0.5	Cl ⁻	-0.5	Cl ⁻	-0.1	V	-0.1
% Var.	29	% Var.	14	% Var.	15	% Var.	9	% Var.	8

Tabla 5.6. Factores identificados en PM₁₀ mediante PCA en Barcelona-CSIC, mostrando los *factor loadings* asociados a cada componente químico para cada uno de los factores, y el porcentaje de varianza (% Var.) de las muestras que explica cada uno de los factores obtenidos. Se resaltan en negrita aquellos componentes que presentan un *factor loading* mayor o igual a 0.7; y en cursiva aquellos componentes con *factor loading* entre 0.4 y 0.7.

Crustal	Tráfico	Regional	Industrial 2	Marino	Combustión fuel-oil
Al ₂ O ₃ 1.0	OM+EC 0.9	NH ₄ ⁺ 0.9	Cd 0.9	Zn 0.2	Ni 0.7
Ti 0.9	Sb 0.9	NO ₃ ⁻ 0.8	Pb 0.8	Mn 0.2	V 0.7
Rb 0.9	Sn 0.7	SO ₄ ²⁻ 0.7	As 0.8	Cr 0.2	Cr 0.3
Ce 0.9	Fe 0.6	V 0.3	Zn 0.7	P 0.1	Cu 0.3
Sr 0.9	Cr 0.6	OM+EC 0.3	Mn 0.4	NH ₄ ⁺ 0.1	Co 0.3
La 0.9	Cu 0.6	Zn 0.2	Ga 0.3	Co 0.1	SO ₄ ²⁻ 0.2
Nd 0.9	Mn 0.4	Ni 0.2	Cr 0.2	Li 0.1	As 0.2
Li 0.9	P 0.3	Mn 0.2	Ca 0.2	Pb 0.1	Ga 0.2
Ga 0.9	Ni 0.3	K 0.2	NO ₃ ⁻ 0.2	Ce 0.1	Ce 0.2
K 0.9	NO ₃ ⁻ 0.3	Pb 0.2	Sb 0.2	Ga 0.1	Nd 0.2
Mg 0.9	Ca 0.2	Cd 0.1	NH ₄ ⁺ 0.2	Nd 0.1	K 0.1
Ca 0.8	V 0.2	Li 0.1	SO ₄ ²⁻ 0.1	Ca 0.1	La 0.1
Fe 0.7	Pb 0.2	Fe 0.1	Li 0.1	Ni 0.1	Al ₂ O ₃ 0.1
P 0.7	Rb 0.2	Ti 0.1	Rb 0.1	La 0.1	Ti 0.1
Mn 0.6	K 0.2	Rb 0.1	Sn 0.1	OM+EC 0.1	Sn 0.1
SO ₄ ²⁻ 0.4	As 0.2	Al ₂ O ₃ 0.1	K 0.1	Sb 0.1	Cd 0.1
Cr 0.4	Sr 0.1	Sb 0.1	OM+EC 0.1	Fe 0.1	NO ₃ ⁻ 0.1
Co 0.4	Ce 0.1	Ca 0.1	La 0.1	Sn 0.0	Mg 0.1
Sn 0.3	Ti 0.1	Mg 0.0	Fe 0.1	Rb 0.0	NH ₄ ⁺ 0.1
V 0.3	Zn 0.1	Sn 0.0	Co 0.1	Cu 0.0	Sr 0.1
As 0.3	Ga 0.1	Co 0.0	V 0.1	Sr 0.0	Rb 0.1
Ni 0.2	La 0.1	P 0.0	Cu 0.1	Al ₂ O ₃ 0.0	Fe 0.0
Sb 0.2	Cd 0.1	Ga 0.0	P 0.1	SO ₄ ²⁻ 0.0	Na 0.0
Pb 0.2	Al ₂ O ₃ 0.1	Sr 0.0	Sr 0.1	Ti 0.0	OM+EC 0.0
Zn 0.1	Li 0.1	Cl ⁻ 0.0	Ce 0.0	As -0.1	P 0.0
OM+EC 0.1	NH ₄ ⁺ 0.1	Cu 0.0	Nd 0.0	V -0.1	Li 0.0
Na 0.1	Cl ⁻ 0.0	Na 0.0	Ni 0.0	Cd -0.1	Sb 0.0
NH ₄ ⁺ 0.0	Nd 0.0	Ce 0.0	Ti 0.0	K -0.1	Pb 0.0
Cd 0.0	Co 0.0	As 0.0	Al ₂ O ₃ 0.0	NO ₃ ⁻ -0.1	Ca -0.1
NO ₃ ⁻ -0.1	Mg 0.0	La -0.1	Mg 0.0	Mg -0.5	Cl ⁻ -0.1
Cu -0.1	SO ₄ ²⁻ -0.1	Nd -0.1	Cl ⁻ -0.1	Cl ⁻ -0.9	Mn -0.1
Cl ⁻ -0.2	Na -0.2	Cr -0.1	Na -0.1	Na -0.9	Zn -0.2
% Var. 37	% Var. 13	% Var. 8	% Var. 10	% Var. 7	% Var. 5

Tabla 5.7. Factores identificados en PM_{2.5} mediante PCA en Barcelona-CSIC, mostrando los *factor loadings* asociados a cada componente químico para cada uno de los factores, y el porcentaje de varianza (% Var.) de las muestras que explica cada uno de los factores. Se resaltan en negrita aquellos componentes que presentan un *factor loading* mayor o igual a 0.7; y en cursiva aquellos componentes con *factor loading* entre 0.4 y 0.7.

Crustal		Industrial 2		Marino		Regional		Combustión fuel-oil		Industrial 3		Tráfico	
Ti	0.9	Zn	0.9	Cl ⁻	0.8	NH ₄ ⁺	0.9	Ni	0.8	Cu	0.8	Sn	0.8
Rb	0.9	Pb	0.8	Na	0.8	SO ₄ ²⁻	0.8	Cr	0.7	NO ₃ ⁻	0.3	OM+EC	0.7
Al ₂ O ₃	0.9	As	0.7	Mg	<i>0.6</i>	NO ₃ ⁻	0.7	V	<i>0.5</i>	Cl ⁻	0.3	Sb	0.7
Ca	0.9	Cd	0.7	Co	0.3	V	<i>0.6</i>	Co	<i>0.4</i>	Co	0.2	Fe	<i>0.4</i>
Ce	0.9	Mn	<i>0.6</i>	As	0.2	Ni	0.4	Cd	0.2	OM+EC	0.2	V	0.2
Fe	0.9	NO ₃ ⁻	<i>0.4</i>	Cd	0.2	K	0.3	Ga	0.2	Cr	0.2	P	0.2
Nd	0.9	NH ₄ ⁺	0.3	Ti	0.1	Pb	0.3	Sn	0.2	Ga	0.2	Pb	0.2
La	0.8	OM+EC	0.3	V	0.1	OM+EC	0.3	Nd	0.2	Fe	0.1	Mn	0.2
Ga	0.8	K	0.3	Al ₂ O ₃	0.1	Zn	0.3	La	0.2	Al ₂ O ₃	0.1	Ce	0.2
K	0.7	Sb	0.2	Sn	0.1	Mn	0.2	As	0.2	Mn	0.1	As	0.2
Li	0.7	Ga	0.2	SO ₄ ²⁻	0.1	P	0.2	Ce	0.1	Ca	0.1	Ni	0.2
Mg	0.7	Cr	0.2	Sr	0.1	Rb	0.1	SO ₄ ²⁻	0.1	Sb	0.1	La	0.2
P	0.7	Cl ⁻	0.2	Nd	0.1	Sn	0.1	Al ₂ O ₃	0.1	NH ₄ ⁺	0.0	Cr	0.1
Sr	0.7	Rb	0.2	La	0.1	Li	0.1	P	0.1	Rb	0.0	Cu	0.1
Mn	<i>0.5</i>	Sn	0.1	Ga	0.1	Ga	0.1	Sb	0.1	Mg	0.0	K	0.1
Sb	<i>0.4</i>	SO ₄ ²⁻	0.1	Cu	0.0	Sb	0.1	Cu	0.1	K	0.0	NH ₄ ⁺	0.1
Co	0.3	Fe	0.1	Fe	0.0	Sr	0.1	Mg	0.1	Ti	0.0	NO ₃ ⁻	0.1
V	0.3	Co	0.1	Ce	0.0	Co	0.1	Ti	0.1	P	0.0	Ga	0.1
SO ₄ ²⁻	0.3	La	0.1	Ni	0.0	Cu	0.1	Fe	0.1	As	0.0	SO ₄ ²⁻	0.1
Na	0.2	Ca	0.1	Sb	0.0	Ti	0.0	Ca	0.0	Zn	0.0	Rb	0.1
Ni	0.2	Mg	0.1	P	0.0	Na	0.0	Rb	0.0	Ce	-0.0	Sr	0.1
OM+EC	0.2	Ce	0.1	Rb	0.0	Cl ⁻	0.0	Na	0.0	Sn	-0.0	Cl ⁻	0.1
Sn	0.2	Ni	0.0	K	0.0	Al ₂ O ₃	0.0	NH ₄ ⁺	0.0	Ni	-0.0	Nd	0.1
Cr	0.2	Li	0.0	Ca	0.0	As	0.0	OM+EC	0.0	Nd	-0.0	Cd	0.1
As	0.1	Nd	0.0	Pb	-0.0	Fe	0.0	Pb	0.0	La	-0.1	Li	0.0
Pb	0.1	Ti	-0.0	NH ₄ ⁺	-0.0	Cd	0.0	Sr	-0.0	Cd	-0.1	Ti	0.0
Zn	0.1	P	-0.0	Li	-0.1	Nd	-0.0	Li	-0.0	SO ₄ ²⁻	-0.1	Zn	0.0
Cu	0.1	Al ₂ O ₃	-0.0	NO ₃ ⁻	-0.1	Ce	-0.1	Zn	-0.0	Pb	-0.1	Ca	0.0
Cl ⁻	0.0	V	-0.1	Zn	-0.1	Ca	-0.1	Mn	-0.1	Sr	-0.1	Na	-0.0
NH ₄ ⁺	-0.1	Na	-0.1	Mn	-0.2	La	-0.1	NO ₃ ⁻	-0.1	V	-0.2	Al ₂ O ₃	-0.0
NO ₃ ⁻	-0.1	Cu	-0.1	OM+EC	-0.2	Mg	-0.1	Cl ⁻	-0.1	Na	-0.2	Mg	-0.2
Cd	-0.1	Sr	-0.1	Cr	-0.2	Cr	-0.2	K	-0.1	Li	-0.3	Co	-0.3
% Var	32	% Var	11	% Var	6	% Var	9	% Var	6	% Var	4	% Var	7

A modo de resumen se han elaborado las Tablas 5.8 y 5.9, para PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente, donde se muestran los factores obtenidos en cada uno de los emplazamientos, y las especies químicas características de cada factor (aquellas que presentan *factor loadings* superiores a 0.4). A continuación se describen e interpretan brevemente los factores obtenidos.

Tabla 5.8. Factores identificados en PM₁₀ mediante PCA en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC. Se resaltan en **negrita** los componentes que presentan *factor loading* mayor o igual a 0.7, y en *cursiva* los componentes químicos cuyo *factor loading* está entre 0.4-0.7.

PM ₁₀	Montseny	Castillo de Bellver	Barcelona-CSIC
Crustal	Al₂O₃, Ti, Fe, Ce, La Rb, Mg, Sr, Li, Ca, K Mn, Ba, P, Co, Cr, As <i>V</i>	Al₂O₃, Ti, Ce, Mn, La Rb, Sr, Fe, K, Ca, Mg <i>P, Ba, As, SO₄²⁻</i>	Al₂O₃, Ti, Rb, Ce Sr, La, Nd, Li, Ga, K Mg, Ca, Fe, P, Mn <i>SO₄²⁻, Cr, Co</i>
Marino	<i>Na, Cl, SO₄²⁻</i>	Na, Cl⁻	Na, Cl⁻, Mg
Regional 1	Zn, Sb, NH₄⁺, Pb, Ni NO₃⁻, V, SO₄²⁻, OM+EC, As, Cd, Sn <i>Cr, Cu</i>	V, Ni, SO₄²⁻, NH₄⁺ <i>NO₃⁻</i>	NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻
Regional 2	---	---	---
Tráfico	---	Sn, Cd, OM+EC, NO₃⁻, NH₄⁺, As, Cu <i>Pb</i>	OM+EC, Sb, Sn, Fe <i>Cr, Cu, Mn</i>
Industrial 1	---	Sb, Pb, Ba, OM+EC	---
Industrial 2	---	---	Cd, Pb, As, Zn, Mn
Industrial 3	---	---	---
Combustión fuel-oil	---	---	Ni, V
Actividades portuarias	---	Zn, Na, P, Mg, K, Ca	---
Biogénico	Cu, OM+EC, P	---	---

Tabla 5.9. Factores identificados en PM_{2.5} mediante PCA en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC. Se resaltan en **negrita** los componentes que presentan *factor loading* mayor o igual que 0.7, y en *cursiva* los componentes químicos cuyo *factor loading* está entre 0.4-0.7.
** La fuente marina y las actividades portuarias aparecen como un único factor en PM_{2.5} en Castillo de Bellver.

PM _{2.5}	Montseny	Castillo de Bellver	Barcelona-CSIC
Crustal	Ti, Al₂O₃, Fe, Sr Rb, Ce, La, Ca, Mg Li, Mn, K, P	Ti, Al₂O₃, Fe, Sr Mn, K, Ca, Mg	Ti, Rb, Al₂O₃, Ca, Ce Fe, Nd, La, Ga, K, Li Mg, P, Sr, Mn, Sb
Marino	<i>Na, P, SO₄²⁻</i>	Na, Zn, Cu **	Cl⁻, Na, Mg
Regional 1	Pb, SO₄²⁻, OM+EC, Ni, Sn, As, V, NH₄⁺ Sb, Zn, Cd, Cr, P, Mn <i>K</i>	Ni, V, SO₄²⁻, NH₄⁺ <i>Zn, OM+EC</i>	NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻ <i>V, Ni</i>
Regional 2	NO₃⁻, NH₄⁺, K, Cr	---	---
Tráfico	---	Sn, NO₃⁻, OM+EC <i>NH₄⁺, Cl⁻, As, Na</i>	Sn, OM+EC, Sb, Fe
Industrial 1	---	Pb, As, Sb	---
Industrial 2	---	---	Zn, Pb, As, Cd <i>Mn, NO₃⁻</i>
Industrial 3	---	---	Cu
Combustión fuel-oil	---	---	Ni, Cr, V, Co
Actividades portuarias	---	**	---
Biogénico	---	---	---

De forma complementaria se ha realizado la identificación de fuentes de material particulado atmosférico con el método PMF, obteniéndose resultados similares a los obtenidos mediante el análisis de componentes principales (Tablas 5.10 y 5.11). Dado que las fuentes de material particulado obtenidas por ambos métodos han sido muy similares, en este capítulo se presentan los resultados del análisis completo solamente para el análisis de componentes principales.

Tabla 5.10. Factores identificados en PM₁₀ en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC mediante la aplicación del modelo PMF.

PM ₁₀	Montseny	Castillo de Bellver	Barcelona-CSIC
Crustal	Al ₂ O ₃ , Ti, Fe, Ce, La Rb, Mg, Sr, Li, Ca, K Mn, Ba, P, Co, Cr, V	Al ₂ O ₃ , Ti, Ce, Mn, La Rb, Sr, Ga, Ba, Li	Al ₂ O ₃ , Ti, Rb Sr, Ga
Marino	---	Na, Cl ⁻ , Cr, Zr, Li	Na, Cl ⁻ , Mg
Regional 1	Zn, Sb, Pb, Ni V OM+EC, As, Cd, Sn Cr, Cu	V, Ni, SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ OM+EC	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻
Regional 2	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻	---	---
Regional 3	Na, SO ₄ ²⁻ , As	---	---
Tráfico	---	Sn, Cd, NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	OM+EC, Cu, Ba, Co Sb,
Industrial 2	---	---	Ca, Fe, Cd, Pb, Zn Mn, Se
Combustión fuel-oil	---	Zn, Co	SO ₄ ²⁻ , Cr, Ni, V, Sn P, Se, Y, Zr, La, Ce
Actividades portuarias	---	Ca, K, Mg, Fe, Cr Cu, As, Pb, P, Ga Sb	---

Tabla 5.9. Factores identificados en PM_{2.5} en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC mediante la aplicación del modelo PMF.

PM _{2.5}	Montseny	Castillo de Bellver	Barcelona-CSIC
Crustal	Ti, Al ₂ O ₃ , Fe, Sr Rb, Ce, La, Ca, Mg Li, Mn, K, Co	Ti, Al ₂ O ₃ , Fe, Sr Mn, K, La, Ce	Ti, Rb, Al ₂ O ₃ , Ca, Ce Fe, Y, La, Ga, K, Li Mg, P, Sr, Mn, Co
Marino	---	Cr, Li, Sb	Na, Mg, Cl ⁻
Regional 1	Pb, OM+EC, Ni, Sn, Zn, Cd	V, NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , V,
Regional 2	NO ₃ ⁻	---	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , Ni
Regional 3	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , V, Cr, As,	---	---
Tráfico	---	OM+EC, NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ Pb, Cd	---
Industrial 2	---	---	OM+EC, Cr, Cu, Zn Pb, As, Cd, Mn, Sb
Combustión fuel-oil	---	Sn, Zr	Ba, Se, Zr
Actividades portuarias	---	Ca, Na, Mg, SO ₄ ²⁻ , Ni Cu, Zn, As, Co	---

5.1.1. Fuentes comunes de material particulado atmosférico

Factor crustal. Este factor se identifica, tanto en PM_{10} como en $PM_{2.5}$, por la presencia de Al_2O_3 , Ti, Fe, Ce, La, Rb, Mg, Sr, entre otros. Es el factor que explica el mayor porcentaje de varianza de las muestras en todos los casos. Este factor representa los aportes crustales de origen natural (intrusiones de masas de aire de origen africano, resuspensión desde los suelos) y de origen antrópico (resuspensión del polvo de carretera ocasionada por el tráfico rodado, materia mineral procedente de trabajos de construcción-demolición, descarga de materiales en áreas portuarias, etc). La varianza que representa este factor, tanto en PM_{10} como en $PM_{2.5}$ alcanza el 43 y 36% en Montseny, 38 y 29% en Castillo de Bellver, y 37 y 32% en Barcelona-CSIC.

Factor marino. Este factor se reconoce porque sus trazadores son Na y Cl⁻. En Montseny, parte del P y SO_4^{2-} aparecen asociados al factor marino; en Castillo de Bellver, en la fracción $PM_{2.5}$ la componente marina y el factor actividades portuarias (se expone posteriormente) aparecen como un único factor, caracterizándose además por la presencia de Zn y Cu; en Barcelona-CSIC aparece como componente marino el Mg. La varianza que explica este factor supone el 5% en Montseny, tanto en PM_{10} como en $PM_{2.5}$, 6 y 8% en Castillo de Bellver, y 7 y 6% en Barcelona-CSIC. La mayor explicación de varianza de las muestras en $PM_{2.5}$ con respecto a PM_{10} que se observa en Castillo de Bellver se debe a que en realidad son dos factores (marino y actividades portuarias) pero aparecen como uno sólo.

Factor Regional 1. Los componentes químicos que definen este factor son principalmente SO_4^{2-} y NH_4^+ , y frecuentemente NO_3^- , si bien hay otros elementos que se asocian con este factor en cada uno de los emplazamientos. En Montseny, el factor regional refleja la mezcla de numerosas fuentes de emisión de origen antrópico (tráfico, actividades industriales, generación de energía, etc), resultando muy difícil individualización de las mismas. Por ello, en este emplazamiento el factor regional presenta, además de los trazadores comunes, otros trazadores como Zn, Sb, Pb, Ni, V, As, Cd, OM+EC, Sn, Mn y Cr. En Castillo de Bellver este factor está fuertemente relacionado con V y Ni (influenciado probablemente por las emisiones derivadas del tráfico marítimo). En Barcelona-CSIC, el factor regional está definido por SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ , aunque en la fracción $PM_{2.5}$ se identifican elementos típicos derivados de la combustión de fuel-oil (V y Ni). En Barcelona-CSIC, el factor regional representa los aportes regionales y una parte importante de las emisiones urbanas e industriales próximas, en forma de nitrato amónico (derivado en gran parte de las emisiones de NO_x del tráfico rodado). En resumen, el factor regional identificado de forma común en los tres emplazamientos presenta matices diferenciados en cada caso. La varianza que explica este factor incrementa desde el fondo urbano, donde es más fácil diferenciar las distintas fuentes de emisión de origen antrópico, hasta el fondo regional, donde las numerosas fuentes de emisión antrópicas se agrupan en una única fuente.

Así, en PM_{10} y $PM_{2.5}$ el factor regional representa el 25 y 26% de la varianza en Montseny, el 11 y 15% en Castillo de Bellver, y el 8 y 9% en Barcelona-CSIC. La varianza explicada por este factor en la fracción $PM_{2.5}$ es mayor que la que representa en PM_{10} , y se atribuye a la granulometría fina dominante de los aerosoles que conforman este factor.

5.1.2. Fuentes específicas de material particulado atmosférico

Factor Regional 2. Este factor se ha identificado en Montseny en la fracción $PM_{2.5}$. Los trazadores de esta fuente son NO_3^- , NH_4^+ , K y Cr. Por una parte, la presencia de K como uno de los trazadores de esta fuente de material particulado atmosférico sugiere la asociación con procesos de combustión de biomasa en zonas del valle donde se ubica la estación de muestreo (principalmente emisiones domésticas). Por otra parte, el NH_4NO_3 es estable en forma de partícula solamente en los periodos fríos. Estos componentes químicos son los trazadores que caracterizan las masas de aire que se transportan desde el área del Vallés Oriental y Occidental hacia el Montseny durante los episodios de contaminación anticiclónicos que se registran en otoño-invierno. Esta fuente de PM corresponde de forma casi exclusiva las emisiones antrópicas registradas en la zona del Vallès Oriental y Occidental, mientras que el factor regional 1 (obtenido tanto en PM_{10} como en $PM_{2.5}$) representa la contaminación, también de origen antrópico, a una escala regional más amplia. Este factor representa el 7% de la varianza de las muestras de $PM_{2.5}$.

Factor Tráfico. El factor tráfico se identifica en Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC, tanto en PM_{10} como en $PM_{2.5}$. Las especies químicas que determinan este factor son OM+EC, Sb y Sn. En Castillo de Bellver, NO_3^- , NH_4^+ y As se asocian con esta fuente en ambas fracciones granulométricas, mientras Cd, Cu, Pb aparecen además en PM_{10} , y Cl⁻ y Na en $PM_{2.5}$, pudiendo reflejar parte de la componente marina de esta fracción. En Barcelona-CSIC el factor tráfico se asocia con Fe en ambas fracciones, y con Cr, Cu y Mn en PM_{10} . Los componentes que definen este factor se relacionan con las emisiones primarias (OM+EC), las partículas secundarias formadas a partir de los precursores gaseosos primarios emitidos (NO_3^- y NH_4^+ a partir de NO_2 y NH_3), y el desgaste mecánico de elementos como frenos, en cuya composición se encuentra Sn, Sb, Cu, Fe, entre otros. La varianza de las muestras que representa el factor tráfico supone el 14% en Castillo de Bellver, tanto en PM_{10} como en $PM_{2.5}$, mientras que representa el 13 y 7% en Barcelona-CSIC. Hay que destacar que en Barcelona-CSIC el factor tráfico representa casi exclusivamente las emisiones primarias (Tabla 5.6 y Tabla 5.7) mientras que en Castillo de Bellver contiene también componentes secundarios formados a partir de los precursores gaseosos emitidos (Tabla 5.4 y Tabla 5.5), principalmente nitrato amónico, lo que confiere un mayor “peso” a este factor en el área suburbana. En Castillo de Bellver, la contribución del tráfico a los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$ procede principalmente de Palma de Mallorca,

situada aproximadamente 3 km al Norte-Noreste de la estación. Esta contribución viene definida tanto por las emisiones primarias y elementos de desgaste mecánico, como por las partículas secundarias, que ya se han formado. En Barcelona-CSIC, la proximidad de la estación a la fuente emisora se refleja en la contribución de las emisiones primarias y elementos de desgaste mecánico, y en menor medida en la contribución de los aerosoles secundarios generados a partir de las emisiones primarias, que aparecen contenidos principalmente en el factor regional.

Fuente Industrial 1. Esta fuente industrial se ha obtenido en Castillo de Bellver, estando definida por Sb y Pb como trazadores comunes en PM_{10} y $PM_{2.5}$. En PM_{10} aparecen también Ba y OM+EC, y en $PM_{2.5}$ se asocia con As. El origen de esta fuente no está bien definido, si bien podría corresponder a las emisiones derivadas de la incineración de residuos sólidos urbanos (Parekh et al., 1987; Sweet et al., 1993), que se registran a unos 15 km al Norte del área de estudio. Esta fuente representa el 6% de la varianza de PM_{10} y el 9% de la varianza de $PM_{2.5}$.

Fuente Industrial 2. Se ha identificado esta fuente, tanto en PM_{10} como en $PM_{2.5}$, solamente en Barcelona-CSIC, y se caracteriza por la presencia de Cd, Pb, As, Zn y Mn (también NO_3^- pero solamente en $PM_{2.5}$). Estos elementos traza reflejan procesos metalúrgicos, de acuerdo con los resultados obtenidos en otros trabajos (Sweet et al., 1993; Ojanen et al., 1998; Viana, 2003; Sánchez de la Campa et al., 2007). Este factor representa el 10 y 11% de la varianza de las muestras de PM_{10} y $PM_{2.5}$, respectivamente.

Fuente Industrial 3. Esta fuente de emisión se ha identificado solamente en Barcelona-CSIC en la fracción $PM_{2.5}$. El trazador que la define es el Cu. El origen de esta fuente es incierto, si bien podría relacionarse con algún proceso metalúrgico que se desarrolla en las proximidades de la estación de muestreo. Este factor representa el 4% de la varianza de las muestras de $PM_{2.5}$. El hecho de que se haya identificado este factor en $PM_{2.5}$ y no en PM_{10} se relaciona muy probablemente con el mayor número de muestras de $PM_{2.5}$ con respecto a PM_{10} , y con la granulometría de las partículas asociadas a la citada fuente de emisión, que no superan $1 \mu m$ (reconocida a partir de estudios de microscopía electrónica en muestras del presente estudio).

Combustión de fuel-oil. Este factor se ha identificado en Barcelona-CSIC, en ambas fracciones granulométricas. Los trazadores comunes en ambas fracciones son V y Ni. Además, en $PM_{2.5}$ aparecen como trazadores complementarios Co y Cr. Estos elementos son los marcadores típicos de la combustión de fuel-oil (Pacyna, 1986; Olmez et al., 1988; Ojanen et al., 1998; Hosiokangas et al., 1999; Querol et al., 2007). Esta fuente explica el 5% de la varianza de PM_{10} y el 6% de la varianza de $PM_{2.5}$. Su origen puede atribuirse a procesos de generación eléctrica y/o emisiones derivadas de los motores del tráfico marítimo.

Actividades portuarias. Esta fuente de emisión se ha distinguido solamente en Castillo de Bellver. Se identifica de forma individual en la fracción PM_{10} , sin embargo en $PM_{2.5}$ aparece en conjunto con la fuente marina. Los trazadores que caracterizan a esta fuente de emisión son Zn, Na, P, Mg, K y Ca en PM_{10} y Na, Zn y Cu en $PM_{2.5}$. Estos elementos son típicos del manejo de graneles en la zona portuaria, principalmente de sustancias minerales como *clinker* y fosfatos (Moreno et al., 2007). La presencia de Na indica una componente marina destacada asociada a este factor. La varianza que representa este factor alcanza el 9% en PM_{10} y el 8% en $PM_{2.5}$.

Contribución biogénica. Esta fuente de emisión se ha identificado exclusivamente en Montseny, únicamente en la fracción PM_{10} . Los trazadores encontrados son Cu, OM+EC y P. La presencia de OM+EC (es el componente que aporta masa a esta fuente) y P sugieren un origen biogénico. Este factor representa el 5% de la varianza de las muestras de PM_{10} .

5.2. Cuantificación de las contribuciones de las diferentes fuentes a los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$

Una vez identificados los distintos factores mediante la aplicación de un análisis de componentes principales, se ha realizado la regresión multilineal a partir de los niveles medios diarios de PM_{10} o $PM_{2.5}$. Ello permite cuantificar la contribución media diaria de cada una de las fuentes identificadas. Los resultados obtenidos para PM_{10} y $PM_{2.5}$ se muestran en la Figura 5.1 y la Figura 5.2, respectivamente.

5.2.1. Fuentes de PM comunes

La contribución media de la **fuente crustal** incrementa desde el fondo regional de Montseny hasta el fondo urbano de Barcelona, con valores intermedios en el fondo suburbano de Castillo de Bellver. Esta tendencia se observa en ambas fracciones granulométricas. La contribución absoluta de esta fuente de emisión en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC, en PM_{10} y $PM_{2.5}$ es de 4, 5 y 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 2, 4 y 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Como ya ha sido comentado con anterioridad, los aportes crustales son de origen natural (resuspensión natural, aportes desde el norte de África) y antrópico (resuspensión causada por el tráfico, trabajos de construcción-demolición, actividades extractivas, manejo de materias minerales), predominando estos últimos en Castillo de Bellver y sobretodo en Barcelona-CSIC, de allí los elevados niveles registrados en esta zona con respecto al fondo regional. La comparación entre la contribución media del factor crustal y la agrupación simple de elementos muestra resultados muy similares en los tres casos.

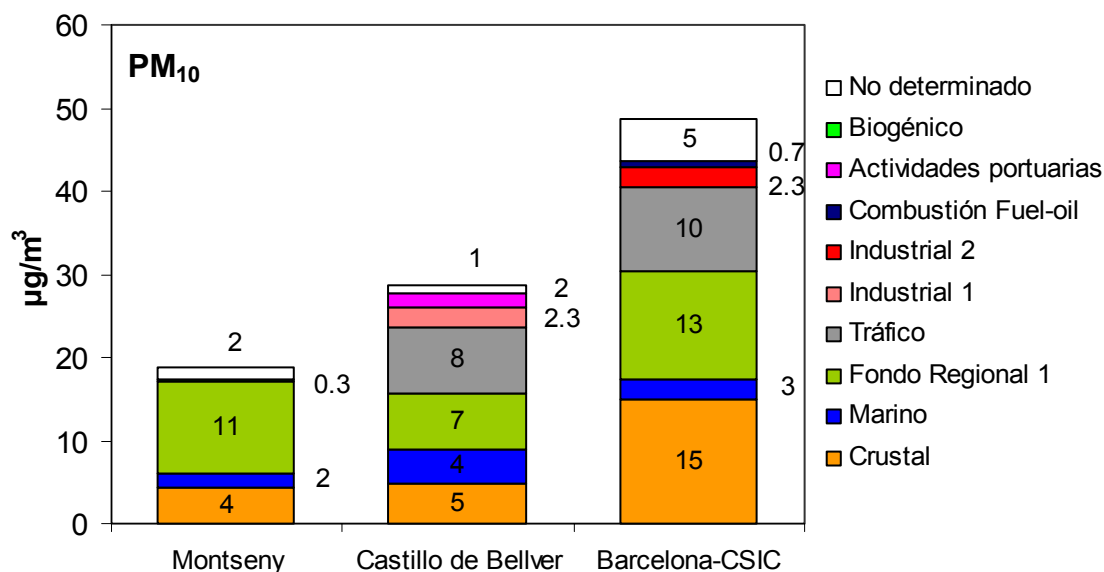


Figura 5.1. Contribución absoluta ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de cada una de las fuentes identificadas en PM_{10} en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC.

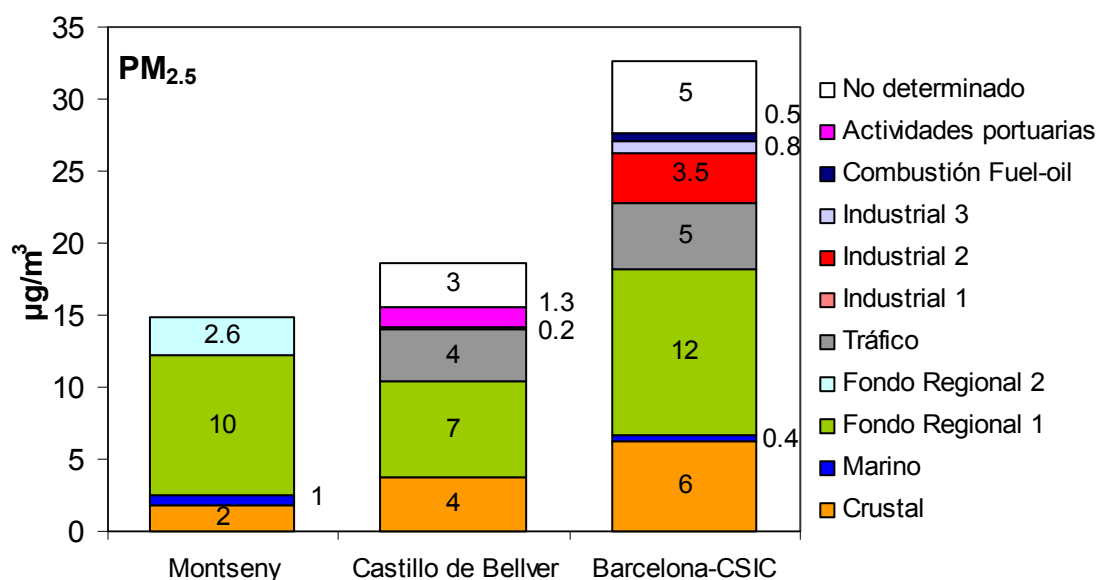


Figura 5.2. Contribución absoluta ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de cada una de las fuentes identificadas en $\text{PM}_{2.5}$ en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC.

La contribución media de la **fente marina** es más importante en PM_{10} que en $\text{PM}_{2.5}$. Por zonas geográficas, los aportes son más relevantes en Castillo de Bellver ($4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} , en $\text{PM}_{2.5}$ aparece junto a la fuente actividades portuarias, y por tanto no se puede cuantificar de forma individual), seguidamente en Barcelona-CSIC ($2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} , $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en $\text{PM}_{2.5}$) y menos importantes en Montseny ($1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} , $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en $\text{PM}_{2.5}$). La contribución media diaria de la fuente marina y la suma de Na y Cl muestran niveles muy similares. Ello refuerza la validez del análisis de contribución de fuentes realizado.

La contribución media de la **fente regional 1** es muy similar en PM_{10} y $PM_{2.5}$. Ello se debe a que el principal componente químico de esta fuente, el sulfato amónico, presenta una granulometría fina. Ya se ha explicado anteriormente que esta fuente no presenta exactamente el mismo perfil químico en los tres emplazamientos. En Montseny representa la contaminación a escala regional, agrupando numerosas fuentes de origen antrópico en una sola; en Castillo de Bellver aparece combinada con emisiones derivadas de procesos de combustión de fuel-oil, y en Barcelona-CSIC agrupa buena parte de los aerosoles secundarios generados a partir de las emisiones gaseosas derivadas del tráfico rodado. Por ello la contribución de los aportes regionales es variable de un emplazamiento a otro. En Montseny, la contribución registrada alcanza 11.0 y 9.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; en Castillo de Bellver 6.8 y 6.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y en Barcelona-CSIC 13.0 y 11.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} y $PM_{2.5}$, respectivamente.

5.2.2. Fuentes de PM locales

La contribución media de la **fente regional 2**, identificada únicamente en Montseny en $PM_{2.5}$, alcanza 2.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Esta fuente regional 2 no ha sido diferenciada en PM_{10} , pues aparece contenida en la fuente regional 1. Sin embargo, si se suman en $PM_{2.5}$ las contribuciones de ambas fuentes se obtiene una contribución regional global más elevada (12.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) que la obtenida en PM_{10} (11.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ello podría deberse a que en PM_{10} el modelo no atribuye 1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de la masa de PM_{10} a alguna de las fuentes identificadas, mientras que en $PM_{2.5}$ toda la masa obtenida se reparte entre las cuatro fuentes obtenidas.

La contribución media del **tráfico rodado**, solamente identificado en Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC decrece de manera importante, en términos absolutos ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), en la fracción $PM_{2.5}$ con respecto a PM_{10} en ambos casos. Asimismo, la contribución de esta fuente es más importante en Barcelona-CSIC que en Castillo de Bellver (10.2 y 4.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 8.1 y 3.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} y $PM_{2.5}$, respectivamente), dado que en el primer caso la fuente de emisión es muy próxima al emplazamiento de muestreo, con un volumen de tráfico mucho mayor, mientras que en el segundo caso existe una cierta distancia desde el lugar de muestreo hasta los focos emisores más importantes, y el volumen de tráfico es sensiblemente menor. Hay que destacar que en el caso de Barcelona-CSIC esta fuente refleja casi exclusivamente las emisiones primarias, mientras que en Castillo de Bellver contiene buena parte del nitrato amónico (componente secundario formado a partir de precursores gaseosos primarios). En el caso de Barcelona-CSIC, la contribución media del tráfico rodado está infravalorada con respecto a la contribución real, especialmente en la fracción $PM_{2.5}$. Esta infravaloración se debe a varios factores: 1) el nitrato amónico, en gran medida relacionado con las emisiones del tráfico rodado, aparece como un componente regional; 2) una fracción importante del OM+EC queda repartido, aunque con una carga baja, entre otros factores (industrial 2; regional 1 e industrial 3); 3) buena parte

de la materia crustal que se registra procede de la resuspensión ocasionada por el tráfico rodado. Posteriormente se intentará cuantificar la contribución real asociada al tráfico rodado en el caso de Barcelona-CSIC.

La contribución media de la **fente industrial 1**, solamente obtenida en Castillo de Bellver alcanza $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} y $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en $\text{PM}_{2.5}$. La drástica reducción del aporte de esta fuente a los niveles de $\text{PM}_{2.5}$ obedece al mayor peso de OM+EC en PM_{10} con respecto a $\text{PM}_{2.5}$, asumiendo que la masa que aportan los elementos traza trazadores de esta fuente es poco importante.

El aporte medio de la **fente industrial 2**, obtenida solamente en Barcelona-CSIC, es de $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} y $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en $\text{PM}_{2.5}$. Ello se justifica porque el análisis de componentes principales atribuye una parte del nitrato a la fuente industrial 1 en el caso de $\text{PM}_{2.5}$, mientras que la contribución es más reducida en el caso de PM_{10} , donde la mayor parte del nitrato se identifica como de origen regional.

La contribución media de la **fente industrial 3**, obtenida exclusivamente en Barcelona-CSIC en la fracción $\text{PM}_{2.5}$, alcanza $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La contribución media de la fuente **combustión de fuel-oil**, individualizada únicamente en Barcelona-CSIC, es de $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} y $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en $\text{PM}_{2.5}$.

Los aportes medios referentes a las **actividades portuarias**, identificados en Castillo de Bellver, alcanzan $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} y $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en $\text{PM}_{2.5}$. Hay que destacar que, sobretodo en $\text{PM}_{2.5}$, este factor está representa también la contribución marina, y por tanto está sobrestimada la contribución que se presenta.

Finalmente, la contribución media de las **emisiones biogénicas**, diferenciadas en la fracción PM_{10} en Montseny, supone $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de la masa de PM_{10} .

Hay que señalar que existe una parte de la masa de PM que el modelo no ha asignado a ninguna fuente en los tres emplazamientos. La mayor concentración de masa no asignada a fuentes de emisión se obtiene en Barcelona-CSIC ($5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$), seguidamente en Castillo de Bellver (1.0 y $3.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, respectivamente), y por último en Montseny (1.5 y $0.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, respectivamente).

En las Figura 5.3 y 5.4 se muestra la contribución relativa de las diferentes fuentes en PM_{10} y $PM_{2.5}$, respectivamente.

Montseny

En este emplazamiento la fuente de material particulado dominante es la regional 1 (58% en PM_{10} y 65% en $PM_{2.5}$), la fuente crustal (23% en PM_{10} y 12% en $PM_{2.5}$) y la regional 2 (18% en $PM_{2.5}$). La contribución marina representa el 9% del PM_{10} , mientras que las emisiones biogénicas solamente suponen el 2% de PM_{10} .

Castillo de Bellver

En este ambiente suburbano la fuente regional 1 representa los mayores aportes de PM, tanto en PM_{10} como en $PM_{2.5}$ (24 y 36% respectivamente), seguida por el tráfico rodado (28 y 14%, respectivamente) y la fuente crustal (17 y 20%, respectivamente). La fuente marina contribuye con un 14% a los niveles de PM_{10} , mientras que las emisiones portuarias representan el 6-7% del PM_{10} y $PM_{2.5}$, respectivamente.

Barcelona-CSIC

En esta estación de fondo urbano los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$ incrementan debido a la contribución de la fuente crustal (30 y 19%, respectivamente), regional 1 (27 y 36%, respectivamente) y tráfico rodado (21 y 19%, respectivamente). En cualquier caso la contribución real del tráfico rodado está dividida entre la fuente crustal y la regional 1. Se identifican además otras fuentes de PM relativamente importantes como la marina (9% del PM_{10}) o la industrial 1 (5 y 11% en PM_{10} y $PM_{2.5}$, respectivamente).

La fracción de PM_{10} y $PM_{2.5}$ no asignada por el modelo a las diferentes fuentes obtenidas varía desde el < 1% en $PM_{2.5}$ en Montseny hasta el 17% en $PM_{2.5}$ en Castillo de Bellver. Generalmente esta fracción supone menos del 10%.

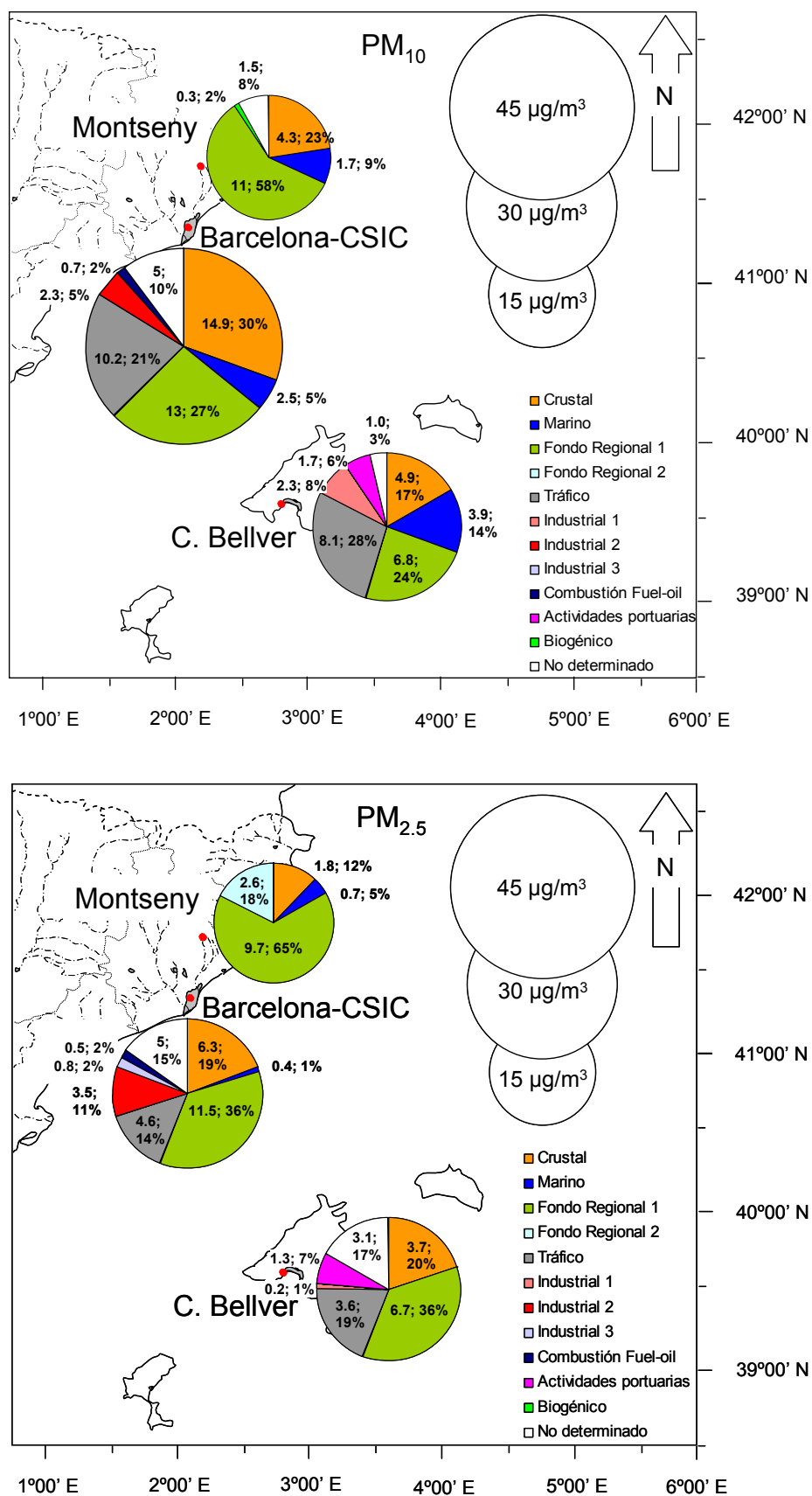


Figura 5.3. Contribución de fuentes en PM₁₀ (superior) y PM_{2.5} (inferior) en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC.

5.3. Evolución estacional de las diferentes fuentes en PM₁₀ y PM_{2.5}

La matriz de datos que se ha preparado para la aplicación del análisis de componentes principales incluye la totalidad de las muestras analizadas durante el periodo de estudio, sin embargo se ha considerado en este apartado el periodo febrero 2004-enero 2005 por ser común en los tres emplazamientos, y por corresponder a un año de estudio. La evolución estacional de las diferentes fuentes obtenidas en PM₁₀ y PM_{2.5} en los distintos emplazamientos se presenta en las Figuras 5.5 y 5.6.

Fuente crustal. Presenta una estacionalidad claramente definida en las tres estaciones (Figura 5.5), tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5}, con máximos niveles en verano y mínimos en invierno. Además, en Montseny y Castillo de Bellver, durante los meses de febrero y marzo se registran elevados niveles de esta fuente coincidentes con intensos episodios africanos. Esta evolución obedece a la suma de diversos factores: 1) la menor precipitación disminuye la extracción de material particulado en suspensión por efecto de lavado atmosférico; reduce el lavado de las vías de tránsito, con lo cual se incrementa el potencial de resuspensión en las zonas urbanas a causa del tráfico rodado; y favorece la reducción de la cobertura vegetal herbácea, y en consecuencia incrementa el potencial de resuspensión; 2) mayor frecuencia de episodios africanos; 3) incremento marcado de los procesos convectivos que originan mayores tasas de resuspensión.

Fuente marina. Esta fuente presenta una estacionalidad clara en los tres emplazamientos (Figura 5.5), sobretodo en la fracción PM₁₀, que se corresponde con dos tipos de procesos atmosféricos. Por una parte, la mayor frecuencia e intensidad de las advecciones de origen atlántico durante el invierno favorece la mayor agitación de la superficie marina, lo cual origina mayor producción de aerosoles marinos. Por otra parte, el desarrollo de las brisas marinas durante el verano implica el transporte diario de masas de aire que se hallan sobre la superficie del mar. Además, hay que tener presente que en verano, el HNO₃ presente en la atmósfera interacciona con el NaCl, provocando la volatilización del Cl⁻ en forma de HCl. Ello se traduce en niveles de aerosol marino (comúnmente determinados por la suma de las concentraciones de Cl⁻ y Na) reducidos prácticamente a la mitad durante los periodos estivales. La conjunción de los procesos mencionados condiciona en gran medida la evolución que se observa. Por una parte, el carácter insular de Castillo de Bellver resulta en mayores niveles de aerosol marino con respecto a los otros dos emplazamientos. La mayor contribución de la fuente marina se produce en invierno bajo intensas advecciones de masas de aire de origen atlántico, que provocan una mayor agitación de la superficie del mar. En el caso de Montseny, la mayor contribución de la fuente marina se registra durante el verano, dado que en esta época del año las brisas de mar pueden penetrar decenas de kilómetros hacia el interior. La evolución que se observa en Barcelona-CSIC presenta un patrón intermedio entre las dos áreas estudiadas.

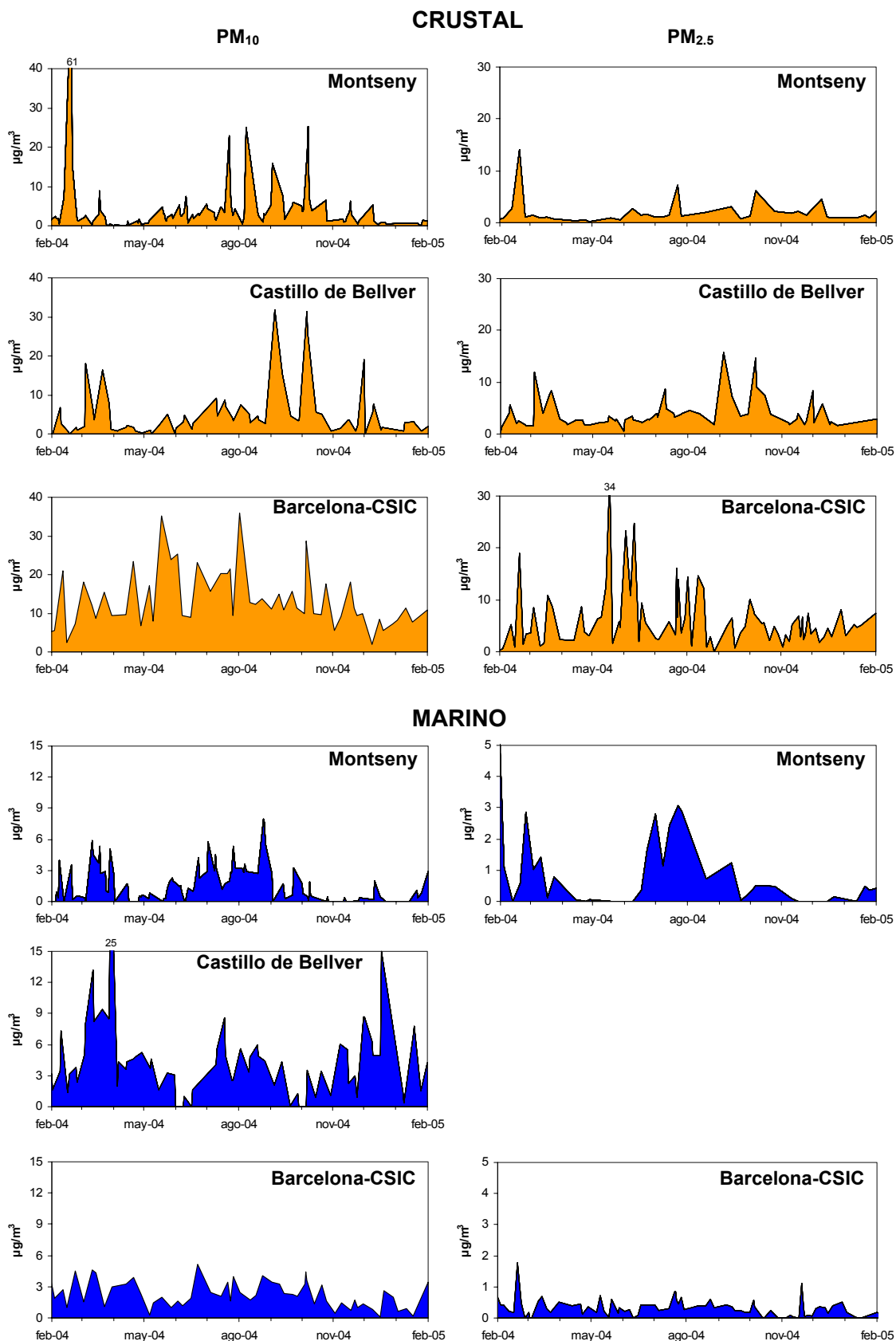


Figura 5.5. Evolución estacional y contribución media diaria de cada una de las fuentes identificadas en PM₁₀ y PM_{2.5} en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC durante el periodo febrero 2004-enero 2005.

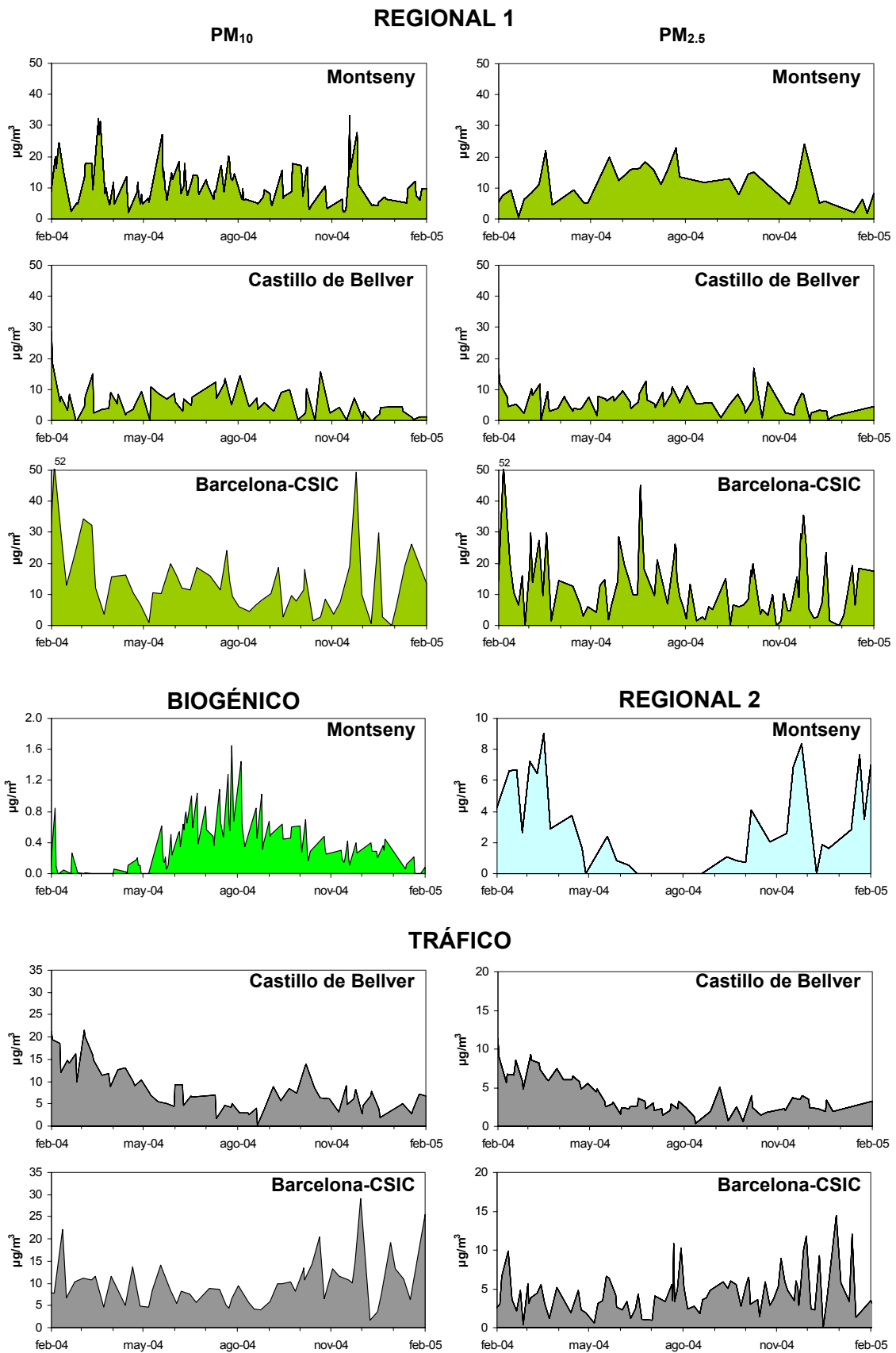


Figura 5.5. (continuación). Evolución estacional y contribución media diaria de cada una de las fuentes identificadas en PM₁₀ y PM_{2.5} en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC durante el periodo febrero 2004-enero 2005.

Fuente Regional 1. Esta fuente presenta una estacionalidad definida en Montseny (solamente en $PM_{2.5}$) y Castillo de Bellver caracterizada por máximos niveles durante el estío (Figura 5.5). En Montseny PM_{10} y en Barcelona-CSIC, la estacionalidad está mucho menos marcada (Figura 5.5). Estas tendencias obedecen a las siguientes causas: en Castillo de Bellver y Montseny $PM_{2.5}$ esta fuente se caracteriza por sulfato amónico, que registra los mayores niveles en verano como consecuencia del envejecimiento de las masas de aire a escala regional, además de la mayor velocidad de transformación del SO_2 a SO_4^{2-} . En los otros casos, la fuente regional 1 incluye además gran parte del NO_3^- , que presenta una tendencia estacional inversa, condicionada por la estabilidad termodinámica de la forma más común en que aparece este compuesto, el nitrato amónico.

Contribución biogénica. Esta fuente, detectada en Montseny en la fracción PM_{10} , presenta una clara estacionalidad, con una contribución máxima entre primavera y otoño, y mínima en invierno (Figura 5.5). Este patrón estacional podría estar relacionado con la mayor formación de compuestos orgánicos secundarios durante este periodo debido a la conjunción de tres factores: 1) mayores emisiones biogénicas en forma de compuestos orgánicos volátiles (monoterpenos e isoprenos); 2) mayores concentraciones de O_3 durante la época estival; 3) incremento en la concentración $(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$. La presencia de O_3 y $(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ favorece la rápida conversión de las fases orgánicas volátiles a material particulado (Inhuma et al., 2007; Northcross & Jang; 2007).

Fuente Regional 2. Esta fuente de emisión, identificada en Montseny en la fracción $PM_{2.5}$, presenta una estacionalidad clara, con máximos niveles en invierno, y mínimos en verano (Figura 5.5). Ello se debe a que el componente que confiere gran parte de la masa de esta fuente, el nitrato amónico, no es estable en forma de partícula a las temperaturas estivales. Además, las condiciones meteorológicas específicas bajo las cuales se identifica esta fuente de material particulado se registran únicamente desde octubre a marzo. En esta época del año es muy común que bajo escenarios anticiclónicos prolongados se acumulen contaminantes de origen antrópico en la depresión Prelitoral (Vallès Oriental y Occidental). El desarrollo diurno de las brisas de valle y ladera (que no siempre se activan durante estos escenarios), origina el transporte de las masas de aire contaminadas hacia la zona de estudio.

Tráfico rodado. Esta fuente de emisión presenta tendencias diferentes en los dos emplazamientos en que ha sido identificada (Figura 5.5). En Castillo de Bellver muestra una tendencia decreciente a lo largo del periodo de estudio, tanto en PM_{10} como en $PM_{2.5}$. En Barcelona-CSIC presenta una contribución mayor durante el periodo invernal, y menor contribución durante el estío. La tendencia decreciente observada en Castillo de Bellver obedece probablemente a las condiciones meteorológicas que prevalecieron al inicio del estudio, con frecuentes situaciones de

inversión térmica, frente a las condiciones que predominaron durante la segunda mitad del estudio, con frecuentes e intensas advecciones de masas de aire de origen atlántico y centroeuropeo. En esta zona, esta fuente de emisión engloba la mayor parte del nitrato amónico, compuesto muy abundante al inicio del estudio, pero mucho menos abundante durante la segunda mitad, debido a las diferencias meteorológicas expuestas. El patrón estacional que se observa en Barcelona-CSIC responde al patrón típico detectado para esta fuente en otros estudios similares llevados a cabo en el sector Mediterráneo (Rodríguez, 2002; Viana, 2003; Minguillón, 2007), y se atribuye a la mayor dispersión de los contaminantes durante el periodo estival frente a las pobres condiciones dispersivas que caracterizan los periodos de invierno.

Fuente industrial 1. Esta fuente de emisión, detectada en Castillo de Bellver en PM_{10} y $PM_{2.5}$, no presenta ningún patrón estacional definido, por lo que se intuye una contribución relativamente constante a lo largo del periodo de estudio (Figura 5.6).

Fuente industrial 2. Esta fuente de emisión, identificada en Barcelona-CSIC en PM_{10} y $PM_{2.5}$, presenta una contribución generalmente uniforme a lo largo del periodo estudiado, si bien se detectan aportes relativamente importantes en febrero de 2004, coincidiendo con la situación de contaminación más intensa (durante un episodio anticiclónico con una situación marcada de inversión térmica) que se ha registrado a lo largo del presente estudio (Figura 5.6).

Fuente industrial 3. Esta fuente ha sido diferenciada en Barcelona-CSIC en $PM_{2.5}$. Muestra una estacionalidad muy clara, con máxima contribución en invierno, siendo muy reducida o nula en verano (Figura 5.6). La máxima contribución de esta fuente de emisión se registra bajo escenarios de transporte desde el Norte y Noreste, más frecuentes en invierno, lo cual explicaría la tendencia estacional que se observa.

Actividades portuarias. Esta fuente, identificada en Castillo de Bellver en PM_{10} y $PM_{2.5}$, presenta en PM_{10} una evolución estacional inversa a la que muestra el tráfico rodado en esta misma estación, con una contribución menor al inicio del estudio y una mayor contribución durante la segunda mitad (Figura 5.6). En $PM_{2.5}$ la tendencia se observa aunque está menos definida debido a que los componentes que caracterizan esta fuente de emisión presentan una granulometría dominante gruesa, y a que en la fracción $PM_{2.5}$ se presenta junto con los aportes de origen marino. Ello podría deberse a que las situaciones de calma predominantes durante la primera mitad del estudio inhibieron los procesos de resuspensión en la zona portuaria, mientras que los intensos vientos de la segunda mitad acrecentaron estos procesos.

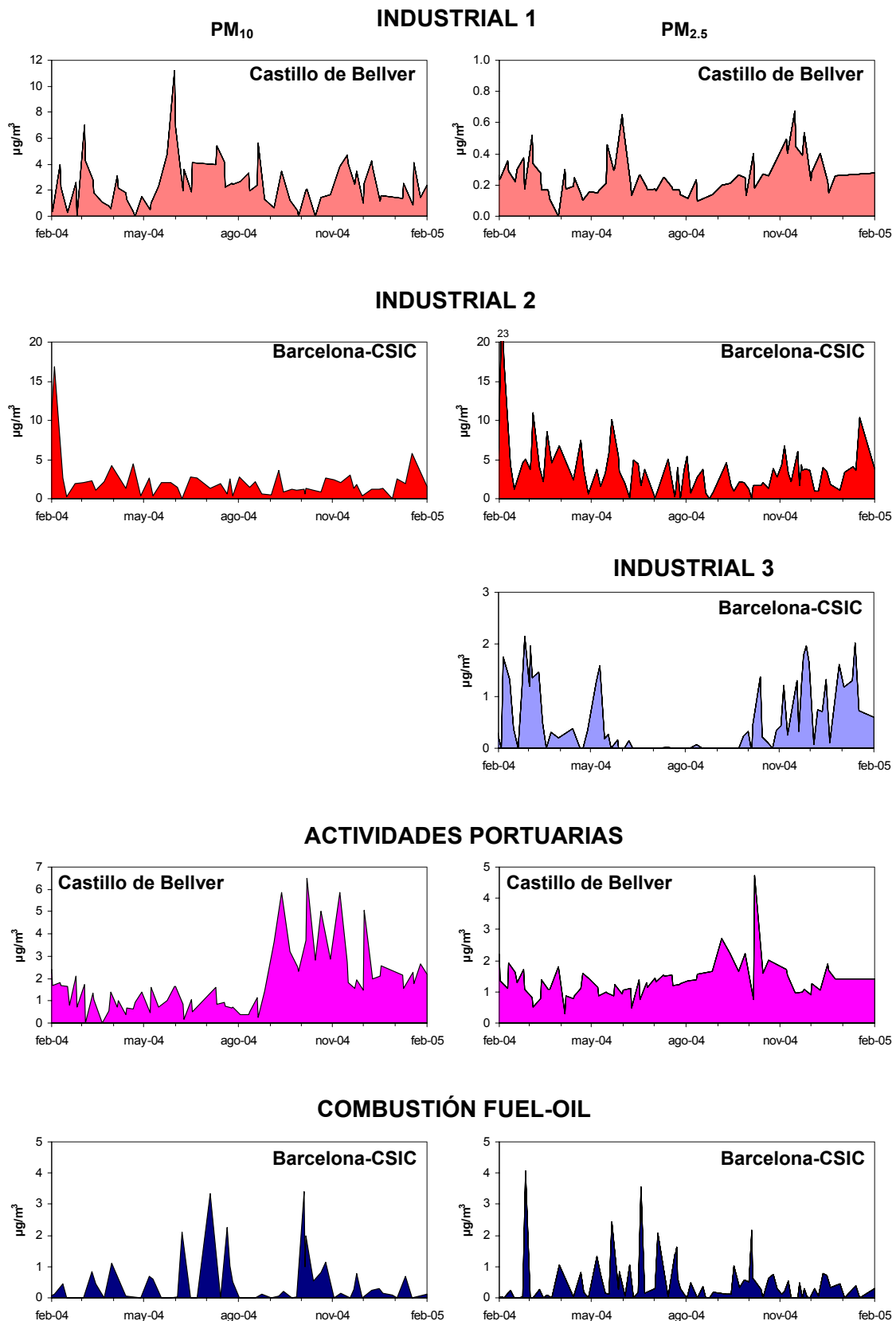


Figura 5.6. Evolución estacional y contribución media diaria de cada una de las fuentes identificadas en PM₁₀ y PM_{2.5} en Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC durante el periodo febrero 2004-enero 2005.

Combustión de fuel-oil. Este proceso, identificado como una fuente de emisión individual en Barcelona-CSIC en PM_{10} y $PM_{2.5}$, presenta una cierta tendencia estacional, con una contribución mayor durante el periodo estival (Figura 5.6). Pese a ello, es una fuente de emisión que se registra de forma episódica. La mayor frecuencia registrada en verano, coincidiendo con el máximo desarrollo de las brisas marinas, sugiere fuentes de emisión, como transporte marítimo y/o generación eléctrica, localizadas en la costa.

5.4. Contribución de fuentes para diferentes componentes en PM_{10} y $PM_{2.5}$

Del mismo modo que se ha realizado la regresión multilínea con el fin de averiguar la contribución media diaria de cada una de las fuentes identificadas a los niveles de PM_{10} o $PM_{2.5}$, se ha seguido el mismo procedimiento para cuantificar la contribución media diaria de cada una de las fuentes a las distintas especies químicas. De esta forma, a partir de las contribuciones medias diarias de cada fuente, tomadas como variables independientes, y de la concentración media diaria experimental de cada especie química, tomada como variable dependiente, es posible obtener la contribución media diaria de cada fuente a la concentración de cada componente.

Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 5.12, 5.13 y 5.14 para Montseny, Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC, respectivamente. Se muestra la contribución de cada una de las fuentes en valores relativos. La suma de las contribuciones calculadas por el modelo para cada una de las fuentes a la concentración de cada especie química se sitúa en el 75% de los casos entre el 95-105% de la concentración obtenida experimentalmente. El rango obtenido se sitúa entre el 83-147%.

La **fente crustal** contribuye de forma mayoritaria (39-100%) a las concentraciones de Al_2O_3 , Ca, Fe, Li, Ti, Mn, Ga, Rb, Sr, La, Ce y Nd, tanto en PM_{10} como en $PM_{2.5}$ en las tres áreas de estudio. Además representa la fuente más importante (40-49%) de Ba y Co en Montseny.

Los **aportes marinos** representan la fuente más importante de Na y Cl^- (42-92%), aunque también suponen una fuente destacada de Mg (20-35% en PM_{10} , 9-40% en $PM_{2.5}$).

La **fente regional 1** contribuye mayoritariamente a las concentraciones de SO_4^{2-} y NH_4^+ (39-92%) y en muchos casos a las de NO_3^- , V y Ni (59-93%). En Montseny, la contribución de la fuente regional 1 es dominante (70-95%) sobre las

concentraciones de buena parte de los componentes determinados en PM₁₀ (OM+EC, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, V, Cr, Ni, Zn, As, Cd, Sn, Sb y Pb).

La **fuerza regional 2**, distinguida solamente en Montseny en la fracción PM_{2.5}, aporta hasta el 70% del NO₃⁻, y entre el 20-31% del Ca, K, NH₄⁺, Cr y Cd.

El **tráfico rodado**, identificado en Castillo de Bellver y Barcelona-CSIC, contribuye de forma mayoritaria en PM₁₀ a la concentración de OM+EC, Cu y Sn (48-89%). En Barcelona-CSIC destaca la importante contribución que ejerce sobre los niveles de Fe, Cr y Sb (52-80%), mientras que en Castillo de Bellver aporta entre el 50-86% del NO₃⁻, NH₄⁺, As, Cd y Pb. En PM_{2.5} los aportes del tráfico se manifiestan en los niveles de OM+EC y Sn (41-96%). Además, en Castillo de Bellver contribuye de forma importante o dominante a los niveles de NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺ y Cd (38-100%).

Tabla 5.12. Contribución relativa (%) media anual de cada una de las fuentes identificadas en PM₁₀ y PM_{2.5} a la concentración de cada especie química en Montseny.

%	Crustal		Regional 1		Marino		Biogénico		Regional 2	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
OM+EC	2	4	64	84	2	2	26			5
Al ₂ O ₃	89	100	14		2	8				
Ca	63	68	34		5	6				21
K	54	36	39	31	7	9	1			26
Na	16	14	4	40	66	42	12			1
Mg	68	70	13		20	9	1			17
Fe	81	90	24	18	2		13			
SO ₄ ²⁻	6	1	65	87	16	12	14			
NO ₃ ⁻			95	27	9					77
Cl ⁻	19		21		49					
NH ₄ ⁺			92	72	10	3				30
Li	73	64	20	36	7	3				
P	34	23	17	60	7	17	40			
Ti	84	99	19	8	1	2				
V	15	15	83	80	3	7	4			
Cr	27	16	75	59						21
Mn	51	40	46	43	1					15
Co	46		36		14					
Ni	12	9	92	88	2					5
Cu			45				61			
Zn	1	7	93	84			8			8
As	20	8	70	87	3	2	6			1
Rb	70	66	17	32	7	4	8			
Sr	68	77	16	16	13	10	2			
Cd	5		75	74		5	11			20
Sn	10	2	82	100		4	5			
Sb	1	1	93	83		3	10			13
Ba	49		35				13			
La	82	75		19	10		7			
Ce	83	76		17	10		7			
Pb	4	5	95	81						11

La **fuerza industrial 1**, detectada en Castillo de Bellver, representa el mayor foco emisor de Sb y Ba en PM₁₀ (56-85%), y de As, Sb y Pb en PM_{2.5} (66-87%).

La **fuerza industrial 2**, identificada en Barcelona-CSIC, contribuye de forma dominante a la concentración de Zn, As, Cd y Pb, en PM₁₀ y PM_{2.5} (35-65%).

La **fuerza industrial 3**, distinguida en Barcelona-CSIC en PM_{2.5}, supone el mayor foco emisor de Cu (65%) sobre la mencionada fracción granulométrica.

Tabla 5.13. Contribución relativa (%) media anual de cada una de las fuentes identificadas en PM₁₀ y PM_{2.5} a la concentración de cada especie química en Castillo de Bellver.

%	Crustal		Regional 1		Marino		Tráfico		Industrial 1		Actividades portuarias	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
OM+EC			14	29			58	41	25	27		4
Al ₂ O ₃	84	90	15	3			2				2	10
Ca	39	40	5	7					12	15	40	38
K	49	55		16	3		5	17			46	18
Na	4	6			43			25			51	74
Mg	27	33	3	6	20				5	15	42	43
Fe	66	96		8			4	1			34	
SO ₄ ²⁻	14	17	49	63			17		10	2	6	18
NO ₃ ⁻	5		23	7	13		60	100	3			
Cl ⁻		13			80		15	38		3	2	43
NH ₄ ⁺			39	57			64	45				
P	40								9		69	
Ti	117	103	20	3			5					
V	14	10	93	80			37	12				
Mn	84	82	21	17			2		11	8	19	
Ni	16	17	85	84			24		5		12	3
Cu	3	15	20				48	1	3	24	21	62
Zn	2	17	7	26					8		88	64
As	19	7	4		7		60	25	24	66	11	6
Rb	91	71	24	17	1		10	4	10	10		
Sr	63	81	16	12	19				9			9
Cd	3	14	12	15			86	40	10	11		23
Sn					18		89	96				4
Sb	2	1	8				13		85	84	9	17
Ba	39		28						56			
La	84		26		4		11		7			
Ce	100		21		5		7		6			
Pb	10	14					50	5	45	87	10	

La **combustión de fuel-oil**, reconocida como fuente individual en Barcelona-CSIC, constituye una fuente importante de V, Ni y Co en PM₁₀ y PM_{2.5} (16-38%). Es la fuente más importante de Cr en PM_{2.5} (37%).

Las **actividades portuarias**, diferenciadas en Castillo de Bellver, aportan la mayor parte del Ca, Na, Mg, P y Zn determinado en PM₁₀ (40-88%). Contribuyen de manera significativa a la concentración de K y Fe (34-46%). En PM_{2.5} constituyen la fuente más importante de Na, Cl⁻, Cu y Zn (43-74%). Hay que tener presente que en PM_{2.5} las actividades portuarias y la fuente marina aparecen como una sola fuente, que se ha denominado actividades portuarias, y de allí la elevada contribución a los niveles de Na y Cl⁻.

Las **emisiones biogénicas**, identificadas en Montseny en PM₁₀, representan la fuente más importante de P y Cu (40-61%), contribuyendo significativamente a los niveles de OM+EC (26%).

Tabla 5.14. Contribución relativa (%) media anual de cada una de las fuentes identificadas en PM₁₀ y PM_{2.5} a la concentración de cada especie química en Barcelona-CSIC.

%	Crustal		Regional 1		Marino		Tráfico		Industrial 2		Combustión fuel-oil		Industrial 3	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
OM+EC	9	12	17	15	1		69	51	3	13	1			5
Al ₂ O ₃	90	80	3			10	2				6	7		6
Ca	65	82	3			1	23	2	9	8		3		5
K	63	46	12	24	5	2	12	13	4	14	5			1
Na	9	20	3	10	85	55		10			1	2		
Mg	59	48	3		35	40				5	4	4		1
Fe	42	57	4				52	32	2	6	1	2		4
SO ₄ ²⁻	31	17	51	55	6	8		11	4	5	7	3		
NO ₃ ⁻			65	59	8		21	6	6	26	1			12
Cl ⁻			3	2	92	70	4	4		14				12
NH ₄ ⁺			80	71			11	12	6	16	3			1
Li	72	59	10	18			12	15	5	3		1		
P	46	46	7	14		4	39	28	4	1	1	5		
Ti	84	88	5	1		10	8				5	4		
V	22	15	25	42	5	5	19	21	2		28	20		
Cr	25	15					58	20	8	17	9	37		7
Mn	40	33	12	13			35	18	13	31				4
Co	49	28	11	8		23	14		6	9	16	19		9
Ni	18	13	17	30			33	18	1	1	31	38		
Cu		10			2	3	82	19	3		13	1		65
Zn	18	10	22	23			24	5	35	60				1
Ga	68	58	2	5		3	12	7	11	14	7	6		7
As	25	10		1	4	16	17	17	45	50	9	6		
Rb	74	66	5	11		1	16	9	4	10	2	1		1
Sr	76	69	2	11	2	10	16	10	2		2			
Cd			14		7	20	11	7	65	61	5	12		
Sn	23	9		5		3	71	73	3	7	4	6		
Sb	14	24	2	4			80	59	5	12		2		
La	93	69				4	13	17	5	6	5	7		
Ce	88	71					18	21	2	3	5	5		
Nd	104	82				5	2	7	2		7	8		
Pb	20	10	19	20			28	19	48	52				

5.5. Resumen y conclusiones

- La identificación de fuentes de material particulado atmosférico utilizando dos metodologías basadas en la aplicación de modelos receptores, PCA y PMF ha culminado en la obtención de resultados similares, obteniéndose entre cuatro y siete fuentes de material particulado atmosférico que condicionan la variabilidad de los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en las áreas de estudio. Se han identificado tres fuentes comunes: crustal, marina y regional 1. Además se han obtenido fuentes de carácter local: tráfico rodado, perfiles industriales y de combustión de fuel-oil, actividades portuarias y contribución biogénica. Mediante la aplicación de un análisis de regresión multilíneal se ha cuantificado el aporte medio diario de cada una de las fuentes.

- En Montseny la variabilidad de los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$ está fuertemente condicionada por la fuente regional 1, que representa el 58% y 65% del PM_{10} y $PM_{2.5}$. Esta fuente de material particulado atmosférico representa en este emplazamiento la contaminación a escala regional del Noreste de la Península Ibérica. Se ha obtenido una segunda fuente regional en la fracción $PM_{2.5}$, que supone el 18% de la masa y refleja los aportes que se registran durante escenarios anticiclónicos en otoño-invierno desde la zona del Vallès Oriental y Occidental. Las fuentes crustal y marina, de origen natural en este emplazamiento, representan el 23 y 9% del PM_{10} y el 12 y 5% de $PM_{2.5}$, respectivamente. Finalmente, las emisiones biogénicas suponen una parte mínima del PM_{10} (2%).

- En Castillo de Bellver, la fuente crustal, en su mayoría de origen antrópico, representa el 17 y 20% del PM_{10} y $PM_{2.5}$, respectivamente. La fuente regional 1, que representa los aportes regionales del Mediterráneo occidental y aparece influenciada por las emisiones de la combustión de fuel-oil derivadas del tráfico marítimo, contribuye el 24 y 36% a los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$. La fuente marina representa el 14% del PM_{10} , no habiéndose identificado de forma individual en $PM_{2.5}$. El tráfico rodado representa el 28% del PM_{10} , reduciéndose la contribución en $PM_{2.5}$ (14%). Las actividades portuarias, atribuidas esencialmente al manejo de graneles en la zona portuaria, representan el 6-7% del PM_{10} y $PM_{2.5}$ en Castillo de Bellver. La fuente industrial 1, cuyo origen es incierto, supone el 6% del PM_{10} y 2% del $PM_{2.5}$.

- En Barcelona-CSIC, la fuente crustal, en su mayoría de origen antrópico constituye el 30 y 19% del PM_{10} y $PM_{2.5}$, respectivamente. La fuente regional 1 supone el 27 y 36% del PM_{10} y $PM_{2.5}$, englobando tanto la contaminación a escala regional como la transformación de los precursores gaseosos emitidos en el área urbana. La fuente marina representa solamente el 5% del PM_{10} , y el 1% del $PM_{2.5}$. El tráfico rodado supone entre el 19-21% del PM_{10} y $PM_{2.5}$, si bien este factor solamente refleja la contribución primaria a los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$ que aporta esta fuente. Teniendo en cuenta que una parte importante de los niveles de nitrato amónico que se registran

en este emplazamiento se originan a partir de los contaminantes gaseosos derivados de la combustión en los motores de los vehículos, y que la mayor parte de la materia cristal que se ha determinado está relacionada con los procesos de resuspensión ocasionados por el tráfico rodado, se ha determinado que la contribución real de esta fuente de emisión supone como mínimo el 40% de los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5}. Las fuentes industriales identificadas y la combustión de fuel-oil representan entre el 2-11% del PM₁₀ o PM_{2.5}.

- Las fuentes observadas presentan en muchos casos una tendencia estacional clara. Algunas fuentes presentan máximas contribuciones durante los meses de invierno, y se deben a los siguientes factores:

- 1) La disminución del espesor de la capa de mezcla resulta en menor dispersión de los contaminantes, condicionando la estacionalidad observada en el **tráfico rodado**.
- 2) Las intensas advecciones de masas de aire de origen atlántico que se registran en otoño-invierno provocan una mayor agitación de la superficie del mar, lo que origina mayores niveles de **aerosol marino** en Castillo de Bellver.
- 3) El desarrollo de escenarios meteorológicos específicos durante el periodo invernal, unido a la estabilidad termodinámica de algunos componentes químicos como el nitrato amónico, condicionan la marcada contribución estacional de la **fente regional 2** en Montseny.
- 4) Las **actividades portuarias** y la **fente industrial 3** presentan máxima contribución en invierno que se relaciona con la predominancia de determinados escenarios de transporte durante el periodo invernal.

- Otras fuentes de material particulado atmosférico presentan un patrón estacional inverso, es decir, con una mayor contribución durante el periodo estival. Los factores que determinan esta evolución son diversos y se exponen a continuación:

- 1) La menor precipitación y en consecuencia mayor resuspensión (natural y antrópica), unida a la mayor frecuencia de episodios africanos que ocurren en el periodo estival, inciden en mayores niveles estivales de la **fente cristal**.
- 2) El incremento de la dinámica de brisas que se produce en verano se relaciona con el máximo estival de la **fente marina** observado en Montseny. Del mismo modo, el máximo estival detectado en la fuente **combustión de fuel-oil** se relaciona con las mayores emisiones que se registran en las zonas costeras, derivadas tanto de procesos de generación eléctrica como del tráfico marítimo.
- 3) La menor renovación de la atmósfera durante la época estival, con frecuentes escenarios de recirculación de masas de aire, así como la mayor velocidad de conversión de SO₂ a SO₄²⁻ explican en gran medida el máximo estival que presenta la **fente regional 1**.

- 4) La mayor concentración de O_3 , las mayores emisiones biogénicas de compuestos orgánicos volátiles (monoterpenos e isoprenos) y los mayores niveles de $(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ contribuyen a la formación de compuestos orgánicos secundarios, resultando en una mayor **contribución biogénica** durante el periodo estival.

- Se ha cuantificado el aporte de cada una de las fuentes a las concentraciones de las diferentes especies químicas.

- 1) La fuente crustal contribuye de forma mayoritaria a las concentraciones de Al_2O_3 , Ca, K, Mg, Fe, Li, Ti, Mn, Ga, Rb, Sr, La, Ce y Nd, tanto en PM_{10} como en $PM_{2.5}$ en las tres áreas de estudio (39-100%).
- 2) Los aportes marinos representan la fuente más importante de Na y Cl^- (42-92%), aunque pueden suponer una fuente destacada de Mg (9-40%).
- 3) La fuente regional 1 contribuye mayoritariamente a las concentraciones de SO_4^{2-} y NH_4^+ (39-92%), y en muchos casos a las de NO_3^- , V y Ni (59-93%). En Montseny, la contribución de la fuente regional 1 es dominante sobre las concentraciones de buena parte de los componentes determinados en PM_{10} .
- 4) La fuente regional 2 aporta hasta el 70% del NO_3^- , y entre el 20-31% del Ca, K, NH_4^+ , Cr y Cd.
- 5) El tráfico rodado contribuye de forma a la concentración de OM+EC, Cu y Sn (48-89%). En Barcelona-CSIC destaca la importante contribución que ejerce sobre los niveles de Fe, Cr y Sb (52-80%), mientras que en Castillo de Bellver aporta buena parte del NO_3^- , NH_4^+ , As, Cd y Pb (38-100%).
- 6) Las fuentes industriales representan el mayor foco emisor de As, Sb y Pb en Castillo de Bellver (56-87%), y de Cu, Zn, As, Cd y Pb, en Barcelona-CSIC (35-65%).
- 7) La combustión de fuel-oil constituye una fuente importante de V, Ni y Co (16-38%) en PM_{10} , y la mayor fuente de Cr en $PM_{2.5}$ (37%).
- 8) Las actividades portuarias aportan la mayor parte del Ca, Na, Mg, P y Zn en Castillo de Bellver (34-88%).
- 9) Las emisiones biogénicas representan la fuente más importante de P y Cu (40-61%) en Montseny, contribuyendo significativamente a los niveles de OM+EC (26%).

- La aplicación del modelo de análisis de componentes principales ha proporcionado unos resultados satisfactorios. Sin embargo es necesario el conocimiento previo de las posibles fuentes de emisión y de algunas particularidades de cada una de las zonas de estudio para la interpretación de los factores obtenidos. En futuros trabajos se aplicarán modelos de contribución de fuentes más sofisticados (Chemical Mass Balance, CMB), que contribuirán con gran probabilidad a la individualización de un mayor número de fuentes.

**6. CUANTIFICACIÓN DEL APORTE DE
POLVO MINERAL AFRICANO A LOS
NIVELES DE PM₁₀**

6. CUANTIFICACIÓN DEL APORTE DE POLVO MINERAL AFRICANO A LOS NIVELES DE PM₁₀

6.1. Introducción

En España, hasta el año 2001, la medida del contenido en Humos Negros (HN) y de los niveles de partículas en suspensión totales (PST) eran los parámetros de control referentes a los niveles de material particulado en suspensión. La entrada en vigor de la Directiva de Calidad de Aire actual, 1999/30/CE, supuso un cambio de parámetro de control, desde PST y HN a PM₁₀. Esta Directiva establece un valor límite anual de PM₁₀ para 2005 de 40 µg/m³ y un valor límite diario (VLD) de 50 µg/m³; que no deberá excederse en más de 35 ocasiones al año.

Los niveles de PM₁₀ y el número de superaciones del VLD incrementarán desde las zonas de fondo regional, donde el grado de influencia antrópica será reducido, hasta los *hotspots* industriales o de tráfico, donde la influencia de las emisiones antrópicas es muy importante. Sin embargo, en determinadas zonas geográficas, los aportes naturales de diversa índole pueden contribuir de forma importante a los niveles de PM₁₀, lo cual supone una desventaja a efectos de cumplimiento de dicha Directiva. En estas zonas, los aportes naturales se registran en todos los tipos de emplazamientos, independientemente del grado de influencia antrópica que presenten, resultando sencilla la identificación de los mismos en las áreas de fondo regional.

Según se establece en la Directiva 1999/30/CE, podrán descontarse las superaciones de los valores límite (anual y diario) siempre que se demuestre que dichos valores son sobrepasados por la influencia de fenómenos naturales como pueden ser (según el artículo 2.15 de la Directiva 1999/30/CE): *“las erupciones volcánicas, actividad sísmica, actividad geotérmica, o los incendios de zonas silvestres, los fuertes vientos o la resuspensión atmosférica o el transporte de partículas naturales procedentes de regiones áridas”*. En estos casos, los estados miembros de la CE deberán justificar y demostrar ante la Comisión que estas superaciones están causadas por fenómenos naturales. En la II Posición Común de la CE sobre PM (CE 2004), se expone y demuestra que el parámetro PM_{2.5} está también afectado por los episodios naturales.

En el borrador de octubre de 2006 de la nueva Directiva de Calidad del Aire, las fuentes anteriores se amplían y se define aporte natural de PM como (artículo 2, apartado 15): *“emisiones de contaminantes no causadas directa o indirectamente por las actividades humanas, incluyendo episodios naturales como, las erupciones*

volcánicas, actividad sísmica, actividad geotérmica, incendios de zonas silvestres, los fuertes vientos, el aerosol marino o la resuspensión atmosférica o el transporte de partículas naturales procedentes de regiones áridas.” (el texto subrayado marca las diferencias respecto a la definición anterior).

En el caso concreto de España, los episodios naturales con mayor repercusión en los niveles de PM son los episodios de aporte de polvo africano (Querol et al., 1998a, 1998b; Artíñano et al., 2001; Rodríguez et al., 2001; Escudero et al., 2005), aunque los incendios forestales y el aerosol marino (cornisa atlántica, islas Canarias y Madeira) pueden tener gran incidencia.

Desde el año 2001, la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental del Ministerio de Medio Ambiente, a través del Convenio de colaboración con el CSIC e INM, conjuntamente con CIEMAT y Universidad de Huelva, genera y distribuye, entre las Comunidades Autónomas, informes anuales para la justificación de cada uno de los episodios africanos ocurridos a lo largo del año en las diferentes zonas geográficas que se han considerado. Ello permite la identificación de posibles superaciones del valor límite diario de PM₁₀ causadas por los episodios africanos. Sin embargo, esta metodología presenta limitaciones importantes y resulta en cierto modo incompleta, pues no proporciona la cuantificación del aporte natural. Pueden darse casos en que el aporte natural no sea la causa de la superación del valor límite de PM₁₀, pero al identificarse dicho aporte la superación del valor límite se atribuye a causas naturales.

En este capítulo se presenta una propuesta de metodología referente a la cuantificación del aporte natural registrado durante episodios de intrusión de masas de aire de origen africano. Esta nueva metodología supone un cambio importante con respecto a lo que se ha estado realizando hasta el año 2005. Los aspectos novedosos son los siguientes:

- 1) Se cuantifica el aporte medio diario natural (africano) a los niveles de PM₁₀.
- 2) No se elimina ningún día de medida para el cálculo del promedio anual, sino que se suministran por separado los niveles medios de PM y la contribución media natural.
- 3) Puede complementar los estudios de contribución de fuentes que se realizan, ayudando a discernir entre la materia mineral de origen externo y la de origen local y/o regional.
- 4) Permite distinguir entre las superaciones del VLD causadas estrictamente por emisiones antrópicas de aquellas atribuibles a causas naturales, lo cual es de gran interés en calidad del aire y a nivel científico.
- 5) Esta información es básica para las redes de calidad del aire en la aplicación de la Directiva en vigor. Además es de gran utilidad a nivel científico, en estudios, tanto epidemiológicos como climáticos.

En la Tabla 6.1 se presentan datos de PM₁₀ en una estación concreta, donde se han identificado los diferentes escenarios meteorológicos. La aplicación de la metodología anterior (descartando los días con influencia de masas de aire de origen norteafricano) y la propuesta actual puede suponer diferencias importantes con respecto al promedio anual de PM₁₀ y al número de superaciones del VLD.

Tabla 6.1. Ejemplo de aplicación de la metodología anterior y la que se propone en este capítulo. >VLD: superación del valor límite diario de PM₁₀ de 50 µg/m³.

Día	Anteriormente			Propuesta actual			
	PM ₁₀	>VLD	>VLD sin NAF	PM ₁₀	Carga polvo	PM ₁₀ sin polvo	>VLD
1	25			25	0	25	
2	35			35	0	35	
3	48				10	38	
4	65	1			12	52	1
5	80	1	1	80	0	80	1
6	23			23	0	23	
7	22			22	0	22	
8	40			40	0	40	
9	44			44	0	44	
10	35			35	0	35	
11	90	1	1	90	0	90	1
12	85	1			45	40	
13	40				22	18	
14	21				3	18	
15	12			12	0	12	
media	44	4	2	41	6	38	3

6.2. Metodología propuesta

La metodología desarrollada consta de dos partes diferenciadas:

- 1) Identificación de los días en que se ha registrado un aporte externo, en este caso de polvo mineral de origen africano.
- 2) Aplicación de la metodología desarrollada.

La identificación del impacto de masas de aire procedentes del Norte de África se realiza de la misma forma que viene realizando, a partir de la interpretación de diversas herramientas meteorológicas (cálculo de retrotrayectorias de masas de aire y análisis de mapas de altura geopotencial), mapas de aerosoles suministrados por diversas instituciones:

(índices de aerosoles OMI, <ftp://toms.gsfc.nasa.gov/pub/omi/images/aerosol/>; simulaciones SKIRON, <http://forecast.uoa.gr/>; mapas de aerosoles DREAM, <http://www.bsc.es/projects/earthscience/DREAM/>; y mapas de aerosoles NAAPs, <http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/>) e imágenes de satélite (SeaWiFS: <http://seawifs.gsfc.nasa.gov/cgibrs/seawifs/>).

La caracterización diaria del origen de las masas de aire permite identificar posibles episodios de transporte de partículas de origen externo, en concreto los días en que se ha producido el impacto de masas de aire de origen norteafricano.

Los diferentes episodios naturales, y en este caso concreto los episodios africanos, afectan a todos los tipos de estación, y son fácilmente identificables en las áreas de fondo regional. Por ello, estas zonas son los emplazamientos idóneos para la identificación y cuantificación del impacto de estos episodios. En los casos en que se registre el impacto de un episodio de este tipo, éste será fácilmente identificable debido a que originará, en la mayor parte de los casos, un incremento destacado sobre los niveles de PM.

Durante los episodios en que se ha detectado la influencia de aportes naturales sobre los niveles de PM, la cuantificación de dichos aportes naturales es de gran interés. La diferencia entre el valor de PM₁₀ determinado experimentalmente y el nivel de fondo de PM₁₀ (sería la concentración de PM₁₀ que se obtendría en caso de no registrarse el aporte natural) durante el día que está siendo evaluado será la contribución natural a los niveles de PM₁₀. Para cuantificar los niveles de PM₁₀ aportados por el fondo regional para un día de influencia africana (no toda la masa de PM de ese día en concreto es de origen africano), se procederá a determinar el **percentil 40 medio móvil** para cada día de medida, eliminando para dicho cálculo los días en que se ha determinado impacto de masas de aire africano. Para ello se tomará el día en evaluación en la posición 20 dentro de la serie de 40 días móviles. La elección del percentil 40 medio móvil como una aproximación a los niveles de fondo regional se basa en trabajos previos realizados en estaciones EMEP de España (Escudero, 2006). En la Figura 6.1 se demuestra, para Montseny y Castillo de Bellver, que la media móvil de PM₁₀ durante los episodios de advección atlántica (con bajos aportes externos de PM sobre la península, que pueden ser considerados como los niveles de fondo de PM) y el percentil 40 medio móvil (calculado a partir de los niveles de PM₁₀ diarios, eliminando los días con impacto de masas de aire de procedencia africana) son muy similares, pudiendo considerarse como una buena aproximación a los niveles de fondo de una región.

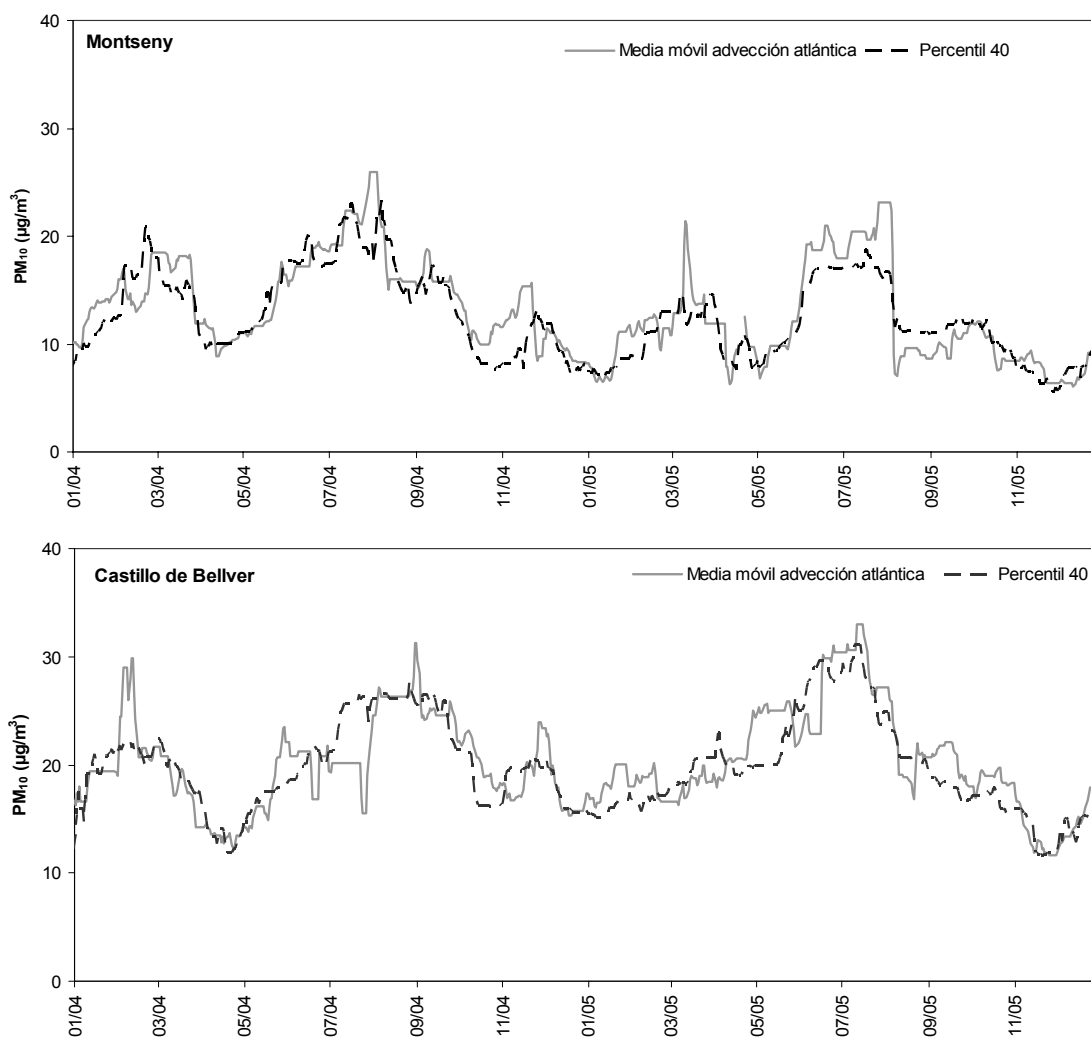


Figura 6.1. Comparación entre los valores medios diarios correspondientes la media móvil de los días de advección atlántica y el percentil 40 medio móvil calculado a partir de los niveles medios diarios de PM₁₀ excluyendo los días con impacto de masas de aire africano, para Montseny (superior) y Castillo de Bellver (inferior) durante el periodo 2004-2005.

La elección del percentil 40 medio móvil (P40) se ha determinado de forma experimental a partir de la comparación entre los niveles de PM₁₀ promedio obtenidos durante los escenarios de advección atlántica y diferentes percentiles (P5, P10, P30, P40 y P50) en las distintas estaciones EMEP (Figura 6.2). Este procedimiento experimental determina que el percentil 40 es el que más se ajusta al promedio de los episodios de advección atlántica (coeficiente de correlación $R^2 = 0.86$; pendiente de la recta = 1.04), y por tanto a los niveles de fondo regional. La pendiente de la ecuación, ligeramente superior a 1, indica que este percentil es conservativo, ya que supone unos niveles de fondo ligeramente superiores a los reales.

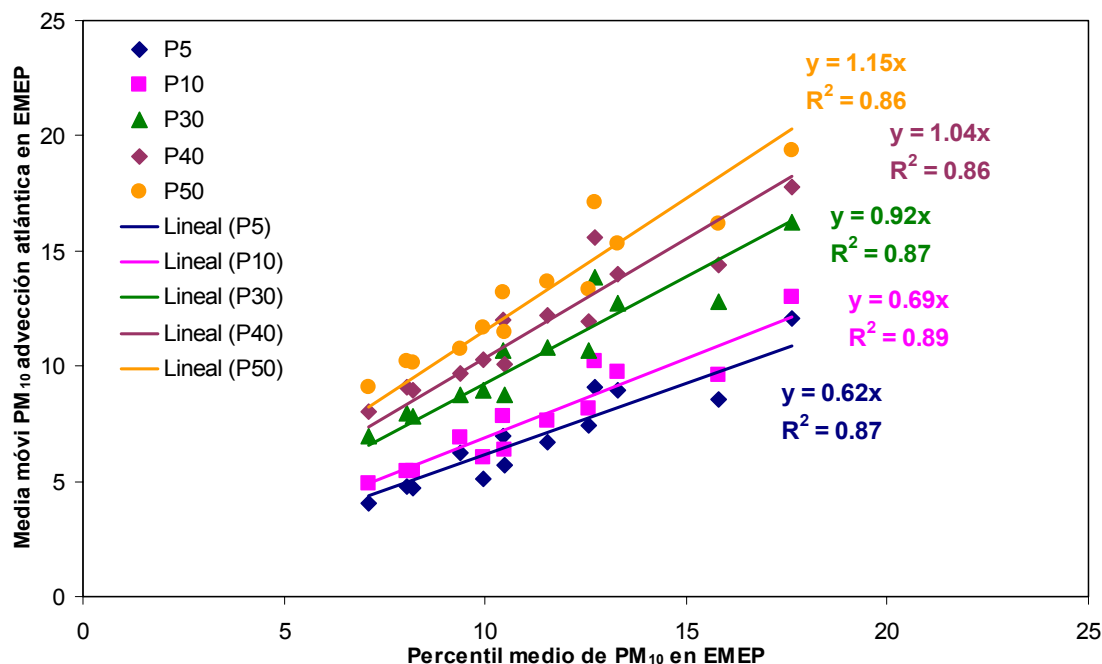


Figura 6.2. Correlación entre la media móvil de PM₁₀ correspondiente a los escenarios de advección atlántica y el percentil móvil medio (P5, P10, P30, P40 y P50) para las diferentes estaciones EMEP.

A partir de los niveles medios diarios de PM₁₀ de la estación de fondo regional y el percentil 40 móvil (calculado sin considerar los días con influencia de masas de aire de origen norteafricano), es posible determinar la carga neta media diaria de materia mineral asociada al episodio africano. En la Tabla 6.2 se muestra un ejemplo real correspondiente a Montseny. Tal y como se observa en la Tabla 6.2, pueden darse casos en que los valores calculados para el aporte externo sean números negativos. Ello puede deberse a varios motivos:

- 1) El episodio africano no se ha producido aunque las diferentes herramientas indicaban lo contrario.
- 2) Se ha registrado precipitación durante el episodio, lo que ha originado el descenso de los niveles de PM.
- 3) Diferentes factores meteorológicos, unidos a un episodio africano poco intenso, y unos niveles de fondo regional (P40) elevados.

En estos casos se asume que el aporte externo, o bien no ha existido, o bien es mínimo, y por tanto se le asigna el valor de "0".

Tabla 6.2. Ejemplo real, correspondiente a Montseny, donde se muestra el origen de las masas de aire para cada día, los niveles medios diarios de PM₁₀, los niveles medios diarios de PM₁₀ excluyendo los valores registrados durante días con influencia de masas de aire de origen africano, el percentil 40 medio móvil calculado para cada día, y el aporte externo obtenido de la diferencia entre el nivel medio diario de PM₁₀ y el valor del P40 para ese mismo día.

Fecha	Origen masas aire	PM ₁₀	PM ₁₀ sin NAF	P40	Aporte externo
01/07/04	8 (REG)	23	23	18	
02/07/04	3 (AW)	25	25	18	
03/07/04	3 (AW)	23	23	18	
04/07/04	5 (NAF)	25		18	7
05/07/04	5 (NAF)	23		19	4
06/07/04	5 (NAF)	22		19	3
07/07/04	5 (NAF)	25		21	4
08/07/04	3 (AW)	22	22	21	
09/07/04	2 (ANW)	15	15	21	
10/07/04	2 (ANW)	18	18	22	
11/07/04	2 (ANW)	17	17	22	
12/07/04	2 (ANW)	19	19	22	
13/07/04	2 (ANW)	16	16	21	
14/07/04	2 ANW)	17	17	22	
15/07/04	8 REG)	21	21	23	
16/07/04	8 (REG)	24	24	23	
17/07/04	8 (REG)	17	17	23	
18/07/04	5 (NAF)	16		22	-6 (0)
19/07/04	5 (NAF)	20		21	-2 (0)
20/07/04	8 (REG)	31	31	21	
21/07/04	8 (REG)	35	35	20	
22/07/04	5 (NAF)	35		20	16
23/07/04	5 (NAF)	52		19	33
24/07/04	5 (NAF)	44		19	25
25/07/04	2 (ANW)	34	34	19	
26/07/04	2 (ANW)	30	30	19	
27/07/04	2 (ANW)	32	32	19	
28/07/04	8 (REG)	29	29	18	
29/07/04	8 (REG)	29	29	19	
30/07/04	8 (REG)	30	30	19	
31/07/04	8 (REG)	32	32	19	

6.3. Validación experimental de la metodología propuesta

La metodología propuesta en este capítulo, cuya finalidad es la cuantificación del aporte externo de los episodios africanos sobre los niveles de PM, puede ser validada mediante la comparación del aporte externo calculado y el contenido en materia mineral determinado de forma experimental en los emplazamientos de fondo regional. Esta validación se ha realizado para Montseny y Castillo de Bellver, donde se ha efectuado la caracterización química completa de PM₁₀ y PM_{2.5} en un número elevado de muestras, muchas de ellas tomadas durante episodios africanos.

En la Figura 6.3 se muestra la comparación entre el aporte externo calculado para la fracción PM₁₀ y el contenido en materia mineral determinado en la misma fracción granulométrica. Los resultados obtenidos en ambos emplazamientos son satisfactorios, mostrando los datos un coeficiente de correlación R² entre 0.64 y 0.70, y una pendiente de la recta de 1.02 en Montseny y 0.87 en Castillo de Bellver. La pendiente de la ecuación obtenida en Montseny, muy próxima a 1, indica que el aporte calculado se ajusta bien al contenido en materia mineral determinado experimentalmente. La pendiente de la ecuación obtenida en Castillo de Bellver, próxima 0.9, se debe a que en este emplazamiento parte de la materia mineral es de origen local. Estos resultados ratifican la validez de la metodología desarrollada, que supone una forma rápida, poco costosa económicamente y bastante aproximada a la realidad.

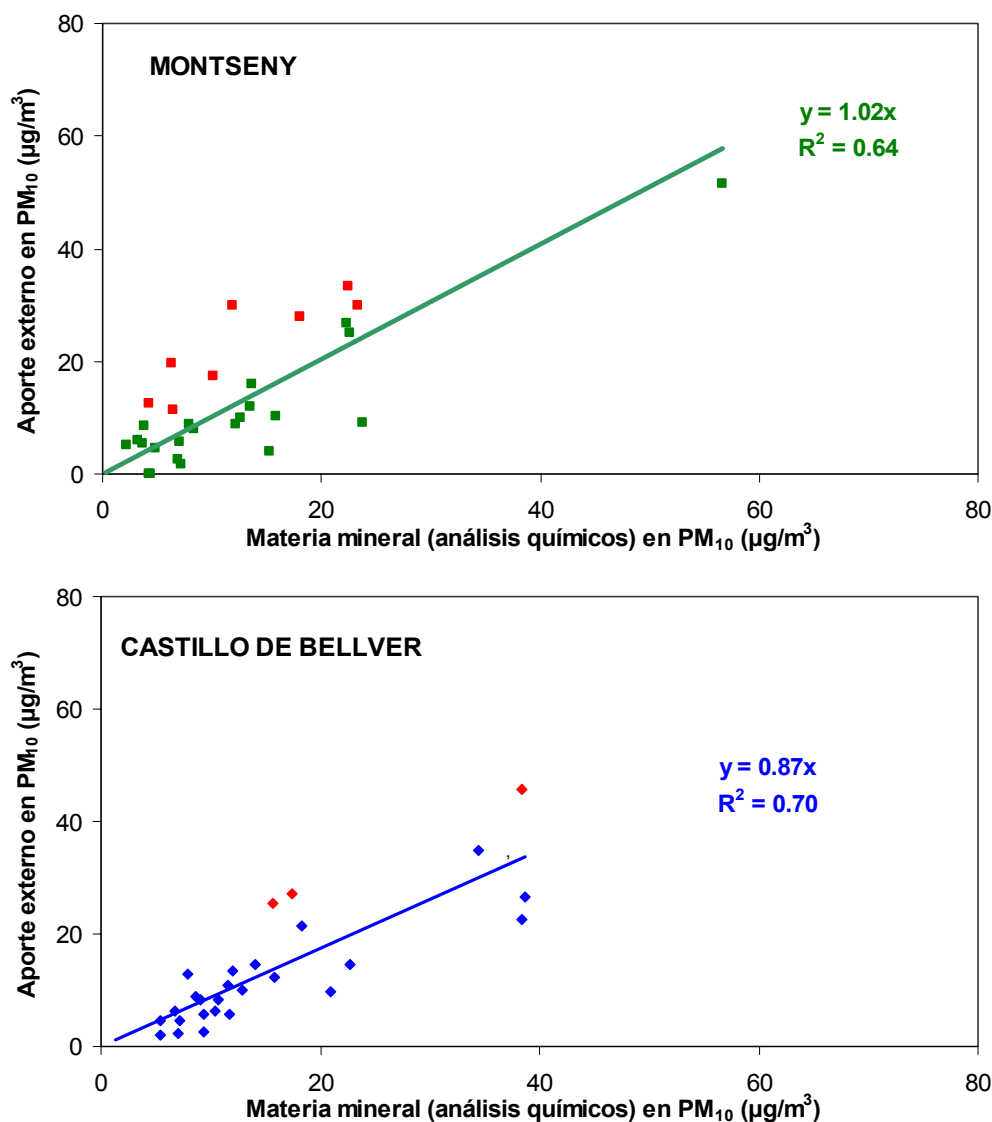


Figura 6.3. Comparación entre el aporte externo calculado y la materia mineral contenida en PM₁₀ en Montseny (superior) y Castillo de Bellver (inferior) durante los episodios africanos. Se señalan en rojo los días en que se detecta una mayor sobrestimación del aporte externo.

En ocasiones, la metodología propuesta infravalora ligeramente la concentración del aporte de polvo mineral con respecto al contenido en materia mineral determinado en PM₁₀, lo cual puede deberse a la influencia de otro tipo de procesos como resuspensión a nivel local, o simplemente a que en esos casos concretos el aporte calculado no se ha ajustado correctamente al aporte real por causas diversas. En otras ocasiones, el resultado es opuesto y la metodología desarrollada sobrevalora ligeramente el aporte de polvo mineral calculado con respecto al contenido en materia mineral.

Los casos específicos en que se detecta una sobrestimación del aporte natural con respecto al contenido en materia mineral determinado a partir de los análisis químicos se producen durante situaciones meteorológicas específicas como la indicada en la Figura 6.4. Durante varias jornadas consecutivas se establece una situación anticiclónica sobre el Mediterráneo occidental, que origina la acumulación de contaminantes de origen antrópico a nivel local y/o regional. Tras varios días, este centro anticiclónico se desplaza hacia el Mediterráneo, desde donde favorece los vientos desde el Norte de África, lo cual origina el transporte de masas de aire desde las zonas desérticas del continente africano (Figura 6.4). En estos escenarios, la interacción entre las masas de aire locales (fuertemente contaminadas) y las masas de aire externas favorece la formación adicional de contaminantes de origen secundario (sulfato y nitrato cálcico, mayoritariamente), formados a partir de la reacción entre los carbonatos de origen externo y los compuestos antrópicos locales (HSO_4^- , H_2SO_4 , HNO_3 , entre otros). Estas situaciones se producen sobretodo a finales de otoño (octubre-noviembre) y en marzo.

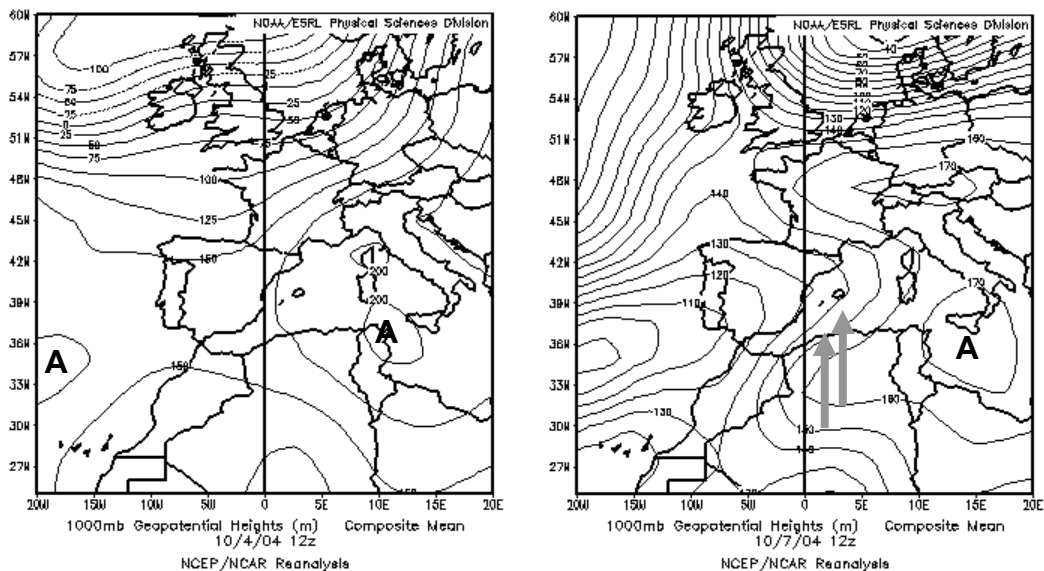


Figura 6.4. Mapas de altura geopotencial a 1000 mb para los días 4 (izquierda) y 7 (derecha) de octubre de 2004. La situación del día 4 favorece la acumulación de contaminantes a escala regional, ya que no se registra advección definida. La situación del día 7 favorece el transporte desde el Norte de África.

Considerando estos factores, se ha realizado de nuevo la correlación entre el aporte externo calculado y la materia mineral determinada en PM₁₀, a la que se ha sumado el contenido en sulfato, nitrato y amonio para los casos concretos en que se ha detectado este tipo de escenario (señalados en rojo). Como puede apreciarse, la correlación entre los datos incrementa de forma considerable, y además es muy similar en ambos casos (R^2 entorno a 0.85 y pendiente de la recta próxima a 0.8).

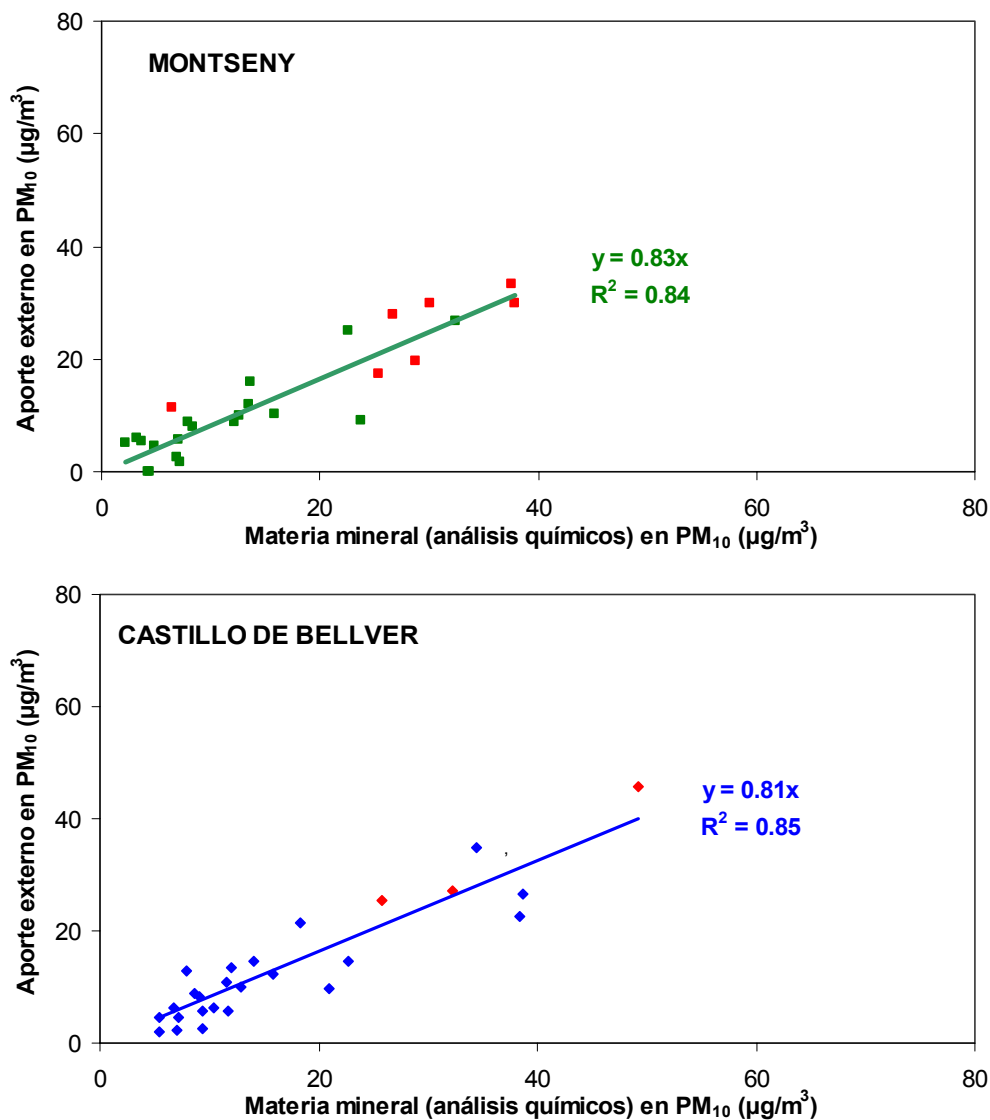


Figura 6.5. Comparación entre el aporte externo calculado y la materia mineral contenida en PM₁₀ en Montseny (superior) y Castillo de Bellver (inferior) durante los episodios africanos. Los datos de color rojo corresponden a escenarios durante los cuales la metodología desarrollada sobrestima el aporte externo. En estos casos se representa el aporte externo calculado y la suma entre materia mineral, sulfato, nitrato y amonio determinado en PM₁₀.

6.4. Aplicación de la metodología desarrollada en redes de control de calidad del aire

El desarrollo metodológico y la aplicación de dicha metodología se presentan en el esquema de la Figura 6.6. Actualmente, las redes de calidad del aire de las diferentes comunidades autónomas pertenecientes siguen los pasos que se muestran en la parte derecha del esquema de la Figura 6.6. La identificación de los episodios africanos (NAF) corre a cargo de un equipo científico compuesto por personal de diversas instituciones. La D.G. de Calidad y Evaluación Ambiental del Ministerio de Medio Ambiente, a través del Convenio de colaboración con el CSIC e INM, genera y distribuye, conjuntamente con CIEMAT y Universidad de Huelva, entre las Comunidades Autónomas, informes anuales y tablas resumen para la identificación y justificación de cada uno de los episodios africanos ocurridos a lo largo del año.

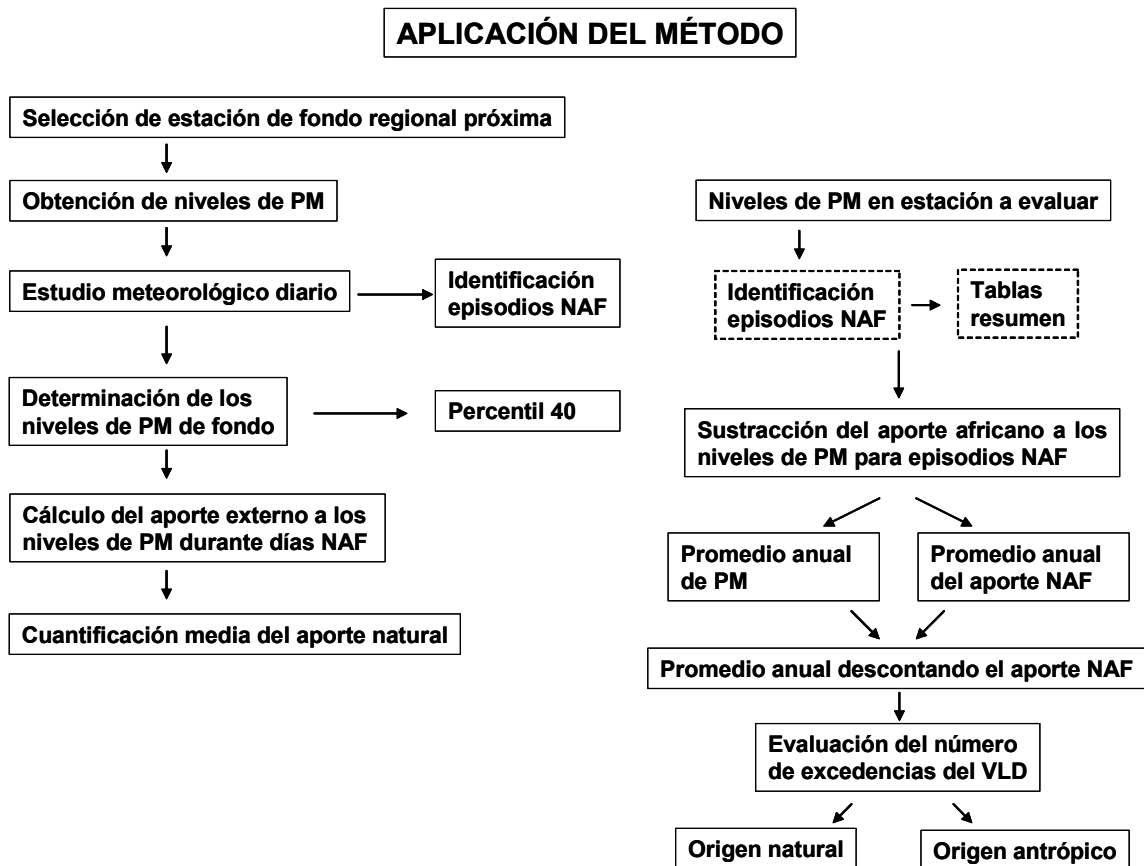


Figura 6.6. Esquema metodológico a seguir para el cálculo del aporte africano medio diario (izquierda) y su aplicación en las redes de calidad del aire (derecha).

Las diferentes Comunidades Autónomas tiene la función de seleccionar, en base a la estación que se quiere evaluar, la estación de fondo regional más próxima. El equipo científico habrá calculado, para las diferentes estaciones de fondo regional,

el aporte africano para cada día en que se ha detectado episodio de este tipo. De este modo, las diferentes Comunidades Autónomas deberán sustraer dicho aporte africano en los niveles de PM₁₀ registrados en la estación a evaluar durante los días en que se ha producido un episodio de este tipo. A partir de estos datos, podrán calcular el promedio de PM₁₀ anual real, el promedio de PM₁₀ sin la influencia del aporte natural, y la contribución media del aporte africano. Además, deberán evaluar el número de superaciones del valor límite diario (VLD) de PM₁₀ (50 µg/m³) totales y aquellas causas por el aporte africano. De este modo se dispondrá de una información completa y detallada sobre los niveles de PM₁₀ en un determinado emplazamiento concreto, que será de gran utilidad en el caso de la necesidad de aplicación de medidas correctoras para la mejora de la calidad del aire.

A modo de ejemplo se ha elaborado la Figura 6.7 donde se muestra un ejemplo ficticio de aplicación de esta metodología para dos casos concretos. En el primero de los casos (Figura 6.7 superior), se registra superación del VLD en la estación de fondo urbano y en la estación de tráfico, pero solamente en la estación de fondo urbano podría atribuirse a causas naturales. En el segundo de los casos (Figura 6.7 inferior) se detecta una superación del VLD en la estación de fondo urbano y en la estación de tráfico, pudiendo atribuirse en ambos casos al aporte africano. Esta metodología supone un cambio con respecto a la que se aplicaba anteriormente, ya que en este ejemplo ficticio, la influencia de masas de aire de origen africano hubiese supuesto la eliminación de la superación del VLD en ambos casos.

Esta metodología puede ayudar a discriminar los aportes crustales de origen local de aquellos de origen africano. Para el caso de Barcelona-CSIC en PM₁₀, se ha descontado el aporte natural calculado para Montseny (estación de fondo regional más próxima), al contenido en materia mineral (Figura 6.8). En muchos casos se constata que el aporte mineral local es mucho más importante que la contribución externa, y solamente bajo episodios muy intensos la contribución externa es dominante. En algún caso específico, coincidiendo con las situaciones específicas comentadas con anterioridad, señalados en la Figura 6.8 con un asterisco, la contribución externa resultó ser más elevada que el contenido en materia mineral determinado. En estos casos, la contribución externa se asumió igual al contenido en materia mineral determinado en Montseny, o en su defecto se le asignó al aporte local a la materia mineral un valor "0".

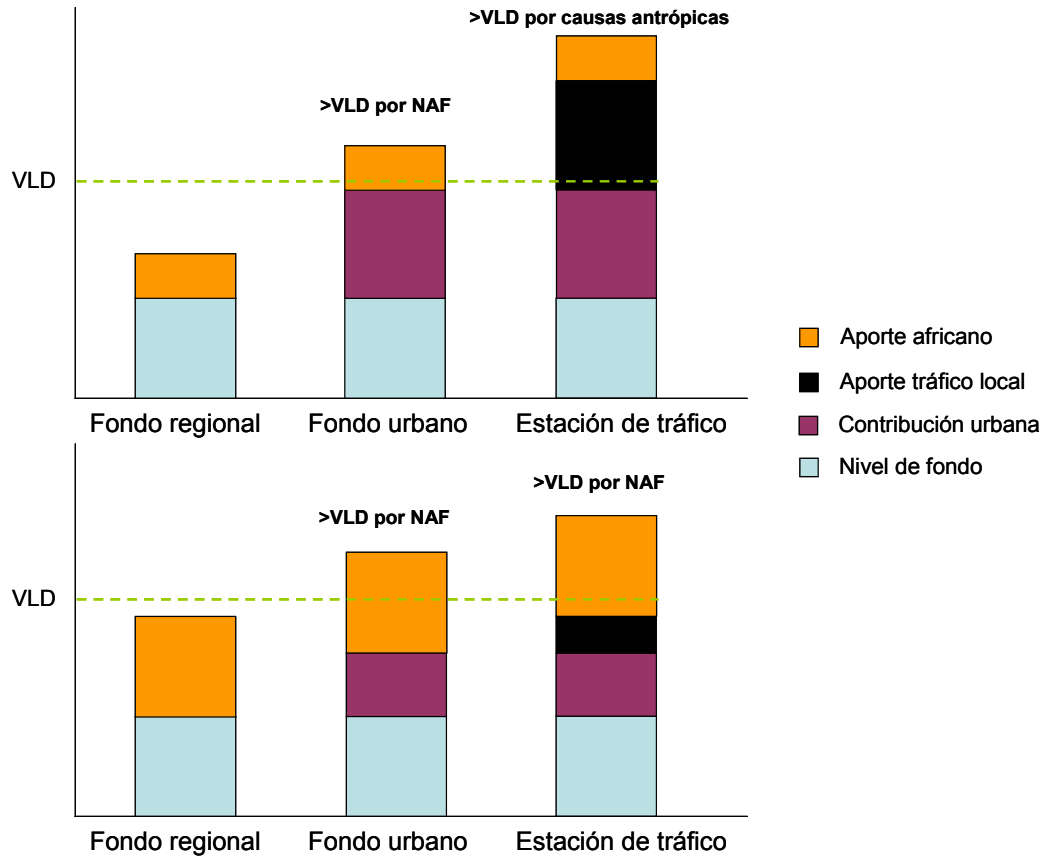


Figura 6.7. Ejemplo ficticio de aplicación de la metodología propuesta en una estación de fondo urbano y en una estación de tráfico bajo dos escenarios de intrusión de masas de aire africano.

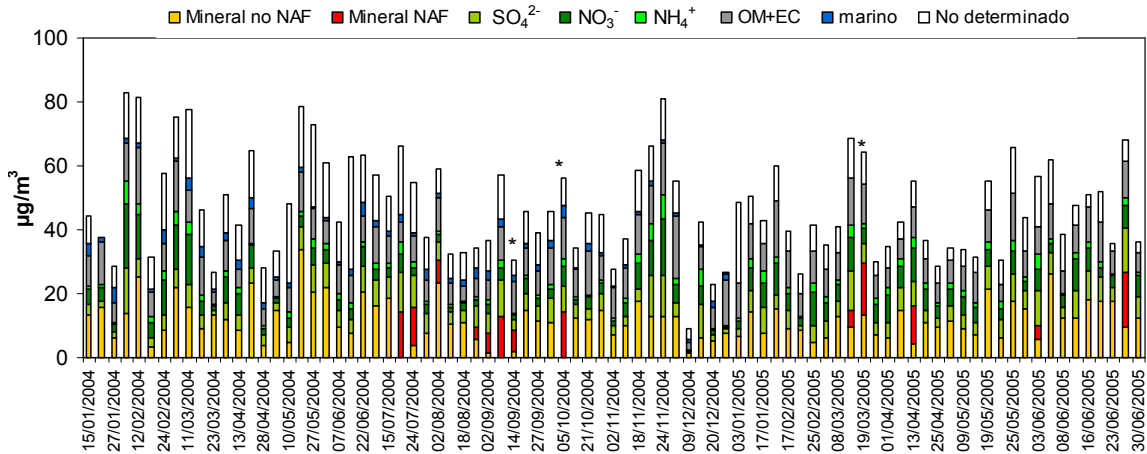


Figura 6.8. Especiación química de PM₁₀ (mineral, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, OM+EC, aerosol marino y fracción no determinada), durante el periodo enero 2004-junio 2005, en Barcelona-CSIC distinguiendo, para el caso de las muestras tomadas durante episodios africanos, la materia mineral de origen local y/o regional y aquella de origen africano. * La contribución de polvo africano se ha asumido igual al contenido en materia mineral determinado en Montseny. En los casos en que desconoce la concentración de materia mineral en Montseny se ha asignado al aporte local a la materia mineral un valor "0".

En la Figura 6.9 se muestra la contribución media del polvo africano a los niveles de PM₁₀ registrados en Barcelona-CSIC durante el periodo enero 2004-junio 2005. La contribución media natural alcanza 1.9 µg/m³, lo cual supone el 4% del PM₁₀. Aún así, los elevados niveles de materia mineral que se registran en este emplazamiento tiene un origen mayoritariamente antrópico (19%), relacionado en gran medida con la resuspensión causada por el tráfico rodado y los trabajos de construcción y demolición.

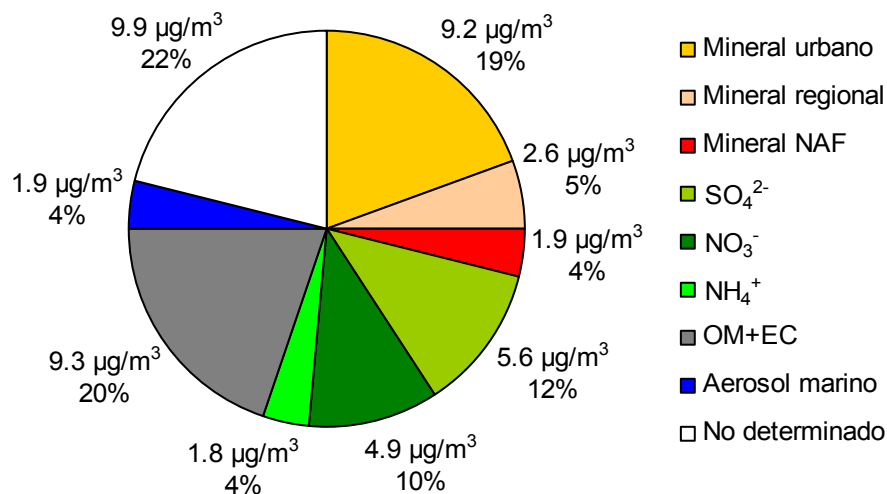


Figura 6.9. Especiación química de PM₁₀ (mineral, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, OM+EC, aerosol marino y fracción no determinada), durante el periodo enero 2004-junio 2005, en Barcelona-CSIC distinguiendo la materia mineral de origen local y/o regional y aquella de origen africano.

Mediante la aplicación de la metodología descrita en Pérez et al. (2007), los resultados que se obtienen son muy similares. Según esta metodología, el aporte medio del polvo africano en una estación de fondo regional puede calcularse de la siguiente forma:

$$\text{Mineral} = \text{Mineral NAF} + \text{Mineral Regional}$$

Identificar días NAF y calcular el Mineral NAF. Del mismo modo, calcular el mineral para los días sin aporte africano = Mineral Regional.

6.5. Limitaciones referentes a dicha metodología

Pueden darse casos en los que la masa de aire con elevada carga de polvo africano presente una mayor concentración del mismo a determinadas alturas. Dado que muchas de las estaciones de referencia seleccionadas (la estación de Montseny se localiza a 720 m.s.n.m.) se localizan en ocasiones a una altura mayor que las redes

urbanas próximas (Barcelona-CSIC está a 64 m.s.n.m.), pueden llegar a registrarse de forma puntual niveles de PM₁₀ superiores en determinadas estaciones de referencia respecto a las urbanas. En estos casos, al sustraer el aporte de polvo africano calculado, se obtendrá un valor negativo de contribución antrópica, lo cual no es posible. En estos casos se recomienda realizar el promedio entre el aporte de polvo africano calculado para la estación de referencia y para otra estación de referencia próxima. Si aún así la contribución antrópica es negativa, se propone lo siguiente:

- Aunque la contribución africana sea dominante, se consideraría como carga no africana el valor correspondiente al percentil 40 móvil para ese día concreto (calculado a partir de los niveles de PM₁₀ registrados en la estación urbana excluyendo los días con influencia de masas de aire de origen africano). Es decir, se asumiría que la contribución antrópica equivale al nivel de fondo de la estación urbana (calculado a partir del percentil 40).

El problema expuesto es de difícil solución, y se debe a la limitación de la representatividad de las medidas de las estaciones de referencia. Lo idóneo sería disponer de estaciones de referencia a escasa distancia de los núcleos urbanos e industriales, lo cual no es posible ya que estas estaciones se verían en muchos casos influenciadas por las emisiones antrópicas. Además resultaría una estrategia extremadamente costosa.

6.6. Resumen y conclusiones

- Se propone una metodología sencilla para la cuantificación del aporte de polvo mineral durante episodios de intrusión de masas de aire de origen africano.
- Se trata de un método económico y de fácil aplicabilidad que necesita únicamente de la identificación de los episodios africanos y los niveles de PM₁₀ de una estación de fondo regional. Con esta información, mediante el cálculo del percentil 40 medio móvil a partir de los niveles de PM₁₀, excluyendo aquellos días en que se ha identificado la influencia de las masas de aire de origen africano, se determina un valor medio diario equivalente a la contribución del fondo regional al PM₁₀. Con esta información es posible determinar la contribución media diaria de polvo africano.
- Se ha realizado la validación de dicha metodología a partir de la comparación entre el aporte de polvo mineral calculado y la materia mineral obtenida, determinada de forma experimental, en dos estaciones de medida (Montseny y Castillo de Bellver). Se verifica la validez de dicha metodología, aunque se identifican algunos episodios

que presentan una contribución natural teórica sobrevalorada con respecto al contenido en materia mineral determinado experimentalmente.

- En algunos casos se ha detectado una sobrestimación del aporte africano, reconociéndose un patrón meteorológico común en todos ellos: las masas de aire de origen africano interactúan con unas masas de aire muy contaminadas a escala regional, lo cual favorece la formación de aerosoles secundarios (sulfatos y nitratos de calcio y magnesio). En estos casos concretos (representan una mínima parte), el aporte externo calculado se ajusta muy bien a la suma de la concentración de sulfato + nitrato + materia mineral.

- La aplicación de esta metodología presenta numerosas ventajas tanto en lo referente a la calidad del aire (superaciones del VLD y sus causas, contribución natural a los niveles de PM₁₀ en un determinado emplazamiento, etc) como a nivel científico.

- Para el caso de Barcelona-CSIC esta metodología permite distinguir entre el aporte mineral natural y el aporte local y/o regional durante los días en que se ha registrado episodio africano. En promedio, durante el periodo enero 2004-junio 2005 la contribución de polvo africano a los niveles de PM₁₀ en Barcelona-CSIC fue de 1.9 µg/m³, que supone el 5% de la masa de PM₁₀.

- Esta metodología presenta algunas limitaciones, que están relacionadas con la ubicación de las estaciones de fondo regional. En algunos casos, el aporte natural registrado en la estación de fondo regional puede ser superior al registrado en la estación a evaluar. Al calcular la contribución antrópica en la estación a evaluar se obtiene un valor negativo. En estos casos se propone asignar a la contribución antrópica el valor correspondiente al nivel de fondo urbano, calculado como el percentil 40 móvil tomando como base los niveles medios diarios de PM₁₀ de la estación urbana.

- La aplicación de esta metodología para otro tipo de episodios (transporte desde Centro-Europa, incendios, forestales, aerosol marino) debería de ser evaluada en caso que quiera ser empleada. Asimismo está pendiente la validación de dicha metodología para la fracción PM_{2.5}.

7. NÚMERO DE PARTÍCULAS

7. NÚMERO DE PARTÍCULAS

Existen diferentes parámetros de control relacionados con el estudio de la contaminación atmosférica por material particulado. El parámetro para el cual existe legislación ambiental en la Unión Europea es el PM_{10} (concentración en masa de partículas de tamaño inferior a $10\ \mu\text{m}$ por unidad de volumen, expresada en $\mu\text{g}/\text{m}^3$), por lo cual se mide regularmente en las redes de calidad del aire. Existen además otros parámetros de control, como la medida del número, superficie o volumen de partículas por unidad de volumen (N, S o V; cm^{-3} , $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ o $\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$).

En Barcelona-CSIC, durante el periodo comprendido entre el 07/11/2003 y 09/12/2004 se midieron, además de los niveles de PM, los niveles de número de partículas sub-micrométricas en el rango 13-800nm (de aquí en adelante N_{13-800}). La concentración en número de partículas y la distribución de tamaños en 35 fracciones granulométricas fue determinada mediante un sistema DMPS (Differential Mobility Particle Sizer) compuesto por un contador de partículas (Condensation Particle Counter, CPC) TSI CPC 3022 y un clasificador (Differential Mobility Analyzer, DMA) TSI DMA 3071. Para la interpretación de la variabilidad y evolución de los niveles de N se han analizado las series de variables meteorológicas (dirección y velocidad de viento, radiación solar, precipitación) y contaminantes gaseosos (NO , NO_2 , CO , SO_2 , O_3). Para una mejor interpretación de la variabilidad de los niveles de N, dichas medidas se complementaron con las series simultáneas de niveles de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 , y de especiación química de $PM_{2.5}$.

7.1. Niveles de concentración

En la Tabla 7.1 se muestran los niveles medios mensuales y el promedio obtenido para el periodo de estudio de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 , diferentes contaminantes gaseosos y N, S y V en diferentes fracciones granulométricas, así como el diámetro medio para el cual la distribución de tamaño de partículas sub-micrométricas alcanza el máximo (DpN_{max}). Los niveles de N_{13-800} alcanzaron un valor medio anual próximo a $17.000\ \text{cm}^{-3}$, del orden de los registrados en áreas de fondo urbano europeas (Wichmann et al., 2001; Van Dingenen et al., 2004; Rodríguez et al., 2007). Además, el 85% del número de partículas se incluyen dentro del rango ultra-fino ($<100\ \text{nm}$), lo cual está en concordancia con lo obtenido en estudios previos en otras áreas de fondo urbano (Morawska et al., 1998; Wichmann et al., 2001; Rodríguez et al., 2007). Los niveles de N_{13-800} más elevados se registran en los meses de otoño-invierno (noviembre y febrero), con niveles medios mensuales del orden de $20.000\ \text{cm}^{-3}$, y se correspondieron con niveles elevados de PM ($47-64$, $30-44$ y $24-37\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} ,

PM_{2.5} y PM₁, respectivamente), S₁₃₋₈₀₀ (360-500 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$) y V₁₃₋₈₀₀ (12-17 $\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$). Los niveles más bajos de N₁₃₋₈₀₀ se midieron en primavera (abril y mayo) y agosto, con niveles en torno a 14.000 cm^{-3} , y fueron coincidentes en general con niveles más reducidos de PM (30-45, 19-26 y 14-22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁, respectivamente), S₁₃₋₈₀₀ (200-295 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$) y V₁₃₋₈₀₀ (6-10 $\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$). Pese a que se detecta una correlación parcial entre los niveles de N₁₃₋₈₀₀ y los niveles de PM, hay que tener en cuenta que los niveles máximos de PM no son simultáneos con los niveles máximos de N₁₃₋₈₀₀ (en febrero de 2004 se registraron los máximos de PM, sin embargo los niveles máximos de N₁₃₋₈₀₀ se registraron en noviembre de 2004); del mismo modo que los niveles mínimos de PM no se corresponden con los mínimos de N₁₃₋₈₀₀ (los niveles mínimos de PM se registraron en agosto y octubre de 2004 y los mínimos de N₁₃₋₈₀₀ se registraron en abril de 2004).

El diámetro que registra una mayor concentración de partículas (DpN_{max}) presenta valores similares durante los meses estudiados, oscilando entre 37 y 42 nm. Estos resultados son similares a los obtenidos en otras zonas de fondo urbano (Wichmann et al., 2001; Stainer et al., 2004), y ponen de manifiesto la elevada influencia de las emisiones primarias derivadas del tráfico rodado, en el rango 20-130 nm (Morawska et al., 1998). Las ligeras diferencias en el DpN_{max} medio entre los diferentes meses estudiados se explicarán posteriormente. Los valores más bajos (DpN_{max} 36-38 nm) se registraron en abril, septiembre y octubre mientras que los más elevados se obtuvieron en noviembre, febrero, marzo y julio (DpN_{max} 41-42 nm).

En base a estudios previos realizados en otras zonas de fondo urbano, una de las fuentes principales de partículas finas y ultra-finas es el tráfico rodado. Dada la proximidad de la estación de muestreo a una de las principales vías de circulación de Barcelona, el impacto de las emisiones del tráfico rodado en la estación objeto de estudio es evidente. Además es necesario considerar algunos factores inherentes al tráfico rodado como:

a) Tipo de motor: Los vehículos diesel contribuyen de manera más importante a las emisiones de partículas ultra-finas (Morawska et al., 1998; Mészáros, 1999; Kittelson et al., 2001; Robinson et al., 2007).

b) Tamaño de los vehículos: Los vehículos de mayor tamaño (autobuses, camiones) generan mayores emisiones de material particulado en el rango sub-micrométrico (Kirchstetter et al., 1999; Rose et al., 2006).

c) Tipo de combustible utilizado y velocidad de conducción: La combustión de carburantes con elevado contenido en azufre favorece la nucleación masiva de partículas ultrafinas, contribuyendo por lo tanto al incremento en los niveles de N (Wåhlin et al., 2001; Arnold et al., 2006; Du & Yu, 2006; Casati et al., 2007). La velocidad de conducción es otro factor a tener en cuenta ya que velocidades elevadas favorecen la formación de nuevas partículas por nucleación (Giechaskiel et al., 2005).

Tabla 7.1. Niveles medios mensuales de PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁, SO₂, NO, NO₂ y O₃ (µg/m³), CO (mg/m³), DpN_{max} y N (cm⁻³) en diferentes fracciones granulométricas determinados en Barcelona-CSIC entre noviembre de 2003 y diciembre de 2004. *SD: disponibilidad de datos inferior al 70%.

	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁	SO ₂	NO	NO ₂	O ₃	CO	DpN	N ₁₃₋₂₀	N ₂₀₋₃₀	N ₃₀₋₅₀	N ₅₀₋₁₀₀	N ₁₀₀₋₂₀₀	N ₂₀₀₋₃₁₀	N ₃₀₀₋₄₁₅	N ₄₁₅₋₅₇₅	N ₅₇₅₋₆₀₀	N ₁₃₋₉₀₀
noviembre-03	47	30	24	4.7	35	46	15	0.7	41	1800	2734	5984	4919	2067	257	59	20	5	17845
diciembre-03	33	19	15	6.5	38	49	12	0.6	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD
enero-04	36	22	20	7.6	32	47	6	0.6	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD
febrero-04	64	44	37	3.7	38	44	21	0.7	41	2501	2999	5802	5254	2659	323	77	33	10	19657
marzo-04	55	37	30	4.3	30	38	31	0.5	42	1907	2241	4280	3707	1721	233	60	24	8	14182
abril-04	36	21	16	4.8	27	36	37	0.4	38	1733	1863	3421	2843	1176	155	31	9	2	11234
mayo-04	45	26	22	5.1	17	37	50	0.5	39	2074	2315	4375	3722	1677	211	44	14	3	14436
junio-04	44	25	21	2.3	11	35	52	0.4	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD
julio-04	36	24	19	SD	6	20	54	0.4	41	2793	2452	4327	4113	2134	346	77	25	7	16273
agosto-04	29	18	14	SD	8	27	46	0.4	39	3180	2424	3654	3406	1679	248	50	16	5	14661
septiembre-04	30	21	17	1.7	16	33	34	0.4	37	2320	3629	4066	4507	2502	478	124	41	14	17681
octubre-04	29	19	14	2.5	25	37	25	0.5	36	2477	3981	4588	4957	2549	429	98	32	11	19123
noviembre-04	49	30	26	3.6	47	36	26	0.6	39	2582	4392	5271	5768	3375	616	135	51	18	22209
diciembre-04	24	19	16	2.5	42	35	SD	0.6	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD
Promedio	40	25	21	3.8	27	37	31	0.5	39	2337	2903	4577	4320	2154	330	75	27	8	16730

Tabla 7.1 (continuación). Niveles medios mensuales de S ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$) y V ($\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$) en diferentes fracciones granulométricas determinados en Barcelona-CSIC entre noviembre de 2003 y diciembre de 2004. *SD: disponibilidad de datos inferior al 70%.

	S ₁₃₋₅₀	S ₅₀₋₁₀₀	S ₁₀₀₋₂₀₀	S ₂₀₀₋₄₁₅	S ₄₁₅₋₈₀₀	V ₁₃₋₅₀	V ₅₀₋₁₀₀	V ₁₀₀₋₂₀₀	V ₂₀₀₋₄₁₅	V ₄₁₅₋₈₀₀
noviembre 2003	40	83	132	83	25	0.3	1.5	3.0	4.2	2.5
diciembre 2003	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD
enero 2004	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD
febrero 2004	40	91	172	105	44	0.3	1.6	3.9	5.4	4.4
marzo 2004	30	63	111	79	35	0.2	1.1	2.5	4.1	3.6
abril 2004	24	48	75	48	12	0.2	0.8	1.7	2.4	1.2
mayo 2004	31	64	108	66	17	0.2	0.9	2.7	3.3	1.7
junio 2004	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD
julio 2004	31	71	141	111	33	0.2	0.9	3.7	5.6	3.3
agosto 2004	28	59	110	76	21	0.2	0.8	2.8	3.8	2.1
septiembre 2004	36	71	116	121	43	0.2	0.7	3.1	5.4	3.9
octubre 2004	40	77	117	104	35	0.2	0.8	3.1	4.6	3.2
noviembre 2004	45	91	161	147	55	0.2	0.9	4.2	6.4	4.9
diciembre 2004	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD
Promedio periodo	35	72	124	94	32	0.2	1.0	3.1	4.5	3.1

La distribución media de la concentración N, S y V (Figura 1) en función del diámetro de partícula indica que la máxima concentración de aerosoles se obtiene a 40 nm, la superficie máxima a 180 nm, y el volumen máximo a 310 nm. La máxima concentración de aerosoles se corresponde con un volumen de aerosol muy bajo, correspondiendo el máximo volumen a un número reducido de aerosoles, y por tanto PM y N no necesariamente han de ser equivalentes.

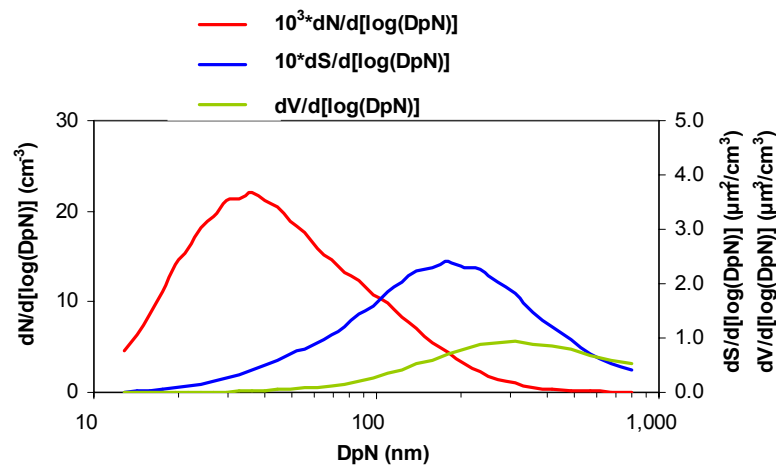


Figura 7.1. Valores medios de concentración y distribución granulométrica de número, superficie y volumen de aerosoles en Barcelona-CSIC durante el periodo noviembre 2003-diciembre 2004.

7.1.1. Ciclos medios diarios

El estudio de la variación media diaria permite identificar aquellos patrones repetitivos, que serán los que controlan la variabilidad de los niveles horarios de PM ($PM_{2.5-10}$, $PM_{2.5}$ y PM_1), número de partículas sub-micrométricas en diferentes rangos granulométricos y de diferentes contaminantes gaseosos (NO y CO), además de los valores de DpN_{max} . Se estudia el ciclo medio diario semanal de los niveles horarios de los diferentes parámetros mencionados (Figura 7.2). Dado que se detecta un patrón claramente diferente entre los días laborables y los fines de semana, se estudiarán por separado.

Laborables

Los niveles de $PM_{2.5}$ y PM_1 presentan una evolución paralela (Figura 7.2A), mostrando un suave incremento durante las horas punta de tráfico matinal y vespertina, maximizando a las 8 y las 21-22 h GMT, respectivamente. Los niveles de $PM_{2.5-10}$ incrementan bruscamente durante la hora punta matinal (Figura 7.2A), alcanzando el máximo entre las 8-9 h GMT. Tras un leve descenso, dichos niveles incrementan progresivamente hasta alcanzar el máximo absoluto entre las 17-18 h GMT. A partir de este momento, disminuyen marcadamente, alcanzando el mínimo durante la madrugada (4-5 h GMT). Esta evolución responde a varios factores:

- Los niveles de $PM_{2.5}$ y PM_1 incrementan durante las horas punta debido a las emisiones primarias procedentes del tráfico rodado (*soot* y *road dust*).
- Los niveles de $PM_{2.5-10}$ incrementan durante la hora punta matinal debido a la resuspensión del material depositado sobre el firme de rodadura (especialmente materia mineral) causada por el tráfico rodado.
- Los niveles de $PM_{2.5-10}$ se mantienen elevados durante el día, alcanzando el máximo a las 17-18 h GMT. Este hecho puede deberse al transporte de partículas desde una amplia zona en obras (Gran Vía, distante 3 km al Sur-Suroeste) pero también a la influencia de un área de aparcamiento próxima. En ambos casos los procesos de resuspensión originados por el viento y el tráfico rodado explicarían los resultados obtenidos (Figura 3).

Los niveles de N, NO y CO (Figura 7.2B y C) muestran la misma evolución diaria que $PM_{2.5}$ y PM_1 , definida por un máximo matutino (7-8 h GMT) y otro vespertino (20-22 h GMT), siendo más prominente el primero de ellos. Entre los máximos se obtienen niveles mínimos de N, NO y CO, siendo más acusado el mínimo registrado durante el periodo nocturno. Los niveles más elevados de N_{13-20} , que reflejan en gran medida los procesos de nucleación de los vapores emitidos a alta temperatura, se alcanzan a las 7 h GMT, mientras que N_{20-50} , N_{50-100} , $N_{100-200}$, $N_{200-415}$ y $N_{415-800}$ registran los niveles máximos a las 8 h GMT, mostrando el impacto de las emisiones primarias de aerosoles carbonosos. La evolución de DpN_{max} (Figura 7.2 D) es opuesta al número

de partículas, con mínimos valores durante las horas punta (máximos niveles de N causados por las emisiones primarias del tráfico rodado) y máximos valores durante los periodos de menor actividad de tráfico (mínimos niveles de N). La evolución descrita se interpreta del siguiente modo:

- El periodo nocturno registra emisiones reducidas derivadas del tráfico rodado que se manifiestan en los bajos niveles de partículas ultra-finas y gases contaminantes de origen primario (principalmente NO y CO).
- Al incrementar bruscamente el tráfico a primera hora de la mañana los niveles de NO y CO aumentan considerablemente (Figura 7.2D), del mismo modo que la concentración de aerosoles sub-micrométricos (Figuras 7.2B y C). Inicialmente incrementa más N_{13-20} debido a que los vapores emitidos desde los tubos de escape (a temperaturas muy elevadas), al entrar en contacto con la atmósfera (a una temperatura mucho menor) dan lugar, de forma inmediata, a la nucleación de numerosas partículas cuyo tamaño inicial es de escasos nanómetros (Wehner et al., 2002; Zhu et al., 2002; Zhang et al., 2004b; Casati et al., 2007). Junto a estos vapores se emiten un elevado número de partículas primarias (generalmente de tamaño entre 20-100nm) mayoritariamente de naturaleza carbonosa que son resultado de la combustión incompleta del combustible (especialmente en los motores diesel) y los lubricantes utilizados en los motores (Wiedensohler et al., 2000; Casati et al., 2007). Ambos fenómenos desplazan la distribución de tamaños hacia diámetros menores, registrándose de este modo el mínimo en el DpN_{max} .
- La importancia relativa de los procesos de nucleación (N_{13-20}) y emisión (N_{20-50} , N_{50-100} y $N_{100-200}$) es máxima durante las horas punta matinal y vespertina, mientras que durante el periodo nocturno y tras las horas punta la importancia relativa de $N_{200-415}$ y $N_{415-800}$ incrementa con respecto a N_{13-200} , debido a la mayor importancia de los procesos atmosféricos de coagulación entre partículas y condensación de compuestos semi-volátiles sobre partículas preexistentes frente a las emisiones frescas.
- El desfase (Figura 7.2B) entre el máximo de N_{13-20} y el máximo de $N_{>20}$ se debe probablemente a que inicialmente las emisiones se producen en una atmósfera relativamente más limpia tras el periodo nocturno (con menores emisiones), favoreciéndose por tanto los procesos de nucleación (Hämeri et al., 1996; Ketzel et al., 2004; Rönkkö et al., 2006). Una vez la atmósfera comienza a estar cargada en nuevas partículas, parte de los compuestos semi-volátiles condensan sobre partículas y por tanto los fenómenos de nucleación disminuyen (Hämeri et al., 1996; Jacobson and Seinfeld, 2004; Pirjola et al., 2006), aumentando la importancia relativa de las emisiones primarias y de otros procesos atmosféricos (coagulación y condensación).
- La disminución de contaminantes gaseosos y número de partículas observada durante las horas centrales del día se debe a la reducción de las emisiones

pero también al incremento del espesor de la capa de mezcla al aumentar la temperatura, favoreciéndose la dilución de los contaminantes en la atmósfera.

- A primera hora de la tarde (14-15 h GMT) se observa un descenso ligero en DpN_{max} (Figura 7.2D) que no está correlacionado, a diferencia del observado durante la hora punta matinal, con incremento en los niveles de N y contaminantes gaseosos. Este cambio de la distribución de tamaños se corresponde probablemente con la nucleación de partículas a partir de procesos fotoquímicos, incrementando el número de las partículas más finas (N_{13-20}) con respecto al total (Figura 7.2B).
- El máximo vespertino de N y contaminantes gaseosos es menos marcado que el máximo matinal, y podría deberse varias causas: 1) mayor dispersión temporal del tráfico vespertino; 2) mayor espesor de la capa de mezcla durante las horas vespertinas frente a las matutinas; 3) la mayor contaminación de la atmósfera urbana durante la tarde favorece los procesos de coagulación y condensación frente a la nucleación (Hämeri et al., 1996).

Hay que destacar que se observa un aumento progresivo, desde el lunes hasta el viernes, de los niveles de fondo de PM, N y contaminantes gaseosos. Este aumento en los niveles de fondo de N es muy claro para las partículas de la moda de acumulación (0.1-1 μm) como puede observarse en la Figura 7.2C, y es resultado del envejecimiento de la atmósfera urbana (las partículas de la moda de acumulación son las que tienen un mayor tiempo de residencia en la atmósfera).

Fines de semana

Durante los fines de semana se observa un patrón diferente, que varía incluso entre el sábado y el domingo. Lo más destacable es la reducción de los niveles de diferentes contaminantes atmosféricos (N, PM, NO y CO) especialmente durante el domingo, como consecuencia de la brusca disminución del tráfico rodado en el área urbana.

Los niveles de $PM_{2.5}$ y PM_1 incrementan progresivamente durante la noche, hasta alcanzar el máximo entre las 9-10 h GMT. Los niveles de $PM_{2.5-10}$ presentan un patrón variable entre el sábado y el domingo, generalmente con niveles más elevados durante la noche. En general, los niveles de N más elevados se registran durante las horas nocturnas (Figuras 7.2B y C) y primera hora de la mañana (hasta las 9-10 h GMT), alcanzándose los mínimos niveles al final de la mañana y durante la tarde (11-18 h GMT), momento a partir del cual incrementan nuevamente. Esta evolución general es extensiva a todas las fracciones granulométricas estudiadas a excepción de N_{13-20} , que registra un máximo importante entre las 13-15 h GMT que no se detecta en otras fracciones granulométricas. Como se ha comentado para los días laborables,

este máximo observado en la fracción N_{13-20} se relaciona probablemente con procesos de nucleación a partir de reacciones fotoquímicas.

Los niveles mínimos de DpN_{max} se registran durante la madrugada (1-3 h GMT), primera hora de la mañana (7-9 h GMT), horas centrales del día (13-15 h GMT) y tarde-noche (20-22 h GMT), con máximos niveles entre estos periodos (Figura 7.3 D). Todos los mínimos de DpN_{max} se corresponden con periodos de mayor intensidad de tráfico (se correlacionan con niveles máximos de NO, CO y N) a excepción del mínimo que se registra entre las 13-15 h GMT, que solamente está correlacionado con un máximo en los niveles de N_{13-20} . Este hecho sugiere la ocurrencia de procesos de nucleación a partir de reacciones fotoquímicas, favorecidos por las mayores tasas de radiación solar entre las 13-15 h GMT (una o dos horas menos en hora UTC), y reforzados durante los fines de semana con respecto a los días laborables debido a los menores niveles de contaminación (si los niveles de N y PM fuesen elevados, los procesos de condensación sobre partículas existentes estarían favorecidos con respecto a los de nucleación de nuevas partículas).

Esta evolución, claramente diferente a la que se observa los días laborables, obedece a una variación en la distribución del tráfico rodado, concentrado durante las horas vespertinas (20-22 h GMT), de madrugada (1-3 h GMT) y a primera hora de la mañana (7-9 h GMT). El desplazamiento hacia otras franjas horarias se acompaña de una disminución brusca de la actividad, dado que los niveles de N, PM y contaminantes gaseosos se reducen considerablemente. Los procesos de nucleación a partir de reacciones fotoquímicas son en este caso más evidentes debido en gran medida a las menores tasas de contaminación (Hämeri et al., 1996; Rönkkö et al., 2006).

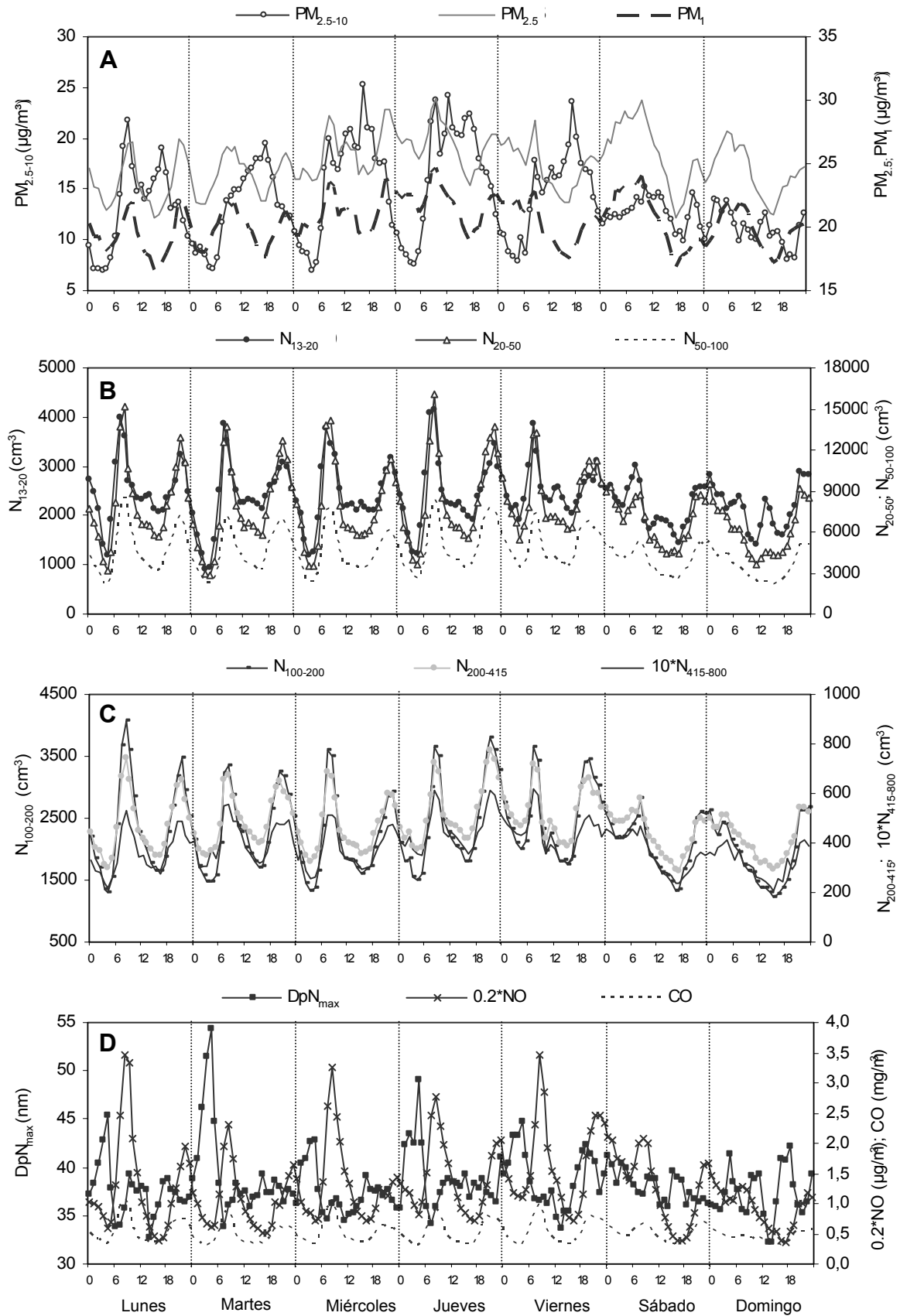


Figura 7.2. Ciclo medio semanal de los valores medios horarios de: A) PM_{2.5-10}, PM_{2.5} y PM₁; B) N₁₃₋₂₀, N₂₀₋₅₀ y N₅₀₋₁₀₀; C) N₁₀₀₋₂₀₀, N₂₀₀₋₄₁₅, y 10*N₄₁₅₋₈₀₀; D) DpN_{max}, 0.2*NO y CO.

El patrón mostrado por los niveles de $PM_{2.5-10}$ está relacionado tanto con el tráfico rodado próximo a la estación de muestreo, ya que $PM_{2.5-10}$ incrementa de forma paralela a otros parámetros como N y algunos contaminantes gaseosos primarios, como por el transporte de partículas de naturaleza mineral emitidas tanto en una amplia zona en obras localizada a 3 Km al Sur-Suroeste de la estación de muestreo (Gran Vía), como en una zona de aparcamiento próxima. El impacto de las emisiones derivadas de los trabajos de construcción y del área de estacionamiento próxima es máximo desde el mediodía hasta las 18 h GMT, coincidiendo con una dirección de transporte favorable (Figura 7.3).

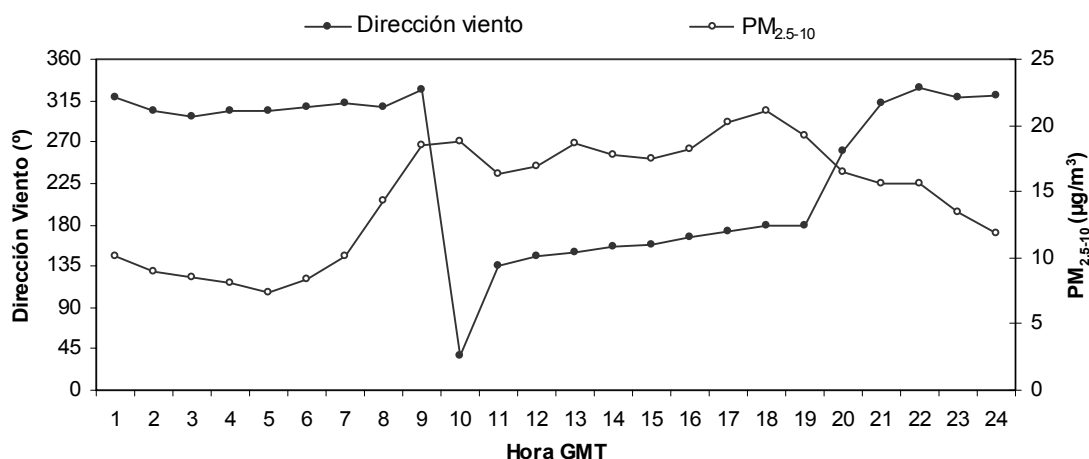
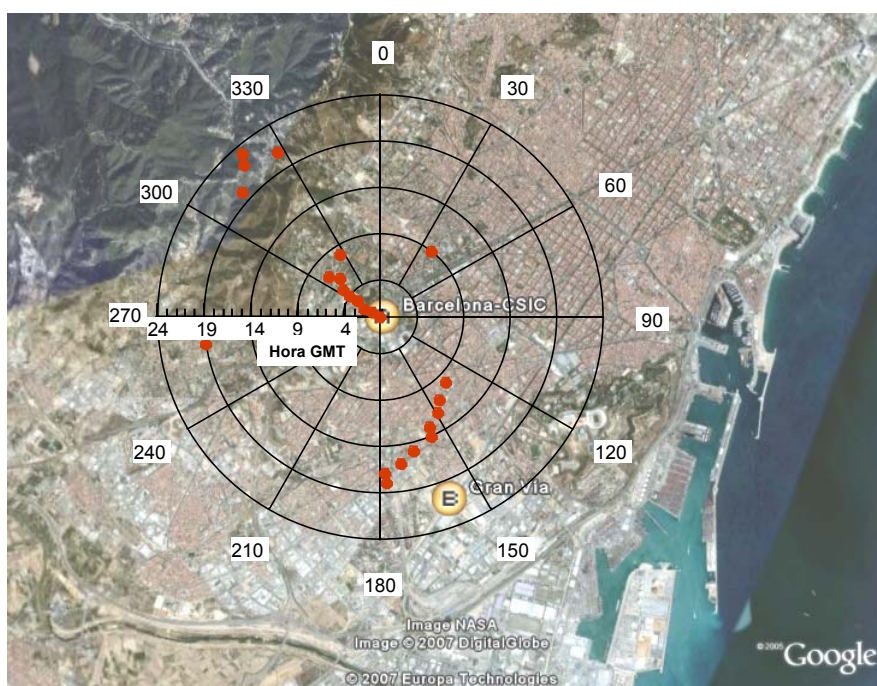


Figura 7.3. Localización de la estación de muestreo y el área en obras de Gran Vía, y rosa de los vientos media diaria (superior). Ciclo medio diario de los valores medios horarios de dirección del viento medido en la estación de la Facultad de Química i Física de la Universitat de Barcelona durante el año 2004, y de los niveles de $PM_{2.5-10}$ registrados en la estación Barcelona-CSIC durante los días laborales correspondientes al periodo de muestreo (inferior).

7.1.2. Ciclo medio mensual y evolución estacional

El ciclo diario medio diario mensual está definido por el ciclo medio diario típico descrito para los días laborables. Generalmente el máximo matutino de N es de mayor amplitud que el vespertino, sin embargo durante los meses de noviembre de 2003 y 2004 el máximo de mayor envergadura se registró durante las horas vespertinas. Este hecho puede estar relacionado con la menor capacidad dispersiva de la atmósfera.

Los niveles de PM, N_{20-800} , NO y CO, así como los valores de DpN_{max} más elevados se registraron en febrero-marzo y noviembre de (Figura 7.4A-D) como consecuencia de la menor capacidad dispersiva de la atmósfera, de la reducción del espesor de la capa de mezcla (Figura 3.7), y en el caso de PM, del impacto de intrusiones de masas de aire de origen norteafricano intensas (Figura 3.4). En estos escenarios la interacción entre partículas (coagulación), y entre partículas y especies semi-volátiles (condensación) se favorece, resultando en un incremento generalizado del DpN_{max} . Los niveles de PM, N_{20-800} , NO y CO más bajos, así como los valores de DpN_{max} mínimos (Figura 7.4A-D) se obtuvieron en abril, agosto-octubre y diciembre de 2004, coincidiendo con periodos con elevadas precipitaciones (abril y octubre), intensas advecciones de masas de aire de origen atlántico (Figura 3.4) y con el periodo vacacional (agosto). La renovación constante de las masas de aire dificulta la interacción entre partículas, lo cual se refleja en los mínimos valores de DpN_{max} que se registraron en estos meses.

Con respecto a N_{13-20} (Figura 7.4B), se distingue una tendencia ligeramente diferente a N_{20-800} , con máximos niveles en invierno y verano, y mínimos en primavera. Las partículas de esta granulometría resultan de procesos de nucleación, bien a partir de los vapores emitidos desde los tubos de escape, o bien a partir de procesos fotoquímicos. Durante el periodo invernal se favorece la nucleación de partículas a partir de vapores emitidos a alta temperatura (mayor contraste entre la temperatura ambiente y la temperatura de emisión). En verano, el incremento notable de los procesos de nucleación a partir de reacciones fotoquímicas compensa la disminución de la nucleación a partir de los vapores emitidos a alta temperatura, resultando en unos niveles de N_{13-20} similares o incluso superiores a los que se registran en invierno. Los mínimos valores de DpN_{max} determinados en verano se relacionan con la disminución de las transformaciones atmosféricas debido a la mayor dilución de los contaminantes, pero sobretudo con el incremento en los procesos fotoquímicos, que resultan en la formación masiva de partículas de pequeño tamaño.

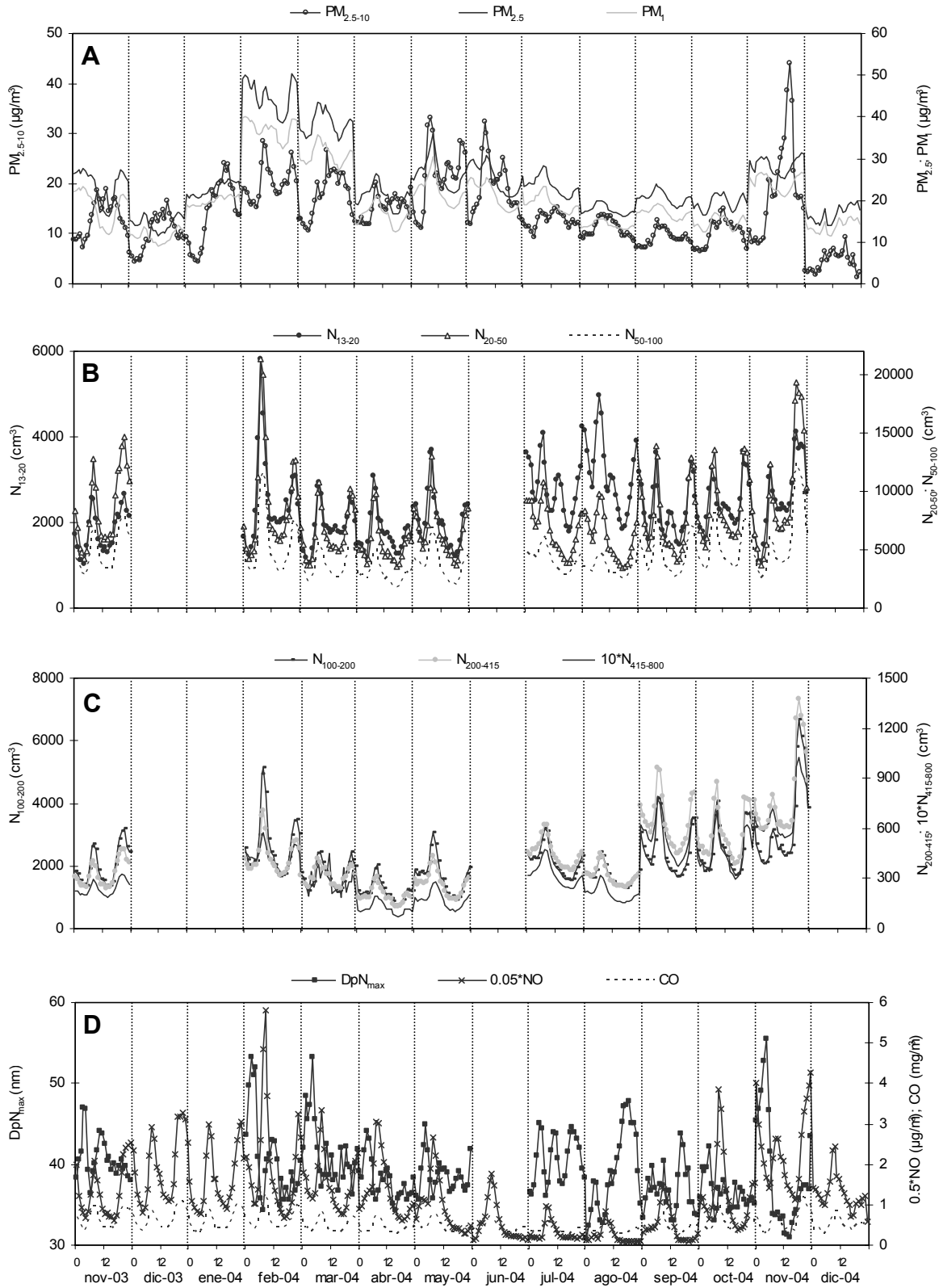


Figura 7.4. Evolución horaria del ciclo medio mensual de: A) $PM_{2.5-10}$, $PM_{2.5}$ y PM_1 ; B) N_{13-20} , N_{20-50} y N_{50-100} ; C) $N_{100-200}$, $N_{200-415}$, y $10*N_{415-800}$; D) DpN_{max} , $0.2*NO$ y CO .

En la Figura 7.5 se representa la evolución estacional de $dN/d\log D_p N$, que es la distribución de tamaños normalizada con respecto al diámetro de partícula ($D_p N$) para diferentes horas del día (04, 08, 14 y 22 h GMT). Las figuras se presentan en escala logarítmica y lineal.

Durante las horas punta del tráfico, tanto matutina (08 h GMT) como vespertina (22 h GMT), el número de partículas es más elevado que fuera de estos periodos, y especialmente durante los meses de otoño e invierno. Los niveles de N_{13-800} en este emplazamiento dependen estrechamente de las emisiones del tráfico rodado. Además, los mayores niveles de $dN/d\log D_p N$ se registran en otoño e invierno, lo cual está relacionado con la menor dispersión de los contaminantes durante esta época del año.

Generalmente, durante las horas punta de tráfico $D_p N_{\max}$ alcanza valores similares en cualquier época del año, entorno a 36 nm, si bien este valor se reduce ligeramente en verano (29 nm). Este valor predominante de $D_p N_{\max}$ se corresponde con las emisiones recientes de los vehículos, que aglutinan tanto las partículas primarias (principalmente de composición carbonosa) como aquellas que se forman inmediatamente tras la emisión a partir de los vapores emitidos a alta temperatura. Durante el verano, o bien los procesos de nucleación son más intensos durante las horas punta (poco probable debido a que la temperatura ambiente es superior con respecto al resto del año) y resultan en una disminución del $D_p N_{\max}$, o bien los procesos de coagulación son menos efectivos (mucho más probable), resultando en un $D_p N_{\max}$ ligeramente inferior.

Los procesos de nucleación a partir de reacciones fotoquímicas son muy evidentes en verano, resultando en valores medios de $D_p N_{\max}$ de 20 nm a las 14 h GMT (12 hora solar). Este valor contrasta con el que se registra en cualquier otra época del año, que está entorno a 36 nm.

Los mayores valores de $dN/d\log D_p N$ que se registran en verano durante la madrugada (como referencia las 04 h GMT) pueden deberse a la disminución de los procesos de interacción entre las partículas (coagulación y condensación), resultando en niveles de N más elevados y valores de $D_p N_{\max}$ más bajos.

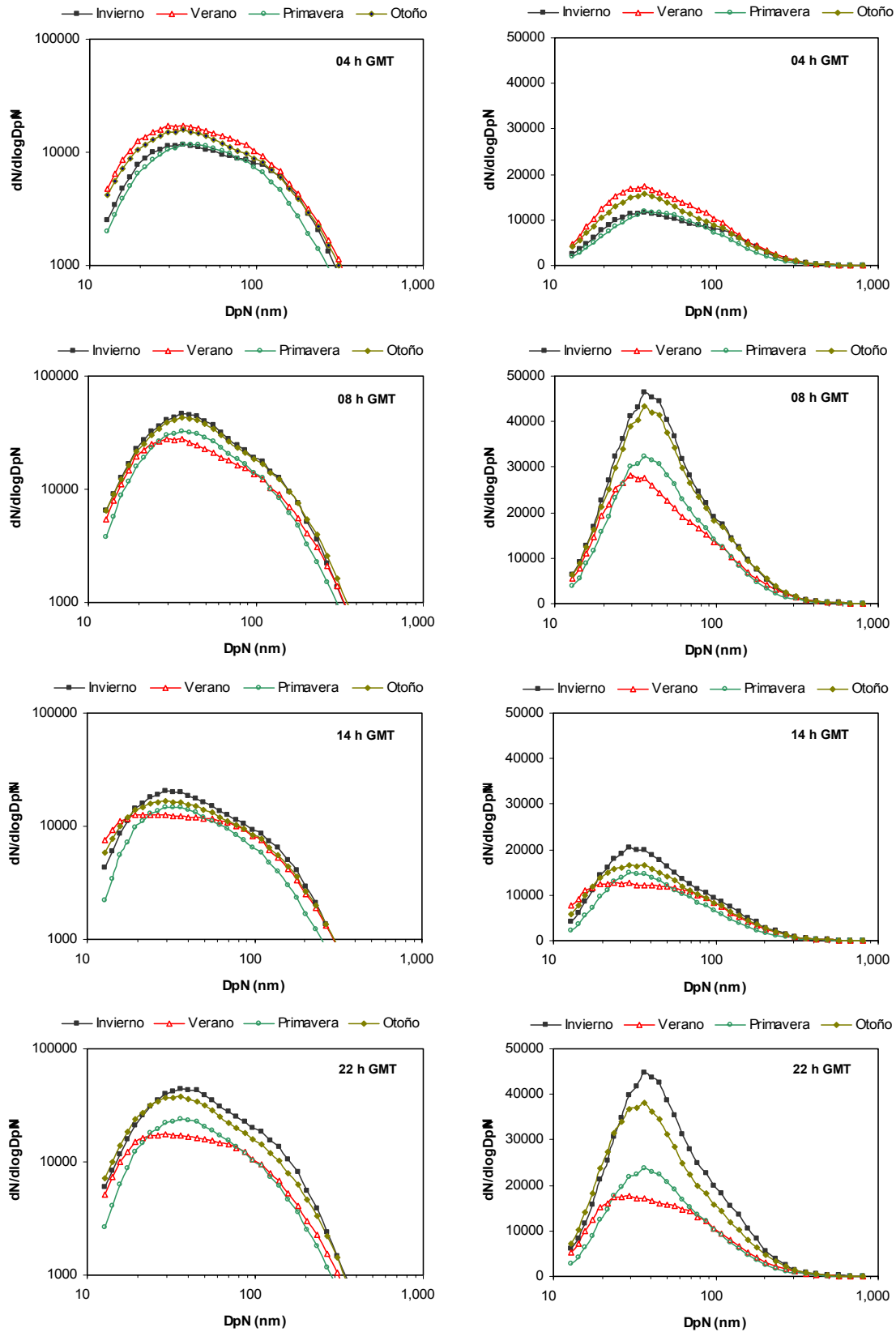


Figura 7.5. Evolución estacional de $dN/d\log D_p N$ en función de $D_p N$ para las 04, 08, 14 y 22 h GMT.

7.1.3. Procesos atmosféricos y evolución de N

Para la identificación de la preponderancia de los procesos de nucleación y coagulación/condensación se han realizado una serie de cálculos a partir de los datos de número de partículas obtenidos, partiendo de las siguientes premisas: 1) Las partículas de tamaño inferior a 20 nm se originan mayoritariamente a partir de procesos de nucleación (Mészáros, 1999; Ketznel et al., 2004; Kulmala et al., 2004; Pirjola et al., 2006); 2) Las partículas primarias de composición carbonosa emitidas por el tráfico rodado se sitúan en el rango 20-100 nm aproximadamente (Morawska et al., 1998; Wiedensohler et al., 2000; Ketznel et al., 2004; Rose et al., 2006); 3) Las partículas de tamaño superior a 100 nm proceden bien de procesos de coagulación entre partículas y condensación de compuestos semi-volátiles sobre partículas pre-existentes (Zhu et al., 2002; Jacobson and Seinfeld, 2004; Ketznel et al., 2004; Wehner et al., 2004; Zhang & Wexler, 2004), o bien de emisiones primarias de vehículos pesados (Rose et al., 2006). Los resultados obtenidos confirman lo anteriormente descrito: los procesos de nucleación son dominantes durante el periodo estival debido a la mayor intensidad de los procesos fotoquímicos, mientras que los procesos de coagulación/condensación son más importantes en los meses de otoño-invierno debido a la baja dispersión atmosférica, y favorecidos por la menor temperatura ambiente y la mayor humedad relativa (Zhang & Wexler, 2004).

A continuación se proponen unos cálculos sencillos para identificar cuando dominan unos procesos u otros.

Nucleación

$$N_{13-20}(\text{horario})/N_{20-100}(\text{horario}) = x_{(\text{horario})}$$

$$\sum (x_{(\text{horario})} 1\dots n) / n = X$$

$$x_{(\text{horario})} / X = r_{(\text{horario})} \rightarrow R_{(\text{diario})}$$

donde $x_{(\text{horario})}$ es el valor obtenido del cociente entre N_{13-20} y N_{20-100} , X es el promedio del conjunto de $x_{(\text{horario})}$, $r_{(\text{horario})}$ es el valor resultante del cociente entre $x_{(\text{horario})}$ y X , y R es el promedio diario (desde las 0 h GMT hasta las 23 h GMT) de los diferentes $r_{(\text{horario})}$.

Si $R_{\text{diario}} > 1$, los procesos de nucleación son dominantes (Figura 7.6). Si $R < 1$, los procesos de nucleación no necesariamente son dominantes, lo cual no indica que no se produzcan.

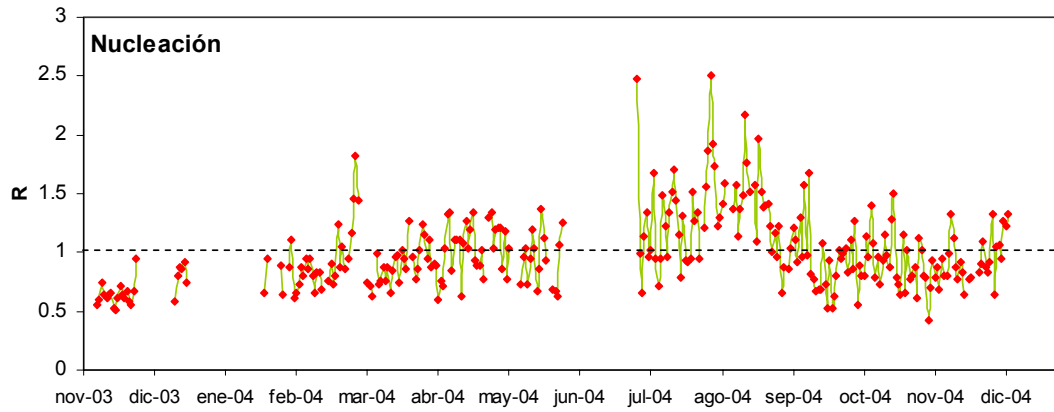


Figura 7.6. Estimación media diaria de la dominancia de los procesos de nucleación en base a la variabilidad de N_{13-800} .

Coagulación / condensación

$$N_{20-100}(\text{horario})/N_{200-800}(\text{horario}) = y(\text{horario})$$

$$\sum (y(\text{horario})_{1...n}) / n = Y$$

$$y(\text{horario}) / Y = r(\text{horario}) \rightarrow R(\text{diario})$$

donde $y(\text{horario})$ es el valor obtenido del cociente entre N_{20-100} y $N_{200-800}$, Y es el promedio del conjunto de $y(\text{horario})$, $r(\text{horario})$ es el valor resultante del cociente entre $x(\text{horario})$ y Y , y R es el promedio diario (desde las 0 h GMT hasta las 23 h GMT) de los diferentes $r(\text{horario})$.

Si R diario > 1 , los procesos de coagulación/condensación son dominantes (Figura 7.7). Si $R < 1$, los procesos de coagulación/condensación no necesariamente son dominantes, lo cual no es sinónimo de que no se produzcan.

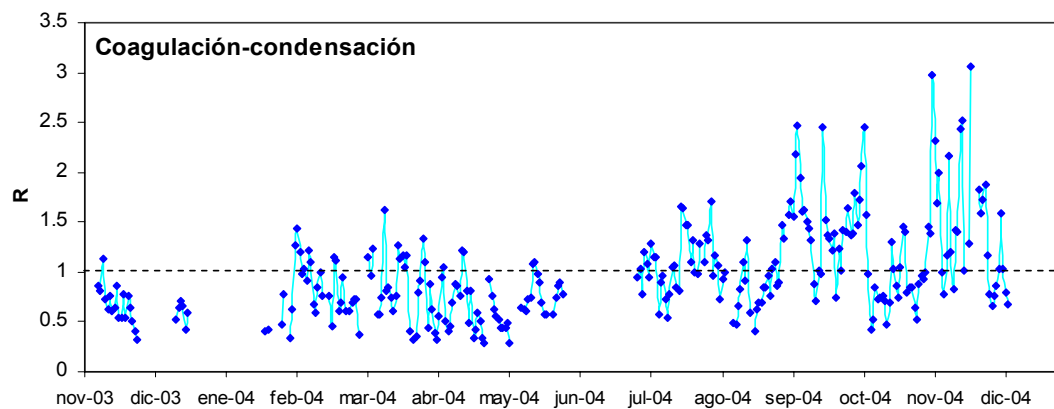


Figura 7.7. Estimación media diaria de la dominancia de los procesos de coagulación y/o condensación en base a la variabilidad de N_{13-800} .

7.2. Episodios de partículas

Dada la estrecha relación existente entre la meteorología y los niveles de contaminación atmosférica, se ha estudiado la influencia del origen de las masas de aire sobre los niveles de partículas sub-micrométricas en las diferentes fracciones granulométricas. En la Tabla 7.2 se presentan los resultados obtenidos considerando los siguientes escenarios: advección atlántica (AN, Norte; ANW, Noroeste; AW, Oeste; ASW, Suroeste), transporte desde el Norte de África (NAF); advección desde el Mediterráneo oriental (MED); transporte desde Centro-Europa (EU), origen regional (REG) y de contaminación anticiclónicos (ANT). Se ha encontrado que la advección desde el Mediterráneo no era suficientemente significativa como para ser comparado con el resto de escenarios, que presentaban un número de datos mucho mayor.

Tabla 7.2. Niveles medios de DpN_{max} , N en diferentes rangos granulométricos, PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 obtenidos para los diferentes escenarios meteorológicos durante el periodo 7/11/2003-9/12/2004.

	DpN_{max}	N_{13-20}	N_{20-50}	N_{50-100}	$N_{100-200}$	$N_{200-310}$	$N_{310-415}$	$N_{415-575}$	$N_{575-800}$	N_{13-800}	PM_{10}	$PM_{2.5}$	PM_1
AN	38	2024	6940	3961	1970	308	66	22	7	15299	35	21	18
ANW	40	2249	7432	4345	2038	308	69	24	7	16473	32	21	17
AW	40	2122	7139	4139	1815	231	49	17	5	15517	38	24	19
ASW	38	2624	8554	5004	2373	331	71	25	9	18992	37	23	18
NAF	38	2401	7257	4003	2085	353	89	31	9	16228	46	31	24
EU	38	1855	6532	3702	1776	266	59	20	5	14215	44	26	22
REG	37	3162	7710	4326	2461	412	92	30	9	18202	41	25	21
ANT	39	2914	11054	6895	3931	598	131	54	20	25597	57	41	35
MEDIA	39	2337	7480	4320	2154	330	75	27	8	16730	40	25	21

Episodios africanos

Los episodios de advección desde el Norte de África suponen un incremento marcado en los niveles de PM (46, 31 y 24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 , respectivamente), aunque niveles de N_{13-800} ligeramente inferiores a los promedio (16.230 cm^{-3}). Según las diferentes fracciones granulométricas, se obtuvieron niveles de N_{13-200} ligeramente inferiores a los niveles promedio (15.750 cm^{-3}), mientras que los niveles de $N_{200-800}$ fueron ligeramente superiores (480 cm^{-3}). Este hecho revela el escaso impacto de este tipo de episodios sobre N_{13-200} , pudiendo ser notorio sobre $N_{200-800}$. Para estudiar en detalle el impacto de este tipo de episodios sobre los niveles de N se ha seleccionado un episodio africano intenso que ocurrió en febrero de 2004.

Durante el episodio africano los niveles de PM incrementaron marcadamente (Figura 7.8A), mientras que la variación de los niveles de N_{13-20} , N_{20-50} y N_{50-100} (Figura 7.8B) presentó un patrón dependiente del tráfico rodado, con máximos matutinos y

vesperinos coincidentes con niveles máximos de NO y CO, al mismo tiempo que DpN_{max} varió de forma inversa (Figura 7.8D). El episodio africano no tuvo repercusión sobre N_{13-100} . En general $N_{100-200}$, $N_{200-415}$ y $N_{415-800}$ (Figura 7.8C) evolucionaron de forma paralela, mostrando una buena correlación con los niveles PM_{10} . $N_{200-800}$ y N_{13-100} presentaron una buena correlación durante las horas punta, que no se observa fuera de estos periodos debido al predominio de los procesos atmosféricos de coagulación entre partículas y condensación de compuestos semi-volátiles sobre partículas preexistentes frente a las emisiones primarias. Cabe resaltar que durante el episodio africano $N_{415-800}$ no correlacionó con N_{13-415} y sí en cambio con PM_{10} .

Episodios de recirculación regional de masas de aire

Los episodios de recirculación de masas de aire a escala regional se caracterizaron por presentar niveles de PM (41, 25 y 21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_{10} , respectivamente) y de N_{13-800} (18.200 cm^{-3}) similares a los niveles promedio (Tabla 7.2). Cabe destacar que los niveles de N_{13-20} fueron sustancialmente superiores a los niveles promedio (3.160 frente a 2.340 cm^{-3}), y se deben a la intensa ocurrencia de fenómenos de nucleación a partir de reacciones fotoquímicas (los episodios de recirculación de masas de aire a escala regional ocurren mayoritariamente en verano. Del mismo modo, los niveles de $N_{200-800}$ fueron también ligeramente superiores a los niveles promedio, y se atribuyen al incremento en la concentración sulfato amónico, con esta granulometría dominante (Warneck, 1988; Harrison & Van Grieken, 1998). Se han identificado varios episodios regionales durante el periodo de estudio, uno de los cuales se presenta en la Figura 7.9.

Los niveles de $PM_{2.5}$ y PM_{10} incrementaron progresivamente desde que comenzó el episodio el día 27 de septiembre hasta el día 1 de octubre de 2004 (Figura 7.9A). Los niveles de N_{13-20} , N_{30-50} , N_{50-100} y CO, y DpN_{max} (Figura 7.9B y D) presentaron una dependencia clara con el tráfico rodado. Lo más destacable de este tipo de episodios son los incrementos importantes en N_{13-20} (y descenso brusco de DpN_{max}) que se registran entre las 13-15 h GMT (Figura 7.9B), correlacionados con la radiación solar (no mostrada en el gráfico), que se atribuyen a reacciones fotoquímicas a partir de precursores gaseosos (probablemente partículas orgánicas y de sulfato amónico). Asimismo $N_{100-200}$, $N_{200-415}$ y $N_{415-800}$ siguieron una evolución paralela a N_{13-100} , sin embargo la relación lineal entre las concentraciones registradas en ambas fracciones granulométricas no fue constante (Figuras 7.9B y C). Durante el máximo de intensidad del episodio de recirculación regional, $N_{200-415}$ y $N_{415-800}$ se hicieron más dominantes, en detrimento de $N_{100-200}$, cuya importancia relativa decreció. Los máximos de $N_{200-415}$ y $N_{415-800}$ se correspondieron con máximos en los niveles de PM_{10} , teniendo un origen mayoritariamente regional. Por tanto parece que ésta es la granulometría que aporta mayor cantidad de masa a PM_{10} durante este tipo de episodios.

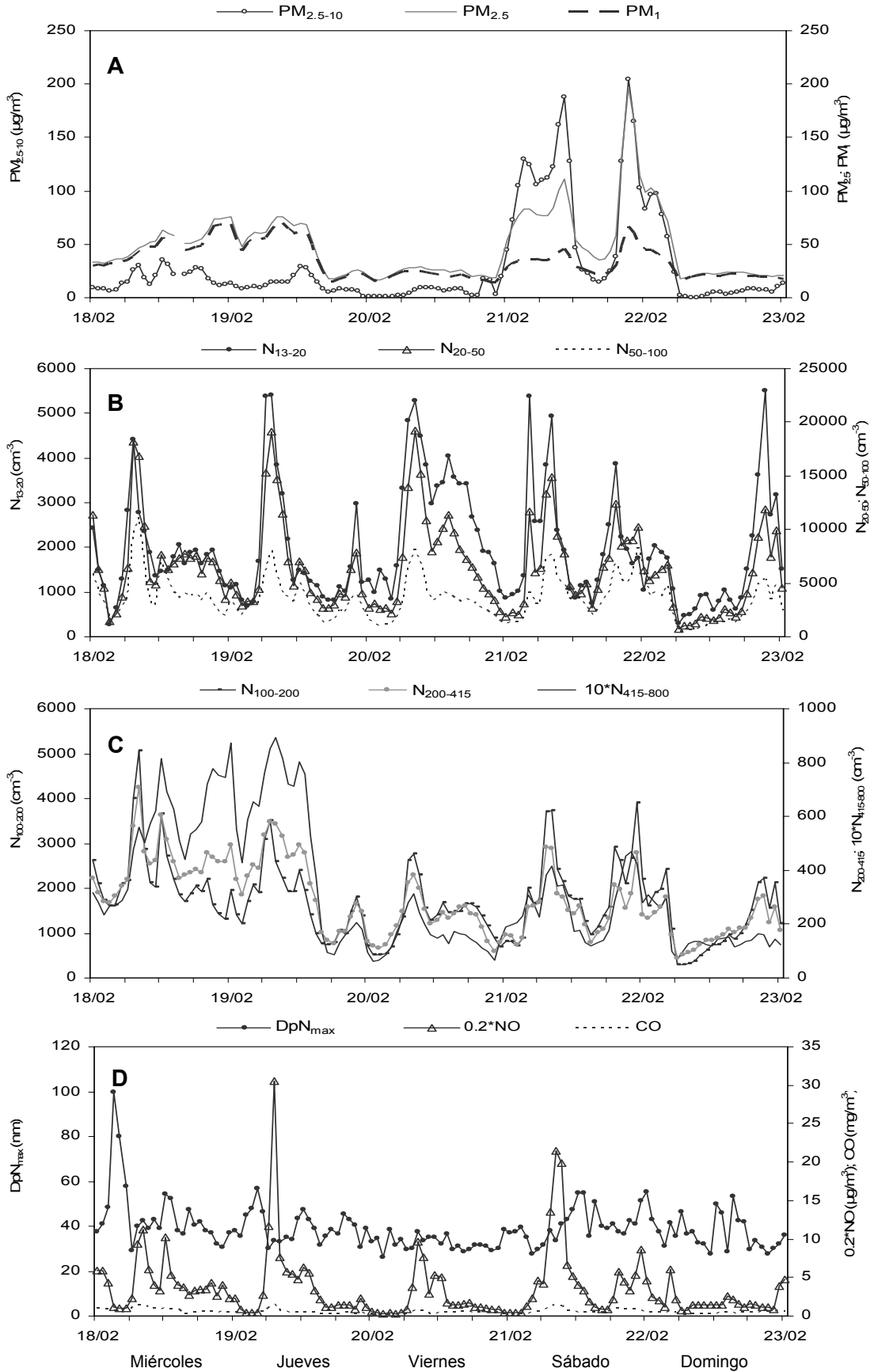


Figura 7.8. Evolución de los niveles medios horarios de: A) PM_{2.5-10}, PM_{2.5} y PM₁; B) N₁₃₋₂₀, N₂₀₋₅₀ y N₅₀₋₁₀₀; C) N₁₀₀₋₂₀₀, N₂₀₀₋₄₁₅, y 10*N₄₁₅₋₈₀₀; D) DpN_{max}, 0.2*NO y CO; medidos en Barcelona durante el periodo 18/02/2004-22/02/2004.

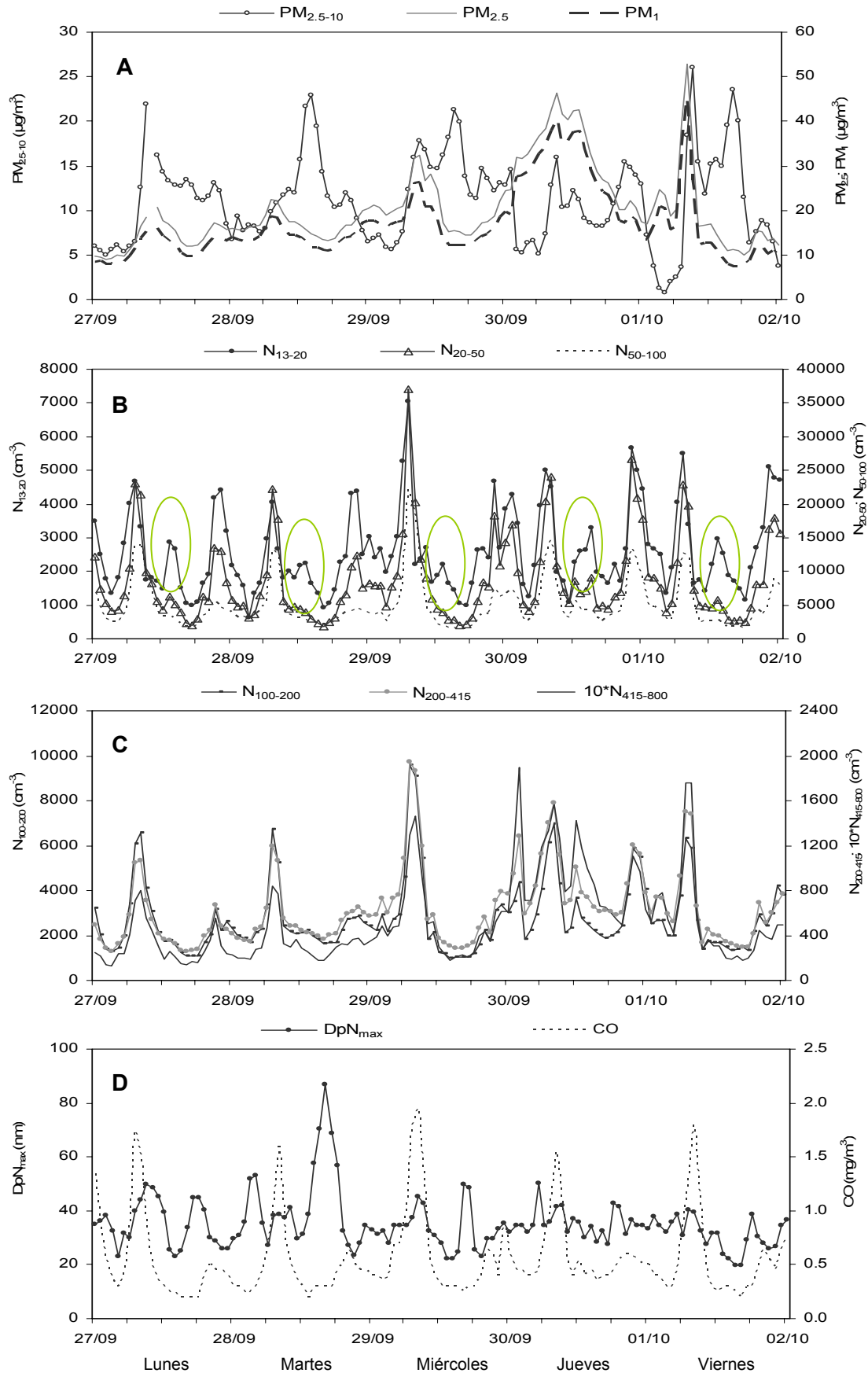


Figura 7.9. Evolución de los niveles medios horarios de: A) PM_{2.5-10}, PM_{2.5} y PM₁; B) N₁₃₋₂₀, N₂₀₋₅₀ y N₅₀₋₁₀₀; C) N₁₀₀₋₂₀₀, N₂₀₀₋₄₁₅, y 10*N₄₁₅₋₈₀₀; D) DpN_{max} y CO; medidos en Barcelona durante el periodo 27/09/2004-01/10/2004. Se indican en verde los episodios de nucleación.

Episodios de contaminación anticiclónicos

Los escenarios de contaminación originados por situaciones anticiclónicas registraron los máximos niveles de PM (57, 41 y 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1 , respectivamente) y de N_{13-800} (25.600 cm^{-3}) (Tabla 7.2). Estos elevados niveles se deben a las elevadas tasas de emisión de contaminantes en una atmósfera con condiciones dispersivas reducidas y una capa de mezcla con escaso desarrollo vertical. Durante el periodo de estudio se produjeron numerosos episodios de este tipo, aunque destacan por su intensidad los que se desarrollaron en febrero de 2004.

Los niveles horarios de $\text{PM}_{2.5-10}$, N_{13-20} , N_{20-50} , N_{50-100} , CO, NO y los valores de DpN_{max} presentaron ciclos diarios extremadamente marcados, definidos por el tráfico rodado (Figura 7.10B). Los máximos niveles de N_{13-100} descendieron de forma acusada tras las horas punta de tráfico, a la vez que DpN_{max} incrementó de forma acusada y $\text{N}_{200-415}$ y $\text{N}_{415-800}$ decrecieron menos marcadamente o incluso aumentaron (Figuras 7.10B, C y D). Estos resultados muestran la formación de $\text{N}_{200-800}$ a partir de N_{13-200} por coagulación entre partículas y/o por condensación de especies semi-volátiles sobre la superficie de partículas existentes. Se detecta una buena correlación entre $\text{N}_{200-415}$ y $\text{N}_{415-800}$ con los niveles de $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1 .

- La disminución del tráfico rodado tras las horas punta implica una reducción de las emisiones de partículas *frías* (en su mayoría en el rango de las partículas ultrafinas). En la masa de aire contaminada por las emisiones diurnas ya no predominan los procesos de nucleación sino la interacción entre partículas (coagulación) y/o entre éstas y los compuestos semi-volátiles (condensación) frente a las emisiones primarias. Ello provoca el incremento del tamaño más frecuente (DpN_{max}) de los aerosoles presentes en suspensión en la atmósfera en paralelo al aumento de la masa y la disminución del número.
- El incremento en la humedad relativa, el descenso de la temperatura ambiente y la concentración de contaminantes por la reducción nocturna del espesor de la capa de mezcla, que se inicia en las horas vespertinas y que culmina a primera hora de la mañana, favorece la condensación de compuestos semi-volátiles sobre la superficie de las partículas. La ocurrencia de los procesos de condensación incrementa con el tamaño de los aerosoles (Zhang and Wexler, 2004). Ello explicaría los máximos nocturnos de $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1 que se registran durante estos episodios.

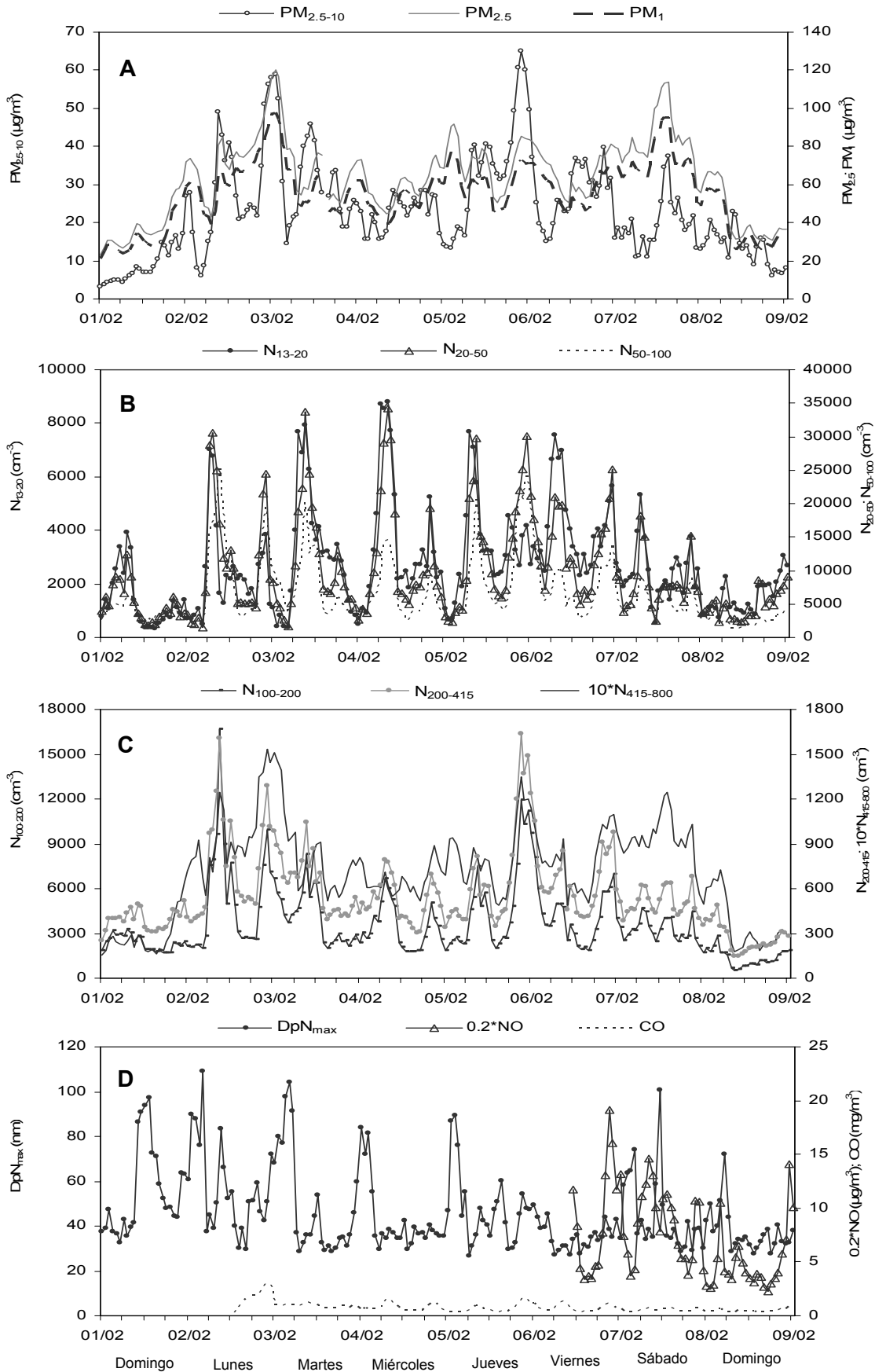


Figura 7.10. Evolución de los niveles medios horarios de: A) PM_{2.5-10}, PM_{2.5} y PM₁; B) N₁₃₋₂₀, N₂₀₋₅₀ y N₅₀₋₁₀₀; C) N₁₀₀₋₂₀₀, N₂₀₀₋₄₁₅, y 10*N₄₁₅₋₈₀₀; D) DpN_{max}, 0.2*NO y CO; medidos en Barcelona durante el periodo 01/02/2004-08/02/2004.

Episodios de advección intensa a escala sinóptica

Los diferentes escenarios de advección atlántica presentan niveles de PM relativamente bajos con respecto a los niveles promedio (32-38, 21-24, 17-19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1 , respectivamente) (Tabla 7.2). En cuanto al número de partículas, los niveles de N_{13-800} fueron también ligeramente inferiores a los niveles promedio obtenidos durante el periodo de estudio (15.300-16.500 cm^{-3}). El ejemplo seleccionado ilustra los procesos atmosféricos más relevantes y la relación encontrada entre los parámetros analizados.

$\text{PM}_{2.5-10}$, $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1 , N_{13-800} , CO y NO maximizaron durante las horas punta de tráfico (Figura 11A-C). En estos escenarios con bajos niveles de PM, las emisiones frescas repercuten de manera evidente sobre los niveles de PM, contrariamente a lo que sucede durante situaciones de intensa contaminación. Hay que resaltar que los niveles de N_{13-100} fueron relativamente elevados, similares a los que se registran bajo otros escenarios meteorológicos. Este hecho evidencia la falta de paralelismo entre la medida del número de partículas y la masa, ya que se demuestra que niveles mínimos de PM no son equivalentes a niveles mínimos de N. Además, el elevado paralelismo entre las series de niveles de N_{13-100} y $N_{100-800}$ indica la baja relevancia de las transformaciones atmosféricas durante este tipo de situaciones, tanto entre aerosoles como entre aerosoles y contaminantes gaseosos, lo que origina valores horarios de DpN_{max} bajos, generalmente inferiores a 35 nm.

Resumen

El estudio de los escenarios meteorológicos más frecuentes ha puesto de manifiesto que el factor más importante a tener en cuenta en el estudio de la variabilidad de la concentración de partículas finas y ultra-finas en el fondo urbano de Barcelona es el tráfico rodado. La meteorología es un factor a tener en cuenta, ya que determina la evolución de los aerosoles en la atmósfera (modificándose el tamaño y concentración), o la formación de nuevas partículas. Se ha constatado que algunos escenarios como los episodios africanos tienen una fuerte repercusión sobre los niveles de PM, sin embargo afectan levemente al número de partículas, especialmente a aquellas en el rango ultra-fino.

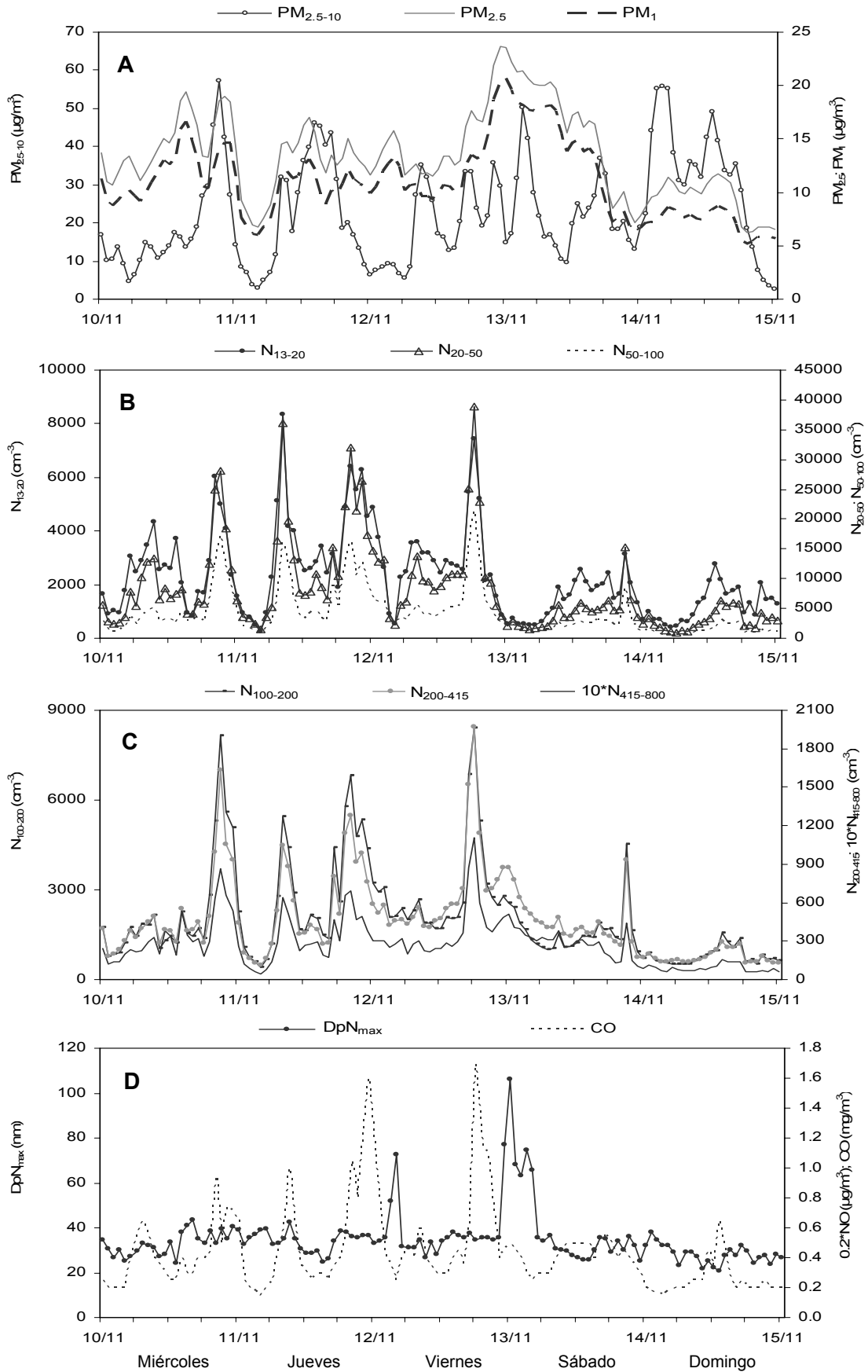


Figura 7.11. Evolución de los niveles medios horarios de: A) PM_{2.5-10}, PM_{2.5} y PM₁; B) N₁₃₋₂₀, N₂₀₋₅₀ y N₅₀₋₁₀₀; C) N₁₀₀₋₂₀₀, N₂₀₀₋₄₁₅, y 10*N₄₁₅₋₈₀₀; D) DpN_{max} y CO; medidos en Barcelona durante el periodo 10/11/2004-14/11/2004.

7.3. Relación entre número de partículas, contaminantes gaseosos y niveles de PM

Número de partículas y contaminantes gaseosos

El SO_2 no muestra correlación con los niveles de N (coeficiente $R^2 < 0.1$), por tanto las emisiones frescas de este contaminante están poco relacionadas con los niveles de N. Otros contaminantes gaseosos como NO, NO_2 y CO presentan una correlación buena o muy buena con los niveles de N, especialmente para N_{20-800} , con coeficientes $R^2 > 0.8$. Como se ha visto anteriormente en el estudio de los ciclos diarios, N y algunos contaminantes gaseosos evolucionan de forma paralela porque proceden de la misma fuente de emisión, el tráfico rodado.

Respecto al O_3 , contaminante de origen secundario, se distingue una correlación creciente desde N_{13-20} hasta $\text{N}_{415-800}$ (R^2 desde 0.25 hasta 0.6). Las partículas inferiores a 100 nm se relacionan directamente con emisiones frescas, por tanto la correlación de N_{13-100} con el O_3 es baja (R^2 inferior a 0.3). Durante los periodos en que disminuyen las emisiones de nuevas partículas, prevalecen los procesos atmosféricos de coagulación y condensación (los cuales incrementan el tamaño de los aerosoles), a la vez que los niveles de O_3 pueden incrementar debido a que su consumo por la oxidación de NO a NO_2 se reduce. De este modo se obtiene una mayor correlación entre O_3 y $\text{N}_{400-800}$.

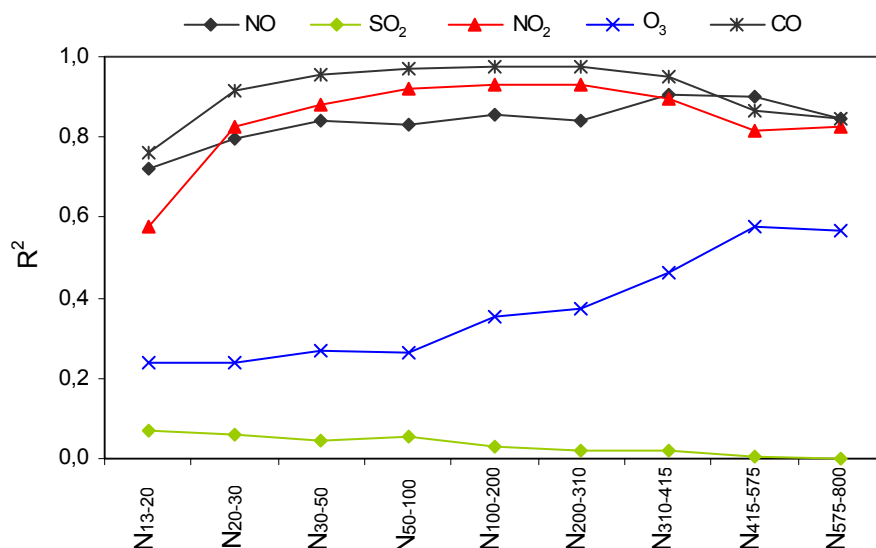


Figura 7.12. Coeficiente R^2 obtenido al realizar el ajuste lineal entre N en diferentes fracciones granulométricas y algunos contaminantes gaseosos.

Número de partículas y niveles de PM

Existe una cierta relación entre PM_1 y DpN_{max} . Por una parte, el límite inferior que registran los valores de DpN_{max} incrementa progresivamente conforme incrementan los niveles de PM_1 (Figura 7.13A), al mismo tiempo que los menores valores de DpN_{max} se obtienen para niveles de PM_1 mínimos. Sin embargo, se observa que los máximos valores de DpN_{max} no coinciden con los máximos valores de PM_1 . Hay que tener en cuenta que el DpN_{max} es un parámetro indicativo de la granulometría predominante del aerosol y no de la cantidad absoluta, y la masa depende tanto de la granulometría como de la cantidad.

Niveles de PM_1 elevados raramente están correlacionados con niveles de N_{13-20} elevados (Figura 7.13B). Niveles elevados de PM_1 y N_{13-20} (muy poco frecuente) serían indicativos de emisiones frescas (nucleación de partículas a partir de vapores/gases emitidos por el tráfico) en una atmósfera muy contaminada, donde los procesos de nucleación no están favorecidos (Hämeri et al., 1996). Por el contrario, niveles bajos de PM_1 y elevados de N_{13-20} (mucho más frecuentes) son indicativos de procesos de nucleación, bien a partir de vapores/gases emitidos por el tráfico en un ambiente relativamente poco contaminado, o bien a partir de procesos fotoquímicos. La nube de puntos central ilustra las situaciones intermedias.

Los máximos niveles de N_{20-100} (Figura 7.13C) se registran cuando los niveles de PM_1 son bajos o medios (inferiores a $40 \mu g/m^3$), mientras que para niveles de PM_1 superiores, los niveles máximos de N_{20-100} decrecen progresivamente con el incremento de los anteriores, por lo tanto se muestran anti-correlacionados. Dado que esta fracción se atribuye en su mayoría a emisiones primarias, éstas son más evidentes en una atmósfera poco contaminada.

La correlación que presentan los niveles de PM_1 y $N_{200-415}$ (Figura 7.13D) es muy buena, mostrando la nube de puntos una baja dispersión. Este hecho evidencia la granulometría que aporta más masa a los niveles de PM_1 , así como la equivalencia de las medidas de uno u otro parámetro.

Los niveles de PM_1 frente a los niveles de $N_{415-800}$ presentan una correlación relativamente buena (Figura 7.13E), aunque se destacan dos nubes de puntos diferenciadas. Por una parte se distingue un grupo de puntos con una pendiente suave, que corresponde con episodios de contaminación local intensos. Se diferencia también una nube de puntos muy bien definida, con una pendiente más marcada, que corresponde a días bajo la influencia de masas de aire de origen africano.

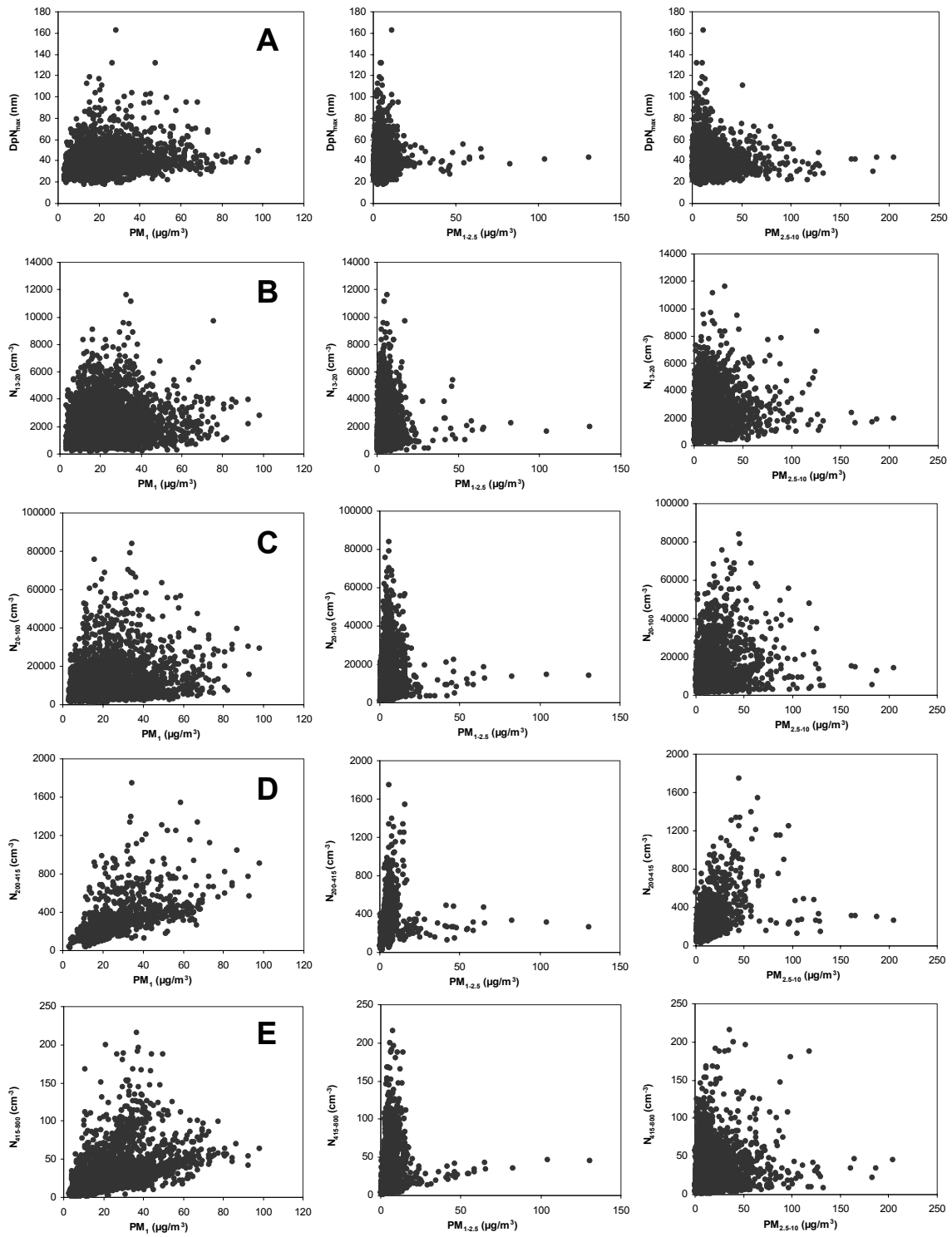


Figura 7.13. Relación entre A) DpN_{max} ; B) N_{13-20} ; C) N_{20-100} ; D) $N_{200-415}$ y E) $N_{415-800}$ y PM_1 , $PM_{1-2.5}$ y $PM_{2.5-10}$.

7.4. Especiación química de PM_{2.5} y número de partículas

Uno de los aspectos fundamentales a la hora de estudiar el origen del material particulado atmosférico es conocer su composición química. La comparación del número de partículas en función de su granulometría y la composición química de PM_{2.5} es un trabajo novedoso, existiendo hasta el momento escasos estudios al respecto. Sin embargo, son muy numerosos los trabajos realizados unilateralmente en ambas materias. Los escasos estudios realizados en este sentido combinan técnicas de clasificación del aerosol según su tamaño (sistema DMPS) con análisis en tiempo real de algunos componentes químicos, principalmente compuestos inorgánicos secundarios y compuestos carbonosos (Allan et al., 2006; Coe et al., 2006) o mediante el muestreo de diferentes fracciones granulométricas con el uso de impactadores en cascada (Smolík et al., 2003; Cavalli et al., 2006). Sin duda el instrumento ideal para realizar este tipo de trabajo sería aquel que proporcionase la composición en tiempo real de las diferentes partículas en suspensión, utilizado en combinación con un sistema DPMS para clasificar el aerosol según el tamaño. Por el momento el grupo de investigación no dispone ni ha trabajado con este tipo de aparatos, por lo que la combinación de composición química de PM_{2.5} (idealmente PM₁) y número de partículas puede aportar resultados muy interesantes.

En este apartado se muestran las correlaciones encontradas entre el número de partículas y la composición química del PM_{2.5} (muestreado en el mismo emplazamiento donde se midieron los niveles de N). Teniendo en cuenta que el número de partículas se midió entre 13-800nm, y el PM_{2.5} está formado por aquellas partículas cuyo diámetro es inferior a 2.5 µm, se tiene un rango granulométrico sin cubrir (0.8-2.5 µm) en medidas de número de partículas, si bien puede considerarse como bastante aproximado dado que el número de partículas en este rango es muy bajo en comparación con rangos granulométricos más finos (Figura 7.1).

Durante el periodo en el cual se midieron los niveles de número de partículas, el muestreo de PM_{2.5} (24 horas) fue simultáneo con medidas de número de partículas en 66 ocasiones. En la Tabla 7.3 se muestran los coeficientes de correlación obtenidos entre las diferentes fracciones granulométricas de N con respecto a los distintos componentes analizados en PM_{2.5}. Se resaltan en **negrita y cursiva** aquellos componentes que presentan coeficientes de correlación R² superiores a 0.7 y 0.4, respectivamente.

Los componentes que presentan mayor correlación con los niveles de N son los compuestos carbonosos, Sn y Sb. Todos estos componentes están asociados al tráfico rodado, bien sea a las emisiones procedentes del motor (compuestos carbonosos) como al desgaste de componentes (Sn y Sb) de los vehículos (Ojanen et

al., 1998; Pacyna et al., 1998; Allen et al., 2001; Pakkanen et al., 2001; Sternbeck et al., 2002). Este hecho confirma la estrecha relación entre N y el tráfico rodado.

Otros componentes como K, Fe, Cr y Cu presentan un grado de correlación menor ($R^2=0.4-0.7$). En ambientes urbanos están en parte relacionados con el tráfico rodado, formando parte de los componentes de desgaste mecánico (Fe, Cr, Cu) de los vehículos y frenos (Pacyna et al., 1998; Pakkanen et al., 2001; Sternbeck et al., 2002; Harrison et al., 2003; Von Uexküll et al., 2005; Wåhlin et al., 2006), o utilizándose como aditivos (K) en las gasolinas (CNE, 2001). Estos componentes son emitidos además por fuentes industriales, de allí que el grado de correlación obtenido sea mucho menor.

Los compuestos inorgánicos secundarios (SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+) muestran una correlación relativamente elevada ($R^2=0.5-0.7$) con las fracciones granulométricas más gruesas ($\text{N}_{300-800}$). Estos componentes se forman a partir de precursores gaseosos (NO_x , SO_x y NH_3) derivados de procesos industriales y combustión en los motores.

Otros componentes como Ga, Zr, Hf o Tl presentan un coeficiente de correlación R^2 superior a 0.4 para algunas fracciones granulométricas de N. Estos elementos forman parte de los frenos, mostrando unas concentraciones muy variables de estos elementos, aunque en ocasiones significativamente abundantes (Fulvio Amato, comunicación personal). Por otra parte, estos elementos pueden encontrarse en la materia mineral, y su origen podría relacionarse en parte con trabajos de construcción o con resuspensión desde el suelo. Debido a la baja correlación obtenida para otros elementos típicamente crustales como Al, Ca o Ti, esta hipótesis parece menos probable.

7.4.1. Compuestos carbonosos

En este emplazamiento urbano el número de partículas está fuertemente influenciado por las emisiones del tráfico rodado. Uno de los constituyentes principales derivados de las emisiones primarias del tráfico rodado son los compuestos carbonosos. Las partículas primarias emitidas desde vehículos diesel (soot) se encuentran en el rango 30-130nm (Morawska et al., 1998, 1999; Zhu et al., 2002), mientras que las de vehículos de gasolina se sitúan en el rango 20-60nm (Ristovski et al., 1998). Se ha representado la evolución temporal de N_{20-200} y el carbono no mineral (Cnm) contenido en $\text{PM}_{2.5}$ (Figura 7.14) para el periodo de muestreo, y se ha observado que existe una buena correlación entre ambos parámetros. Se observa un buen grado de paralelismo durante la primera mitad, y muy bueno durante la segunda mitad del estudio. Considerando ambos periodos por separado, y extendiéndolo a otras fracciones granulométricas, se constata buena correlación en los dos periodos.

Tabla 7.3. Coeficientes de correlación R² obtenidos entre DpN_{max}, N₁₃₋₂₀, N₂₀₋₃₀, N₃₀₋₅₀, N₅₀₋₁₀₀, N₁₀₀₋₂₀₀, N₂₀₀₋₃₁₀, N₃₁₀₋₄₁₅, N₄₁₅₋₅₇₅ y N₅₇₅₋₈₀₀ con los distintos elementos y compuestos determinados en PM_{2.5}.

	PM _{2.5}	Al ₂ O ₃	Ca	K	Mg	Fe	Na	Cl ⁻	Li	Be	Ti	Mn	Ga	Rb	Sr	Zr	La	Hf	Bi	Th	U
DpN _{max}	0.3	-0.2	-0.1	0.1	-0.1	-0.1	0.1	0.0	-0.1	-0.1	-0.2	0.1	-0.2	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.0	-0.2	-0.1
N ₁₃₋₂₀	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.4	0.0	0.1	0.2	-0.1	0.2	0.2	0.4	0.3	0.3	0.0	0.3	0.0	0.1	0.3	0.1
N ₂₀₋₃₀	0.2	-0.1	0.0	0.2	-0.1	0.4	-0.3	-0.1	0.0	-0.2	0.0	0.2	0.2	0.1	0.0	0.5	0.0	0.5	0.0	-0.1	0.0
N ₃₀₋₅₀	0.5	0.0	0.1	0.3	0.0	0.5	-0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.4	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0
N ₅₀₋₁₀₀	0.4	-0.1	0.0	0.2	-0.1	0.4	-0.1	-0.1	0.0	-0.1	0.0	0.3	0.2	0.1	0.0	0.3	0.1	0.3	0.0	-0.1	0.0
N ₁₀₀₋₂₀₀	0.5	-0.1	0.0	0.3	-0.1	0.4	-0.2	-0.1	0.0	-0.2	0.0	0.3	0.2	0.1	-0.1	0.4	0.0	0.4	0.0	-0.2	0.0
N ₂₀₀₋₃₁₀	0.3	-0.1	0.0	0.2	-0.1	0.3	-0.2	-0.2	0.0	-0.3	0.0	0.2	0.1	0.1	-0.1	0.5	0.0	0.5	0.0	-0.2	0.0
N ₃₁₀₋₄₁₅	0.4	-0.1	-0.1	0.3	0.0	0.3	-0.1	-0.2	0.0	-0.3	0.0	0.2	0.2	0.1	-0.1	0.4	0.0	0.4	0.0	-0.2	-0.1
N ₄₁₅₋₅₇₅	0.5	-0.1	-0.1	0.4	-0.1	0.2	-0.1	0.0	0.0	-0.2	-0.1	0.3	0.2	0.1	-0.1	0.4	0.0	0.4	0.0	-0.2	0.0
N ₅₇₅₋₈₀₀	0.4	-0.1	-0.1	0.3	-0.1	0.2	-0.2	-0.1	0.0	-0.2	-0.1	0.2	0.1	0.0	-0.1	0.4	-0.1	0.4	0.0	-0.2	0.1

	Cnm	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Y	Nb	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	Tl	Pb
DpN _{max}	0.3	0.2	0.4	0.4	0.3	0.1	0.0	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	-0.2	0.0	0.2	0.0	0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.1
N ₁₃₋₂₀	0.4	0.4	0.0	0.2	0.2	0.3	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	-0.1	0.2	-0.2	0.1	0.6	0.5	0.1	0.1	0.5	0.3
N ₂₀₋₃₀	0.6	0.2	0.2	0.2	0.1	0.4	-0.1	0.0	0.3	0.1	0.1	0.0	-0.1	0.2	0.2	0.5	0.6	0.0	0.0	0.4	0.2
N ₃₀₋₅₀	0.8	0.4	0.3	0.4	0.3	0.5	0.1	0.2	0.3	0.3	0.4	0.1	0.1	0.0	0.4	0.7	0.9	0.2	0.3	0.3	0.4
N ₅₀₋₁₀₀	0.8	0.3	0.3	0.4	0.3	0.6	0.0	0.2	0.4	0.3	0.3	0.1	-0.1	0.1	0.3	0.7	0.8	0.0	0.0	0.3	0.3
N ₁₀₀₋₂₀₀	0.8	0.4	0.4	0.5	0.3	0.6	0.0	0.3	0.4	0.3	0.3	0.1	-0.1	0.2	0.3	0.6	0.7	0.0	-0.1	0.3	0.3
N ₂₀₀₋₃₁₀	0.7	0.4	0.3	0.4	0.3	0.4	-0.1	0.2	0.4	0.2	0.2	0.0	-0.2	0.3	0.2	0.5	0.6	-0.1	-0.2	0.3	0.2
N ₃₁₀₋₄₁₅	0.6	0.5	0.3	0.5	0.4	0.4	-0.1	0.3	0.4	0.2	0.2	0.0	-0.2	0.3	0.2	0.5	0.5	-0.1	-0.2	0.3	0.2
N ₄₁₅₋₅₇₅	0.6	0.6	0.5	0.7	0.3	0.4	-0.1	0.2	0.3	0.3	0.4	0.0	-0.2	0.3	0.3	0.4	0.5	0.0	-0.2	0.3	0.3
N ₅₇₅₋₈₀₀	0.5	0.5	0.5	0.6	0.2	0.3	-0.1	0.2	0.3	0.2	0.3	0.0	-0.2	0.3	0.3	0.4	0.4	-0.1	-0.2	0.2	0.2

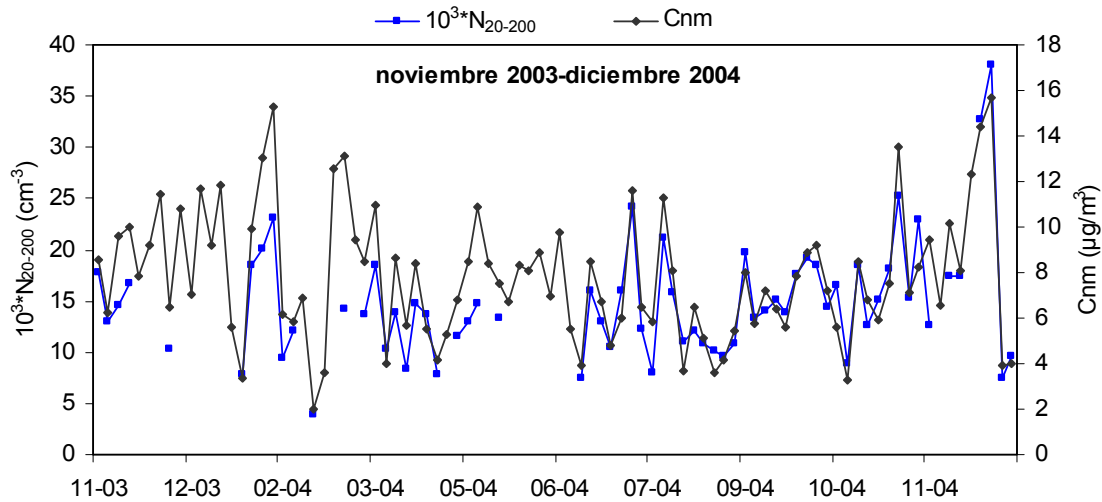


Figura 7.14 Variación de la concentración media diaria de C_{nm} y N_{20-200} durante el periodo noviembre 2003-diciembre 2004.

En este punto se plantea la siguiente cuestión: ¿Por qué se identifican dos periodos de correlación entre N y los compuestos de PM? Existen diferentes hipótesis:

Calibración del equipo de medida durante el estudio, que resultaría en dos periodos con diferente grado de correlación. Esta opción queda descartada pues no se realizó ninguna calibración durante el estudio sino que se efectuó justo antes de comenzar las medidas.

- 1) Deterioro del detector del equipo a partir de una determinada fecha, lo cual parece poco probable dado que lo normal es que se observase una deriva progresiva.
- 2) Problemas analíticos en la determinación del carbono no mineral. Esta hipótesis queda descartada ya que existe un control de calidad de los resultados obtenidos basado en el análisis de patrones de referencia con cada tanda de muestras analizada. Además se observa el mismo comportamiento para otros componentes determinados mediante técnicas analíticas diferentes.
- 3) Durante el mes de junio de 2004 las medidas fueron interrumpidas. En este periodo se procedió al aislamiento térmico e instalación de aire acondicionado en el habitáculo donde se ubicaba el sistema de medidas. Esta modificación podría explicar las diferencias encontradas aunque parece poco probable.
- 4) Diferentes condiciones meteorológicas en cada uno de los periodos diferenciados. Durante el primer periodo dominaron los escenarios de contaminación urbana, prevaleciendo determinados procesos atmosféricos, mientras que en el segundo periodo se registró una mayor renovación de las masas de aire así como mayores precipitaciones, incidiendo en los niveles de

PM y N, y condicionando por tanto la predominancia de otros procesos atmosféricos.

Dos de las opciones propuestas podrían explicar las diferencias encontradas, aunque la hipótesis más plausible es la última planteada.

Durante los episodios de estancamiento atmosférico la interacción entre las partículas atmosféricas es muy intensa, acentuándose los procesos de coagulación entre partículas y de condensación de especies semi-volátiles sobre la superficie de partículas preexistentes. Este hecho repercute claramente sobre la distribución de tamaños de las partículas ultrafinas ($<0.1\mu\text{m}$), que rápidamente coagulan con otras o actúan como núcleos donde condensan especies semi-volátiles, desplazándose la distribución hacia diámetros mayores. En este sentido, noviembre de 2003 y febrero, marzo, mayo y noviembre de 2004 registraron episodios de contaminación local importantes y prolongados, con bajos niveles de precipitación. Por el contrario, los meses de abril, agosto, septiembre, octubre y diciembre de 2004 registraron niveles de contaminación mucho más bajos debido a las frecuentes advecciones y tasas de precipitación normal, lo que condicionó que los procesos atmosféricos fuesen menos intensos (poco favorables a la coagulación entre partículas y a la condensación de especies semi-volátiles sobre partículas existentes), predominando los procesos de emisión y nucleación. Este hecho se tradujo en un incremento generalizado en los niveles de número de partículas (especialmente en los de las partículas ultrafinas), contrarrestando los bajos niveles de PM (recordar que las partículas ultrafinas repercuten poco sobre la masa de PM).

Se estudiarán por lo tanto los dos periodos de forma independiente: noviembre 2003-junio-2004 y julio-diciembre 2004.

En las Figuras 7.15-7.18 se muestra la evolución temporal de los niveles medios diarios de carbono no mineral (Cnm) y de número de partículas en diferentes rangos granulométricos: N_{13-20} , N_{20-200} , $N_{200-415}$ y $N_{415-800}$. Se presenta además la correlación obtenida entre ambos parámetros.

La fracción N_{13-20} y los niveles de Cnm muestran una evolución temporal similar (Figura 7.15), sobretodo durante el periodo noviembre 2003-junio 2004. Durante el periodo julio-diciembre 2004 se detectan incrementos de N_{13-20} que no se corresponden con incrementos de Cnm, y que se atribuyen probablemente a eventos de nucleación a partir de reacciones fotoquímicas. La correlación obtenida durante los dos periodos diferenciados es baja ($R^2=0.2-0.4$), siendo ligeramente superior durante el primer periodo ($R^2=0.4$). Estos resultados ponen de manifiesto la relación entre la fracción N_{13-20} con los niveles de Cnm (estrechamente ligados a las emisiones del tráfico rodado) pero indican la contribución de otras fuentes a los niveles de N_{13-20} .

La fracción N_{20-200} y el C_{nm} presentaron una evolución temporal paralela, especialmente durante el segundo periodo. La correlación observada entre N_{20-200} y en C_{nm} es muy buena durante ambos periodos ($R^2=0.8-0.9$), siendo mejor en el periodo julio-diciembre de 2004 (Figura 7.16). Una de las particularidades que se observa en las gráficas de correlación de la Figura 7.16 es la equivalencia entre los niveles de C_{nm} y N_{20-200} . Mientras que en el periodo noviembre 2003-junio 2004, $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de C_{nm} equivalieron a aproximadamente 15.000 partículas entre 20-200 nm, durante el segundo periodo los mismos niveles de C_{nm} correlacionaron con aproximadamente 20.000 partículas. Este hecho indica que durante el segundo periodo los niveles de C_{nm} dependieron más claramente de las emisiones primarias del tráfico rodado, que se manifiestan en elevados niveles de N_{20-200} , mientras que durante el primer periodo los niveles de C_{nm} presentaron además una granulometría más gruesa debido a los intensos episodios de coagulación y condensación.

La variación temporal de $N_{200-415}$ y C_{nm} fue claramente paralela durante los dos periodos diferenciados, siendo la correlación muy similar en ambos casos ($R^2=0.8$). Al igual que para N_{20-200} , la equivalencia entre los niveles de C_{nm} y $N_{200-415}$ fue diferente en ambos periodos. Esta fracción granulométrica es por lo tanto dependiente de las emisiones del tráfico rodado. Durante el segundo periodo aparecen algunos picos de $N_{200-415}$ destacados sobre los niveles de C_{nm} , simultáneos con episodios africanos (Figura 7.17), y que se interpretarán de forma detallada posteriormente.

Los niveles de $N_{415-800}$ y de C_{nm} presentaron una evolución temporal en gran parte paralela, aunque se observan numerosos días en los que picos de $N_{415-800}$ no son coincidentes totalmente con los compuestos carbonosos (Figura 7.18). El grado de correlación es inferior que para las fracciones comentadas anteriormente ($R^2=0.5-0.6$), siendo mejor durante el segundo periodo diferenciado. Al igual que se ha comentado para $N_{200-415}$, las discordancias observadas entre $N_{415-800}$ y C_{nm} son coincidentes en su mayoría con episodios africanos, aunque también con situaciones de contaminación urbana. Durante los episodios africanos $N_{415-800}$ fue más elevado que los niveles de C_{nm} debido probablemente al aporte de partículas de naturaleza crustal; mientras que durante los eventos de contaminación local esta diferencia podría explicarse por la mayor presencia de partículas de origen secundario (especialmente sulfato y nitrato amónico en este rango).

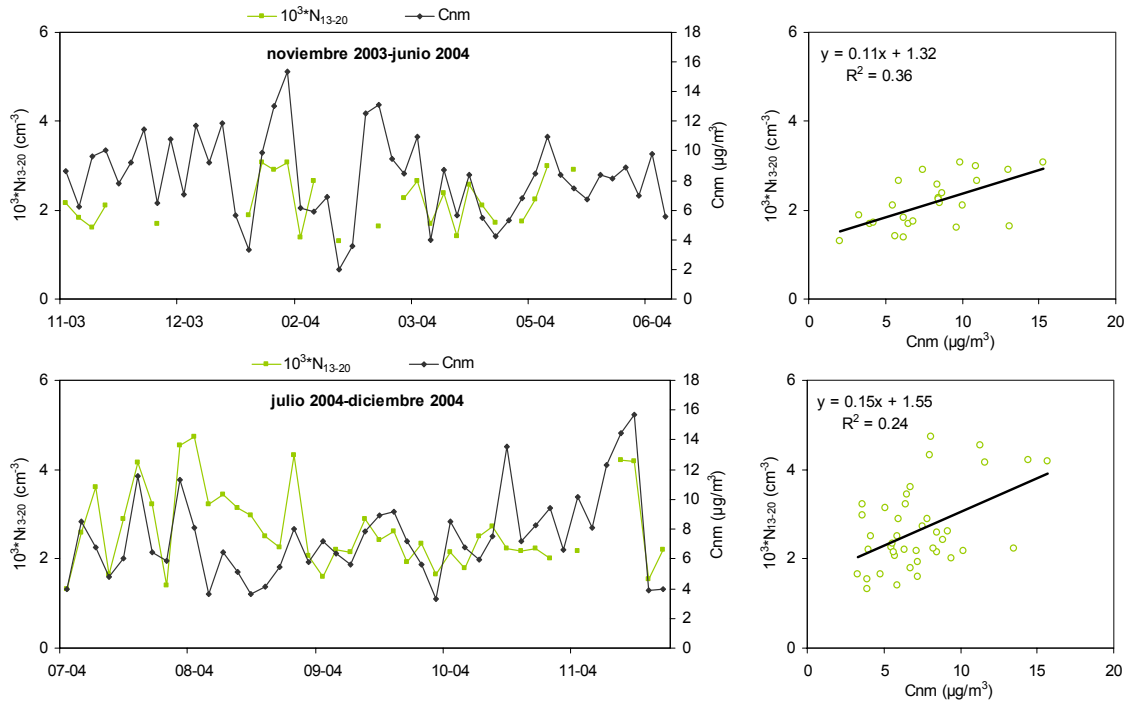


Figura 7.15. Correlación entre N_{13-20} y C_{nm} en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior).

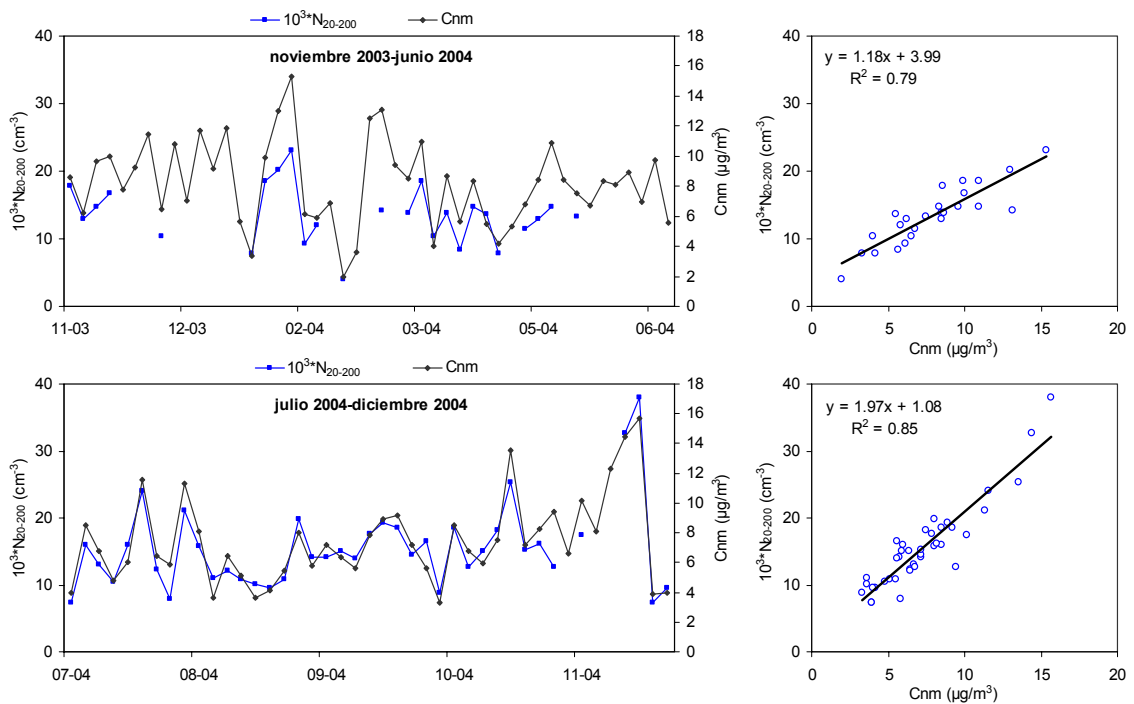


Figura 7.16. Correlación entre N_{20-200} y C_{nm} en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior).

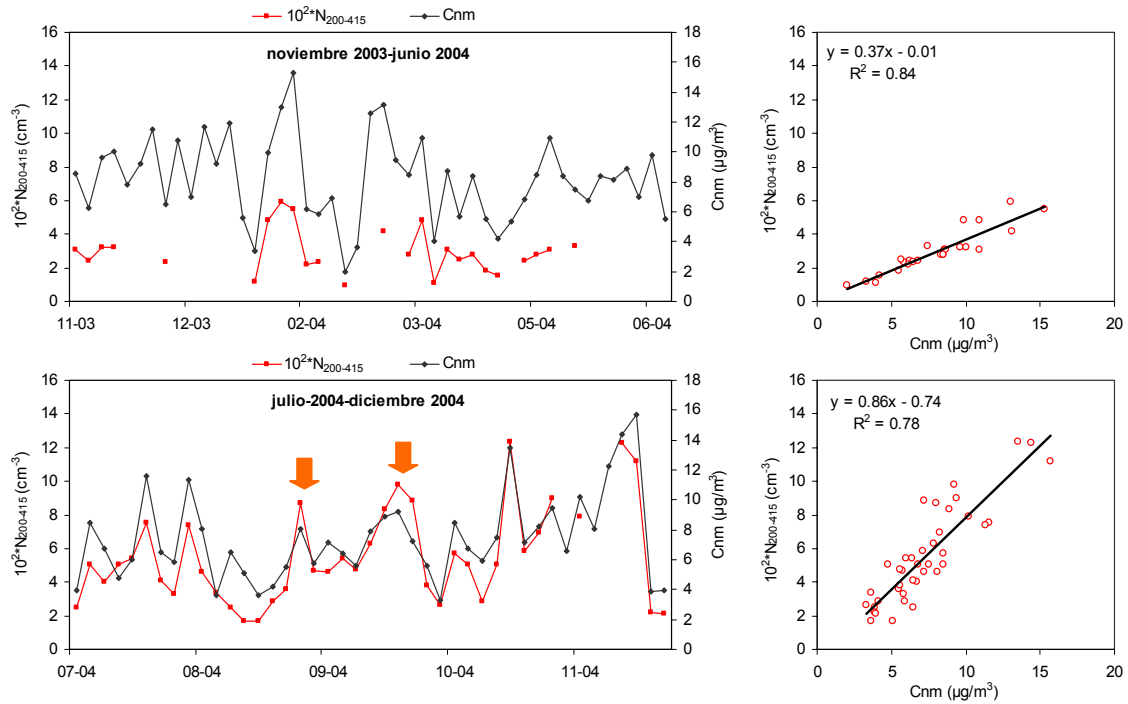


Figura 7.17. Correlación entre $N_{200-415}$ y C_{nm} en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior). Los indicadores de color naranja señalan los episodios africanos.

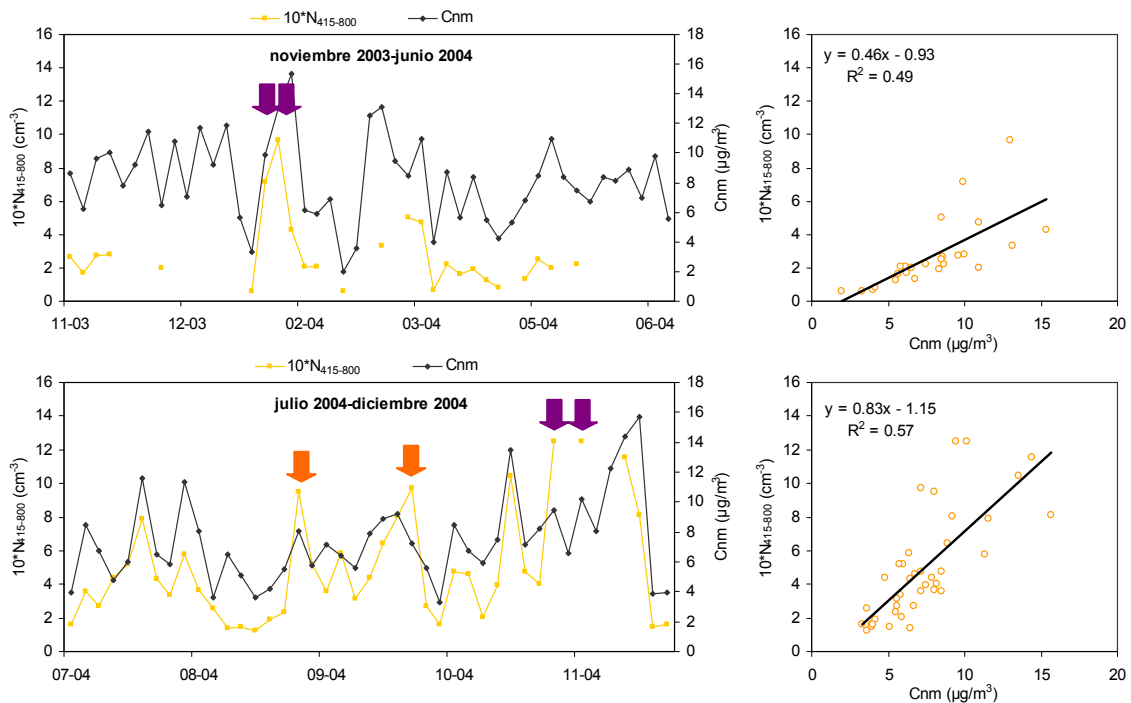


Figura 7.18. Correlación entre $N_{415-800}$ y C_{nm} en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior). Los indicadores de color naranja señalan los episodios africanos mientras que los de color morado señalan los episodios anticiclónicos.

7.4.2. Compuestos inorgánicos secundarios

Las partículas de sulfato y nitrato son de origen mayoritariamente secundario, formadas en la atmósfera a partir de precursores gaseosos (Warneck, 1988; Hidy, 1994; Mészáros, 1999; Schaap et al, 2004). Las fuentes antrópicas de emisión más importantes de estos precursores gaseosos son el tráfico rodado (NO_x), las actividades industriales (NO_x y SO_2), la producción de energía (NO_x y SO_2) y las emisiones domésticas (NO_x). Existen por lo tanto un número elevado de fuentes antrópicas potencialmente precursoras de partículas de origen secundario.

La mayoría de estos componentes son de tamaño inferior a $1 \mu\text{m}$ (EPA, 1996; Mészáros, 1999; Schaap et al., 2004; Putaud et al., 2004; Anlauf et al., 2006). Generalmente estas partículas están presentes en la atmósfera en forma de nitrato y sulfato amónico, si bien es común encontrar otras especies (de granulometría básicamente gruesa) como nitrato sódico y/o cálcico o sulfato cálcico (Querol et al., 1998a; Vignati et al., 1999; Putaud et al., 2004; Alastuey et al., 2005). A partir de una serie de figuras que se presentan a continuación, se intentará identificar la granulometría más habitual observada en Barcelona para este tipo de compuestos en base a la relación entre los niveles de N y la concentración de estos compuestos.

Sulfato

Las partículas de SO_4^{2-} (generalmente en forma de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y de granulometría fina) se forman a partir de la oxidación del SO_2 , cuyo origen es muy diverso (generación eléctrica, procesos industriales, combustión de fuel-oil en usos diversos, etc). En ocasiones, la presencia en la atmósfera de especies ácidas de sulfato (HSO_4^- y H_2SO_4) y partículas de origen mineral (CaCO_3) y/o marino (NaCl) favorece la formación de compuestos de sulfato de granulometría gruesa como CaSO_4 y Na_2SO_4 (Querol et al., 1998a; Vignati et al., 1999; Putaud et al., 2004; Alastuey et al., 2005; Castillo, 2006).

La evolución temporal de N_{13-20} y SO_4^{2-} mostró de manera ocasional variaciones paralelas (Figura 7.19). Existió cierta correlación durante el primer periodo diferenciado ($R^2=0.5$), mientras que no se obtuvo durante el segundo periodo ($R^2=0.1$). Este hecho pone de manifiesto la existencia de una granulometría variable del SO_4^{2-} , y por otra parte la variabilidad de fuentes que contribuyen a los niveles de N_{13-20} (tráfico rodado, diferentes tipos de episodios de nucleación). Hay que tener en cuenta que la fracción N_{13-20} está afectada tanto por las emisiones derivadas del tráfico rodado (apartado 7.1), como por los episodios de nucleación fotoquímica que se producen sobretudo durante la época estival. De acuerdo con Seinfeld & Pandis (1998), la masa de una partícula de $10 \mu\text{m}$ sería equivalente a la masa de $1 \cdot 10^{12}$ partículas de 10nm . En este sentido, la masa de SO_4^{2-} aportada por un número reducido de partículas

gruesas es dominante con respecto a la masa aportada por un elevado número de partículas en el rango 13-20 nm.

Para N_{20-200} y SO_4^{2-} se observan resultados muy similares a lo que se ha comentado para N_{13-20} , excepto durante el mes de agosto de 2004 (Figura 7.20). Durante este mes, se registraron elevados niveles de N_{13-20} , debidos en su mayoría a intensos episodios de nucleación fotoquímica, a la vez que niveles relativamente bajos de SO_4^{2-} . Por el contrario, se registraron niveles mínimos de N_{20-200} , ya que las emisiones primarias derivadas del tráfico rodado fueron mínimas coincidiendo con el periodo vacacional. En este caso, los niveles de N_{20-200} y SO_4^{2-} presentaron una evolución temporal muy similar, a diferencia de lo que se observa para N_{13-20} .

$N_{200-415}$ y SO_4^{2-} mostraron un mayor paralelismo con respecto a lo comentado anteriormente, salvo en días concretos (Figura 7.21). El coeficiente de correlación R^2 es elevado durante el primer periodo (0.6), indicando la buena correspondencia entre ambos parámetros, pero muy bajo durante el segundo periodo (0.2). En este último caso podrían distinguirse tres tendencias de correlación que corresponden con escenarios meteorológicos diferentes. Por una parte un grupo de puntos se corresponden con episodios africanos (señalados con flechas de color naranja y agrupados en una elipse del mismo color), que resultan en incrementos marcados en los niveles de SO_4^{2-} de granulometría gruesa (probablemente en forma de sulfato cálcico de origen secundario); por otra parte se observan días con elevados niveles de $N_{200-415}$ pero bajos niveles de sulfato, que coinciden con episodios de contaminación urbana (niveles de nitrato y compuestos carbonosos elevados). El resto de puntos representan las situaciones intermedias.

$N_{415-800}$ y SO_4^{2-} presentaron una evolución temporal paralela (Figura 7.22), siendo la correlación entre ambos parámetros elevada durante el segundo periodo ($R^2=0.6$). Los resultados obtenidos son muy similares a los obtenidos para $N_{200-415}$. Únicamente destacar que para el intenso episodio de contaminación local de febrero de 2004 (señalado con flechas de color morado), la correlación entre SO_4^{2-} y $N_{415-800}$ incrementó considerablemente con respecto a las fracciones más finas.

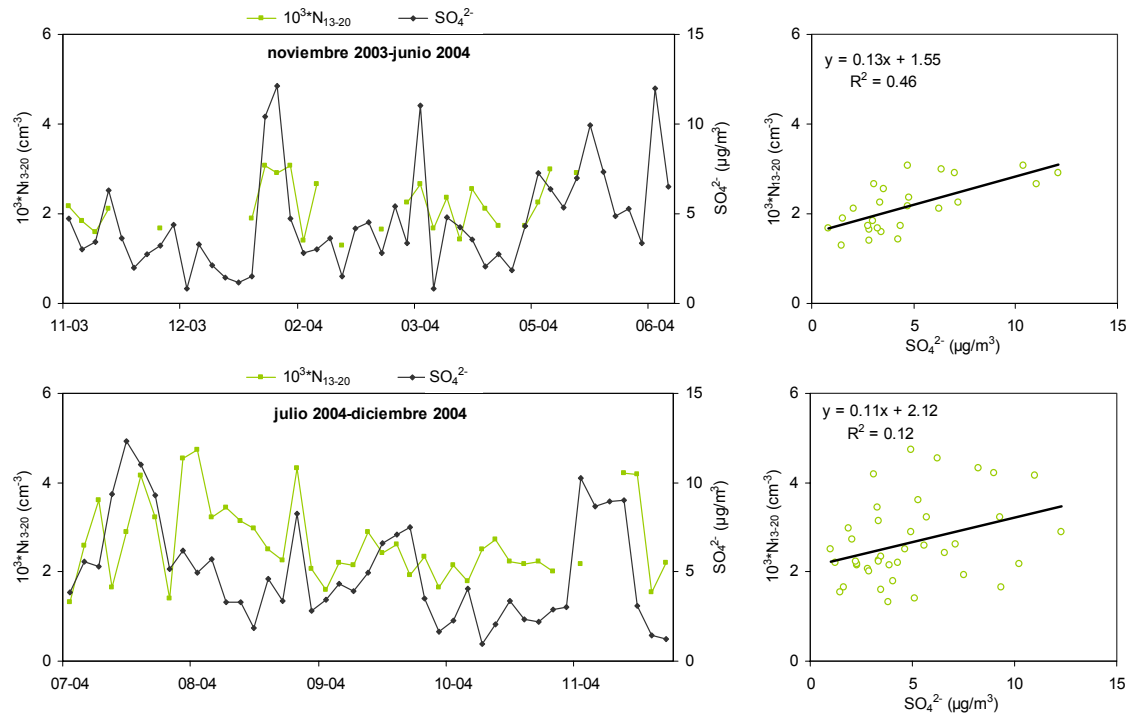


Figura 7.19. Correlación entre N_{13-20} y SO_4^{2-} en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior).

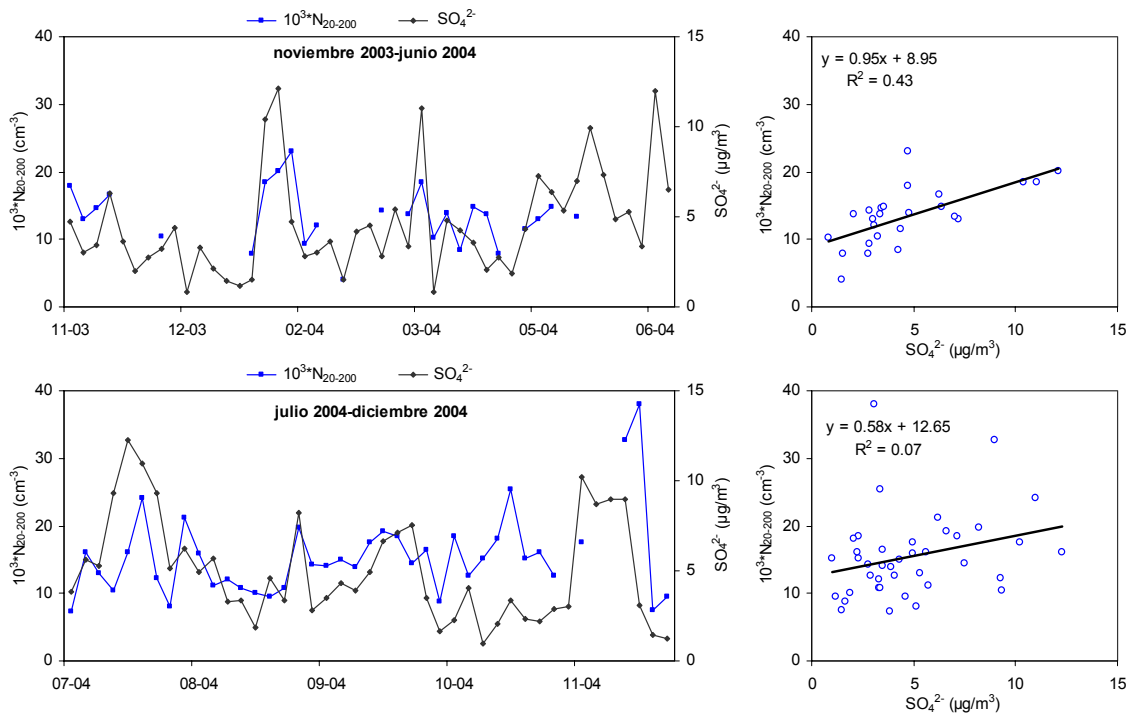


Figura 7.20. Correlación entre N_{20-200} y SO_4^{2-} en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior).

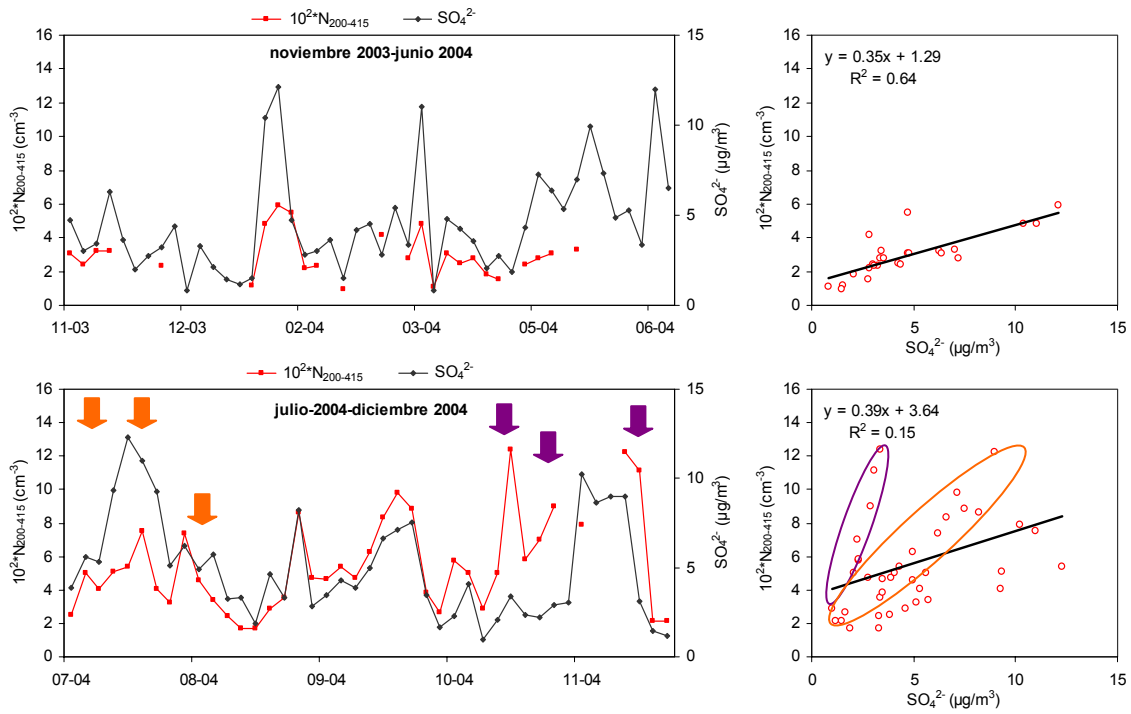


Figura 7.21. Correlación entre $N_{200-415}$ y SO_4^{2-} en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior). Los indicadores de color naranja señalan los episodios africanos mientras que los de color morado señalan los episodios anticiclónicos.

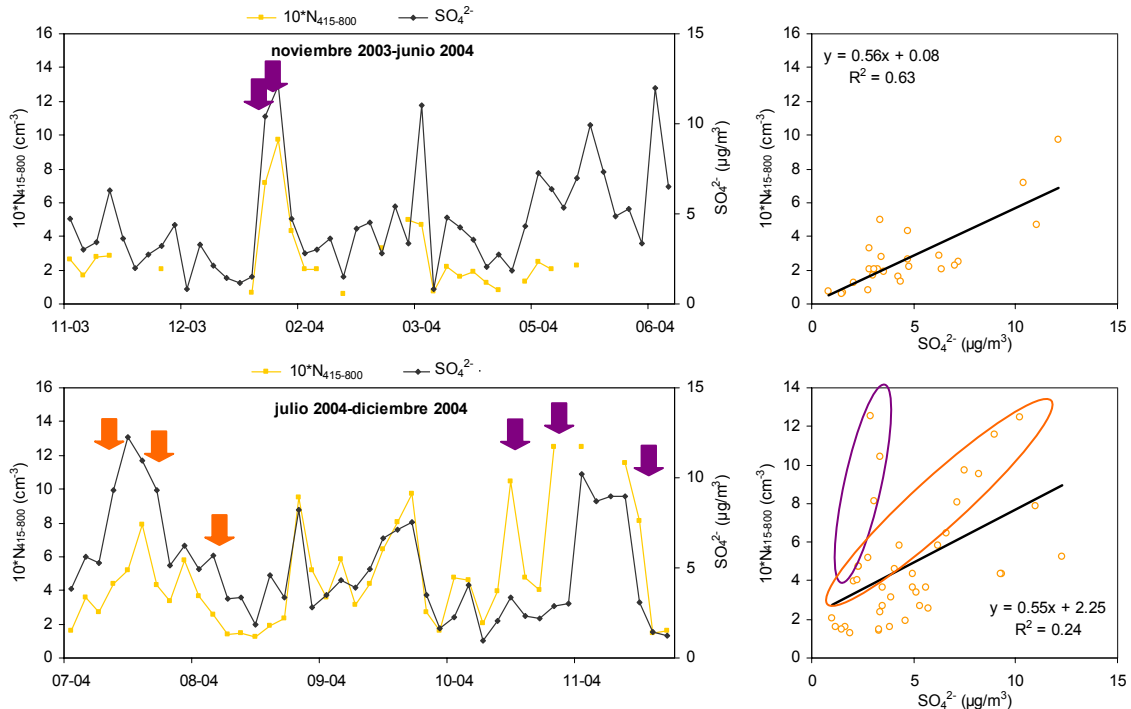


Figura 7.22. Correlación entre $N_{415-800}$ y SO_4^{2-} en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior). Los indicadores de color naranja señalan los episodios africanos mientras que los de color morado señalan los episodios anticiclónicos.

Nitrato

Tanto en el periodo noviembre 2003-junio 2004 como en el periodo junio-diciembre 2004 no existió paralelismo entre N_{13-20} y NO_3^- , siendo la correlación entre ambas variables muy baja o inexistente ($R^2=0.0-0.2$) (Figura 7.23). Hay que tener presente que el NO_3^- (en forma de NH_4NO_3) muestra una estacionalidad muy marcada, registrándose máximos niveles en invierno y mínimos en verano debido a que no es estable termodinámicamente a temperaturas elevadas (Stelson & Seinfeld, 1982; Harrison & Msibi, 1994; Cabada et al., 2004; Park et al., 2005). Aunque buena parte de los niveles de NO_3^- en Barcelona tienen su origen en el tráfico rodado (Querol et al., 2001; Viana, 2003; Viana et al., 2007a), del mismo modo que N_{13-20} , la intensa volatilidad de esta especie hace difícil encontrar correlación con las partículas de menor tamaño.

La correlación entre N_{20-200} y NO_3^- , a diferencia de lo comentado para N_{13-20} , es sensiblemente mejor ($R^2=0.4$ durante el primer periodo, $R^2=0.3$ durante el segundo periodo), y la evolución temporal de ambos parámetros siguió tendencias similares en muchos casos, sobretodo durante el primer periodo (Figura 7.24). Dado que N_{20-200} está directamente relacionado con las emisiones primarias derivadas del tráfico rodado, y los niveles de nitrato se deben en gran medida a la oxidación de los NO_x derivados de la misma fuente, es lógico que ambas variables aparezcan correlacionadas. En los numerosos casos en que este hecho no se observa, el principal motivo está relacionado con la inestabilidad termodinámica del nitrato amónico en fase sólida.

Para $N_{200-415}$ el grado de paralelismo con NO_3^- es mucho mayor que para los casos anteriores, obteniéndose un coeficiente de correlación $R^2=0.7$ durante el periodo noviembre 2003-junio 2004, y $R^2=0.5$ durante el periodo julio-diciembre 2004 (Figura 7.25). Se observa que durante los periodos fríos, la variación de $N_{200-415}$ y NO_3^- fue muy semejante, mientras que durante los periodos cálidos los niveles de NO_3^- fueron muy bajos, y la fracción $N_{200-415}$ dependió principalmente de partículas de composición química diferente (sulfato, amonio, compuestos carbonosos).

La evolución temporal entre $N_{415-800}$ y NO_3^- fue muy similar durante el primer periodo, con un coeficiente de correlación $R^2=0.8$. Durante el segundo periodo, la evolución de $N_{415-800}$ y nitrato fue relativamente paralela a partir de octubre, con un coeficiente $R^2=0.7$ (Figura 7.26).

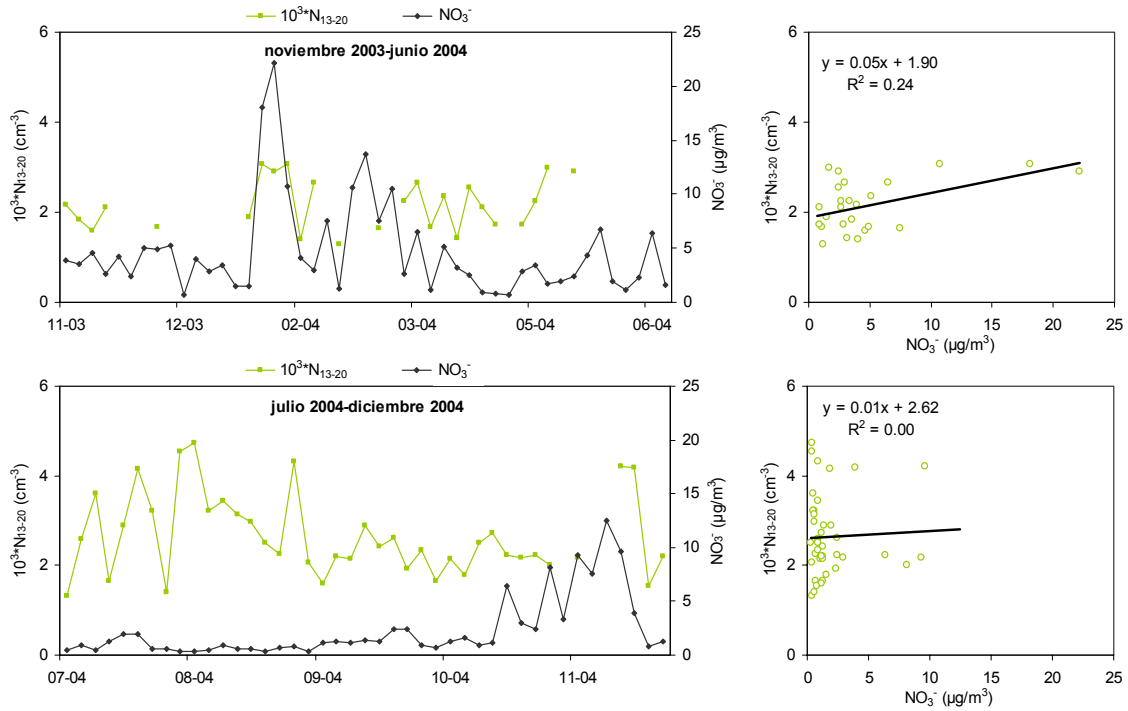


Figura 7.23. Correlación entre N_{13-20} y NO_3^- en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior).

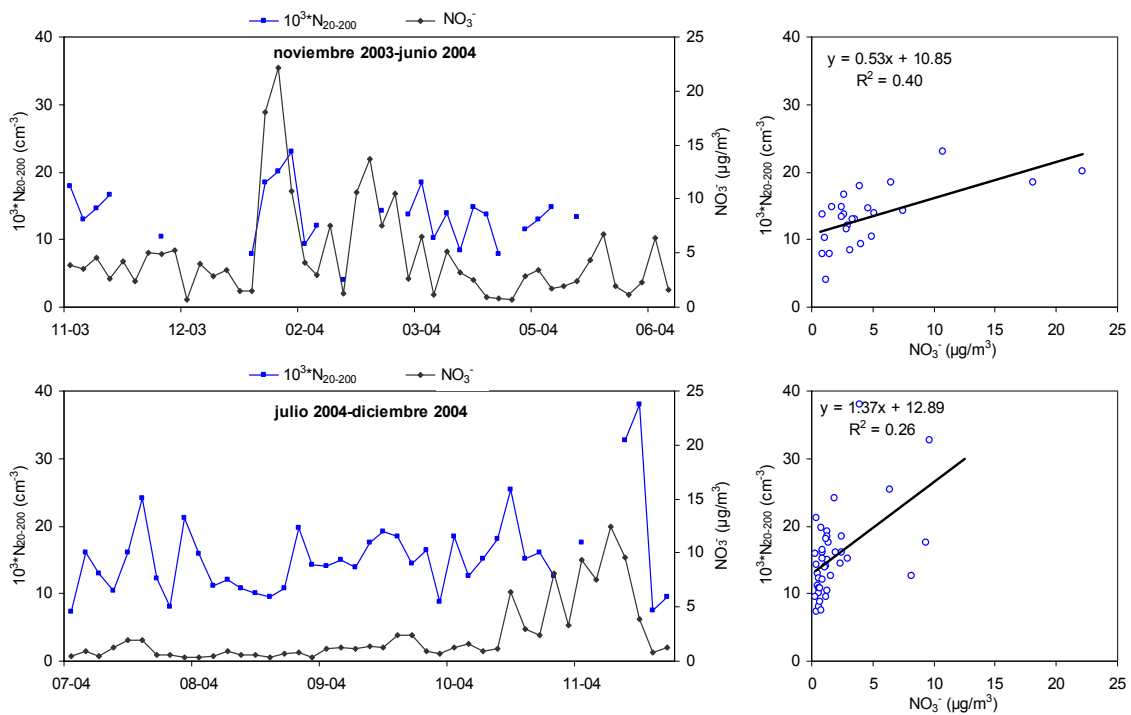


Figura 7.24. Correlación entre N_{20-200} y NO_3^- en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior).

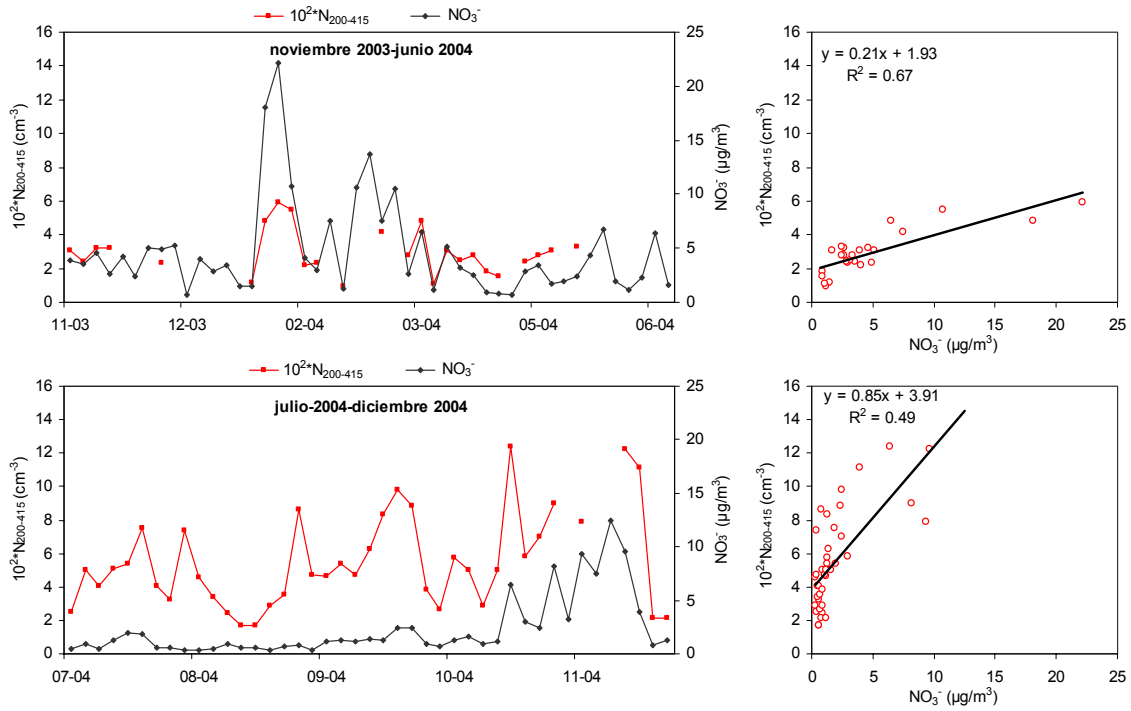


Figura 7.25. Correlación entre $N_{200-415}$ y NO_3^- en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior).

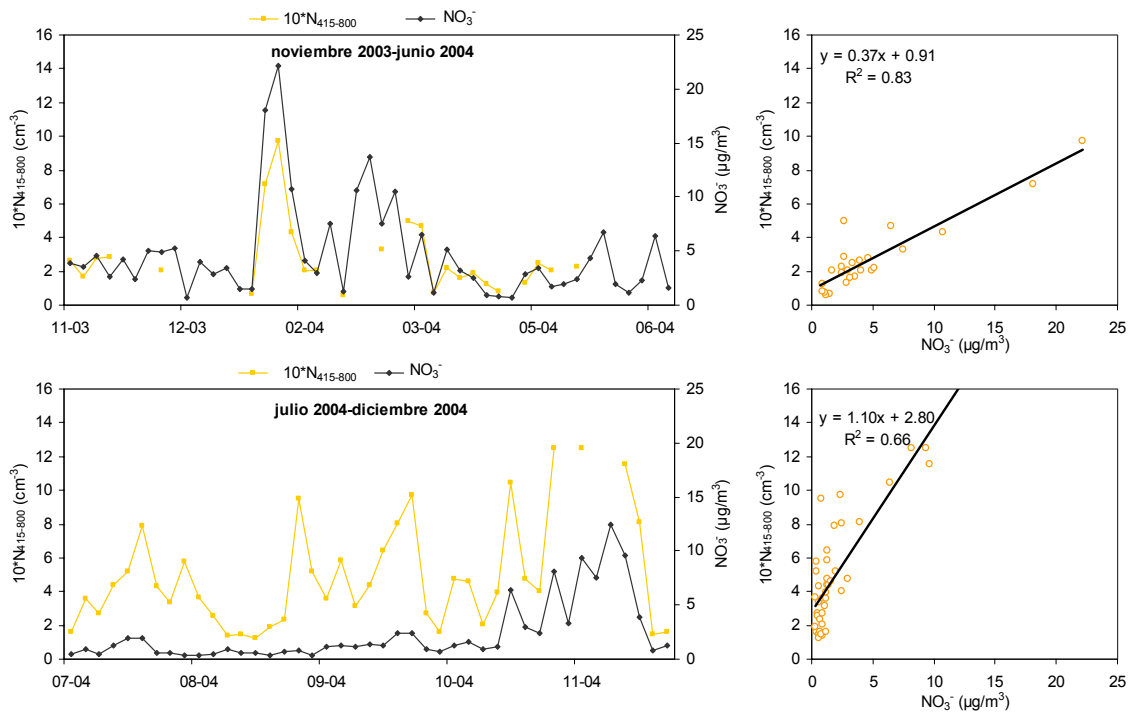


Figura 7.26. Correlación entre $N_{415-800}$ y NO_3^- en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior).

Amonio

La presencia de este componente está asociada al sulfato y/o nitrato en la mayor parte de los casos. Por tanto parece probable que la relación entre este componente y el número de partículas sea muy parecida a la que se ha comentado para el sulfato o el nitrato. En cualquier caso, se comentan brevemente las figuras que se presentan a continuación sin explicar los detalles, que ya han sido abordados en los dos apartados anteriores.

Las Figuras 7.27 y 7.28 muestran la evolución temporal y la correlación entre N_{13-20} y N_{20-200} , respectivamente con la concentración de NH_4^+ en $PM_{2.5}$. Se observa un comportamiento muy semejante a la del sulfato, presentando una mejor correlación durante el primer periodo para ambas fracciones, y evoluciones temporales semejantes entre ambos parámetros y para las dos fracciones consideradas.

Para las fracciones $N_{200-415}$ y $N_{415-800}$, cuya evolución temporal y correlación con la concentración de amonio se presenta en las Figuras 7.29 y 7.30, se observan mayores coeficientes R^2 durante el primer periodo diferenciado (0.7 y 0.9 para $N_{200-415}$ y $N_{415-800}$, respectivamente), y variaciones temporales muy semejantes para ambos parámetros en las dos fracciones consideradas.

Suponiendo que el NH_4^+ solamente neutraliza NO_3^- y SO_4^{2-} se concluye que durante el primer periodo (noviembre 2003-junio 2004) la fracción $N_{415-800}$ dependió en gran medida de la contribución de partículas de sulfato y nitrato amónico. Por el contrario, durante el segundo periodo diferenciado (julio-diciembre 2004), tal y como se ha sugerido con anterioridad, diferentes episodios meteorológicos (especialmente episodios africanos) contribuyeron a la formación de sulfato y/o nitrato de granulometría gruesa no neutralizados con NH_4^+ sino con Na y/o Ca/Mg, de granulometría superior a $1 \mu m$.

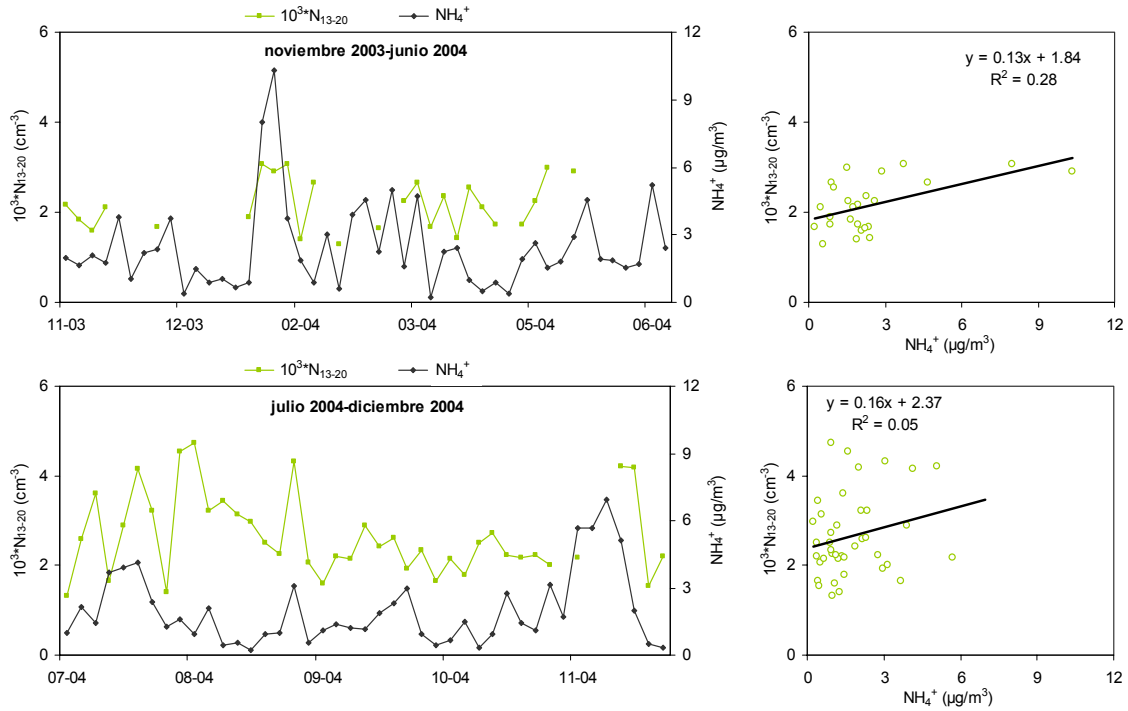


Figura 7.27. Correlación entre N_{13-20} y NH_4^+ en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior).

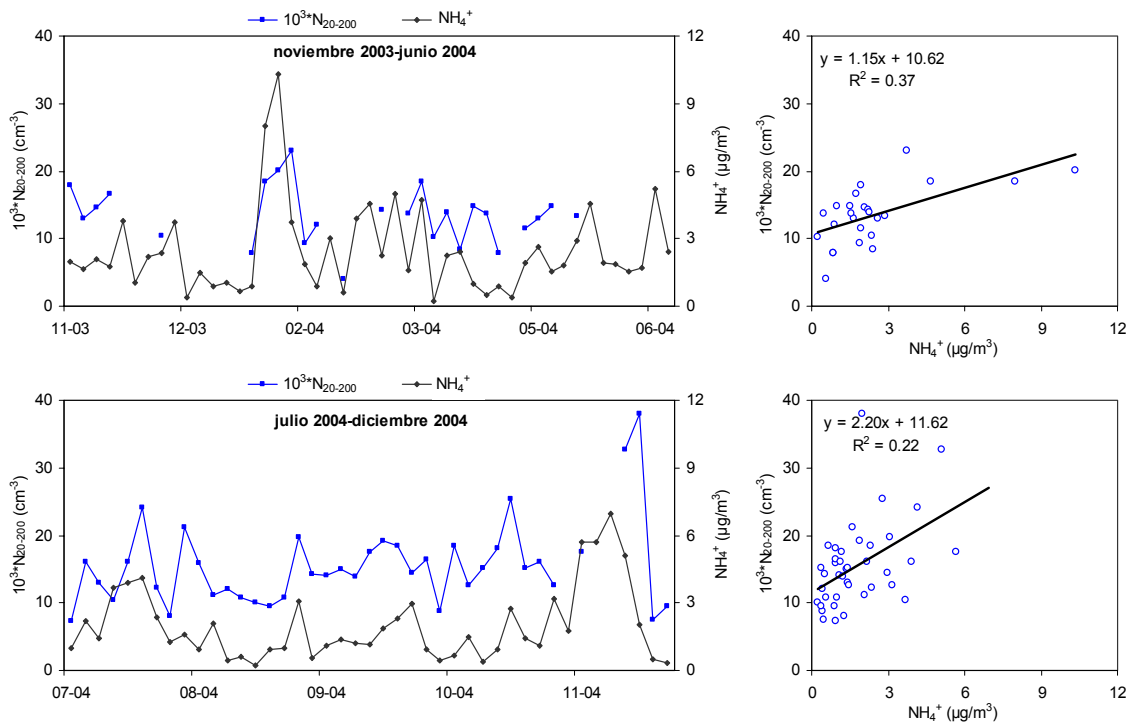


Figura 7.28. Correlación entre N_{20-200} y NH_4^+ en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior).

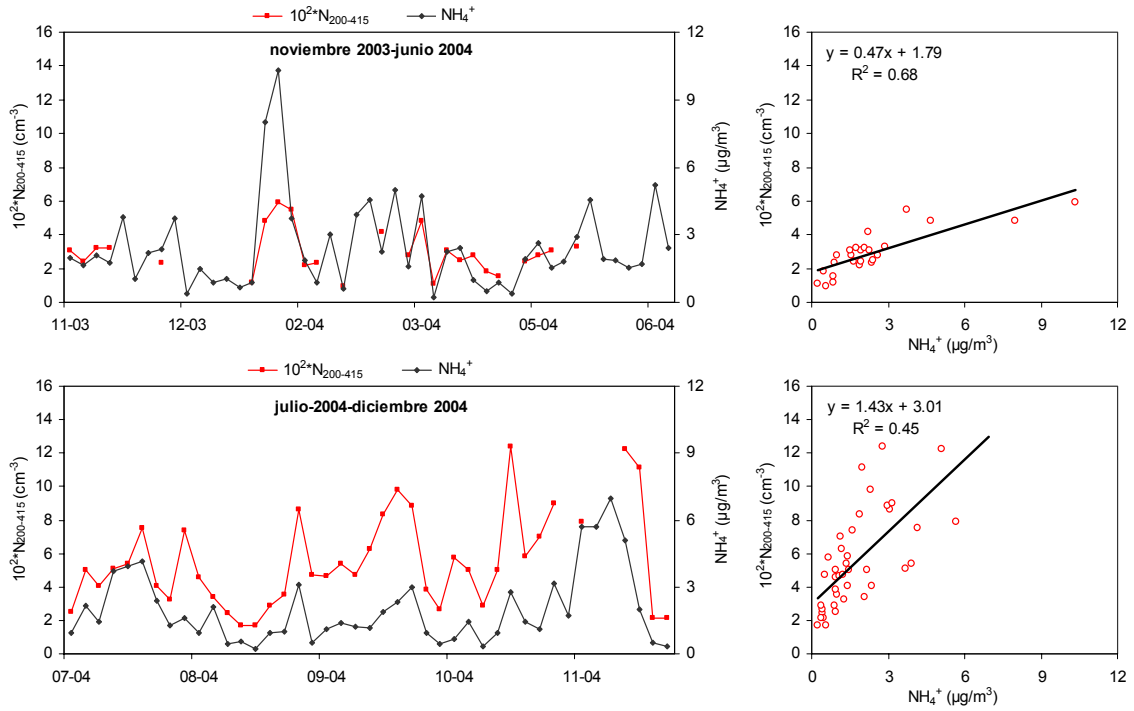


Figura 7.29. Correlación entre $N_{200-415}$ y NH_4^+ en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior).

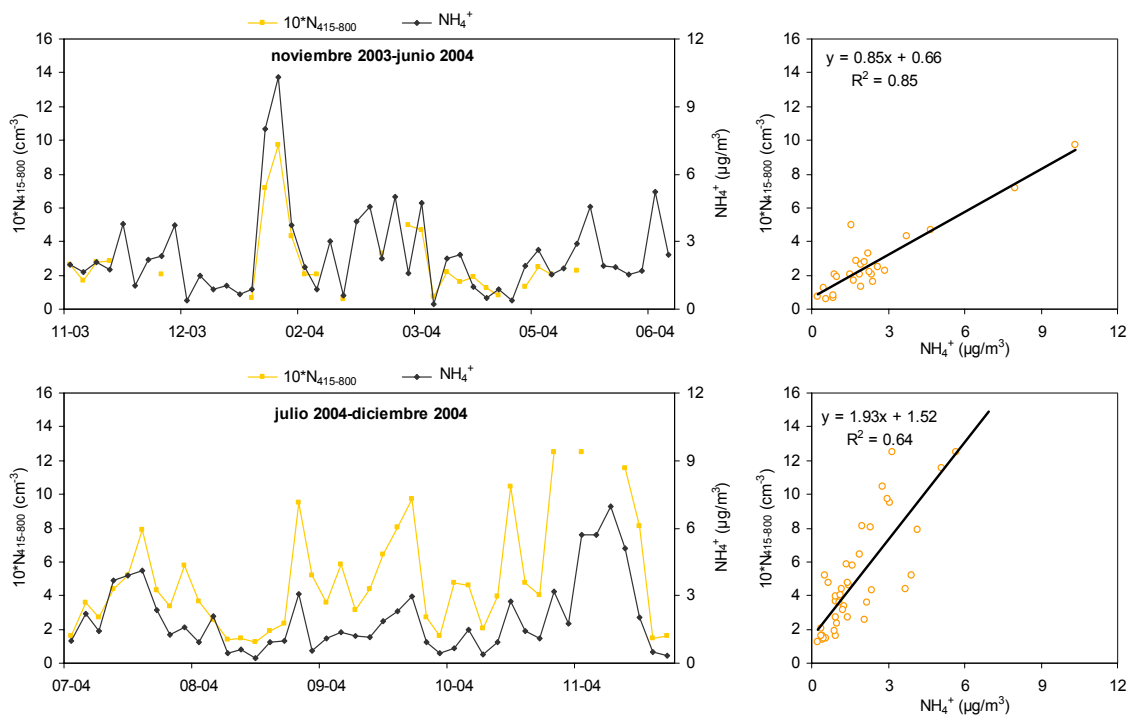


Figura 7.30. Correlación entre $N_{415-800}$ y NH_4^+ en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior).

7.4.3. Antimonio

El Sb es uno de los metales pesados típicamente trazador del tráfico rodado, ya que es un componente de desgaste que se encuentra en los frenos (Pacyna et al., 1998; Allen et al., 2001; Pakkanen et al., 2001 Sternbeck et al., 2002), aunque también puede estar relacionado con las emisiones de vehículos diesel (Ojanen et al., 1998). Este elemento ha sido confirmado como trazador de esta fuente en esta zona de estudio por el análisis de contribución de fuentes realizado. A continuación se describe la correlación entre la concentración media diaria de Sb en $PM_{2.5}$ y el número de partículas en diferentes rangos granulométricos.

N_{13-20} y Sb mostraron en muchos casos una evolución paralela, no obstante es frecuente encontrar elevados niveles de N_{13-20} que no son coincidentes con elevadas concentraciones de Sb (Figura 7.31). Estos episodios resultan en coeficientes de correlación relativamente bajos ($R^2=0.4-0.5$). Los episodios de nucleación a partir de reacciones fotoquímicas, mucho más intensos en verano, resultaron en elevadas concentraciones de N_{13-20} , cuyo origen no se relaciona (al menos de forma directa) con las emisiones del tráfico rodado. La ocurrencia de este tipo de episodios explicaría en gran medida el desfase entre ambos parámetros.

N_{20-200} y Sb presentan una correlación mucho mejor ($R^2=0.7-0.8$), siguiendo ambos parámetros una evolución paralela (Figura 7.32). Este hecho confirma lo que se viene comentando en este capítulo, N_{20-200} representa las emisiones frescas del tráfico rodado, a la vez que componentes como Cnm y Sb son los trazadores químicos de esta fuente de emisión en el emplazamiento que ocupa este estudio.

$N_{200-415}$ y Sb siguieron una variación temporal paralela, con coeficientes de correlación R^2 elevados (0.5-0.7), si bien aparecen algunos episodios con relativamente altos niveles de $N_{200-415}$ que no se corresponden con incrementos tan marcados en la concentración de Sb (Figura 7.33). Estos episodios, coincidentes generalmente con intrusiones de masas de aire de origen desértico, ocurrieron con mayor frecuencia durante el segundo periodo considerado (flechas de color naranja). En menor medida se atribuyen a episodios intensos de contaminación urbana (flechas de color morado). Durante ambos tipos de episodios se favorece la formación de partículas de origen secundario, de granulometría fina durante los escenarios de contaminación local (incrementos de $N_{200-415}$ y $N_{415-800}$) y gruesa durante las intrusiones africanas. En este último caso el incremento en $N_{200-415}$ y $N_{415-800}$ podría relacionarse con partículas de origen mineral.

La evolución temporal de $N_{415-800}$ y Sb fue relativamente semejante, aunque en este caso la influencia de los episodios de contaminación urbana y los episodios africanos fueron muy evidentes sobre $N_{415-800}$. La correlación entre ambas variables fue mucho más baja que en para las fracciones granulométricas más finas ($R^2=0.4$), lo que indica la mayor diversidad de fuentes que afectan este rango granulométrico (Figura 7.34).

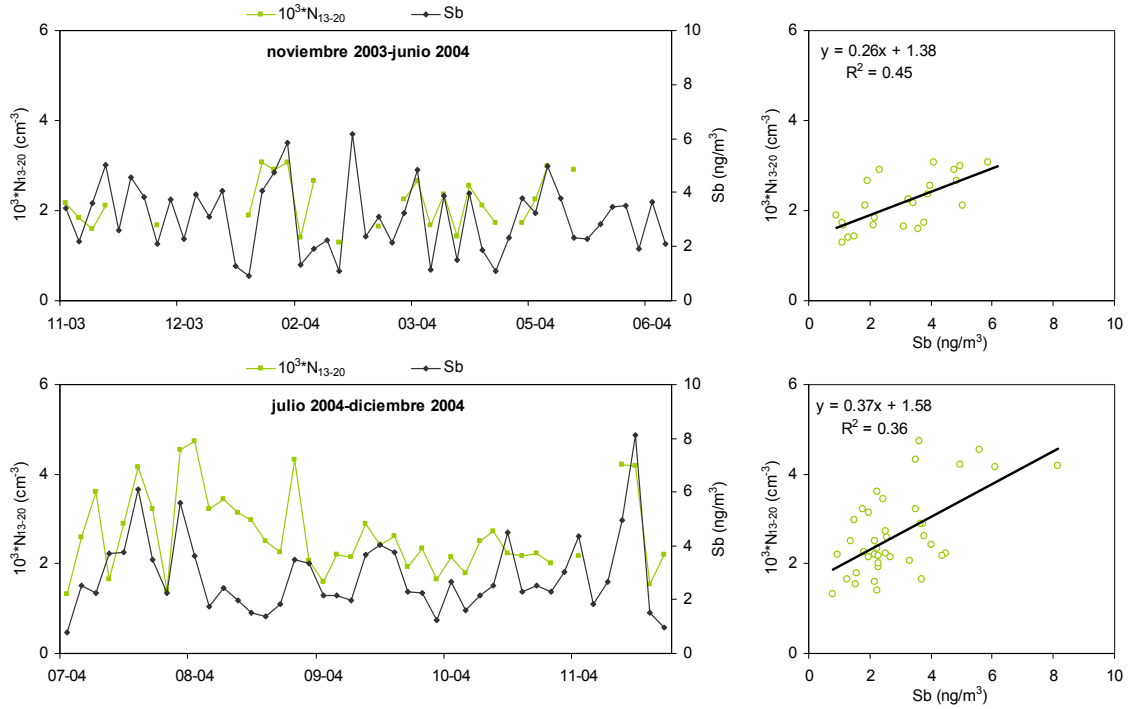


Figura 7.31. Correlación entre N_{13-20} y Sb en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior).

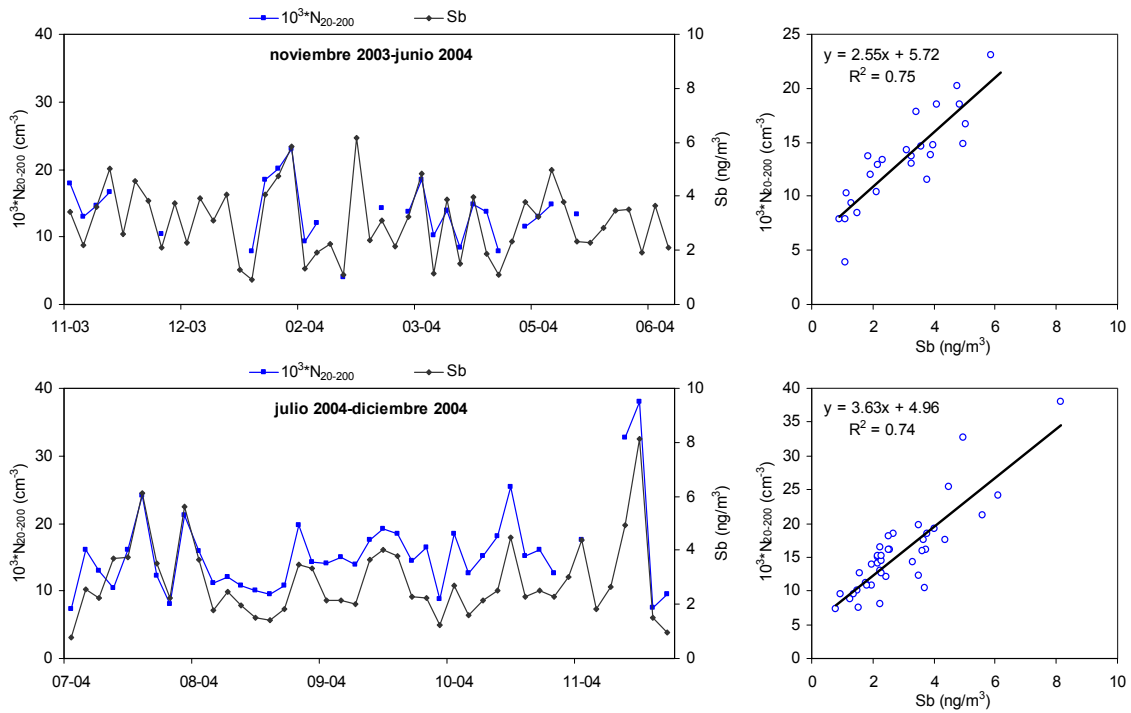


Figura 7.32. Correlación entre N_{20-200} y Sb en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior).

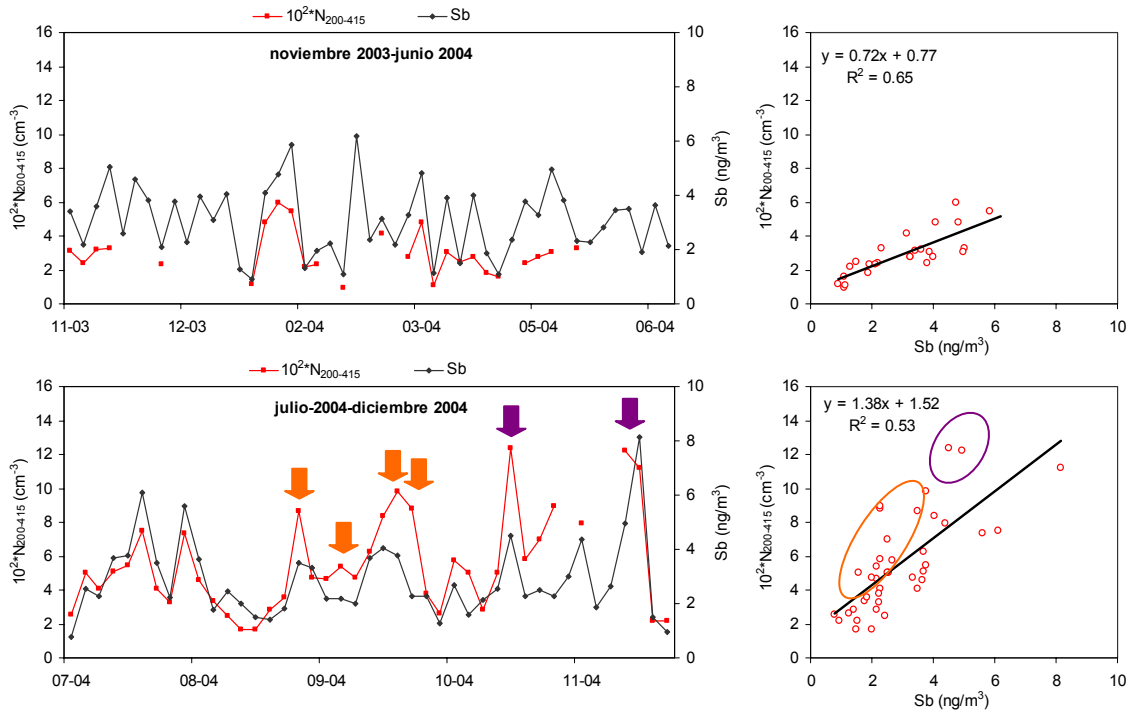


Figura 7.33. Correlación entre $N_{200-415}$ y Sb en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior). Los indicadores de color naranja señalan los episodios africanos mientras que los de color morado señalan los episodios anticiclónicos.

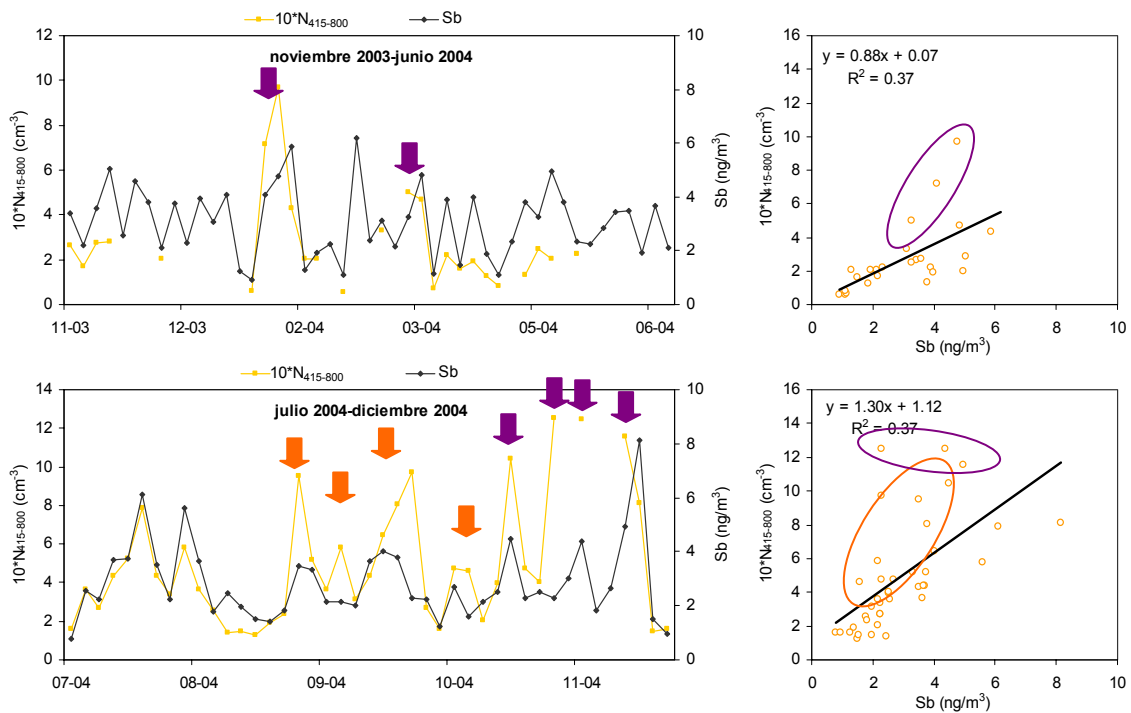


Figura 7.34. Correlación entre $N_{415-800}$ y Sb en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior). Los indicadores de color naranja señalan los episodios africanos mientras que los de color morado señalan los episodios anticiclónicos.

7.4.4. Potasio

El potasio es un elemento químico que aparece asociado mayoritariamente al factor crustal según el análisis de contribución de fuentes realizado, dado que es un constituyente del feldespato potásico (KAlSi_3O_8), o de arcillas del tipo illita o esmectita, entre otras. No obstante este elemento es un buen trazador de otras fuentes de emisión como la combustión de biomasa (Huang et al., 1994; Janssen et al., 1997; Ojanen et al., 1998; Chan et al., 1999), emisiones industriales (Minguillón et al., 2007), incineración de residuos (Ojanen et al., 1998), y además se utiliza como aditivo en las gasolinas en sustitución del Pb (<http://www.aop.es>). Por lo tanto existen numerosas fuentes que pueden contribuir a la concentración de K. En la discusión siguiente se intentará dilucidar el posible origen de este elemento en función del número de partículas y viceversa.

En la Figura 7.35 se muestra la evolución temporal y la correlación entre N_{13-20} y la concentración media diaria de K en $\text{PM}_{2.5}$. Durante el primero de los periodos considerado la variación temporal fue semejante, observándose cierto grado de correlación entre ambos parámetros ($R^2=0.5$). Durante el segundo periodo la evolución de ambos parámetros se mostró independiente, siendo el coeficiente de correlación muy bajo ($R^2=0.2$). Este hecho sugiere un origen generalmente común de N_{13-20} y K durante el primer periodo, probablemente el tráfico rodado, y en concreto los vehículos de gasolina. Por otra parte, el mayor grado de dispersión encontrado en el segundo periodo indica la mayor importancia de la contribución de otras fuentes de emisión tanto a los niveles de K (mayor frecuencia de episodios africanos) como de N_{13-20} (intensos episodios de nucleación a partir de reacciones fotoquímicas).

N_{20-200} y K aparecen parcialmente correlacionados durante el primer periodo ($R^2=0.4$), describiendo una evolución temporal paralela (Figura 7.36). No existió correlación durante el segundo periodo. Pese a ello, el periodo julio-diciembre 2004 presentó episodios de N_{20-200} correlacionados con episodios de K.

La correlación entre $\text{N}_{200-415}$ y K tanto durante el primer periodo como durante el segundo fue sensiblemente mejor que en los casos anteriores, con coeficientes R^2 entre 0.3 y 0.5 (Figura 7.37). La relación observada entre la concentración de K y los niveles de $\text{N}_{200-415}$ indica la presencia de otras fuentes de emisión de este elemento diferentes al tráfico rodado (episodios africanos, contribución industrial, origen regional, etc).

Para $\text{N}_{415-800}$ y K se obtuvo una mejor correspondencia en el segundo periodo, con un coeficiente $R^2=0.5$, frente a $R^2=0.3$ durante el primer periodo (Figura 7.38). Se observa buen paralelismo entre ambas variables durante episodios africanos y también bajo eventos de contaminación urbana.

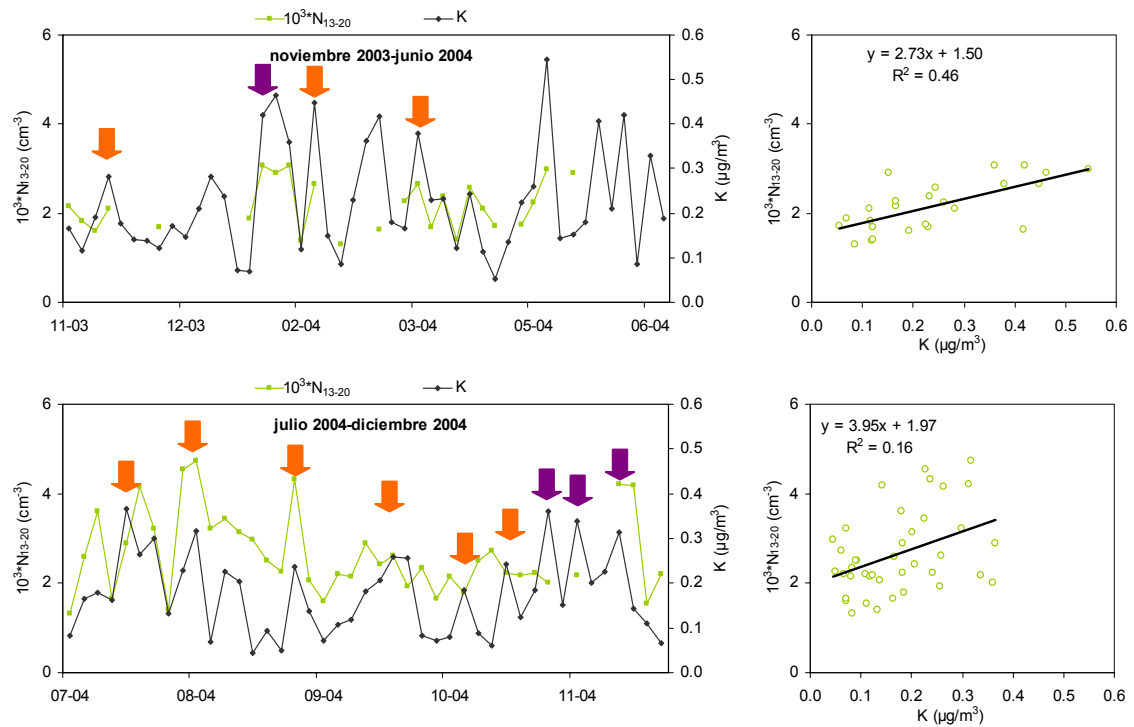


Figura 7.35. Correlación entre N_{13-20} y K en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior). Los indicadores de color naranja señalan los episodios africanos mientras que los de color morado señalan los episodios anticiclónicos.

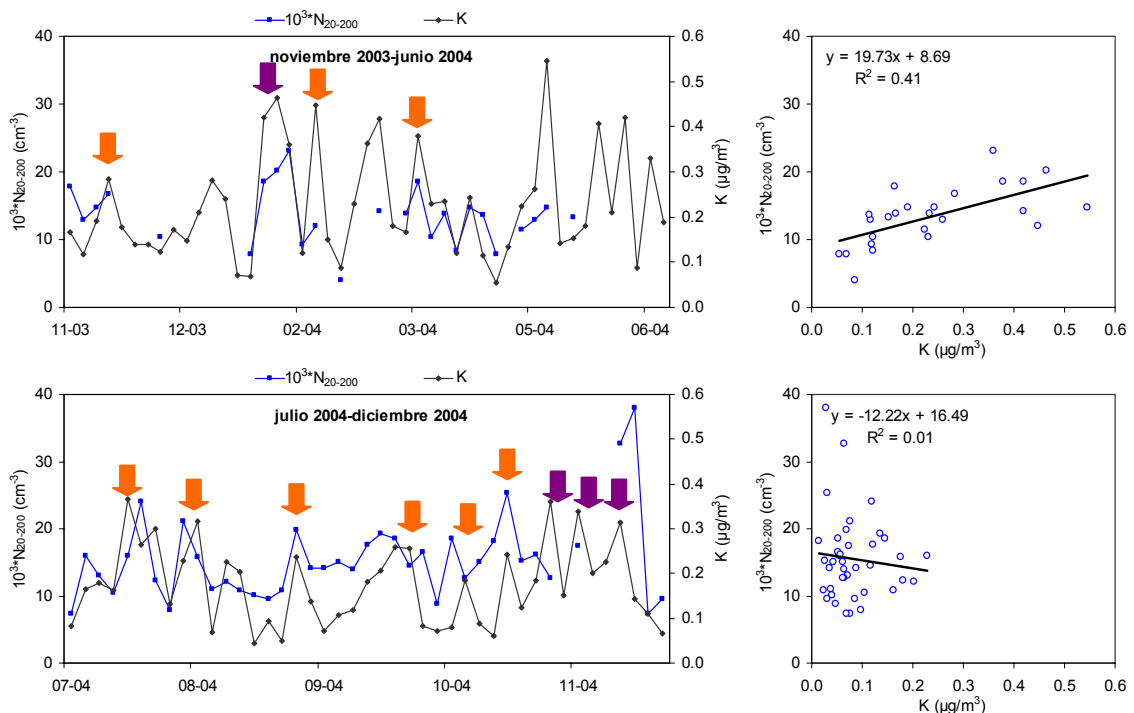


Figura 7.36. Correlación entre N_{20-200} y K en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior). Los indicadores de color naranja señalan los episodios africanos mientras que los de color morado señalan los episodios anticiclónicos.

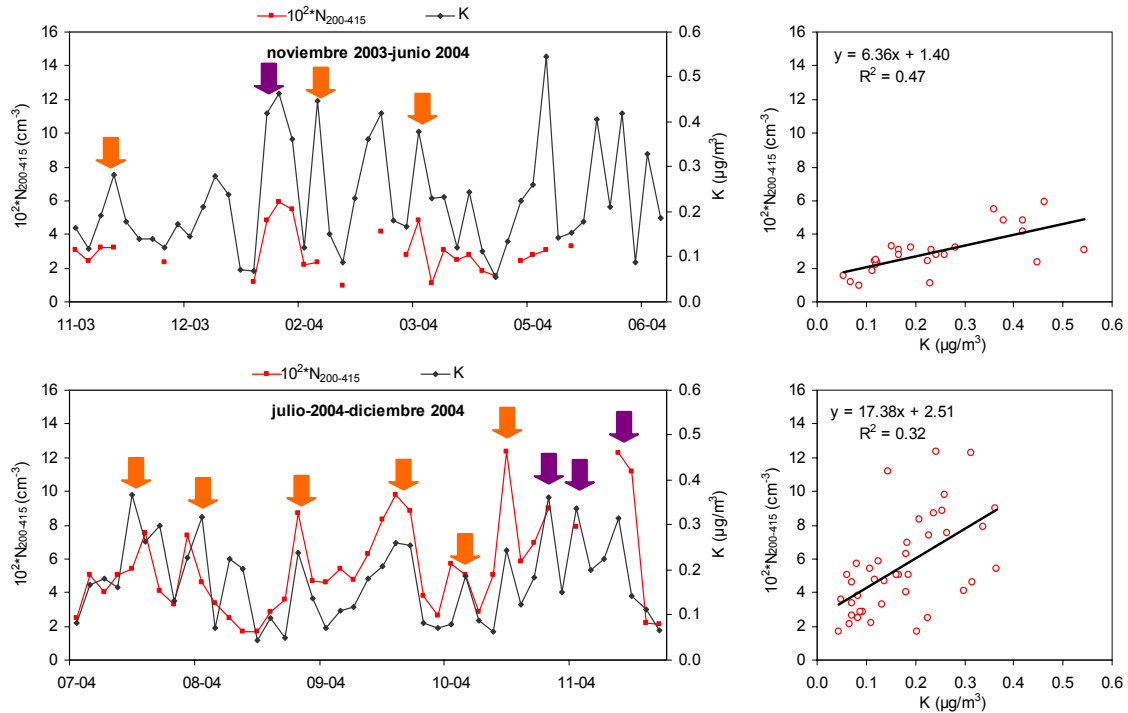


Figura 7.37. Correlación entre $N_{200-415}$ y K en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior). Los indicadores de color naranja señalan los episodios africanos mientras que los de color morado señalan los episodios anticiclónicos.

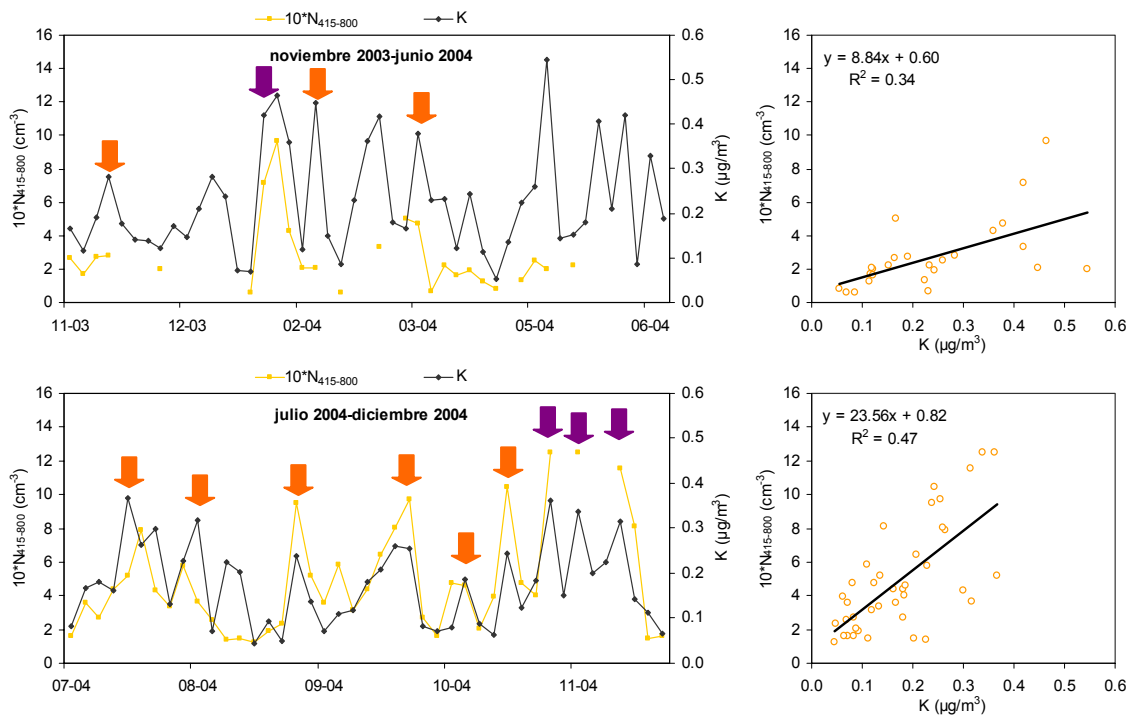


Figura 7.38. Correlación entre $N_{415-800}$ y K en los periodos: noviembre 2003-junio 2004 (superior); julio 2004-diciembre 2004 (inferior). Los indicadores de color naranja señalan los episodios africanos mientras que los de color morado señalan los episodios anticiclónicos.

7.4.5. Granulometría de componentes

A modo de resumen se presenta la Figura 7.39, que muestra una aproximación a la granulometría media de los diferentes componentes estudiados durante los dos periodos diferenciados. Se han calculado los coeficientes de correlación R^2 para cada uno de los componentes estudiados para las fracciones granulométricas 13-20; 20-30; 30-50; 50-100; 100-200; 200-310; 310-415; 415-575 y 575-800 nm.

Los dos periodos diferenciados muestran similitudes importantes para los componentes asociados a las emisiones primarias del tráfico, Cnm y Sb, con curvas relativamente paralelas. Ambos componentes reflejan las emisiones primarias de los vehículos (20-160 nm), con coeficientes R^2 máximos en este rango granulométrico. Se observa sin embargo como, durante el primer periodo, el coeficiente R^2 maximiza entorno a 300 nm para el Cnm, lo cual indica una granulometría ligeramente más gruesa de los compuestos carbonosos durante este periodo. Este hecho está en concordancia con lo que ha sido comentado al principio de este apartado, y que ha sido el motivo principal de diferenciar dos periodos a la hora de realizar este estudio: los intensos episodios de contaminación urbana favorecieron los procesos atmosféricos de coagulación entre partículas y condensación de compuestos semi-volátiles sobre los aerosoles existentes, incrementando el tamaño medio de los mismos. Las condiciones atmosféricas registradas durante el segundo periodo (mayor renovación de la atmósfera urbana) repercutieron negativamente en la intensidad de los procesos atmosféricos, resultando en aerosoles de granulometría más fina.

Los compuestos inorgánicos secundarios a excepción del NO_3^- , que muestra curvas similares en ambos periodos, y el K, presentan curvas radicalmente diferentes entre ambos periodos. Durante el periodo noviembre 2003-junio 2004 NO_3^- y NH_4^+ presentaron curvas idénticas, con una distribución tri-modal (máximos a 30, 200 y ≥ 800 nm), obteniéndose en ambos casos la mejor correlación para la fracción más gruesa. Este hecho indica, por una parte, la asociación de estos dos componentes en forma particulada (NH_4NO_3), y por otra parte, los diferentes procesos atmosféricos ocurridos: nucleación (moda < 30 nm), coagulación (moda 200 nm) y acumulación/condensación (moda ≥ 800 nm). El SO_4^{2-} , durante el primer periodo, presentó una distribución granulométrica bi-modal, con un máximo a 20 nm y otro a 400 nm. El máximo a 20 nm se atribuye a los procesos de nucleación mientras que el máximo a 400 nm indica los procesos de coagulación/condensación. Durante el segundo periodo la correlación R^2 entre SO_4^{2-} y número de partículas fue mucho más baja debido a la elevada frecuencia de intrusiones africanas, que resultan en la formación de sulfato de granulometría gruesa (≥ 800 nm). Este hecho deriva en coeficientes $R^2 < 0.2$, obteniéndose los más elevados para granulometrías entorno a 500 nm. El NH_4^+ muestra una curva muy similar a la del SO_4^{2-} durante el segundo periodo, si bien los valores de R^2 son mucho más elevados ($R^2 = 0.7$ a 500 nm). El K

muestra una distribución muy similar a la de SO_4^{2-} , si bien durante el primer periodo maximiza a 300 nm. De la misma forma que SO_4^{2-} , refleja las modas de nucleación y acumulación/condensación. Durante el segundo periodo solamente muestra la moda acumulación/condensación.

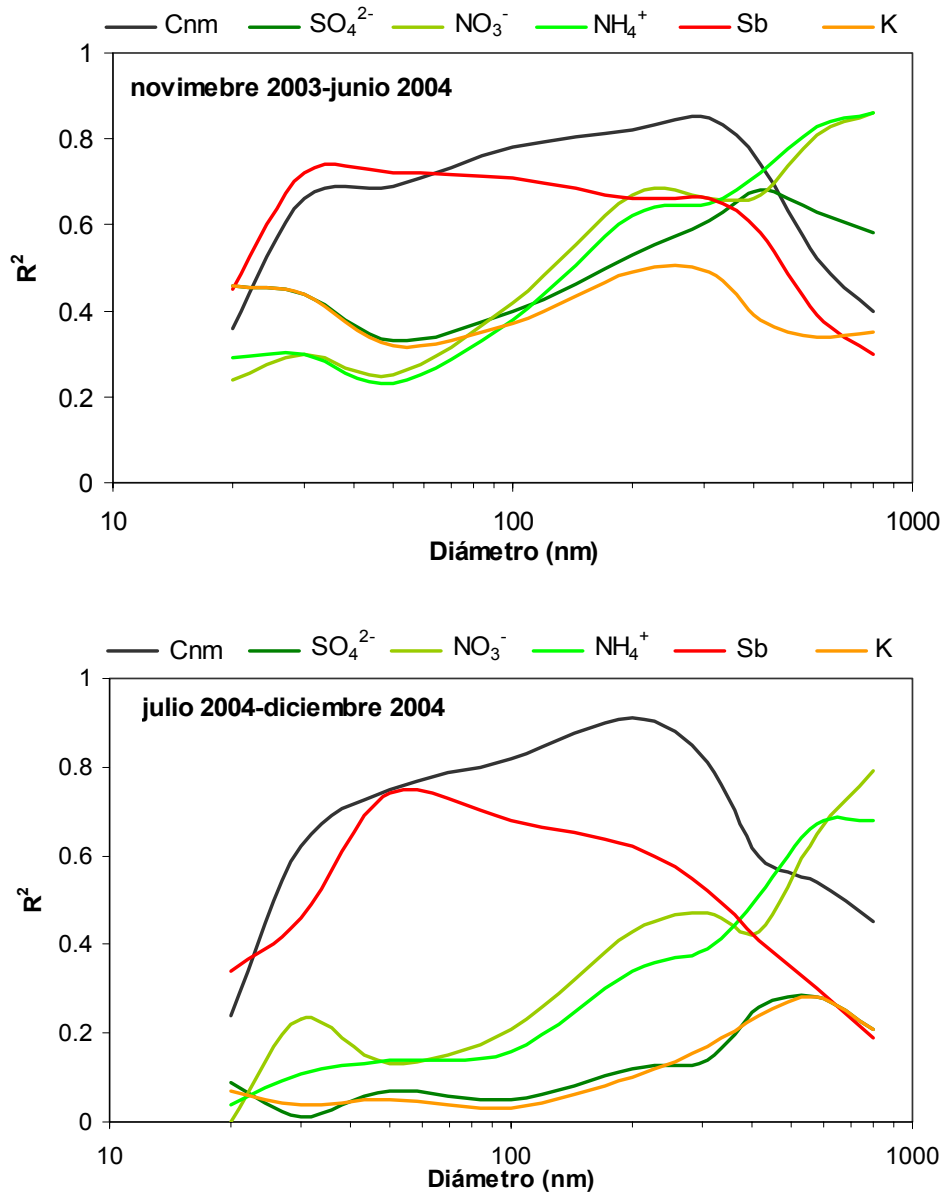


Figura 7.39. Distribución granulométrica obtenida para Cnm, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Sb y K en función de la concentración de cada especie en $\text{PM}_{2.5}$ y el número de partículas según diferentes fracciones granulométricas durante el periodo: A) noviembre 2003-junio 2004; B) julio 2004-diciembre 2004.

7.5. Análisis de componentes principales

El fin último de un estudio de caracterización química del material particulado atmosférico en un emplazamiento determinado es la identificación de las fuentes de emisión que incrementan los niveles de material particulado en dicho emplazamiento. Para el caso del número de partículas el objetivo final es el mismo, la identificación y cuantificación de las fuentes que contribuyen a incrementar dichos niveles. Desde el principio del capítulo se viene diciendo que la principal fuente de emisión de partículas (en número) en este emplazamiento es el tráfico rodado. La correlación de los contaminantes gaseosos, los compuestos carbonosos y algunos metales traza (Sb, Sn) con el número de partículas es buena prueba de ello. Pero hay otras fuentes de emisión o procesos atmosféricos (nucleación, coagulación-condensación) que controlan en mayor o menor medida la variabilidad y distribución granulométrica de los niveles de número de partículas.

En este estudio se ha realizado la identificación de las diferentes fuentes de material particulado atmosférico que contribuyen a los niveles de número de partículas mediante la aplicación de un análisis de componentes principales a una matriz integrada por niveles medios diarios de número de partículas en diferentes rangos granulométricos, concentración de especies químicas, contaminantes gaseosos, así como diversas variables meteorológicas. Se ha obtenido la contribución media de cada una de las fuentes identificadas mediante un análisis de regresión multilíneal.

7.5.1. Identificación de Factores / Fuentes

La combinación de diversos parámetros meteorológicos, concentración de contaminantes gaseosos y composición química de $PM_{2.5}$ con los niveles de número de partículas en diferentes rangos granulométricos, sometida a un análisis de componentes principales (PCA) permite identificar 7 factores. Se muestran en la Tabla 7.4 los factores obtenidos con este análisis. En conjunto, los 7 factores explican el 83% de la varianza de los datos, lo cual es indicativo de la buena representatividad del análisis. Cada uno de los factores viene definido por uno o varios trazadores, que presentan una carga o *factor loading* próximo a 1. Se han omitido en la Tabla 7.4 todas aquellas variables que presentan un *factor loading* inferior a 0.4.

Tabla 7.4. Factores/fuentes, identificados a partir del análisis de componentes principales, que contribuyen a incrementar los niveles de número de partículas.

TRAFICO		CRUSTAL		INDUST.		MARINO		FOTO-QUÍMICA		REGIONAL / F. URBANO		COMB. FUEL-OIL	
N ₃₀₋₅₀	0.90	Ti	0.97	Zn	0.88	Hr	0.80	CO	0.49	N ₅₇₅₋₈₀₀	0.89	Ni	0.74
N ₅₀₋₁₀₀	0.85	Li	0.96	Pb	0.88	Na	0.70	VV	0.48	N ₃₁₀₋₄₁₅	0.88	V	0.62
N ₂₀₋₃₀	0.78	Al ₂ O ₃	0.95	NO ₃ ⁻	0.84	Cl ⁻	0.58	NO	0.44	N ₄₁₅₋₅₇₅	0.88	Cu	0.54
Sb	0.76	Rb	0.93	NH ₄ ⁺	0.84	V	0.41	SO ₄ ²⁻	-0.42	N ₂₀₀₋₃₁₀	0.81	Cr	0.46
N ₁₀₀₋₂₀₀	0.69	Mg	0.92	PM ₁	0.80	DV	-0.78	N ₁₃₋₂₀	-0.46	N ₁₀₀₋₂₀₀	0.63		
Cnm	0.69	La	0.88	As	0.76			O ₃	-0.68	N ₂₀₋₃₀	0.52		
Sn	0.67	Ca	0.86	Cd	0.65			RS	-0.78	PM ₁	0.43		
CO	0.67	Fe	0.86	SO ₂	0.65			T	-0.81	NH ₄ ⁺	0.41		
NO	0.67	K	0.68	Mn	0.63					SO ₄ ²⁻	0.40		
N ₁₃₋₂₀	0.64	PM _{2.5-10}	0.63	SO ₄ ²⁻	0.58					N ₅₀₋₁₀₀	0.40		
N ₂₀₀₋₃₁₀	0.52	Na	0.50	K	0.56								
Cr	0.48	Mn	0.48	PM _{2.5-10}	0.44								
VV	-0.50	Cr	0.45	Cl ⁻	0.41								
% Var	16	% Var	19	% Var	17	% Var	7	% Var	8	% Var	11	% Var	5

Factor Tráfico

Es el primero de los factores identificados por el análisis, y está definido por N₃₀₋₅₀ y N₅₀₋₁₀₀ con un *factor loading* >0.85; N₂₀₋₃₀ y Sb con *factor loading* entre 0.75-0.80; y por N₁₀₀₋₂₀₀, Cnm, Sn, CO, NO y N₁₃₋₂₀, con *factor loading* entre 0.60-0.70. Todas estas variables representan las emisiones primarias derivadas del tráfico rodado. Este factor explica el 16% de la varianza de las muestras consideradas.

Factor Crustal

Este factor se identifica como tal por la presencia de componentes típicamente de origen mineral (Ti, Li, Al₂O₃, Rb, Mg, La, Ca y Fe) que presentan un *factor loading* >0.85. Además, otros componentes como K, Na, Mn y Cr, además de la fracción PM_{2.5-10} aparecen en este factor con *factor loading* >0.45. Respecto al número de partículas, el *factor loading* asociado a las diferentes fracciones es muy bajo, inferior a 0.1. El factor crustal supone el 19% de la varianza de las muestras.

Factor Industrial

La presencia de Zn y Pb con un *factor loading* de 0.88, junto con NO₃⁻, NH₄⁺, PM₁ y As con *factor loading* entre 0.75-0.85 sugiere la contribución de emisiones industriales relacionadas con procesos metalúrgicos. Además, otros componentes como Cd, SO₂, Mn, SO₄²⁻ y K, con *factor loading* entre 0.55-0.70 aparecen asociados

con este factor industrial. Referente al número de partículas, los *factor loading* asociados a N son siempre inferiores a 0.3, siendo más elevados para las fracciones granulométricas más gruesas. Este factor explica el 17% de la varianza.

Factor Marino

La humedad relativa, Na y Cl⁻ son los trazadores de esta fuente, con *factor loading* variables entre 0.80 y 0.58. Además está parcialmente asociado el V, con un *factor loading* = 0.41. Esta asociación puede atribuirse probablemente a las emisiones derivadas de la combustión de fuel-oil en motores de barcos procedentes de la zona portuaria. Aparece fuertemente anti-correlacionado con este factor la dirección de viento, lo que es indicativo de que la mayor parte del aerosol marino que se registra en PM_{2.5} proviene del Mediterráneo (la dirección de viento dominante en esta zona es del W y NW). Respecto al número de partículas, el factor marino contribuye de forma poco importante, mostrando *factor loading* inferiores en todos los casos a 0.1, siendo incluso negativos para alguna de las fracciones consideradas. Este factor explica el 7% de la varianza de las muestras.

Factor Fotoquímica

Este factor ha sido identificado debido a la presencia (con *factor loading* negativos) de la temperatura, la radiación solar, O₃, N₁₃₋₂₀ y SO₄²⁻ con *factor loading* entre -0.81 y -0.42. Anti-correlacionados con este factor aparecen el CO, NO y la velocidad de viento. Esta fuente representa los procesos de nucleación de origen fotoquímico, activados por la radiación solar, que se producen generalmente en verano. La asociación de SO₄²⁻ con esta fuente sugiere la formación de aerosoles sulfatados (probablemente sulfato amónico) durante estos eventos.

Factor Regional / Fondo Urbano

Esta fuente está determinada por N₅₇₅₋₈₀₀, N₃₁₀₋₄₁₅, N₄₁₅₋₅₇₅ y N₂₀₀₋₃₁₀, con un *factor loading* entre 0.80 y 0.90. N₁₀₀₋₂₀₀, N₂₀₋₃₀, PM₁, NH₄⁺, SO₄²⁻ y N₃₀₋₅₀ presentan un *factor loading* entre 0.40 y 0.65. En conjunto este factor representa tanto los aportes regionales (caracterizados por SO₄²⁻ y NH₄⁺, seguramente formando partículas en la moda de acumulación), como la contribución urbana envejecida caracterizada por los procesos de coagulación-condensación. Este factor explica el 11% de la varianza de las muestras.

Factor Combustión de Fuel-Oil

La presencia de Ni, V, Cu y Cr como trazadores sugiere la contribución de fuentes de combustión de fuel-oil, con un *factor loading* entre 0.46-0.74. Las emisiones

derivadas de la combustión de fuel-oil pueden relacionarse con producción de energía, procesos industriales y combustión en motores de barcos, entre las más importantes. En cuanto al número de partículas, esta fuente es poco importante, presentando en cualquier caso un *factor loading* <0.2.

7.5.2. Contribución de cada factor al número de partículas

Una vez extraídos e identificados los factores es preciso conocer cuantitativamente la contribución de cada factor, en este caso concreto al número de partículas. Para ello se ha realizado la regresión multilínea (siguiendo el procedimiento que se indica en el capítulo de metodología) tomando como variables independientes los *Factor Scores Absolutos* en función de los niveles medios diarios de N_{13-800} registrados, lo que permite cuantificar las contribuciones diarias.

Las contribuciones medias diarias al número de partículas (N_{13-800}) se representan en la Figura 7.40. Como puede observarse en dicha figura, la contribución de tráfico rodado es dominante, aunque los aportes regionales / fondo urbano son también muy importantes. Las contribuciones del resto de factores identificados son muy inferiores y puntuales. Así, la contribución crustal aparece casi exclusivamente durante eventos de intrusión africana; los aportes industriales se produjeron casi de forma exclusiva durante los eventos de contaminación intensos registrados en febrero y marzo de 2004; el factor marino contribuye regularmente aunque de forma poco importante; la fotoquímica es relativamente importante en verano, estando ausente durante los periodos invernales; y finalmente los aportes derivados de la combustión de fuel-oil se registran de forma episódica.

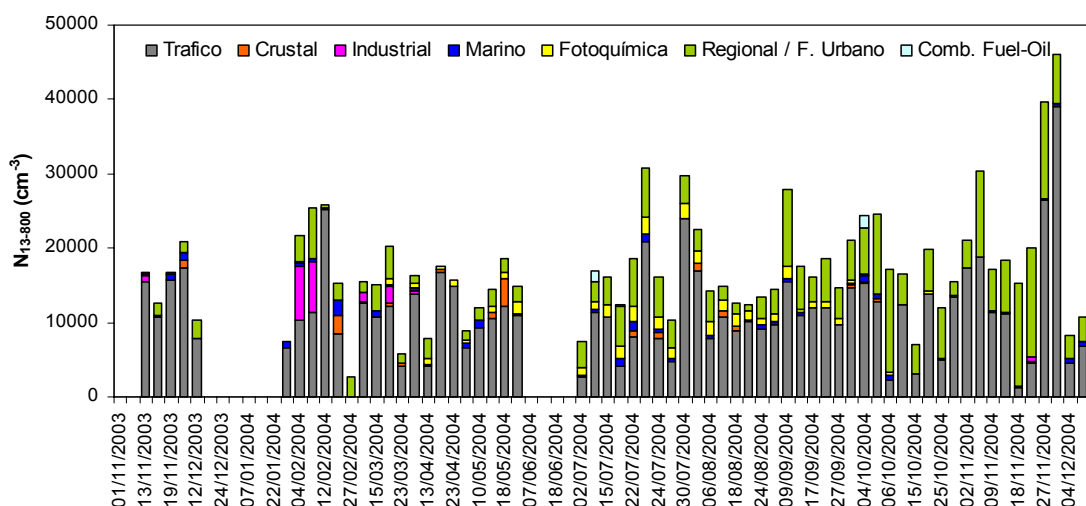


Figura 7.40. Contribución media diaria de cada una de las fuentes o factores N_{13-800} .

La suma de las contribuciones diarias de N_{13-800} procedentes de cada uno de los factores resulta en N_{13-800} total, que debería de ser similar a los niveles medio diarios de N_{13-800} registrados experimentalmente. La Figura 7.41 muestra la correlación entre los niveles de N_{13-800} registrados experimentalmente con aquellos obtenidos a través del modelo. La correspondencia entre los datos experimentales y los modelizados es excelente, mostrando la recta de correlación una pendiente de 0.99 y un coeficiente $R^2 = 0.94$.

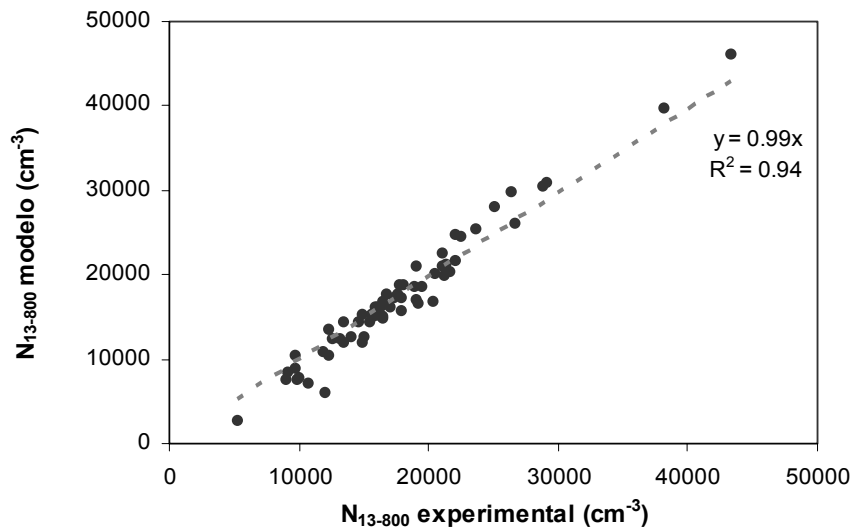


Figura 7.41. Correlación entre los niveles de N_{13-800} determinados de forma experimental y aquellos resultantes de la suma la contribución de los diferentes factores obtenidos.

En valores promedio (Figura 7.42), la contribución del tráfico rodado es dominante (67%), siendo importante el aporte regional y/o del fondo urbano (25%). El resto de fuentes contribuyen en promedio marcadamente menos a los niveles de N_{13-800} (0.1-3%).

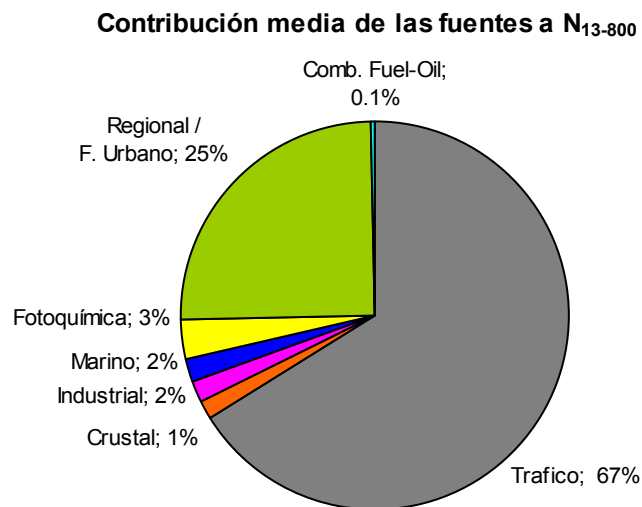


Figura 7.42. Contribución media de cada uno de los factores a los niveles de N_{13-800} .

7.5.3. Contribución de cada factor a las diferentes fracciones granulométricas

El último paso del análisis de contribución de fuentes consiste en la cuantificación de la contribución de los diferentes factores a las distintas fracciones granulométricas: N_{13-20} , N_{20-30} , N_{30-50} , N_{50-100} , $N_{100-200}$, $N_{200-310}$ y $N_{310-415}$, $N_{415-575}$ y $N_{575-800}$. Para ello se ha realizado la regresión multilínea entre la contribución media diaria de cada uno de los factores a N_{13-800} y los valores experimentales medios diarios determinados para cada una de las fracciones, tomando como variables independientes los factores identificados y como variable dependiente cada una de las fracciones granulométricas. En la Tabla 7.5 se presenta la contribución media relativa (%) de cada uno de los factores identificados a las diferentes fracciones granulométricas distinguidas.

Los resultados obtenidos confirman las hipótesis que se han venido planteando a lo largo de este capítulo. El factor tráfico contribuye entre 52-86% a los niveles de N , de forma más importante a N_{50-100} y $N_{100-200}$ y de forma menos importante a N_{13-20} , $N_{415-575}$ y $N_{575-800}$. Estos resultados son concordantes con los publicados en numerosos trabajos referentes al tamaño de las partículas primarias derivadas del tráfico rodado (Morawska et al., 1998; Kittelson et al., 2001; Wichmann et al., 2001; Wehner et al., 2002; Zhu et al., 2002; Rose et al., 2006).

El factor crustal contribuye de forma poco importante al número de partículas (0-10%), con el aporte dominante sobre $N_{415-575}$. Los resultados obtenidos en este caso no son del todo satisfactorios, pues sería esperable que las contribuciones de este factor, aunque sean poco importantes, se produjesen sobre las fracciones más gruesas y no sobre las más finas (a excepción de $N_{415-575}$). Este hecho se relaciona muy probablemente con la estrecha relación entre la fracción crustal y el tráfico rodado, es decir, simultáneamente con las emisiones primarias estrictamente derivadas del tráfico, se registra resuspensión del polvo de carretera depositado sobre las vías de tránsito. Este fenómeno induce muy probablemente a que el modelo asocie parte de la contribución crustal a los niveles de $N_{<100}$. Además hay que tener en cuenta que durante eventos de intrusión africana, los niveles de $N_{>300}$ no siempre incrementan con respecto a días precedentes (lo cual indicaría claramente el aporte mineral), y por tanto el modelo no relaciona correctamente la materia crustal con el número de partículas.

El factor industrial, con una contribución a N variable entre 1-11%, presenta los máximos aportes sobre $N_{415-575}$ y $N_{575-800}$.

El factor marino presenta contribuciones al número de partículas variables entre 0-5%, con una distribución bi-modal. Por una parte aparece un pico de contribución para N_{30-50} , y por otra parte se registra otro máximo para $N_{310-415}$. Aunque

la contribución en masa de los aerosoles marinos está condicionada por las partículas gruesas, la concentración en número viene definida por las partículas finas. De este modo, los resultados obtenidos referentes a número de partículas son concordantes con los de otros trabajos, que muestran una distribución bi-modal del aerosol marino (Morawska et al., 1999), con un pico entorno a 40 nm y otro en la moda de acumulación entorno a 300 nm.

El factor fotoquímica presenta contribuciones variables al número de partículas entre 0-23%, registrándose, como cabía esperar, la máxima contribución para N_{13-20} . Las contribuciones atribuidas por este factor al resto de fracciones granulométricas resultan inverosímiles, y se deben tanto a las limitaciones técnicas del modelo como a la resolución utilizada (medias diarias).

El factor regional / fondo urbano muestra contribuciones entre 5-33% a los niveles de N, más importantes sobre $N_{>300}$ y N_{20-30} . Estos resultados se ajustan a lo esperado, exceptuando la fracción N_{20-30} , que presenta una contribución anómalamente elevada (28%).

Finalmente, la combustión de fuel-oil contribuye de forma poco importante al número de partículas (0-3%), con el máximo para $N_{>200}$. La contribución de esta fuente sobre la moda de acumulación exclusivamente indica la presencia de este factor en zonas relativamente distantes (zona portuaria, central térmica, focos industriales del área metropolitana).

Tabla 7.5. Contribución relativa (%) de cada una de las fuentes a los niveles de N en función de las distintas granulometrías.

%	TRAFICO	CRUSTAL	INDUST.	MARINO	FOTOQU.	REGIONAL / F. URBANO	COMB. FUEL-OIL
N_{13-20}	54	4	2	3	23	14	
N_{20-30}	69	2	1	<1		28	
N_{30-50}	74	3	3	5	4	12	
N_{50-100}	86	1	3	2	2	5	1
$N_{100-200}$	84	<1	4			9	2
$N_{200-310}$	80		1			16	3
$N_{310-415}$	64		3	3	6	21	3
$N_{415-575}$	52	10	10	1	1	24	2
$N_{575-800}$	53		11			33	3

En la Figura 7.43 se muestra gráficamente la contribución diaria de cada factor a los niveles de número de partículas según las distintas granulometrías.

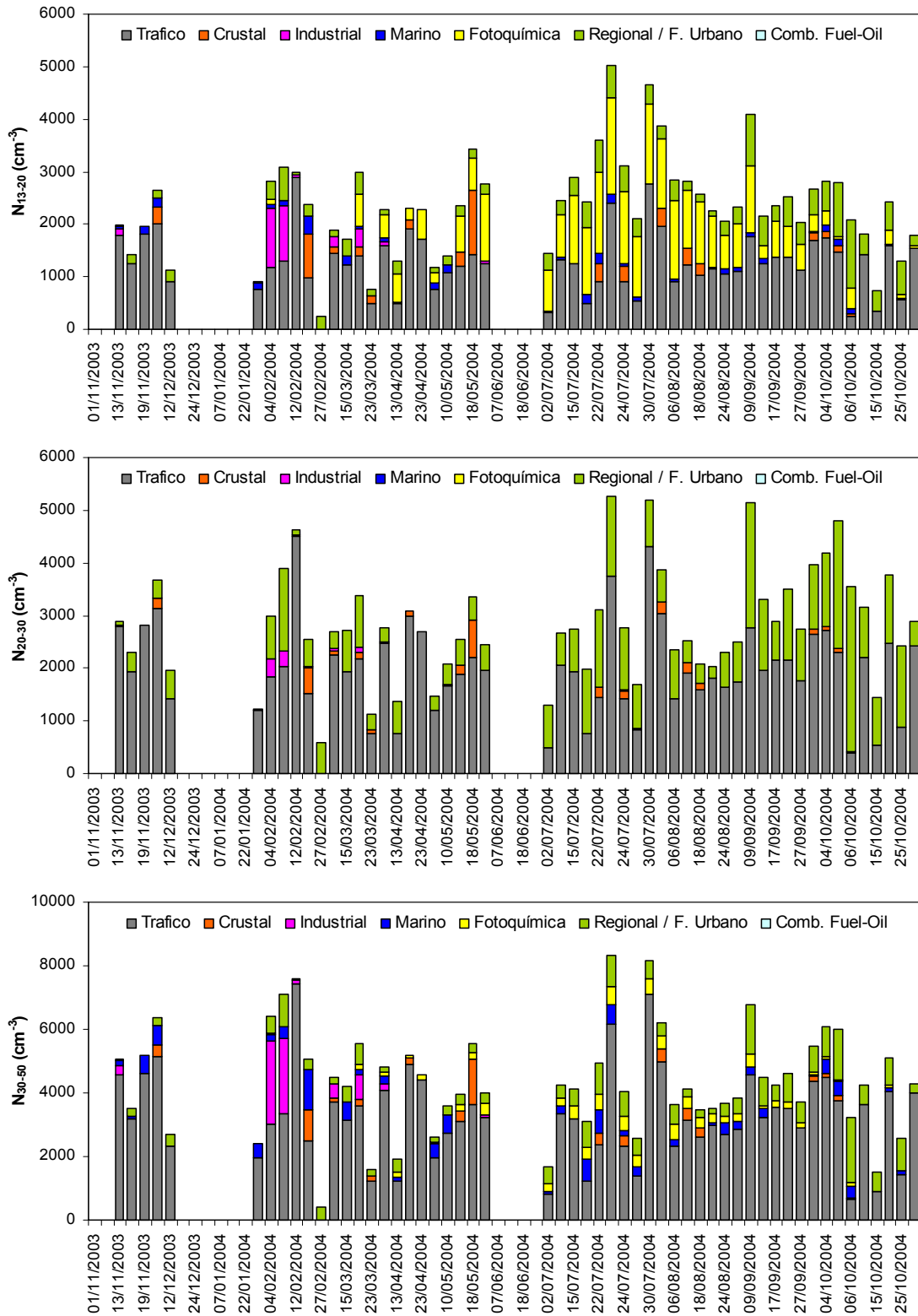


Figura 7.43. Contribución de los diferentes factores a los niveles de N_{13-20} , N_{20-30} , N_{30-50} , N_{50-100} , $N_{100-200}$, $N_{200-310}$, $N_{310-415}$, $N_{415-575}$ y $N_{575-800}$

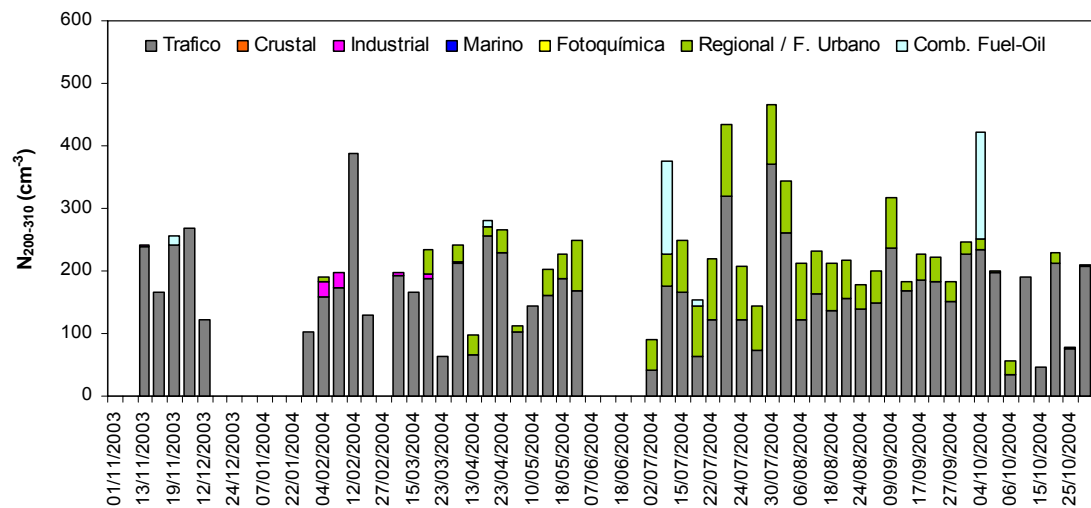
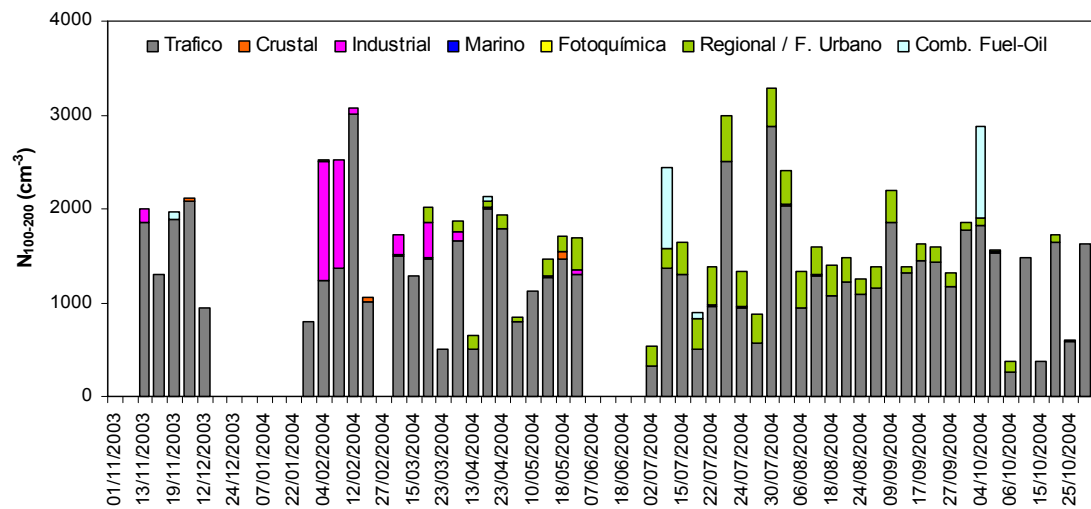
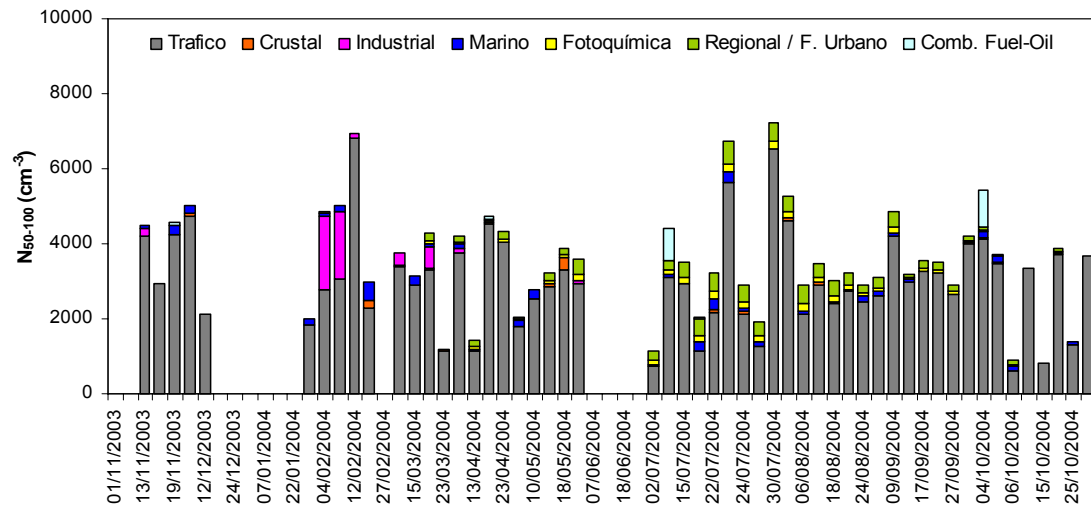


Figura 7.43 (continuación). Contribución de los diferentes factores a los niveles de N_{13-20} , N_{20-30} , N_{30-50} , N_{50-100} , $N_{100-200}$, $N_{200-310}$, $N_{310-415}$, $N_{415-575}$ y $N_{575-800}$.

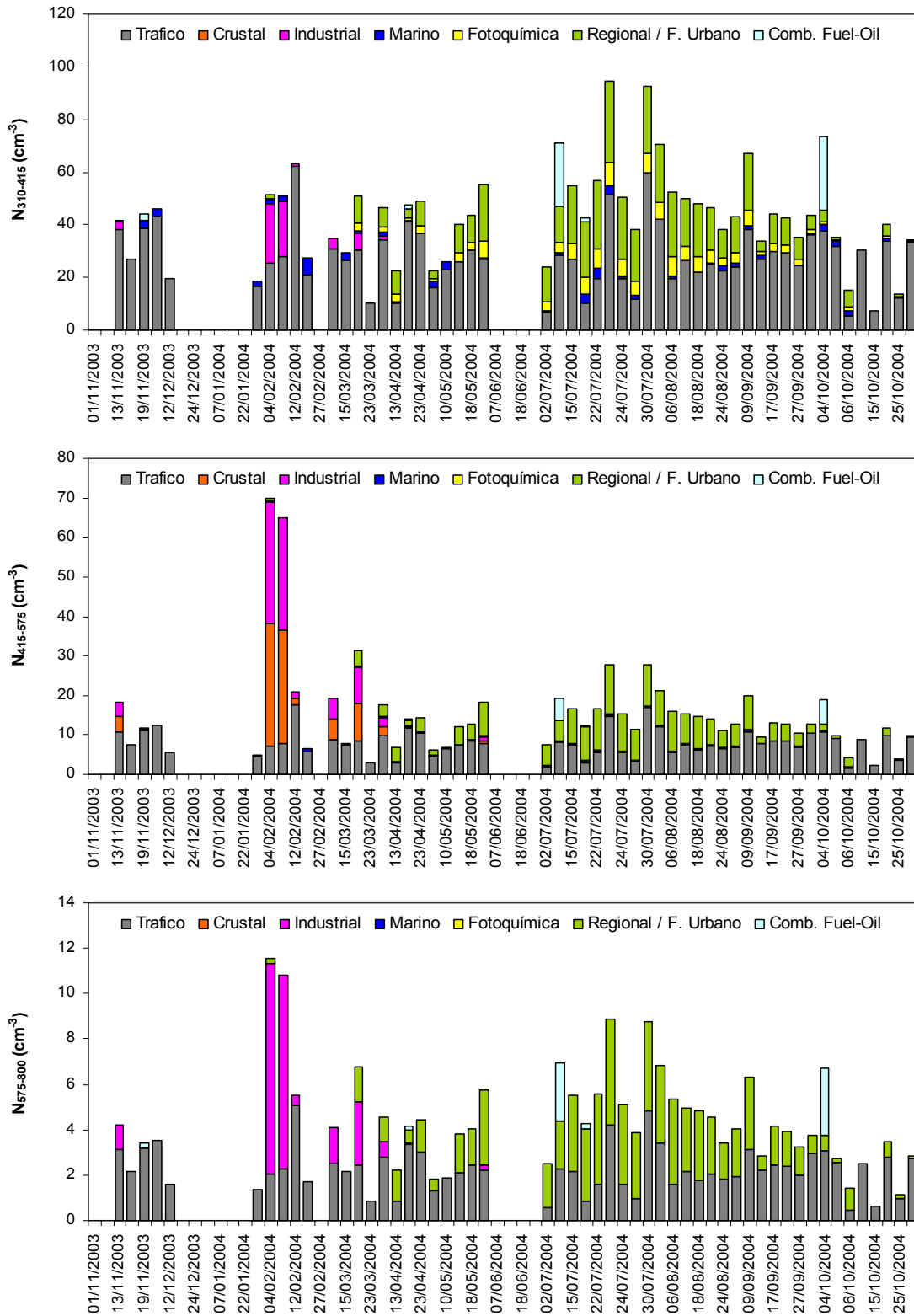


Figura 7.43 (continuación). Contribución de los diferentes factores a los niveles de N_{13-20} , N_{20-30} , N_{30-50} , N_{50-100} , $N_{100-200}$, $N_{200-310}$, $N_{310-415}$, $N_{415-575}$ y $N_{575-800}$.

7.6. Resumen y conclusiones

- Este trabajo muestra la interpretación de la variabilidad de los niveles de número de partículas en un entorno urbano densamente poblado, Barcelona, constituyendo el primer estudio detallado realizado en España.

- De forma continuada entre noviembre de 2003 y diciembre de 2004, se han determinado los niveles de número de partículas en el rango sub-micrométrico (13-800 nm) en una estación de fondo urbano en Barcelona. Se ha encontrado que los niveles medios obtenidos (16.700 cm^{-3}) son comparables a los que se han obtenido en áreas urbanas europeas. La proporción de partículas en el rango ultra-fino alcanza el 85%.

- El estudio de los ciclos medios diarios, semanales y mensuales pone de manifiesto la estrecha relación entre el tráfico rodado y el número de partículas, en especial sobre la fracción ultra-fina (N_{13-100}). De este modo, los máximos niveles de número de partículas se registran durante las horas punta del tráfico (Figura 7.44) y los mínimos entre las horas punta y durante la noche. Durante los fines de semana, el patrón obtenido varía sustancialmente, confirmando la gran influencia del tráfico rodado sobre la evolución y los niveles de número de partículas en esta zona.

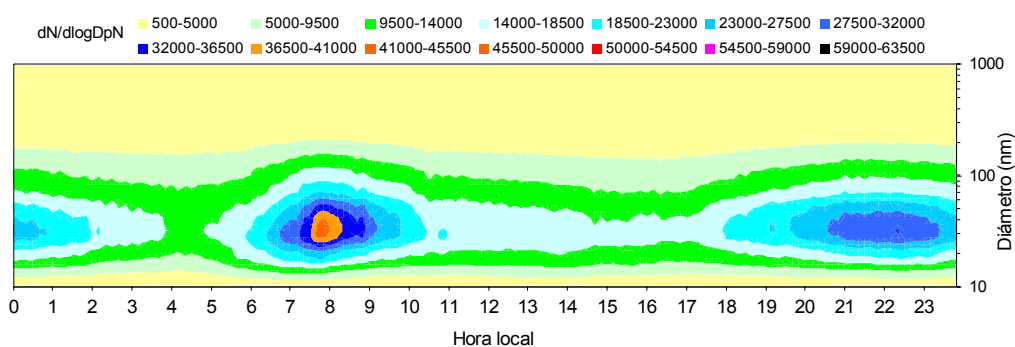


Figura 7.44. Evolución media horaria de $dN/d\log D_p N$ durante el periodo de estudio.

- La obtención de una serie de medidas continuadas a lo largo de más de un año permite identificar tendencias estacionales. En general, los máximos niveles de N_{13-800} se obtuvieron durante los periodos invernales, debido al frecuente desarrollo de episodios de contaminación local. Los menores niveles de N_{13-800} se registraron en primavera y agosto, debido a condiciones atmosféricas favorables a la dispersión de contaminantes y a la reducción drástica de las emisiones urbanas, respectivamente. En base a las diversas granulometrías, la evolución de N_{20-800} sigue la tendencia general, sin embargo N_{13-20} presenta además un máximo estival que se relaciona con episodios de nucleación de aerosoles a partir de reacciones fotoquímicas (Figura 7.45), coincidentes con el máximo de intensidad de la radiación solar.

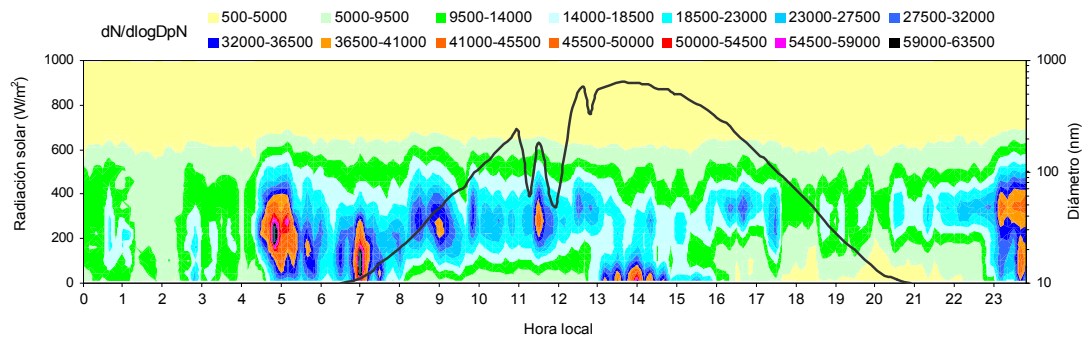


Figura 7.45. Evolución media horaria de $dN/d\log D_p N$ durante un episodio de recirculación regional de masas de aire el día 25 de julio de 2004. Nótese el intenso episodio de nucleación a partir de reacciones fotoquímicas entre las 13-16 hora local.

- Se ha constatado la importancia de la meteorología sobre los niveles y variabilidad de la concentración del número de partículas. De esta forma, en base a la identificación del origen de las masas de aire, y sobretodo al estudio en detalle de escenarios meteorológicos concretos, se han hallado los procesos atmosféricos predominantes para cada escenario.

- Los episodios de transporte de masas de aire desde el norte de África no tienen repercusión destacable sobre N_{13-800} (Figura 7.46), tal y como se deduce de la baja correlación con el incremento de PM_{10} . La fracción ultra-fina depende mayoritariamente de las emisiones locales próximas, mientras que se detecta un ligero impacto de estos episodios sobre $N_{200-415}$ y sobretodo $N_{415-800}$. Ello se debe a que el número de partículas que registran estas granulometrías es mucho más bajo, y en consecuencia el aporte externo es más fácilmente identificable.

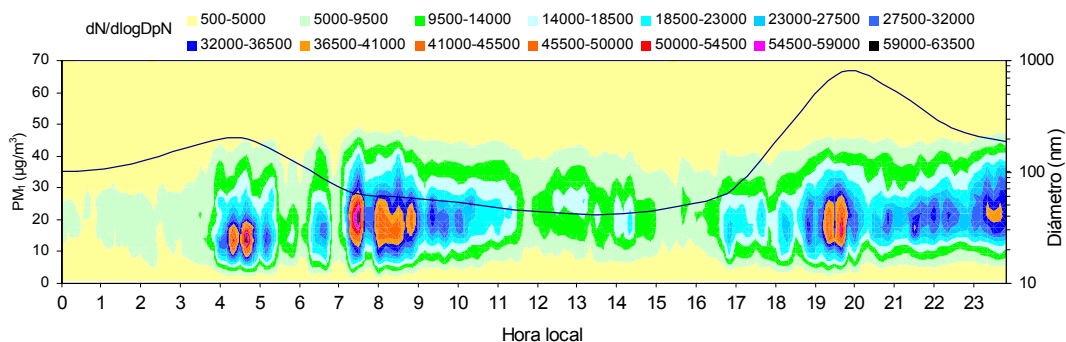


Figura 7.46. Evolución media horaria de $dN/d\log D_p N$ y PM_{10} durante un episodio africano intenso ocurrido el día 21 de febrero de 2004. Nótese el impacto del episodio africano sobre los niveles de PM_{10} , sin repercutir en N .

- Los episodios de contaminación local se caracterizan por registrar elevados niveles elevados de N_{13-800} . Durante las horas punta de tráfico el número de partículas alcanza el máximo, principalmente N_{13-200} . Tras las horas punta y durante el periodo nocturno, N_{13-200} disminuye de forma notable pero $N_{200-800}$ decrece menos

marcadamente o incluso aumenta, ya que la coagulación entre partículas y la condensación de especies semi-volátiles sobre la superficie de las partículas existentes es muy intensa. Estos procesos originan el incremento notable del DpN_{max} durante los periodos nocturnos y tras las horas punta (Figura 7.47), que se traduce en máximos de $N_{200-800}$, $PM_{2.5}$ y PM_{10} .

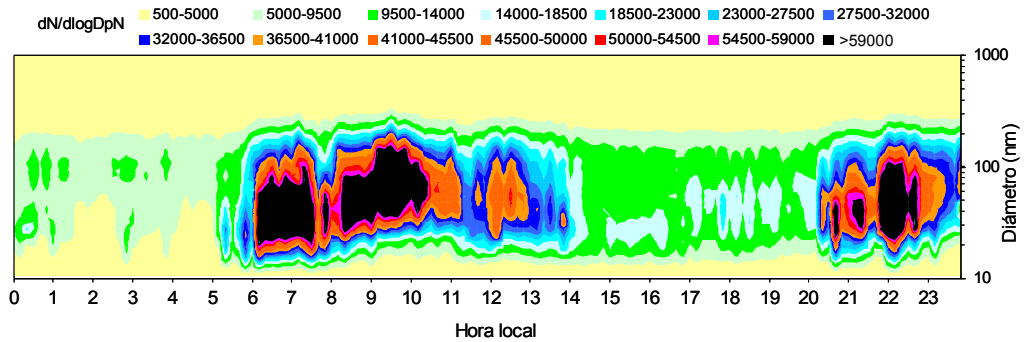


Figura 7.47. Evolución media horaria de $dN/d\log DpN$ durante un episodio de contaminación local intenso ocurrido el día 3 de febrero de 2004. Nótese el crecimiento de las partículas tras las horas punta, desde diámetros iniciales entorno a 30 nm hasta >100 nm como consecuencia de los procesos de coagulación y condensación.

- Los episodios de advección intensa de masas de aire se caracterizan por los bajos niveles de PM y niveles variables de N, que pueden llegar a ser sustancialmente elevados. Durante estos escenarios los procesos de nucleación y las emisiones primarias son dominantes, influyendo de forma clara sobre la variabilidad de los niveles de PM. La interacción entre partículas, y entre partículas y contaminantes gaseosos no se favorece (Figura 7.48), lo que resulta en valores de DpN_{max} relativamente constantes tanto en horas punta de tráfico como fuera de estos periodos.

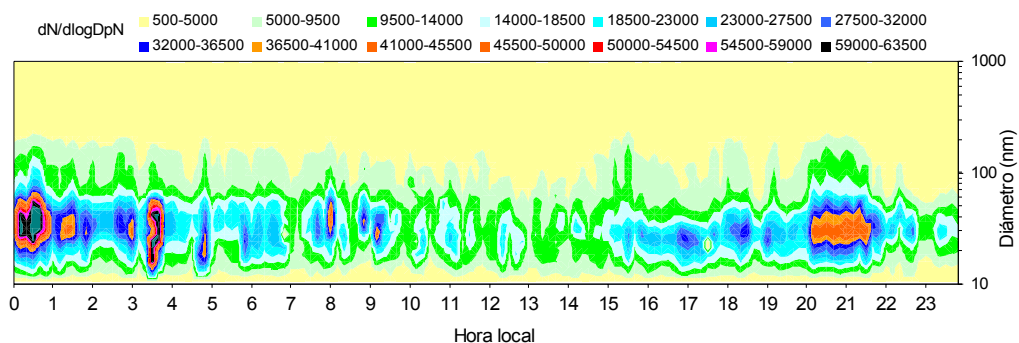


Figura 7.48. Evolución media horaria de $dN/d\log DpN$ durante un episodio de advección intensa registrado el día 15 de octubre de 2004. Nótese el impacto de las emisiones primarias sobre $dN/d\log DpN$ con diámetros predominantes entorno a 30 nm.

- Los episodios de recirculación regional de masas de aire se caracterizan por niveles de N_{20-200} dependientes de las emisiones locales, de $N_{200-800}$ con una

componente regional creciente durante el episodio, y con niveles de N_{13-20} en muchos casos influenciados por los procesos de nucleación fotoquímica (Figura 7.45).

- Se ha encontrado buena correlación entre N_{13-200} y algunos contaminantes gaseosos primarios (NO, CO), no existiendo correlación con el SO_2 . La fracción $N_{200-800}$ está correlacionada con O_3 . Las emisiones primarias se caracterizan por N_{13-200} , NO y CO, mientras que los procesos atmosféricos vienen definidos por $N_{200-800}$ y O_3 .

- La correlación entre N y PM no es uniforme. En general existe buena correlación entre PM_1 y $N_{200-415}$, empeorando tanto para fracciones granulométricas superiores como inferiores. La medida de niveles bajos de PM_1 no garantiza niveles bajos de N, y viceversa. Lo ideal es la medida de ambos parámetros de forma simultánea ya que la medida de N garantiza el control del tráfico rodado y además permite detectar procesos atmosféricos como la nucleación, mientras que la medida de PM garantiza el control de otras fuentes como los episodios africanos o la resuspensión ocasionada por el tráfico rodado.

- La especiación química de $PM_{2.5}$ realizada permite conocer la composición mayoritaria de las partículas en función de su tamaño. De este modo, N_{13-200} está dominado por partículas de naturaleza carbonosa y Sb, mientras que $N_{200-800}$ está formado por partículas de composición más diversa, destacando compuestos de nitrato y sulfato de amonio y/o potasio y partículas carbonosas.

- El análisis de contribución de fuentes pone de manifiesto la importancia del tráfico rodado sobre los niveles de N_{13-800} . Además de esta fuente principal, se han identificado otras fuentes o factores que contribuyen en mucha menor medida a N_{13-800} . Ordenadas según la contribución relativa se han diferenciado: tráfico (67%), regional / fondo urbano (25%), fotoquímica (3%), marino (2%), industrial (2%), crustal (1%) y combustión de fuel-oil (0.1%).

- La contribución diaria de cada una de las fuentes a los niveles de N_{13-800} permite definir las variaciones estacionales. Así, los factores tráfico marino y de combustión de fuel-oil no mostraron tendencia estacional; el factor regional / fondo urbano presentó una mayor contribución a N_{13-800} durante la segunda mitad del estudio; el factor fotoquímica fue manifiesto en verano; el factor crustal se identificó especialmente durante eventos africanos; y el factor industrial se identificó en gran medida durante los periodos invernales.

- La contribución a las diferentes fracciones granulométricas refleja que el tráfico controla N_{20-310} , mientras que N_{13-20} depende del tráfico pero con una contribución importante de la fotoquímica durante el verano. $N_{310-800}$ obedece al tráfico rodado pero en gran medida a los aportes regionales y de fondo urbano.

8. CONCLUSIONES FINALES

8. CONCLUSIONES FINALES

El presente estudio muestra de forma detallada la interpretación de la variabilidad de los niveles de material particulado atmosférico, tanto en términos de concentración en masa como en número, así como de la composición química en diferentes rangos granulométricos (PM_{10} y $PM_{2.5}$) en el sector occidental de la cuenca mediterránea. Se han identificado las fuentes principales, tanto naturales como antrópicas, que contribuyen a incrementar los niveles de material particulado, y se ha cuantificado la contribución de cada una de ellas a los niveles de material particulado en suspensión en aire ambiente. El diseño metodológico de este trabajo ha permitido caracterizar en detalle la variabilidad de niveles y composición química de PM en el fondo regional, suburbano y urbano de este sector de la cuenca mediterránea. Asimismo se ha desarrollado una metodología para el cálculo de los aportes de polvo mineral africano a los niveles de PM_{10} , que está siendo aplicada en las diferentes redes de calidad del aire de las distintas comunidades autónomas, y que además es de gran utilidad a nivel científico.

- La variabilidad estacional de los niveles de fondo de material particulado atmosférico en el área de estudio obedece a distintos procesos atmosféricos, tal y como se ha determinado a partir de la interpretación de la variabilidad de los niveles de PM en el fondo regional. En invierno la renovación periódica de las masas de aire y las mayores tasas de precipitación originan niveles de contaminación por material particulado relativamente bajos. En verano la conjunción de diversos factores implica niveles de material particulado atmosférico más elevados. Por una parte la renovación de las masas de aire a escala regional es poco frecuente y la actividad fotoquímica es muy intensa, originando el incremento de los niveles de SO_4^{2-} . Además, aumenta la frecuencia de episodios de advección desde el Norte de África, las precipitaciones son escasas e incrementa la resuspensión desde el suelo, causando el incremento en los niveles de materia mineral. Se interpreta la variabilidad de los niveles y composición en los diferentes ambientes estudiados:

En el **fondo regional** los niveles de PM muestran una evolución estacional similar a la que presentan los niveles de fondo, no obstante en invierno pueden registrarse episodios africanos intensos y, durante escenarios anticiclónicos concretos puede favorecerse el transporte de contaminantes (nitrato y sulfato amónico, aerosoles carbonosos y metales traza) desde zonas urbanas e industriales próximas, pudiendo registrarse niveles de PM más elevados en el fondo regional que en el fondo urbano.

En el **fondo suburbano** se observa la misma tendencia estacional que en el fondo regional, si bien los niveles de los diferentes contaminantes, especialmente SO_4^{2-} , materia mineral y elementos traza, son más elevados debido a la influencia de algunas fuentes antrópicas (tráfico rodado, tráfico marítimo, emisiones portuarias, y en menor medida otras fuentes antrópicas).

En el **fondo urbano** la tendencia estacional de los niveles de PM es inversa a la que presentan los niveles de fondo, y se atribuye a las bajas condiciones dispersivas de la atmósfera durante el invierno en un escenario con intensas emisiones de origen antrópico. El tráfico rodado es la principal fuente de contaminación en esta zona, no sólo por sus emisiones primarias (principalmente materia carbonosa y elementos traza, que presentan niveles claramente superiores a los que se registran en el fondo regional) y secundarias (compuestos orgánicos e inorgánicos secundarios), sino también por la resuspensión de material depositado sobre las vías de tránsito (especialmente materia mineral, cuyos niveles son tres veces más elevados que los registrados en el fondo regional), procedente tanto de la erosión del firme de rodadura, del desgaste mecánico de los componentes de los vehículos y del material particulado procedente de otras fuentes que se deposita en ellas. Además algunas fuentes industriales contribuyen al aumento de los niveles de PM (especialmente nitrato y sulfato amónico y materia carbonosa) pero sobretodo incrementan la concentración de algunos elementos traza (Zn, As, Pb, Bi, Cd).

- La variabilidad de los niveles de PM en el fondo regional de Montseny y en el fondo suburbano de Castillo de Bellver es muy similar, a pesar de que la distancia que separa ambas estaciones es elevada (250 Km). Ello revela dos aspectos fundamentales:

- 1) La variabilidad de los niveles de PM es muy similar a una escala de centenares de kilómetros.
- 2) La meteorología es el factor más importante a tener en cuenta para interpretar la variabilidad de los niveles de PM en estaciones de fondo regional y suburbano del Mediterráneo occidental.

Hay que tener en cuenta que los aportes externos de material particulado atmosférico no afectan con la misma intensidad a ambos emplazamientos, registrándose generalmente una mayor intensidad en Baleares que en el Noreste de la Península Ibérica, dada la mayor proximidad del archipiélago al continente africano.

- El análisis de contribución de fuentes ha permitido la identificación de fuentes de PM comunes en los tres emplazamientos: crustal, marina y regional 1, y fuentes de específicas en cada uno de ellos: tráfico rodado, perfiles industriales y de combustión de fuel-oil, fuente regional 2, emisiones portuarias y emisiones biogénicas. La cuantificación del aporte de cada una de las fuentes revela que:

- 1) Los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} en el fondo regional dependen mayoritariamente de la fuente regional 1 (58 y 65%), con una mayor contribución estival, representando la contaminación a escala regional (centenares de kilómetros). La fuente crustal es relativamente importante (23 y 12%), con una mayor contribución estival, representando tanto la resuspensión a escala local y regional como el aporte de polvo mineral africano. Se ha individualizado en PM_{2.5} una fuente regional 2 de cierta importancia (18%), típicamente invernal, que

corresponde al transporte de contaminantes desde la llanura Prelitoral (decenas de kilómetros) durante escenarios anticiclónicos.

- 2) La variabilidad de los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en el fondo suburbano depende de los aportes de carácter regional (24 y 36%), que son máximos en verano; de la contribución del tráfico rodado (28 y 14%), sin una tendencia estacional clara; y de los aportes crustales (17 y 20%), que siendo máximos en verano y durante intrusiones africanas, presentan una contribución de fuentes locales. Puntualmente la contribución marina puede ser importante, de igual modo que los aportes del área portuaria.
- 3) Los niveles de PM en el fondo urbano incrementan principalmente por los aportes del tráfico rodado (>40%), cuya contribución se refleja en las fuentes tráfico rodado (emisiones primarias), crustal (en gran medida constituida por *road dust*) y regional 1 (claramente influenciada por la transformación *in situ* de precursores gaseosos). De forma esporádica la contribución industrial (generalmente en invierno) o de fuentes de combustión (especialmente en verano) puede ser importante.

- La cuantificación de los aportes de polvo africano ha sido determinada a partir de la aplicación de una metodología basada en el cálculo del percentil 40 móvil de los niveles medios diarios de PM_{10} en una estación de fondo regional, eliminando para dicho cálculo los días con impacto de masas de aire de origen africano. De esta forma se ha obtenido una contribución media anual del polvo mineral africano en el Noreste de la Península Ibérica entre 1-2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} , y entorno a 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Baleares.

Para el caso español, donde los episodios africanos ocurren con una frecuencia elevada, y durante los cuales se excede en muchas ocasiones el valor límite diario de PM_{10} de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, esta metodología es de gran utilidad ya que permite diferenciar entre las superaciones atribuibles a estos episodios y aquellas producidas por otras causas. De este modo se ha constatado que en el caso de Barcelona, donde se registran entre 60-100 excedencias del valor límite diario de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} , entre 15-20 son atribuibles a causas naturales, mientras que el resto corresponden exclusivamente a emisiones de carácter local y/o regional.

- La media del número de partículas en el rango 13-800 nm en el fondo urbano pone de manifiesto que el 85% de dichas partículas se encuentran en el rango ultrafino (<100 nm). La concentración media (16,700 cm^{-3}) y la granulometría típica es similar a la que se observa en otras áreas de fondo urbano de Europa.

N_{13-200} está directamente relacionado con las emisiones primarias derivadas del tráfico rodado, con máximos abruptos durante las horas punta y una buena correlación con NO , NO_2 y CO . Tras las horas punta y durante el periodo nocturno, N_{13-200} disminuye de forma notable pero $N_{200-800}$, muy correlacionado con O_3 , puede incluso aumentar, reflejando los procesos atmosféricos de coagulación entre partículas y de

condensación de especies semi-volátiles sobre la superficie de las partículas existentes. Esta evolución general se ve ligeramente modificada en función de las condiciones meteorológicas. Durante episodios de advección intensa la interacción entre partículas es muy reducida, dominando los procesos de nucleación y las emisiones primarias. De forma opuesta durante episodios de recirculación regional de masas de aire (estivales), N_{20-200} depende de las emisiones locales, $N_{200-800}$ presenta una tendencia creciente durante el episodio, y N_{13-20} está generalmente influenciado por los procesos de nucleación fotoquímica.

La correlación entre N y PM no es uniforme. En general existe buena correlación entre PM_1 y $N_{200-415}$, empeorando tanto para fracciones granulométricas superiores como inferiores. La medida de niveles bajos de PM_1 no garantiza niveles bajos de N, y viceversa. La medida de ambos parámetros de forma simultánea asegura el control de las emisiones y de los procesos atmosféricos.

A partir de la caracterización química completa de $PM_{2.5}$ y la distribución granulométrica del número de partículas se ha determinado que N_{13-200} está constituido en su mayoría por partículas de naturaleza carbonosa y algunos metales traza típicamente asociados al tráfico rodado como Sn y Sb, mientras que $N_{200-800}$ está formado por partículas de composición más diversa, destacando compuestos de nitrato y sulfato amónico y los aerosoles carbonosos.

Como aspecto novedoso se ha realizado el análisis de contribución de fuentes para el número de partículas combinando datos meteorológicos, de especiación química y de niveles de concentración de N en diferentes granulometrías. Los resultados obtenidos corroboran la importancia de las emisiones derivadas del tráfico rodado sobre los niveles de N_{13-800} . Ordenadas según la contribución relativa se han diferenciado: tráfico rodado (67%), regional/fondo urbano (25%), fotoquímica (3%), marino (2%), industrial (2%), crustal (1%) y combustión de fuel-oil (<1%). La contribución de cada factor a las diferentes fracciones granulométricas refleja que el tráfico rodado controla N_{20-310} , mientras que N_{13-20} depende del tráfico pero con una contribución importante de la fotoquímica, y $N_{310-800}$ obedece al tráfico rodado pero en gran medida a los aportes regionales y de fondo urbano.

Consideraciones finales

- Se han identificado y descrito por primera vez los episodios anticiclónicos de contaminación como episodios de PM en zonas de fondo regional. Hasta el momento se sabía que estos episodios repercutían de manera evidente sobre los niveles de contaminación en zonas urbanas e industriales. Este estudio ha constatado que estos episodios pueden incrementar marcadamente los niveles de PM en zonas de fondo regional bajo determinadas condiciones meteorológicas, pudiendo alcanzarse niveles de contaminación por PM superiores en estas zonas que en las áreas urbanas próximas.

- El estudio realizado pone de manifiesto que el tráfico rodado es la principal fuente de contaminación atmosférica por material particulado en la zona de estudio. Esta fuente de emisión genera importantes emisiones primarias, reflejadas claramente en el número de partículas y en el contenido en aerosoles carbonosos, y de precursores gaseosos que forman aerosoles secundarios poco tiempo después de su emisión a la atmósfera. Además, la resuspensión de material particulado depositado sobre las vías de tránsito es muy importante, y constituye uno de los problemas principales en el área urbana. Es precisamente el elevado contenido en materia mineral lo que diferencia fundamentalmente los ambientes urbanos del área mediterránea con respecto a otras zonas del Centro y Norte de Europa, donde la mayor frecuencia de precipitaciones produce el lavado constante de las vías de circulación.

- Con el propósito de mejorar la calidad del aire en la zona de estudio deberían tomarse medidas para reducir las emisiones derivadas del tráfico rodado. Principalmente debería de actuarse sobre la resuspensión que genera, para lo cual se podría evaluar el efecto de lavado periódico de las vías de circulación más transitadas. Esta práctica debería estar acompañada de otras medidas de control, especialmente en trabajos de construcción y demolición. Además sería conveniente reducir las emisiones primarias mediante la instalación de filtros de partículas, y las emisiones de precursores gaseosos, ya que los aerosoles inorgánicos secundarios están presentes en concentraciones muy elevadas.

9. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN Y PUBLICACIONES

9. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN Y PUBLICACIONES

9.1. Futuras líneas de investigación

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo se han planteado algunas líneas de investigación que podrían desarrollarse en el futuro con el fin de complementar dichos resultados. Las propuestas que se plantean son las siguientes:

- Estudio detallado de los episodios de contaminación anticiclónicos en Montseny mediante la realización de campañas intensivas de medidas y muestreo.
- Continuidad de la medida de niveles de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 en Montseny y Barcelona. A partir de una serie extensa de medidas será posible identificar tendencias temporales en dichos niveles.
- Sería de gran interés a nivel científico la instalación de una estación de control de la calidad del aire en un emplazamiento de fondo regional en Baleares, ya que permitiría el estudio minucioso de los niveles de fondo que se registran en la parte occidental de la cuenca mediterránea.
- Continuidad de muestreo de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en Montseny y Barcelona. Muestreo y análisis químico de PM_1 en ambas estaciones (en Barcelona-CSIC se está realizando desde octubre de 2005). A partir de una serie extensa de datos de especiación química de cada una de las fracciones granulométricas será posible identificar tendencias temporales en los diferentes componentes químicos. Además un elevado número de muestras permitirá realizar un análisis exhaustivo de contribución de fuentes, pudiendo realizar análisis individuales en función del origen de las masas de aire. El muestreo de PM_1 evita el artefacto que supone la materia mineral, incluso sobre los niveles de $PM_{2.5}$, siendo éste un buen parámetro para el control de las emisiones urbanas si se complementa con las medidas de PM_{10} .
- El muestreo gravimétrico convencional presenta algunos problemas referentes a la estabilidad de algunos de los constituyentes del material particulado atmosférico. Sería necesario realizar la cuantificación de los artefactos de muestreo habituales mediante el uso de denuders.
- Análisis detallado de la fracción orgánica del material particulado (carbono orgánico y elemental, carbono soluble en agua, otros compuestos de interés). Estudio del ^{14}C como indicador de la contribución derivada de combustibles fósiles.

- Estudio y caracterización geoquímica en detalle del *road dust* urbano con el propósito de diferenciar las distintas fuentes que contribuyen a su acumulación.
- Realización del análisis de contribución de fuentes a partir de otros métodos como el *Chemical Mass Balance* (CMB). Esta metodología requiere del conocimiento previo de todas las fuentes de material particulado posibles, además de los perfiles químicos de dichas fuentes. Esta metodología permitiría la individualización de un mayor número de fuentes.
- Continuidad de la medida del número de partículas y su distribución granulométrica en Barcelona. Este parámetro es uno de los más indicados para el control de las emisiones de aerosoles urbanos, especialmente aquellas relacionadas con el tráfico rodado. Próximamente se comenzará a efectuar medidas del número de partículas en Montseny. Dado que en esta estación no existe influencia directa o próxima de fuentes de material particulado de origen antrópico, este emplazamiento será ideal para la cuantificación y caracterización de los niveles de fondo. Será posible evaluar el efecto de los episodios africanos sobre los niveles de número de partículas en un entorno libre de fuentes de emisión antrópicas directas.
- Realización de campañas intensivas de medida y muestreo para reducir la resolución temporal de las medidas (por ejemplo muestrear PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 con una resolución de 12 horas frente a 24 horas, separando día y noche, o brisa marina y flujo de retorno). Ello permitirá interpretar la variabilidad día/noche o brisa marina/flujo de retorno. Además será una herramienta útil para el análisis de contribución de fuentes.

9.2. Publicaciones

Los resultados obtenidos en este trabajo han sido publicados en revistas científicas internacionales de reconocido prestigio:

Escudero M., Querol X., **Pey J.**, Alastuey A., Pérez N., Ferreira F., Alonso S., Rodríguez S. & Cuevas E., 2007b. A methodology for the quantification of the net African dust load in air quality monitoring networks. *Atmospheric Environment*, 41, 5516-5524.

Jacquemin B., Lanki T., Sunyer J., Cabrera L., Querol X., Bellander T., Moreno N., Peters A., **Pey J.** & Pekkanen J., 2007. Levels of outdoor PM_{2.5}, absorbance and sulphur as surrogates for personal exposures among post-myocardial infarction patients in Barcelona, Spain. *Atmospheric Environment*, 41, 1539-1549.

Moreno T., Querol X., Alastuey A., Minguillón M.C., **Pey J.**, Rodríguez S., Miró J.V., Felis C., Gibbons W. (2007). Recreational atmospheric pollution episodes: inhalable metalliferous particles from firework displays. *Atmospheric Environment*, 41, 5, 913-922.

Pérez L., Tobias A., Querol X., Alastuey A., Viana M., **Pey J.**, González-Cabré M., Valero N., Künzli N., Sunyer J., enviado para publicación, 2007. Saharan dust outbreaks increase mortality in Barcelona (Spain). *European Respiratory Journal*.

Pérez N., **Pey J.**, Querol X., Alastuey A., López J.M. & Viana M., aceptado para publicación. Partitioning of major and trace components in PM₁₀-PM_{2.5}-PM₁ at an urban site in Southern Europe. *Atmospheric Environment*.

Querol X., Alastuey A., Moreno T., Viana M.M., Castillo S., **Pey J.**, Rodríguez S., Artiñano B., Salvador P., Sánchez M., et al., en prensa. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) across Spain 1999–2005. *Atmospheric Environment*, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.10.071.

Querol X., Viana M., Alastuey A., Amato F., Moreno T., Castillo S., **Pey J.**, de la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Artiñano B., et al., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*, 41, 7219-7231.

Ramos J.L., Acosta A., Alastuey A., Cuevas E., **Pey J.**, Torres C.J. & Querol X., enviado para publicación, 2006. Air dust associated bacterial migration from Africa to Europe. *Environmental Microbiology*.

Rodríguez S., Van Dingenen R., Putaud J.P., Dell'Acqua A., **Pey J.**, Querol X., Alastuey A., Chenery S., Ho K.F., Harrison R., Tardivo R., Scarnato B. & Gemelli V., 2007. A study on the relationship between mass concentrations, chemistry and number size distribution of urban fine aerosols in Milan, Barcelona and London. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2217–2232.

Asimismo, algunos de los resultados obtenidos han sido publicados en congresos nacionales e internacionales:

Autores: S. Rodríguez, R. Van Dingenen, **J. Pey**, X. Querol, J.P. Putaud y A. Alastuey
Título: Relación entre $PM_{2.5}$ y concentración en número y distribución de tamaño de partículas en Barcelona
Tipo de participación: Artículo y Ponencia
Congreso: **IX Congreso de Ingeniería Ambiental / Feria Internacional de Medio Ambiente PROMA'04**
Publicación: Publicado en libro de comunicaciones
Lugar de celebración: Bilbao, España
Fechas: 9-11 noviembre 2004

Autores: X. Querol, A. Alastuey, M.M. Viana, S Rodríguez, S. Castillo, **J. Pey**, M. Escudero, B. Artíñano, P. Salvador, S. García Dos Santos, R. Fernández-Patier, C.J. Ruiz, J. de la Rosa, A. Sánchez de la Campa, M. Menéndez, J.I. Gil, E. Montfort
Título: Niveles y composición de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en España
Tipo de participación: Artículo y Ponencia
Congreso: **IX Congreso de Ingeniería Ambiental / Feria Internacional de Medio Ambiente PROMA'04.**
Publicación: Publicado en libro de comunicaciones
Lugar de celebración: Bilbao, España
Fechas: 9-11 noviembre 2004

Autores: **J. Pey**, S. Rodríguez, X. Querol, A. Alastuey, R. Van Dingenen J.P. Putaud.
Título: PM mass and number concentrations in Barcelona
Tipo de participación: Artículo y Póster
Congreso: **5th International Conference on Urban Air Quality**
Publicación: Publicado en libro de comunicaciones
Lugar de celebración: Valencia, España
Fechas: 29-31 marzo 2005

Autores: X. Querol, A. Alastuey, M.M. Viana, S.Castillo, **J. Pey**, T. Moreno, B. Artíñano, S. García Dos Santos, R. Fernández-Patier, M.J. Sanz, M.C. Minguillón, E. Montfort, R. Palomo y E.R. Pinilla.
Título: Time and Spatial Variations of Major Components of PM_{10} and $PM_{2.5}$ in Urban Sites of Spain
Tipo de participación: Ponencia
Congreso: **5th International Conference on Urban Air Quality**
Publicación: Publicado en libro de comunicaciones
Lugar de celebración: Valencia, España
Fechas: 29-31 marzo 2005

Autores: X. Querol, R. Fernández-Patier, A. Alastuey, T. Moreno, M.M. Viana, S.Castillo, **J. Pey**, A. Cristóbal, S. Jiménez, M. Pallarés, B. Artíñano, P. Salvador, S. García Dos Santos, M.D. Herce, M.T. Bomboi, M.C. Minguillón, E. Montfort, M.J. Sanz, R. Palomo y E.R. Pinilla

Título: Results PM₁₀, PM_{2.5}, Metals and PAH: Monitoring strategies and range of concentrations in Spain

Tipo de participación: Workshop

Congreso: **Towards for Europe: a Challenge**

Lugar de celebración: Siracusa, Italia

Fechas: 9-11 noviembre 2005

Autores: X. Querol, R. Fernández-Patier, A. Alastuey, T. Moreno, M.M. Viana, S.Castillo, **J. Pey**, B. Artíñano, P. Salvador, S. García Dos Santos, M.D. Herce, M.T. Bomboi, M.C. Minguillón, E. Montfort, M.J. Sanz, R. Palomo y E.R. Pinilla

Título: Contaminación atmosférica por material particulado en zonas urbanas de España

Tipo de participación: Conferencia invitada

Congreso: **Jornadas de Análisis Instrumental, Expoquímica, Feria de Barcelona**

Lugar de celebración: Barcelona, España

Fechas: 16 Noviembre 2005

Autores: X. Querol, M.M. Viana, A. Alastuey, T. Moreno, S.Castillo, **J. Pey**, B. Artíñano, P. Salvador, R. Fernández-Patier, S. García Dos Santos, M.D. Herce, M.C. Minguillón, E. Montfort, R. Palomo y E.R. Pinilla

Título: Results of source apportionment studies in Spain and comparison with other European regions

Tipo de participación: Ponencia

Congreso: **COST 633. Similarities and differences in airborne particulate matter, exposure and health effects over Europe**

Publicación: Publicado en volumen de abstracts

Lugar de celebración: Viena, Austria

Fechas: Abril 2006

Autores: X. Querol, R. Fernández-Patier, A. Alastuey, T. Moreno, M.M. Viana, S.Castillo, **J. Pey**, A. Cristóbal, S. Jiménez, M. Pallarés, B. Artíñano, P. Salvador, S. García Dos Santos, M.D. Herce, M.T. Bomboi, M.C. Minguillón, E. Montfort, M.J. Sanz, R. Palomo y E.R. Pinilla.

Título: Spanish experience on PM source apportionment, including natural contributions. From toxic emissions to health effects.

Tipo de participación: Ponencia

Congreso: **PM₁₀, PM_{2.5}. Workshop on the Outcome of the Krakow Integrated Project Particulate Matter**

Publicación: Publicado en libro de comunicaciones

Lugar de celebración: Cracovia, Polonia

Fechas: mayo 2006

Autores: **J. Pey**, A. Alastuey y X. Querol

Título: Chemical profile of the atmospheric particulate matter during dust outbreaks and summer regional recirculation episodes in the Balearic Islands

Tipo de participación: Artículo y Póster

Congreso: **IV CONGRESO IBEROAMERICANO DE FISICA Y QUIMICA AMBIENTAL**

Publicación: Publicado en libro de comunicaciones

Lugar de celebración: Cáceres, España

Fechas: 22-26 mayo 2006

Autores: X. Querol, A. Alastuey, T. Moreno, M.M. Viana, S.Castillo, **J. Pey**, B. Artífano, S. García Dos Santos, R. Fernández, M.J. Sanz, M.C. Minguillón, E. Montfort, R. Palomo y E.R. Pinilla

Título: Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) across Spain 1999-2005

Tipo de participación: Artículo y Ponencia

Congreso: **IV CONGRESO IBEROAMERICANO DE FISICA Y QUIMICA AMBIENTAL**

Publicación: Publicado en libro de comunicaciones

Lugar de celebración: Cáceres, España

Fechas: 22-26 mayo 2006

Esta participación obtuvo el premio Mario Molina de la Sociedad Iberoamericano de Química y Física Ambiental

Autores: T. Moreno, X. Querol, A. Alastuey y **J. Pey**

Título: Geographic and anthropogenic controls on highly variable urban air pollution across Spain

Tipo de participación: Póster

Congreso: **International Conference on Environmental Epidemiology & Exposure**

Publicación: Publicado en libro de comunicaciones

Lugar de celebración: París, Francia.

Fecha: 2-6 septiembre 2006

Autores: Rodríguez S., Putaud J.PH., Dell'Acqua A., Van Dingenen R., **Pey J.**, Querol X., Alastuey A., Ho Kin Fa, Harrison R. y Chenery S.

Título: Estudio comparativo de PM_{2.5}, concentración en número y distribución de tamaño del aerosol atmosférico en Barcelona, Milán y Londres: Relación "masa - número" y aplicaciones para la monitorización de la calidad del aire

Tipo de participación: Ponencia

Congreso: **X Congreso de Ingeniería Ambiental, PROMA**

Publicación: Publicado en volumen de abstracts

Lugar de celebración: Bilbao, España

Fecha: 3-5 octubre 2006

Autores: 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., Artífano B., Salvador P., Sánchez M., García Dos Santos S., Herce Garraleta M.D., Fernández-Patier R., Moreno-Grau S., Negral L., Minguillón M.C., Montfort E., Sanz M.J., Palomo-Marín R., Pinilla-Gil E. y Cuevas E.

Título: Composición de material particulado y contribución de fuentes en España

Tipo de participación: Ponencia

Congreso: **X Congreso de Ingeniería Ambiental, PROMA**

Publicación: Publicado en volumen de abstracts

Lugar de celebración: Bilbao, España

Año: 3-5 octubre 2006

Autores: **J. Pey**, A. Alastuey, X. Querol, J.C. Cerro, P. Elías

Título: Contribución de fuentes en PM₁₀ y PM_{2.5} en Palma de Mallorca, España

Tipo de participación: Póster

Congreso: **V Seminario de Calidad del Aire en España**

Publicación: Publicado en volumen de abstracts

Lugar de celebración: Santander, España

Fechas: 16-18 octubre 2006

Autores: T. Moreno, X. Querol, A. Alastuey, M.C. Minguillón, **J. Pey**, S. Rodríguez, J.V. Miró, C. Felis & W. Gibbons

Título: Episodios de polución atmosférica de origen recreativo: partículas metalíferas inhalables provenientes de fuegos artificiales

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Póster

Congreso: **V Seminario de Calidad del Aire en España**

Publicación: Publicado en volumen de abstracts

Lugar de celebración: Santander, España

Fechas: 16-18 octubre 2006

Autores: **Jorge Pey**, Sergio Rodríguez, Xavier Querol, Andrés Alastuey

Título: Variability of particle number concentration and size distribution in Barcelona

Tipo de participación: Póster

Congreso: **AGU Joint Assembly, 2007**

Publicación: Publicado en volumen de abstracts

Lugar de celebración: Acapulco, Mexico

Fechas: 21-25 mayo 2007

Autores: T. Moreno, X. Querol, A., Alastuey, M.C. Minguillón, **J.Pey**, S. Rodriguez, J.V. Miró & W. Gibbons

Título: Trace element content of airborne particulate matter released during firework displays

Tipo de participación: Póster

Congreso: Third **International Symposium FESTEM "Recent Advances in Trace Element Research: From Experiments to Nutritional and Clinical Applications in Humans"**

Publicación: Publicado en libro de comunicaciones

Lugar de celebración: Santiago de Compostela, España

Fechas: 16-19 mayo 2007

Autores: F. Amato, T. Moreno, X. Querol, A. Alastuey, N. Pérez y **J. Pey**

Título: Contribution of local soil dust to the ambient concentrations of trace elements in PM₁₀

Tipo de participación: Póster

Congreso: **RECTA, 2007**

Lugar de celebración: Madrid, Spain

Fecha: 5-6 julio 2007

Autores: **Jorge Pey**, Sergio Rodríguez, Xavier Querol, Andrés Alastuey, R. Van Dingenen y J.P. Putaud

Título: PM number and mass concentrations in Barcelona (Spain): variability, sources and processes

Tipo de participación: Póster

Congreso: **RECTA, 2007**

Lugar de celebración: Madrid, Spain

Fechas: 5-6 julio 2007

Autores: N. Pérez, **J. Pey**, A. Alastuey, X. Querol, M. Escudero, S. Castillo

Título: Origin of mineral dust in PM levels at an urban and a regional site in North-Eastern Spain. African dust outbreak impact

Tipo de participación: Póster

Congreso: **RECTA, 2007**

Lugar de celebración: Madrid, Spain

Fechas: 5-6 julio 2007

Autores: J.M. Baldasano, E. Cuevas, C. Pérez, O. Jorba, P. Jiménez-Guerrero, S. Basart, S. Alonso-Pérez, M.A. Martínez, X. Querol, **J. Pey**, L. Barrie & S. Nickovic

Título: WMO Sand and Dust Storm Warning System (SDS-WS) for Europe, Africa and Middle East: a GEO-oriented System

Tipo de participación: Ponencia

Congreso: **7th EMS Annual Meeting / 8th ECAM**

Publicación: Publicado en volumen de abstracts

Lugar de celebración: Madrid, España

Fechas: 1-5 octubre 2007

Autores: X. Querol, A. Alastuey, **J. Pey**, N. Pérez, M. Escudero, S. Castillo, A. Cristóbal, M. Pallarés, A. González, S. Jiménez, N. Alonso, S. Alonso, E. Cuevas, J. de la Rosa

Título: African Dust Influence on Ambient PM Levels in Europe (Spain and Portugal), a Quantitative Approach to Support Implementation of Air Quality Directives

Tipo de participación: Ponencia

Congreso: **WMO/GEO Expert Meeting on an International Sand and Dust Storm Warning System**

Publicación: Publicado en volumen de abstracts

Lugar de celebración: Barcelona, España

Fechas: 7-9 noviembre 2007

10. REFERENCIAS

10. REFERENCIAS

- 1999/30/CE (Directiva europea, 1999) Council Directive relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxide of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air. The Council of the European Union.
- Aitken J., 1880. On dust, fogs and clouds. Transactions of the Royal Society. Edinburgh 30, 337-368.
- 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., Querol X., Rodríguez S., Plana F., Lopez-Soler A., Ruiz C. & Mantilla E., 2004. Monitoring of atmospheric particulate matter around sources of secondary inorganic aerosol. *Atmospheric Environment*, 38, 4979-4992.
- Alastuey A., Querol X., Castillo S., Escudero M., Ávila A., Cuevas E., Torres C., Romero P.M., Expósito F., García O. y otros autores, 2005. Characterisation of TSP and PM_{2.5} at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002). *Atmospheric Environment*, 39, 4715-4728.
- Alastuey A., Sánchez-de-la-Campa A., Querol X, de la Rosa J, Plana F, Mantilla E, Viana M, Ruiz C.R. & García dos Santos S., 2006. Identification and Chemical Characterisation of Industrial PM Sources in SW Spain. *Journal of Air & Waste Management Association*, 56:993-1006.
- Alastuey A., Moreno N., Querol X., Viana M., Artíñano B., Luaces J.A., Basora J. & Guerra A., 2007. Contribution of harbour activities to levels of particulate matter in a harbour area: Hada Project-Tarragona Spain. *Atmospheric Environment*, 41, 6366-6378.
- Allan J.D., Alfarra M.R., Bower K.N., Coe H., Jayne J.T., Worsnop D.R., Aalto P.P., Kulmala M., Hyötyläinen T., Cavalli F. & Laaksonen A., 2006. Size and composition measurements of background aerosol and new particle growth in a Finnish forest during QUEST 2 using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 315–327.
- Allegrini I., Febo A., Pasini A. & Schiarini S., 1994. Monitoring of the nocturnal mixed layer by means of particulate radon progeny measurement. *Journal of Geophysical Research*, 99 (D9), 18,765–18,778.
- Allen A.G., Nemitz E., Shi J.P., Harrison R.M. & Greenwood J.C., 2001. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom *Atmospheric Environment*, 35, 4581-4591.

- Amato F., Moreno T., Querol X., Alastuey A, Pérez N. & Pey J., 2007. Contribution of local soil dust to the ambient concentrations of trace elements in PM10. First Spanish Meeting on Aerosol Science and Technology, RECTA 2007.
- Analitis A, Katsouyanni K, Dimakopoulou K, Samoli E, Nikoloulopoulos AK, Petasakis Y, Touloumi G, Schwartz J, Anderson HR, Cambra K, Forastiere F, Zmirou D, Vonk JM, Clancy L, Kriz B, Bobvos J. & Pekkanen J., 2006. Short-term effects of ambient particles on cardiovascular and respiratory mortality. *Epidemiology*, 17 (2):230-3.
- Anlauf K., Li S.M., Leaitch R., Brook J., Hayden K., Toom-Saunty D. & Wiebe A., 2006. Ionic composition and size characteristics of particles in the Lower Fraser Valley: Pacific 2001 field study. *Atmospheric Environment*, 40, 2662-2675.
- Arnold F., Pirjola L., Aufmhoff H., Schuck T., Lähde T. & Hämeri K., 2006. First gaseous sulfuric acid measurements in automobile exhaust: Implications for volatile nanoparticle formation. *Atmospheric Environment*, 40, 37, 7097-7105.
- Artiñano B., Querol X., Salvador P., Rodríguez S., Alonso D.G. & Alastuey A., 2001. Assessment of airborne particulate levels in Spain in relation to the new EU-directive. *Atmospheric Environment*, 35, 43-53.
- Artiñano B., Gómez-Moreno F.J., Pujadas M., Moreno N., Alastuey A., Querol X., Martín F., Guerra A., Luaces J.A. & Basora J., 2007. Measurement of particulate concentrations produced during bulk material handling at the Tarragona harbour. *Atmospheric Environment*, 41, 6344-6355.
- Bardouki H., Liakakou H., Economou C., Sciare J., Smolík J., Dímal V., Eleftheriadis K., Lazaridis M., Dye C. & Mihalopoulos N., 2003. Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter. *Atmospheric Environment*, 37, 195-208.
- Baldasano J.M., Cremades L. & Soriano C., 1994. Circulation of air pollutants over the Barcelona geographical area in summer. Proceedings of Sixth European Symposium Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Varese (Italy), 18-22 October, 1993. Report EUR 15609/1: 474-479.
- Bell M.L, Davis D.L & Fletcher T., 2004. A retrospective assessment of mortality from the London smog episode of 1952: the role of influenza and pollution. *Environmental Health Perspectives*, 112(1): 6–8.
- Boy M. & Kulmala M., 2002. Nucleation events in the continental boundary layer: influence of physical and meteorological parameters. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2, 1–16.
- Brook R.D., Brook J.R., Urch B., Vincent R., Rajagopalan S. & Silverman F., 2002. Inhalation of fine particulate air pollution and ozone causes acute arterial vasoconstriction in healthy adults. *Circulation*, 105, 1534-1536.
- Brunekreef B. & Forsberg B., 2005. Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health. *European Respiratory Journal*, 26: 309-318.

- Bukowiecki N., Dommen J., Prévôt A.S.H., Richter R., Weingartner E. & Baltensperger U., 2002. A mobile pollutant measurement laboratory—measuring gas phase and aerosol ambient concentrations with high spatial and temporal resolution. *Atmospheric Environment* 36, 5569–5579.
- Cabada J.C., Rees S., Takahama S., Khlystov A., Pandis S.N., Davidson C.I. & Robinson A.L., 2004. Mass size distributions and size resolved chemical composition of fine particulate matter at the Pittsburgh supersite. *Atmospheric Environment*, 38, 3127-3141.
- Casati R., Scheer V., Vogt R. & Benter T., 2007. Measurement of nucleation and soot mode particle emission from a diesel passenger car in real world and laboratory in situ dilution. *Atmospheric Environment*, 41, 10, 2125-2135.
- Castillo S., 2006. Impacto de las intrusiones de masas de aire africanas en los niveles de partículas en suspensión en la Península Ibérica y Canarias. Universitat Politècnica de Catalunya.
- Cavalli F., Facchini M.C., Decesari S., Emblico L., Mircea M., Jensen N. R. & Fuzzi S., 2006. Size-segregated aerosol chemical composition at a boreal site in southern Finland, during the QUEST project. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 993–1002.
- Chan Y.C., Simpson R.W., Mctainsh G.H., Volwes P.D. Cohen D.D. & Bailey G.M., 1999. Source apportionment on PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in aerosols on Brisbane (Australia) by receptor modelling. *Atmospheric Environment*, 33, 3251-3268.
- Chaves A., 2001. Estudio integral de los niveles de deposición atmosférica alrededor de la central térmica Teruel (Andorra, Teruel). Universitat Politècnica de Catalunya.
- Chen L.Y., Jeng F.T., Chen C.C. & Hsiao T.C., 2003. Hygroscopic behavior of atmospheric aerosol in Taipei. *Atmospheric Environment*, 37, 2069-2075.
- CNE, 2001. Comisión Nacional de Energía.
- Coe H., Allan J.D., Alfarra M.R., Bower K.N., Flynn M.J., McFiggans G.B., Topping D.O., Williams P.I., O'Dowd C.D., Dall'Osto M., Beddows D.C.S. & Harrison R.M., 2006. Chemical and physical characteristics of aerosol particles at a remote coastal location, Mace Head, Ireland, during NAMBLEX. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3289–3301.
- Crespi S. N., Artíñano B. & Cabal H., 1995. Synoptic classification of the mixed-layer evolution. *Journal of Applied Meteorology* 34, 1666-1676.
- Dayan U., Shenhav R. & Graber M., 1988. The Spatial and Temporal Behavior of the Mixed Layer in Israel. *Journal of Applied Meteorology*, 27, 1382-1394.

- Dockery D.W., Pope C.A., Xu X., Spengler J.D, Ware J.H., Fay M., 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 C., 1994. Acute Respiratory Effects of Particulate Air Pollution. *Annual Review of Public Health*, 15:107-32.
- Dockery D. & Pope A., 1996. Epidemiology of acute health effects: summary of time-series studied. In: Spengler J.D. & Wilson R., Editors, *Particles in Our Air: Concentration and Health Effects*, Harvard University Press, 123–147.
- Dockery D.W. & Stone P.H., 2007. Cardiovascular Risks from Fine Particulate Air Pollution. *NEJM* 356: 511-513.
- Draxler, R.R. & Rolph, G.D., 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Du H. & Yu F., 2006. Role of the binary H₂SO₄–H₂O homogeneous nucleation in the formation of volatile nanoparticles in the vehicular exhaust. *Atmospheric Environment*, 40, 39, 7579-7588.
- Dulac F., Tanre D., Bergametti G., Buat-Menard P., Desbois M. & Sutton D., 1992. Assessment of the African airborne dust mass over the western Mediterranean Sea using Meteosat data. *Journal of Geophysical Research* 97, 2489-2506.
- Eatough D.J., Eatough D.A., Lewis L. & Lewis E.A., 1996. Fine particulate chemical composition and light extinction at Canyonlands National Park using organic particulate material concentrations obtained with a multisystem, multichannel diffusion denuder sampler. *Journal of Geophysical Research*, 101 (D14), 19, 515-531.
- Eastern R.C. & Peter, L.K., 1994. Binary homogeneous nucleation: temperature and relative humidity fluctuations, nonlinearity, and aspects of new particles production in the atmosphere. *Journal of Applied Meteorology*, 33, 775-784.
- Ebert M., Inerle-Hof M. & Weinbruch S., 2002. Environmental scanning electron microscopy as a new technique to determine the hygroscopic behaviour of individual aerosol particles. *Atmospheric Environment*, 36, 5909-5916.
- EC, 2003. Second Position Paper on Particulate Matter. European Commission.
- EN12341, 1998. Air Quality - Determination of the PM₁₀ fraction of suspended particulate matter - Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods.
- EPA ,1996. Air Quality Criteria for Particulate Matter. EPA. Vol. 1.
- EPA, 2002. Third external review draft of air quality criteria for particulate matter. USEPA.

- 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, doi:10.1029/2004JD00473.
- Escudero M., 2006. Variability of levels of suspended particulate matter and atmospheric deposition in regional background stations of the Iberian Peninsula. Universitat de Barcelona.
- Escudero M., Stein A., Draxler R.R., Querol X., Alastuey A., Castillo S. & Ávila A., 2006. Determination of the contribution of Northern Africa dust source areas to PM10 concentrations over Central Iberian Peninsula using the HYSPLIT model. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111, D06210, doi:10.1029/2005JD006395, 2006.
- Escudero M., Querol X., Ávila A. & Cuevas E., 2007a. Origin of the exceedances of the European daily PM limit value in regional background areas of Spain. *Atmospheric Environment*, 41, 730-744.
- Escudero M., Querol X., Pey J., Alastuey A., Pérez N., Ferreira F., Alonso S., Rodríguez S. & Cuevas E., 2007b. A methodology for the quantification of the net African dust load in air quality monitoring networks. *Atmospheric Environment*, 41, 5516-5524.
- Ferron G.A., Karg E., Busch B. & Heyder J., 2005. Ambient particles at an urban, semi-urban and rural site in Central Europe: hygroscopic properties. *Atmospheric Environment*, 39, 343-352.
- Gangoiti G., Millán M. M., Salvador R. & Mantilla E., 2001. Long range transport and re-circulation of pollutants in the Western Mediterranean during the RECAPMA Project, *Atmospheric Environment*, 35, 6267-6276.
- Ganor H.A. Foner H.G. Bingemer R. Udisti & Setter I., 2000. Biogenic sulphate generation in the Mediterranean Sea and its contribution to sulphate anomaly in the aerosol over Israel and the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 34, 3453-3462.
- Gertler A.W., 2005. Diesel vs. gasoline emissions: Does PM from diesel or gasoline vehicles dominate in the US?. *Atmospheric Environment*, 39, 2349-2355.
- Giechaskiel B., Ntziachristos L., Samaras Z., Scheer V., Casati R. & Vogt R., 2005. Formation potential of vehicle exhaust nucleation mode particles on-road and in the laboratory. *Atmospheric Environment*, 39, 3191-3198.
- Gramotnev G. & Ristovski Z., 2004. Experimental investigation of ultra-fine particle size distribution near a busy road. *Atmospheric Environment*, 38 1767-1776.
- Hämeri K., Kulmala M., Aalto P., Leszczynski K., Visuri R. & Häme Koski K., 1996. The investigations of aerosol particle formation in urban background area of Helsinki. *Atmospheric Research*, 41, 3-4, 281-298.

- Harrison R.M. & Pio C., 1983. Size differentiated composition of inorganic aerosol of both marine and continental polluted origin. *Atmospheric Environment* 17, 1733-1738.
- Harrison R.M. & Msibi I.M., 1994. Validation of techniques for fast response measurement of HNO₃ and NH₃ and determination of the [NH₃] [HNO₃] concentration product. *Atmospheric Environment*, 28, 247-255.
- Harrison R.M., Smith D.J.T. & Luhana L., 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environmental Science and Technology*, 30, 825-832.
- Harrison R.M. & Van Grieken R.E., 1998. *Atmospheric Particles. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems.* J Buffle and H P van Leeuwen. John Wiley & Sons, 610 pp.
- Harrison R.M., Jones M. & Collins G.C., 1999. Measurements of the physical properties of particles in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 33, 309-321.
- Hauck H., Berner A., Frischer T., Gomiscek B., Kundi M., Neuberger M., Puxbaum H., & Preining O., 2004. AUPHEP - Austrian Project on Health Effects of Particulates: general overview. *Atmospheric Environment*; 38, 3905-3915.
- Hidy G.M., 1994. *Atmospheric Sulfur and Nitrogen Oxides, Eastern North American Source-Receptor Relationships*, Academic Press, San Diego, 447 pp.
- Hodzic A., Bessagnet B. & Vautard R., 2006. A model evaluation of coarse-mode nitrate heterogeneous formation on dust particles. *Atmospheric Environment*, 40, 4158-4171.
- Hoek G., Forsberg B., Borowska M., Hlawiczka S., Vaskövi E., Welinder H., Branis M., Benes I., Kotesovec F., Hagen L.O. y otros autores, 1997. Wintertime PM₁₀ and black smoke concentrations across Europe: results from the peace study. *Atmospheric Environment*, 31, 3609-3622.
- Hoek G., Brunekreef B., Goldbohm, Fisher 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. Effects on visibility, weather and climate. *Atmospheric Acidity Sources, Consequences and Abatement.* Elsevier Applied Science, 435-466. (ed. M. Radojevic and R.M. Harrison).
- Hosiokangas J., Ruuskanen J. & Pekkanen J., 1999. Effects of soil dust episodes and mixed fuel sources on source apportionment of PM₁₀ particles in Kuopio, Finland. *Atmospheric Environment*, 33, 3821-3830.
- Huang X., Olmez I., Aras N.K. & Gordon G.E., 1994. Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile. *Atmospheric Environment*; 28, 1385-1391.

- Hudson J. & Da X., 1996. Volatility and size of cloud condensation nuclei. *Journal of Geophysical Research*, 101, 4435-4442.
- Imhof D., Weingartner E., Vogt U., Dreiseidler A., Rosenbohm E., Scheer V., Vogt R., Nielsen O.J., Kurtenbach R., Corsmeier U. y otros autores., 2005. Vertical distribution of aerosol particles and NO_x close to a motorway. *Atmospheric Environment*, 39, 5710-5721.
- IPCC, 2001. *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press.
- IPCC, 2007. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC* (ISBN 978 0521 88009-1 Hardback; 978 0521 70596-7 Paperback).
- Iinuma Y., Müller C., Böge O., Gnauk T. & Herrmann H., 2007. The formation of organic sulfate esters in the limonene ozonolysis secondary organic aerosol (SOA) under acidic conditions. *Atmospheric Environment*, 41, 5571-5583.
- Irwin J.S., 1985. Modeling the diurnal variation of meteorological variables within the boundary layer - preliminary comparison results. *Air Pollution Modeling and Its Application V*, Plenum Publishing Corporation, New York, 195-210.
- Jacobson M.Z & Seinfeld J.H., 2004. Evolution of nanoparticle size and mixing state near the point of emission. *Atmospheric Environment*, 38, 1839-1850.
- Jacquemin B., Lanki T., Sunyer J., Cabrera L., Querol X., Bellander T., Moreno N., Peters A., Pey J. & Pekkanen J., 2007. Levels of outdoor PM_{2.5}, absorbance and sulphur as surrogates for personal exposures among post-myocardial infarction patients in Barcelona, Spain. *Atmospheric Environment*, 41, 1539-1549.
- Janssen N.A.H., van Mansom D.F.M., van Der Jagt K., Harssema H. & Hoek G., 1997. Mass concentration and elemental composition of airborne particulate matter at street and background locations. *Atmospheric Environment*; 31, 1185-1913.
- Jimenez P., Jorba O., Parra R., Pérez C., Viana M., Alastuey A., Querol X., & Baldasano J.M., 2005. High-resolution modeling of gaseous photochemical pollution and particulate matter in Barcelona air basin. *Urban Air Quality 2005*. Valencia, Spain, March 28-April 1, 2005.
- Jimenez P., Lelieveld J. & Baldasano J.M., 2006. Multiscale modeling of air pollutants dynamics in the northwestern Mediterranean basin during a typical summertime episode. *Journal of Geophysical Research* 111, D18306, doi:10.1029/2005JD006516.
- Jorba O., Pérez C., Rocabosch F. & Baldasano J.M., 2004. Cluster Analysis of 4-Day Back Trajectories Arriving in the Barcelona Area (Spain) from 1997 to 2002, *Journal of Applied Meteorology* 43, 6: 887-901.

- Kallos G., Kotroni V. & Lagouvardos K., 1997. Proceedings of the Symposium on Regional Weather Prediction on Parallel computer Environments. University of Athens, Greece, 109-122.
- Katsouyanni K., Touloumi G., Samoli E., Gryparis A., Le Tertre A., Monopoli Y., Rossi G., Zmirou D., Ballester F., Boumghar A., Anderson H.R., Wojtyniak B., Paldy A., Braunstein R., Pekkanen J., Schindler C. & Schwartz J., 2001. Confounding and effect modification in the short-term effects of ambient particles on total mortality: Results from 29 European cities within the APHEA2 project. *Epidemiology* 12(5): 521-531.
- Ketzel M., Wåhlin P., Kristensson A., Swietlicki E., Berkowicz R., Nielsen O.J. & Palmgren F., 2004. Particle size distribution and particle mass measurements at urban, near-city and rural level in the Copenhagen area and Southern Sweden. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 281-292.
- Kerminen V.M., Pakkanen T.A., Mäkelä T., Hillamo R.E., Sillanpää M., Rönkkö T., Virtanen A., Keskinen J., Pirjola L., Hussein T. y otros autores, 2007. Development of particle number size distribution near a major road in Helsinki during an episodic inversion situation. *Atmospheric Environment*, 41, 1759-1767.
- Kirchstetter T.W., Harley R.A., Kreisberg N.M., Stolzenburg M.R. & Hering S.V., 1999. On-road measurement of fine particle and nitrogen oxide emissions from light- and heavy-duty motor vehicles. *Atmospheric Environment*, 33, 18, 2955-2968.
- Kittelson D.B., Watts W.F. & Johnson J.P., 2001. Fine particle (nanoparticle) emissions on Minnesota highways. Minnesota Department of Transportation Report ,12, 87 pp.
- Koponen I.K., Asmi A., Keronen P., Puhto K. & Kulmala M., 2001. Indoor air measurement campaign in Helsinki, Finland 1999 – the effect of outdoor air pollution on indoor air. *Atmospheric Environment*, 35, 1465-1477.
- Krueger B.J., Grassian V.H., Cowin J.P. & Laskin A., 2004. Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles from different dust source regions: the importance of particle mineralogy. *Atmospheric Environment*, 38, 2004, 6253-6261.
- Kulmala M., Toivonen A., Mattila T. & Korhonen P., 1998. Variations of cloud droplet concentrations and the optical properties of clouds due to changing hygroscopicity: A model study. *Journal of Geophysical Research*, 103:16183–16195.
- Kulmala M., Hämmerli K., Aalto P.P., Mäkelä J.M., Pirjola L., Douglas Nilsson E., Buzorius G., Rannik U., Dal Maso M., Seidl W., Hoffman T., Janson R., Hansson H.C., Viisanen Y., Laaksonen A. & O'Dowd C.D., 2001. Overview of the international project on biogenic aerosol formation in the boreal forest (BIOFOR). *Tellus Ser B* 53B, 324–343.

- Kulmala M., Vehkamäki H., Petäjä T., Dal Maso M., Lauri A., Kerminen V.M., Birmili W. & McMurry P.H., 2004. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Journal of Aerosol Science*, 35, 143-176.
- Kunzli N. & Tager B., 2000. Long-term health effects of particulate and other ambient air pollution: research can progress faster if we want it to. *Environmental Health Perspectives*, 108(10): 915-918.
- Laurenzi Tabasso M. & Marbelli M., 1992. Il degrade dei monumento in Roma in rapporto all'inquinamento atmosferico. *Betagama*. Viterbo, 169.
- Lee, D.S., Garland J.A., & Fox A.A., 1994. Atmospheric concentrations of trace elements in urban areas of the United Kingdom. *Atmospheric Environment*, 28, 2691-2713.
- Lingard J.J.N., Agus E.L., Young D.T., Andrews G.E. & Tomlin A.S., 2006. Observations of urban airborne particle number concentrations during rush-hour conditions: analysis of the number based size distributions and modal parameters. *Journal of Environmental Monitoring*, 8, 1203-1218. DOI: 10.1039/b611479b
- Malm W.C., Pitchford M.L., McDade C. & Ashbaugh L.L., 2007. Coarse particle speciation at selected locations in the rural continental United States. *Atmospheric Environment*, 41, 2225-2239.
- Mantilla E., Millán M., Salvador R., Sanz M.J. & Palau J.L., 1998. Tracking the dynamics of an elevated plume in the Spanish Levantine coast, 10th Joint Conference on the Applications of Air Pollution Meteorology (AMS), Phoenix - Arizona (U.S.A.).
- Martín-Vide J. & Olcina J., 2001. *Climas y tiempos de España*. Alianza Editorial.
- Matthias-Maser S., Brinkmann J. & Schneider W., 1999. The size distribution of marine atmospheric aerosol with regard to primary biological aerosol particles over the South Atlantic Ocean. *Atmospheric Environment*, 33, 3569-3575.
- McClain C.R., Cleave M.L., Feldman, G.C. Gregg W.W., Hooker S.B. & Kuring N., 1998. *Sea Technology*, 39, 10-15.
- Mejía J.F., Wraith D., Mengersen K. & Morawska L., 2007. Trends in size classified particle number concentration in subtropical Brisbane, Australia, based on a 5 year study. *Atmospheric Environment*, 41, 1064-1079.
- Mertes S., Lehmann K., Nowak A., Massling A. & Wiedensohler A., 2005. Link between aerosol hygroscopic growth and droplet activation observed for hill-capped clouds at connected flow conditions during FEBUKO. *Atmospheric Environment*, 39, 4247-4256.
- Mészáros E., 1999. *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiado.

- Millán M.M., Artíñano B., Alonso L.A., Castro M., Fernandez-Patier R., & Goberna J., 1992: Meso-meteorological cycles of air pollution in the Iberian Peninsula (MECAPIP). Air Pollution Research Rep. 44, EUR 14343, Commission of the European Communities, 291 pp.
- Millán 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
- Millán M.M., Mantilla E., Salvador R., Carratalá A., Sanz M.J., Alonso L., Gangoiti G., & Navazo M., 2000. Ozone Cycles in the Western Mediterranean Basin: Interpretation of Monitoring Data in Complex Coastal Terrain. *Journal of Applied Meteorology* 39, 487-508.
- Miller KA, Siscovick DS, Sheppard L., Shepherd k., Sullivan J.H., Anderson G.L., & Kaufman J.D., 2007. Long-term exposure to air pollution and incidence of cardiovascular events in women. *New England Journal of Medicine*, 356(5):447-458.
- MMA, 2001. Guía resumida del Clima en España 1971-2000. Publicación D25.3 del INM. Serie Estadísticas. ISBN: 84-8320-179-8. 257 pp.
- Minguillón M.C., Querol X., Alastuey A., Monfort E., Mantilla E. & Miró J.V., 2007. PM source contributions in a highly industrialized area in the process of implementing PM abatement technology. Quantification and evolution. *Journal of Environmental Monitoring*. 9, 1071-1081.
- Minoura H. & Takekawa H., 2005. Observation of number concentrations of atmospheric aerosols and analysis of nanoparticle behavior at an urban background area in Japan. *Atmospheric Environment*, 39, 5806-5816.
- Molinaroli E., Guerzoni S. & Rampazzo G., 1993: Contribution of Saharan dust to the Central Mediterranean Basin. *Geological Society of America Special Paper*, 284:303-311.
- Molnár P., Janháll S. & Hallquist M., 2002. Roadside measurements of fine and ultrafine particles at a major road north of Gothenburg. *Atmospheric Environment*, 36, 4115-4123.
- Moya M., Grutter M. & Báez A., 2004. Diurnal variability of size-differentiated inorganic aerosols and their gas-phase precursors during January and February of 2003 near downtown Mexico City. *Atmospheric Environment*, 38, 5651-5661.
- Morawska L., Thomas S., Bofinger N., Wainwright D. & Neale D., 1998. Comprehensive characterization of aerosols in a subtropical urban atmosphere: particle size distribution and correlation with gaseous pollutants. *Atmospheric Environment*, 32, 2467-2478.
- Morawska L., Thomas S., Jamriska M. & Johnson G., 1999. The modality of particle size distributions of environmental aerosols. *Atmospheric Environment*, 33, 4401-4411.

- Moreno N., Alastuey A., Querol X., Artiñano B., Guerra A., Luaces J.A., Lorente A. & Basora J., 2007. Characterisation of dust material emitted during harbour operations (HADA Project). *Atmospheric Environment*, 41, 6331-6343.
- Moreno T., Querol X., Alastuey A., Viana M. & Gibbons W., 2005. Exotic dust incursions into central Spain: Implications for legislative controls on atmospheric particulates. *Atmospheric Environment*, 39, 6109-6120.
- Moreno T., Querol X., Alastuey A., García dos Santos S. & Gibbons W., 2006a. Controlling influences on daily fluctuations of inhalable particles and gas concentrations: Local versus regional and exotic atmospheric pollutants at Puertollano, Spain. *Atmospheric Environment*, 40, 3207-3218.
- Moreno T., Querol X., Alastuey A., Viana M., Salvador P., Sánchez de la Campa A., Artiñano B., de la Rosa J. & Gibbons W., 2006b. Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmospheric Environment*, 40, 6791-6803.
- Nickovic S., Papadopoulos A., Kakaliagou O. & Kallos G., 2001. Model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 106, 18113-18129.
- Northcross A.L. & Jang M., 2007. Heterogeneous SOA yield from ozonolysis of monoterpenes in the presence of inorganic acid. *Atmospheric Environment*, 41, 1483-1493.
- Novakov T. & Penner J.E., 1993. Large contribution of organic of aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature*, 365, 823-826.
- Ojanen C., Pakkanen T., Aurela M., Mäkelä T., Meriläinen J., Hillamo R., Aarnio P., Koskentalo T., Hämeikoski K., Rantanen L. and Lappi M., 1998. (The size distribution of respirable particles, their composition and sources in the Metropolitan of Helsinki, Finland) Hengitettävien hiukkasten kokojakauma, koostumus ja lähteet pääkaupunkiseudulla. Pääkaupunkiseudun julkaisusarja C 1998:7. Helsinki. (in Finnish).
- 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 modelling applications. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 38, 1392-1402.
- Paatero P., 1997. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 37, 23-35.
- Paatero P., Hopke P.K., Song X.H. & Ramadan Z., 2002. Understanding and controlling rotations in factor analytic models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 60, 253-264.
- Pacyna J.M., 1986. Toxic metals in the atmosphere. J. O. Nriagu and C.I. Davidson. Wiley, 33-52.

- Pacyna J.M., 1998. Source inventories for atmospheric trace metals. Atmospheric particles (Eds: Harrison R.M. & Van Grieken R.E.). IUPAC series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, 5, 387-423.
- Pakkanen T.A., 1996. Study of formation of coarse particle nitrate aerosol. Atmospheric Environment, 30, 2475-2482.
- Pakkanen T.A., Loukkola K., Coronen 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.
- Palau, J.L., 2003. Dispersión atmosférica de las emisiones de una chimenea alta en terreno complejo. Universitat de València. Tesis Doctoral.
- Parekh P.P., Ghaudri B., Siddiqi Z.R. & Husain L., 1987. The use of chemical and statistical methods to identify sources of selected elements in ambient air aerosol in Karachi, Pakistan. Atmospheric Environment, 21, 1267-1274.
- Park S.S., Ondov J.M., Harrison D. & Nair N.P., 2005. Seasonal and shorter-term variations in particulate atmospheric nitrate in Baltimore. Atmospheric Environment, 39, 2011-2020.
- Pasquill F., 1961. The estimation of the dispersion of windborne material. Meteorological Magazine 90:33-49.
- Pérez C., Sicard M., Jorba O., Comeron A. & Baldasano JM., 2004. Summertime re-circulations of air pollutants over the north-eastern Iberian coast observed from systematic EARLINET lidar measurements in Barcelona. Atmospheric Environment 38: 3983-4000.
- Perez C., Jimenez P., Jorba O., Sicard M., & Baldasano JM., 2006. Influence of the PBL scheme on high-resolution photochemical simulations in an urban coastal area over the Western Mediterranean. Atmospheric Environment 40, 5274-5297.
- Pérez N., Pey J., Alastuey A., Querol X., Escudero M. & Castillo S., 2007. Origin of mineral dust in PM levels at an urban and a regional site in North-eastern Spain. African dust outbreak impact. First Spanish Meeting on Aerosol Science and Technology, RECTA 2007.
- Peters A., Dockery D.W., Heinrich J. & Wichmann, H.E., 1997c. Short-term effects of particulate air pollution on respiratory morbidity in asthmatic children. European Respiratory Journal, 10, 872-879.
- Peters W.L., 1973. Suelos y Ecosistemas del Trópico Húmedo. Revista de la Facultad de Agronomía, Universidad del Zulia (LUZ) 2(3):69-85.
- Piñeiro, M. López-Mahía P., Muniategui S., Prada D., Querol X & Alastuey A., 2003. A new method for the simultaneous determination of PAH and metals in samples of atmospheric particulate matter. Atmospheric Environment, 37, 4171-4175.

- Pio C.A. & Lopes D.A., 1998. Chlorine loss from marine aerosol in a coastal atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 103, 25263-25272.
- Pirjola L., Paasonen P., Pfeiffer D., Hussein T., Hämeri K., Koskentalo T., Virtanen A., Rönkkö T., Keskinen J., Pakkanen T.A., et al., 2006. Dispersion of particles and trace gases nearby a city highway: Mobile laboratory measurements in Finland. *Atmospheric Environment*, 40, 867-879.
- Pitchford M.L. & McMurry P.H., 1994. Relationship between measured water vapor growth and chemistry of atmospheric aerosol for Grand Canyon, Arizona, in winter 1990. *Atmospheric Environment*, 28, 827-839.
- Pope C.A. & Schwartz J. 1992. Daily Mortality and PM10 Pollution in Utah Valley. *Archives of Environmental Health*, 47:211-217
- Pope A.C., Dockery D.W. & Schwartz, J. (1995a). Review of epidemiological evidence of health effects of particulate air pollution. *Inhalation Toxicology* 7: 1-18.
- Pope C.A., Thun M.J., Namboodiri M.M., Dockery D.W., Evans J.S., Speizer F.E., Clark W. & Heath J. (1995b). Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 151: 669-674.
- Pope C., Burnet R., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D., Ito K. y Thurston G.D., 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA* 287, 1132-1141.
- Pope C.A.; Burnett R.T., Thurston G.D., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D., Godleski J.J., 2004. Cardiovascular mortality and long-term exposure to particulate air pollution. *Circulation*, 109: 71-77.
- Putaud J.P., Van Dingenen R., Mangoni M., Virkkula A., Raes F., Maring H., Prospero J.M., Sweietlicki E., Berg O.H., Hillamo R. and Mäkelä T., 2000. Chemical mass closure and assessment of the origin of the submicron aerosol in the marine boundary layer and the free troposphere at Tenerife during ACE-2. *Tellus*, 52B, 141-168.
- Putaud J.P., Raes F., Van Dingenen R., Brüggemann E., Facchini M.C., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hüglin C., Laj P. et al., 2004. A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38, 2579-2595.
- Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A., Mantilla E. & Plana F., 1996. Mineral composition 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., Lopez-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., Puigcercus J.A., Mantilla E., Miro J.V., Lopez-Soler A., Plana F. & Artiñano B., 1998b. Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: particulate levels and sources. *Atmospheric Environment*, 32, 1963-1978.
- Querol X., Alastuey A., Chaves A., Spiro B., Plana F. & Lopez-Soler A., 2000a. Sources of natural and anthropogenic sulphur around the Teruel power station, NE Spain. Inferences from sulphur isotope geochemistry. *Atmospheric Environment*, 34, 333-345.
- Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A. & Plana F., 2000b Levels and chemistry of atmospheric particulates induced by a spill of heavy metal mining wastes in the Doñana area, Southwest Spain. *Atmospheric Environment*, 34, 239-253.
- Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Plana F., Mantilla E. & Ruiz C.R., 2001a. Monitoring of PM10 and PM2.5 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. y Puig O., 2001b. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, 35, 6407-6419.
- Querol X., Alastuey A., de la Rosa J., Sánchez-de-la-Campa A., Plana F. & Ruiz C.R., 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmospheric Environment*, 36, 3113-3125.
- Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Artiñano, B., Salvador P., Mantilla E., García do Santos S., Fernández Patier R., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Menendez M., 2004a. Levels of PM in rural, urban and industrial sites in Spain. *The Science of Total Environment*. 334-335, 359-376.
- Querol X., Alastuey A., Ruiz C.R, Artiñano B., Hansson H.C., Harrison R.M., Buringh E., ten Brink H.M., Lutz M., Bruckmann P. y otros autores, 2004b. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities. *Atmospheric Environment*, 38, 6547-6555.
- Querol X., Alastuey A., Moreno T., Viana M.M., Casanova-Kindelán, J., Pérez L., Sunyer J., Künzli N., 2006. Calidad del aire urbano, salud y tráfico rodado. *Fundación Gas Natural*, 113 pp.
- Querol X., Minguillón M.C., Alastuey A., Monfort E., Mantilla E., Sanz M.J., Sanz F., Roig A., Renau A., Felis C., et al., 2007a. Impact of the implementation of PM abatement technology on the ambient air levels of metals in a highly industrialised area. *Atmospheric Environment*, 41, 1026-1040.
- Querol X., Alastuey A., Moreno T., Viana M.M., Castillo S., Pey J., Rodríguez S., Artiñano B., Salvador P., Sánchez M., et al., en prensa. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999–2005. *Atmospheric Environment*, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.10.071.

- 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., et al., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*, 41, 7219-7231.
- Raga G.B. & Jonas P.R., 1995. Vertical distribution of aerosol particles and CCN in clear air around the British Isles. *Atmospheric Environment*, 29, 673-684.
- Ristovski Z. D., Morawska L., Bofinger N. & Hitchins J., 1998. Submicrometer and supermicrometer particulate emission from spark ignition vehicles. *Environmental Science and Technology*, 32, 3845-3852,
- Riviera-Carpio C.A., Corrigan C.E., Novakov T., Penner C.F., Rogers y Chow J.C., 1996. Derivation of contributions of sulphate and carbonaceous aerosols to cloud condensation nuclei from mass size distributions. *Journal of Geophysical Research. Atmospheres*, 101, 19483-19493.
- Robinson A.L., Donahue N.M., Shrivastava M.K., Weitkamp E.A., Sage A.M., Grieshop A.P., Lane T.E., Pierce J.R. & Pandis S.N., 2007. Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging. *Science*, 315,1259-1262. DOI: 10.1126/science.1133061.
- Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Kallos G. & Kakaliagou O., 2001. Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment*, 35, 2433-2447.
- Rodríguez S., 2002. Sources and processes affecting levels and composition of atmospheric particulate matter in the Western mediterranean. Universidad Politécnica de Cataluña.
- Rodríguez S., Querol X., Alastuey A. & Mantilla E., 2002. Origin of high summer PM10 and TSP concentrations at rural sites in Eastern Spain. *Atmospheric Environment*, 36, 3101-3112.
- Rodríguez S. Querol X., Alastuey A., Viana M.M. & Mantilla E., 2003. Events affecting levels and seasonal evolution of airborne particulate matter concentrations in the Western Mediterranean. *Environment Science and Technology*, 37, 216-222.
- Rodríguez S., Van Dingenen R., Putaud J.P., Martins-Dos Santos S. & Roselli D., 2005. Nucleation and growth of new particles in the rural atmosphere of Northern Italy-relationship to air quality monitoring. *Atmospheric Environment*, 39, 6734-6746.
- Rodríguez S., Van Dingenen R., Putaud J.P., Dell'Acqua A., Pey J., Querol X., Alastuey A., Chenery S., Ho K.F., Harrison R., Tardivo R., Scarnato B. & Gemelli V., 2007. A study on the relationship between mass concentrations, chemistry and number size distribution of urban fine aerosols in Milan, Barcelona and London. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2217-2232.
- Rönkkö T., Virtanen A., Vaaraslahti K., Keskinen J., Pirjola L. & Lappi M., 2006. Effect of dilution conditions and driving parameters on nucleation mode particles in

- diesel exhaust: Laboratory and on-road study. *Atmospheric Environment*, 40, 2893-2901.
- Rose D., Wehner B., Ketzel M., Engler C., Voigtländer J., Tuch T., y Wiedensohler A., 2006. Atmospheric number size distributions of soot particles and estimation of emission factors. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1021-1031. 8.
- Salvador P., 2004. Caracterización de la contaminación atmosférica producida por partículas en suspensión en Madrid. Universidad Complutense.
- Salvador P., Artíñano B., Alonso D., Querol X. & Alastuey A., 2004. Identification and characterisation of sources of PM10 in Madrid (Spain) by statistical methods. *Atmospheric Environment*, 38, 435-447.
- Salvador P., Artíñano 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.
- Salvador R., 1999. Análisis y modelización de los procesos atmosféricos durante condiciones de brisa en la costa mediterránea occidental: zona de Castellón. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona.
- Sánchez de la Campo A., 2004. Geoquímica del Material Particulado Atmosférico de Huelva, Suroeste de España. Universidad de Huelva.
- Sánchez de la Campa A., de la Rosa J., Querol X., Alastuey A., Mantilla E., 2007. Geochemistry and origin of PM10 at rural background site in South-Western Spain. *Environmental Research* 103, 305-316.
- Schaap M., Spindler G., Schulz M., Acker K., Maenhaut W., Berner A., Wieprecht W., Streit N., Müller K., Brüggemann E., et al., 2004. Artefacts in the sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTRAC-AEROSOL. *Atmospheric Environment*, 38, 6487-6496.
- Schwarz J., 1994. What are people dying of on high air pollution days?. *Environmental Research*, 64: 26-35.
- Sciare J., Bardouki H., Moulin C. & Mihalopoulos N., 2003. Aerosol sources and their contribution to the chemical composition of aerosols in the Eastern Mediterranean Sea during summertime, *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 291-302.
- Seinfeld J.H & Pandis S.N., 1998. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley and Sons Inc. EUA.
- Sicard M., Pérez C., Comerón A., Baldasano J.M. & Rocadenbosch F., 2003. Determination of the mixing layer height from regular lidar measurements in the Barcelona Area. *Proceedings of the SPIE* 5235, pp. 505-516.
- Sicard M., Pérez C., Rocadenbosch F., Baldasano J.M., & Garcia-Vizcaino D., 2006. Mixed layer depth determination in the Barcelona costal area from regular lidar

- measurements: methods, results and limitations. *Boundary-Layer Meteorology*, 119, 1, 135-157.
- Smolík J., Ždímal V., Schwarz J., Lazaridis M., Havránek V., Eleftheriadis K., Mihalopoulos N., Bryant C. & Colbeck I., 2003. Size resolved mass concentration and elemental composition of atmospheric aerosols over the Eastern Mediterranean area. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 2207–2216.
- Soriano C., Baldasano J.M. & Coutinho M., 1998. Seasonal variation of the atmospheric circulatory patterns in the Barcelona area: numerical simulation of typical wintertime and summertime situations. *Proceedings 2nd Urban Environment Symposium, American Meteorological Society*.
- Soriano C., Baldasano J.M, Buttler W.T. & Moore K., 2001. Circulatory Patterns of Air Pollutants within the Barcelona Air Basin in a Summertime situation: Lidar and Numerical Approaches. *Boundary-Layer Meteorology* 98, 1: 33-55
- Stainer C.O., Khlystov A.Y. & Pandis S. N., 2004. Nucleation Events during the Pittsburgh Air Quality Study: Description and Relation to Key Meteorological, Gas Phase, and Aerosol Parameters, *Aerosol Science and Technology*, 38(S1):253–264.
- Stelson A.W. & Seinfeld J.H., 1982. Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmospheric Environment* 16, 983–992.
- Sternbeck J., Sjödin A.A. & Andréasson K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, 36, 4735-4744.
- Ström J., Umegard J., Tørseth K., Tunved P., Hansson H.C., Holmen K., Wismann V., Herber A., & König-Langlo G., 2003. One year of particle size distribution and aerosol chemical composition measurements at the Zeppelin Station, Svalbard , March 2000-March 2001. *Physics and Chemistry of the Earth*, 28, 1181-1190.
- Stull R.B., 1988. *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*, Kluwer Academic, 666 pp.
- Subramanian R., Donahue N.M., Bernardo-Bricker A., Rogge W.F. & Robinson A.L., 2006. Contribution of motor vehicle emissions to organic carbon and fine particle mass in Pittsburgh, Pennsylvania: Effects of varying source profiles and seasonal trends in ambient marker concentrations. *Atmospheric Environment*, 40, 8002-8019.
- Svenningsson B., Hansson H.C., Martinsson B., Wiedensohler A., Swietlicki E., Cederfelt S.I., Wendisch M., Bower K.N., Choulaton T.W. & Colvile R.N., 1997. Cloud droplet nucleation scavenging in relation to the size and hygroscopic behaviour of aerosol particles. *Atmospheric Environment*, 31, 2463-2475.
- Sweet C.W., Vermette S.J. & Landsberger S., 1993. Sources of toxic trace elements in urban air in Illinois. *Environmental Science Technology*, 27, 2502-2510.

- Thurston G.D. & Spengler J.D., 1985. A quantitative assessment of source contribution to inhalable particulate matter pollution in the Metropolitan Boston. *Atmospheric Environment*, 19, 1, 9-25.
- Toll I. & Baldasano J.M., 2000. Modelling of photochemical air pollution in the Barcelona area with highly disaggregated anthropogenic and biogenic emissions. *Atmospheric Environment* 34, 3069-3084.
- Tuch Th.M., Wehner B., Pitz M., Cyrus J., Heinrich J., Kreyling W.G., Wichmann H.E. & Wiedensohler A., 2003. Long-term measurements of size-segregated ambient aerosol in two German cities located 100 km apart. *Atmospheric Environment*, 37, 4687-4700.
- Turpin B.J., Saxena P. & Andrews E., 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment*, 34, 2983-3013.
- UN/ECE, 2004. Mapping manual Chapter 3: 52. www.icpmapping.org.
- Von Uexküll O., Skerfving S., Doyle R. & Braungart M., 2005. Antimony in brake pads—a carcinogenic component?, *Journal of Cleaner Production*, 13, 19–31.
- Van Dingenen R., Raes F., Putaud J.P., Baltensperger U., Charron A., Facchini M.C., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson H.C. et al., 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.
- Van Dinh P., Lacaux J.P. & Serpolay R., 1994. Cloud-active particles from African savanna combustion experiments. *Atmospheric Research*, 31, 41-58.
- Vasic A.M. & Wielenmann M., 2006. Comparison of Real-World Emissions from Two-Wheelers and Passenger Cars. *Environmental Science and Technology*, 40, 149-154.
- 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. Universitat 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., Pérez C., Querol X., Alastuey A., Nickovic S. & Baldasano J.M., 2005. Spatial and temporal variability of PM levels and composition in a complex summer atmospheric scenario in Barcelona (NE Spain). *Atmospheric Environment*, 39, 5343-5361.

- Viana M., Chi X., Maenhaut W., Querol X., Alastuey A., Mikuška P. & Večeřa Z., 2006. Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain. *Atmospheric Environment*, 40, 2180-2193.
- Viana M., Maenhaut W., Chi X., Querol X. & Alastuey A., 2007a. Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in South and West Europe: implications for EU air pollution policies. *Atmospheric Environment* 41, 315-326.
- Viana M., Querol X., Götschi T., Alastuey A., Sunyer J., Forsberg B., Heinrich J., Norbäck D., Payo F., Maldonado J.A., et al., 2007b. Source apportionment of ambient PM_{2.5} at five spanish centres of the european community respiratory health survey (ECRHS II). *Atmospheric Environment*, 41, 1395-1406.
- Viana M., Maenhaut W., ten Brink H.M., Chi X., Weijers E., Querol X., Alastuey A., Mikuška P. & Večeřa Z., 2007c. Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities. *Atmospheric Environment*, 41, 5972-5983.
- Vignati, E., de Leeuw, G., Schulz, M., Plate, E., 1999. Characterization of aerosols at a coastal site near Vindeby (Denmark). *Journal of Geophysical Research*, 104, 3277-3287.
- Wählin P., Palmgren F., Van Dingenen R. & Raes F., 2001. Pronounced decrease of ambient particle number emissions from diesel traffic in Denmark after reduction of the sulphur content in diesel fuel. *Atmospheric Environment*, 35, 21, 3549-3552.
- Wählin P., Berkowicz R., & Palmgren F., 2006. Characterisation of traffic-generated particulate matter in Copenhagen. *Atmospheric Environment*, 40, 12, 2151-2159.
- Wall S.M., John W. & Ondo J.L., 1988. Measurement of aerosol size distribution for nitrate and major ionic species. *Atmospheric Environment* 22, 1649-1656.
- Wang W., Mkoma S., Viana M., Chi X., Cafmeyer J., Raes N. & Maenhaut W., 2005. Aerosol chemical mass closure during 2004 winter and summer sampling campaigns in Ghent, Belgium. In: Abstracts of the European Aerosol Conference 2005, 28 August–2 September, Ghent, Belgium, Abstract No. 564 (ISBN: 9080915939).
- Warneck P., 1988. Chemistry of the natural atmosphere. International Geophysics Series. Wiley & Sons, 41. Academy Press, 757 pp.
- WBG, 2000. Pollution Prevention and Abatement Handbook 1998: toward cleaner production. The World Bank Group.
- Wehner B., Birmili W., Gnauk T. & Wiedensohler A., 2002. Particle number size distribution sin a street canyon and their transformation into the urban-air

- background: measurements and a simple model study. *Atmospheric Environment*, 36, 2215–2223.
- Wehner B., Philippin S., Wiedensohler A., Scheer V. & Vogt R., 2004. Variability of non-volatile fractions of atmospheric aerosol particles with traffic influence. *Atmospheric Environment*, 38, 6081-6090.
- Weingartner E., Burtscher H. & Baltensperger U., 1997. Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles. *Atmospheric Environment*, 31, 2311-2327
- Whitall D., Hendrickson B. & Paerl H., 2003. Importance of atmospherically deposited nitrogen to the annual nitrogen budget of the Neuse River estuary, North Carolina. *Environmental International* 29, 303–399.
- WHO, Regional Office for Europe, 2004. Meta-analysis of time series studies and panel studies of particulate matter (PM) and ozone (O₃). <http://www.euro.who.int/document/E82792.pdf>
- WHO, Regional Office for Europe, 2006. Regional risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution. World Health Organization.
- Wichmann H.E. & Peters A., 2000. Epidemiological evidence of the effect of ultrafine particle exposure. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 358: 2751-2769.
- Wichmann H.E., Spix C., Tuch T., Wölke G., Peters A., Heinrich J., Kreyling W.G. & Heyder J., 2000. Daily Mortality and Fine and Ultrafine Particles in Erfurt, Germany. Part I: Role of Particle Number and Particle Mass. *Health Effects Institute*, 98.
- Wiedensohler A., Stratmann F. & Tegen I., 2000: Environmental Particles in: *Particle-Lung Interactions*, edited by: Gehr P. & Heyder J., 67-88.
- Wyzga E.R., 2002. Air pollution and health: Are particulates the answer?. *Proceedings of the NETL Conference "P<2.5 and Electric Power Generation: Recent Findings and Implications"*, Pittsburgh, PA, April 9-10, 2002.
- Zabalza J., Ogulei D., Hopke P.K., Lee J.H., Hwang I., Querol X., Alastuey A. & Santamaría J.M., 2006. Concentration and sources of PM₁₀ and its constituents in Alsasua, Spain. *Water, Air, and Soil Pollution* 174: 385–404.
- Zhang D.Z. & Iwasaka Y., 1999. Nitrate and sulfate in individual Asian dust-storm particles in Beijing, China in spring of 1995 and 1996, *Atmospheric Environment*, 33, 3213–3223.
- Zhang K. M. & Wexler A. S., 2002. Modeling the number distributions of urban and regional aerosols: theoretical foundations. *Atmospheric Environment*, 36, 1863-1874.
- Zhang K.M & Wexler A.S., 2004a. Evolution of particle number distribution near roadways-Part I: analysis of aerosol dynamics and its implications for engine emission measurement. *Atmospheric Environment*, 38, 6643-6653.

-
- Zhang K.M., Wexler A.S., Zhu Y.F., Hinds W.C. & Sioutas C., 2004b. Evolution of particle number distribution near roadways. Part II: the 'Road-to-Ambient' process. *Atmospheric Environment*, 38, 6655-6665.
- Zhou L., Kim E., Hopke P.K., Stanier C.O. & Pandis S., 2004. Advanced factor analysis on Pittsburgh particle size-distribution data, *Aerosol Science and Technology*, 38 118–132.
- Zhu Y., Hinds W.C., Kim S., Shen S. & Sioutas C., 2002. Study of ultrafine particles near a major highway with heavy-duty diesel traffic. *Atmospheric Environment*, 36, 4323-4335.
- Zhuang H., Chan C.K., Fang M. & Wexler A.S., 1999. Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles. *Atmospheric Environment*, 33, 4223-4233.