

6. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA (2001)

6.1. País Vasco: Llodio

6.1.1. Niveles y composición media del material particulado

Durante el periodo de estudio (08/01/01 a 27/12/01) se llevó a cabo un muestreo de PM10 y PM2.5 en Llodio, utilizando un equipo gravimétrico de referencia EN-1234-1 de alto volumen con cabezal de corte PM10 (Andersen) y un captador de alto volumen MCV con cabezal de corte PM2.5. El número de muestras totales (recogidas a razón de 3 muestras de PM10 y dos de PM2.5 semanales) fue de 108 de PM10 y 74 de PM2.5, lo que supuso una cobertura de datos respecto al muestreo planteado del 80 y 82% respectivamente. De este conjunto de muestras, dos filtros de PM10 (n =85) y uno de PM2.5 (n =45) semanales fueron seleccionados para su posterior análisis. Como resultado de este muestreo se obtuvieron niveles medios de 32 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 24 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$. Los valores promedio de concentración en aire de PM10 y PM2.5 obtenidos a partir de las muestras analizadas químicamente fueron muy similares al promedio del total de muestras obtenidas así como a los obtenidos para todo el año mediante medidas automáticas con un espectrómetro láser (34 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 25 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$, disponibilidad de datos del 90%), lo cual confirma la representatividad del muestreo.

En la Tabla 6.1.1 se recogen los valores medios, máximos y mínimos de concentración los componentes mayoritarios y trazas en PM10. En promedio, la suma de los componentes analizados representa el 85% de la masa de PM10. En Llodio los componentes mayoritarios de PM10 son la materia orgánica y el carbono elemental (OM+EC= 8.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y el sulfato no marino (esencialmente de origen antropogénico, nmSO_4^{2-} = 5.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), que en conjunto suponen >50% de la masa de PM10. Ello refleja la composición mayoritariamente antropogénica del material particulado. Después de este primer grupo de componentes destacan otros como SiO_2 , Ca, Na, Fe, NO_3^- y NH_4^+ , todos ellos en concentraciones entre 1 y 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM10. La suma del conjunto de elementos traza analizados alcanza únicamente 0.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. De este conjunto de elementos traza, el único sometido a legislación específica es el Pb, para el que se ha establecido un nivel límite anual para el año 2010 de 500 ng/m^3 . Por otra parte, se está desarrollando en la actualidad un borrador de directiva, con entrada en vigor en 2010, que contempla niveles objetivo de Cd (5 ng/m^3), As (6 ng/m^3) y Ni (20 ng/m^3). Los niveles de estos elementos detectados en Llodio (Pb=103, Cd=1, As=2 ng/m^3) se encuentran por tanto por debajo de estos valores objetivo futuros, con excepción del Ni (33 ng/m^3).

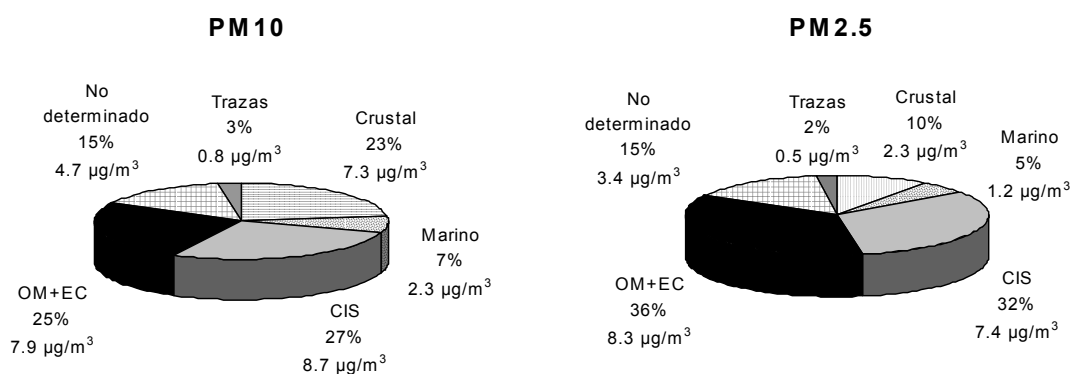


Figura 6.1.1. Composición de PM10 (n=85) y PM2.5 (n=44) entre 08/01/01 y 27/12/01. CIS: compuestos inorgánicos secundarios; OM+EC: materia orgánica + carbono elemental.

Tabla 6.1.1. Concentraciones, medias, máximas y mínimas, de contaminantes gaseosos, PM10 y componentes mayores y traza de PM10 determinados en la estación de Llodio desde Enero a Diciembre de 2001. N, número de muestras de PM10 analizadas, OM, materia orgánica, EC, carbono elemental, nmSO₄²⁻, sulfato no marino (antropogénico en su mayoría), mSO₄²⁻, sulfato marino, CIS, compuestos inorgánicos secundarios (suma de sulfato, nitrato y amonio). Suma, suma de los niveles de compuestos analizados en PM10, % analizado, relación porcentual entre la concentración gravimétrica de PM10 y la suma de los compuestos analizados. Indet., indeterminado, diferencia entre los niveles de PM10 gravimétricos y la suma de los compuestos determinados en PM10.

		Media	Max	Min
PM10	µg/m ³	31.7	77.0	8.0
N		85		
OM+EC	µg/m ³	8.05	15.85	2.85
CO ₃ ²⁻	µg/m ³	2.22	5.77	0.30
SiO ₂	µg/m ³	1.78	12.40	0.29
Al ₂ O ₃	µg/m ³	0.59	4.13	0.10
Ca	µg/m ³	1.22	3.41	0.14
K	µg/m ³	0.29	0.70	0.05
Na	µg/m ³	1.13	2.38	0.11
Mg	µg/m ³	0.16	0.48	0.02
Fe	µg/m ³	1.03	4.44	0.14
P	µg/m ³	0.02	0.07	0.002
nmSO ₄ ²⁻	µg/m ³	5.36	22.88	0.32
mSO ₄ ²⁻	µg/m ³	0.28	0.59	0.03
NO ₃ ⁻	µg/m ³	1.48	7.63	0.30
Cl ⁻	µg/m ³	0.89	3.40	0.22
NH ₄ ⁺	µg/m ³	1.65	12.05	0.32
Suma	µg/m ³	27.0	67.6	8.0
Analizado	%	85	110	71
Crustal	µg/m ³	7.3	26.1	1.1
Marino	µg/m ³	2.3	6.2	0.8
CIS	µg/m ³	8.7	39.8	1.2
OM+EC	µg/m ³	8.1	13.2	2.4
Indet.	µg/m ³	4.7	13.2	0
Trazas	µg/m ³	0.8	4.1	0.1

T	°C	22.3	78.9	2.0
Hr	%	62	100	12
SO ₂	µg/m ³	10	27	4
CO	mg/m ³	0.7	0.9	0.5
NO	µg/m ³	22	61	6
NO ₂	µg/m ³	35	84	15
NO _x	µg/m ³	68	148	24
O ₃	µg/m ³	32	78	5

		Media	Max	Min
Li	ng/m ³	0.4	2	<0.05
Be	ng/m ³	0.1	0.3	<0.05
Sc	ng/m ³	0.1	0.5	<0.05
Ti	ng/m ³	25	106	2
V	ng/m ³	8	80	0.5
Cr	ng/m ³	25	233	<0.5
Mn	ng/m ³	87	424	6
Co	ng/m ³	0.5	2	0.05
Ni	ng/m ³	33	347	1
Cu	ng/m ³	33	134	4
Zn	ng/m ³	420	3655	18
Ga	ng/m ³	0.4	1	0.03
Ge	ng/m ³	0.2	1	<0.05
As	ng/m ³	2	5	0.3
Se	ng/m ³	3	19	<0.1
Rb	ng/m ³	1	3	0.2
Sr	ng/m ³	3	14	<0.05
Y	ng/m ³	0.1	0.7	<0.05
Zr	ng/m ³	2	10	<0.05
Nb	ng/m ³	0.1	0.7	<0.05
Mo	ng/m ³	16	154	<0.05
Cd	ng/m ³	1	8	<0.05
Sn	ng/m ³	38	183	<0.05
Sb	ng/m ³	2	10	0.2
Cs	ng/m ³	0.1	0.8	<0.05
Ba	ng/m ³	14	52	1
La	ng/m ³	0.28	1.96	<0.05
Ce	ng/m ³	0.39	2.44	<0.05
Pr	ng/m ³	0.06	0.29	<0.01
Nd	ng/m ³	0.15	1.29	<0.01
Sm	ng/m ³	0.03	0.22	<0.01
Eu	ng/m ³	0.03	0.10	<0.01
Gd	ng/m ³	0.09	0.35	<0.01
Tb	ng/m ³	0.04	0.13	<0.01
Dy	ng/m ³	0.04	0.30	<0.01
Ho	ng/m ³	0.02	0.08	<0.01
Er	ng/m ³	0.04	0.16	<0.01
Tm	ng/m ³	0.01	0.04	<0.01
Yb	ng/m ³	0.05	0.26	<0.01
Lu	ng/m ³	0.01	0.06	<0.01
Hf	ng/m ³	0.16	0.65	<0.01
Ta	ng/m ³	0.05	0.64	<0.01
W	ng/m ³	0.7	4.7	<0.01
Tl	ng/m ³	0.4	2.1	<0.05
Pb	ng/m ³	103	589	7
Bi	ng/m ³	0.5	3.5	<0.05
Th	ng/m ³	0.1	1.0	<0.05
U	ng/m ³	0.3	1.1	<0.05

La composición de PM10 en Llodio se puede resumir de la siguiente forma (Figura 6.1.1): 27% CIS (compuestos inorgánicos secundarios, NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-}), 23% crustal (suma de Ca, Fe, Al, SiO_2 , etc.), 23% materia orgánica + carbono elemental, 7% marino (Na, Cl^- , SO_4^{2-}), 3% trazas y 15% no determinado.

En la Tabla 6.1.2 y Figura 6.1.1 se muestran las concentraciones medias de los componentes analizados en PM2.5, así como para las muestras simultáneas de PM10 (44 muestras de cada fracción). Las concentraciones medidas de estas 44 muestras de PM10 no registran ninguna variación significativa con respecto a las medias de la totalidad de las muestras (n=85). En promedio la suma de los componentes analizados en PM2.5 representa el 82 % de la masa en esta fracción. Los componentes mayoritarios son los mismos que los encontrados en PM10 (OM+EC y el sulfato no marino), ambos de naturaleza antropogénica, y a continuación NH_4^+ . Sin embargo se ha de remarcar el claro descenso de la masa de elementos crustales y aerosol marino en PM2.5 respecto a PM10.

Tabla 6.1.2. Niveles medios, máximos y mínimos de componentes mayores y traza en PM10 y PM2.5, determinados simultáneamente en la estación de Llodio desde Enero a Diciembre de 2001. N, número de muestras simultáneas analizadas, OM, materia orgánica, EC, carbono elemental, nmSO_4^{2-} , sulfato no marino (antropogénico en su mayoría), mSO_4^{2-} , sulfato marino, CIS, compuestos inorgánicos secundarios (suma de sulfato, nitrato y amonio). Suma, suma de los niveles de compuestos analizados en PM10 o PM2.5, % analizado, relación porcentual entre la concentración gravimétrica de PM10 o PM2.5 y la suma de los compuestos analizados. Indet., indeterminado, diferencia entre los niveles de PM10 o PM2.5 gravimétricos y la suma de los compuestos determinados.

		PM10			PM2.5		
		Media	Max	Min	Media	Max	Min
N		44			44		
PM	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	31.7	77.0	8.0	23.9	57.0	9.0
OM+EC	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	8.02	14.08	2.85	8.26	15.90	3.34
CO_3^{2-}	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.19	4.63	0.30	0.74	2.05	0.24
SiO_2	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.85	12.40	0.30	0.40	4.04	0.10
Al_2O_3	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.62	4.13	0.10	0.14	1.35	0.05
Ca	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.19	2.38	0.14	0.23	0.61	0.02
K	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.29	0.70	0.05	0.18	0.47	0.03
Na	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.15	2.27	0.19	0.62	2.39	0.04
Mg	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.16	0.48	0.02	0.16	0.76	0.02
Fe	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.93	4.44	0.14	0.41	2.30	0.03
P	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.02	0.07	0.002	0.01	0.02	0.002
nmSO_4^{2-}	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	5.51	22.88	0.32	4.91	18.51	0.57
MSO_4^{2-}	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.29	0.57	0.05	0.15	0.60	0.01
NO_3^-	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.60	7.63	0.30	0.75	4.55	0.17
Cl^-	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.90	3.40	0.22	0.39	0.88	0.14
NH_4^+	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.89	12.05	0.32	1.73	9.01	0.24
Suma	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	27.3	67.6	8.0	19.6	47.3	7.0
Analizado	%	87	110	71	82	116	61
Crustal	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	7.2	26.1	1.1	2.3	8.5	0.8
Marino	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.3	6.2	0.8	1.2	3.1	0.5
CIS	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	9.0	39.8	1.2	7.4	29.9	1.3
OM+EC	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	8.0	14.1	2.8	8.3	15.9	3.3
Indet.	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	4.5	13.2	0	3.4	10.5	0
Trazas	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.7	3.5	0.1	0.5	2.9	0

Tabla 6.1.2. Continuación.

6. Caracterización química (2001): País Vasco

		PM10			PM2.5		
		Media	Max	Min	Media	Max	Min
Li	ng/m ³	0.4	2	<0.05	0.2	1	<0.05
Be	ng/m ³	0.1	0.3	<0.05	0.1	0.6	<0.05
Sc	ng/m ³	0.1	0.5	<0.05	0.1	0.7	<0.05
Ti	ng/m ³	24	106	2	9	56	2
V	ng/m ³	8	65	1	7	46	0.5
Cr	ng/m ³	22	75	1	16	61	<0.5
Mn	ng/m ³	80	421	6	39	243	2
Co	ng/m ³	0.5	1	0.1	0.3	1	<0.05
Ni	ng/m ³	29	140	1	21	142	<0.05
Cu	ng/m ³	31	100	6	29	90	7
Zn	ng/m ³	318	2059	18	239	1800	<0.05
Ga	ng/m ³	0.4	1	0.1	0.2	1	<0.01
Ge	ng/m ³	0.2	1	<0.05	0.3	1	<0.05
As	ng/m ³	2	5	0.3	1	4	0.2
Se	ng/m ³	3	11	<0.1	3	13	<0.1
Rb	ng/m ³	1	3	0.2	0.8	2	0.1
Sr	ng/m ³	3	14	0.2	0.9	3	0.01
Y	ng/m ³	0.1	0.7	<0.05	0.1	0.3	<0.05
Zr	ng/m ³	2	10	<0.05	2	10	<0.05
Nb	ng/m ³	0.1	0.7	<0.05	0.05	0.3	<0.05
Mo	ng/m ³	13	45	<0.05	12	69	<0.05
Cd	ng/m ³	1	8	<0.05	1	6	<0.05
Sn	ng/m ³	35	105	<0.05	38	167	1
Sb	ng/m ³	2	10	0.2	1	3	<0.05
Cs	ng/m ³	0.1	0.2	<0.05	0.1	0.3	<0.05
Ba	ng/m ³	14	42	1	7	41	<0.05
La	ng/m ³	0.27	1.27	<0.05	0.11	0.35	<0.05
Ce	ng/m ³	0.41	2.44	<0.05	0.15	0.78	<0.05
Pr	ng/m ³	0.07	0.29	<0.01	0.03	0.13	<0.01
Nd	ng/m ³	0.17	1.29	<0.01	0.04	0.31	<0.01
Sm	ng/m ³	0.04	0.22	<0.01	0.04	0.22	<0.01
Eu	ng/m ³	0.03	0.09	<0.01	0.02	0.10	<0.01
Gd	ng/m ³	0.10	0.35	<0.01	0.03	0.17	<0.01
Tb	ng/m ³	0.04	0.13	<0.01	0.04	0.18	<0.01
Dy	ng/m ³	0.05	0.30	<0.01	0.03	0.14	<0.01
Ho	ng/m ³	0.02	0.08	<0.01	0.01	0.04	<0.01
Er	ng/m ³	0.04	0.16	<0.01	0.03	0.16	<0.01
Tm	ng/m ³	0.01	0.04	<0.01	0.01	0.05	<0.01
Yb	ng/m ³	0.05	0.12	<0.01	0.04	0.18	<0.01
Lu	ng/m ³	0.01	0.04	<0.01	0.01	0.04	<0.01
Hf	ng/m ³	0.15	0.65	<0.01	0.20	0.72	<0.01
Ta	ng/m ³	0.07	0.64	<0.01	0.03	0.15	<0.01
W	ng/m ³	0.6	3	<0.01	0.2	2	<0.01
Tl	ng/m ³	0.3	1	<0.05	0.3	1	<0.05
Pb	ng/m ³	87	589	7	77	563	7
Bi	ng/m ³	0.6	4	<0.05	0.5	2	<0.05
Th	ng/m ³	0.1	0.6	<0.05	0.1	0.6	<0.05
U	ng/m ³	0.3	1	<0.05	0.1	1	<0.05

La composición media de PM2.5 en Llodio se puede resumir por tanto en 36% de materia orgánica + carbono elemental, 32 % de CIS, 10% crustal, 5 % marino, 15 % indeterminado y un 2% constituido por trazas.

En cuanto a la distribución de los componentes mayoritarios en las diferentes fracciones se observa que mientras la proporción relativa de sulfato no marino respecto al total de la masa es mayor en la fracción fina que en PM10, sucede a la inversa con el nitrato. La proporción del contenido en SO_4^{2-} no marino presente en PM2.5 respecto al PM2.5-10 es superior al NO_3^- (89% frente a 47%), ya que la forma mayoritaria de este compuesto en la atmósfera es el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, de granulometría fina. Los niveles de CaSO_4 , de granulometría gruesa, son más reducidos en la atmósfera.

En este caso el nitrato se encuentra repartido prácticamente al 50% (47% en PM2.5 y 53% en PM10-2.5) entre la fracción fina y la gruesa. Mientras en PM2.5 el nitrato está presente como NH_4NO_3 , en PM10 predominan otras fases de granulometría típicamente gruesa (NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$).

Los nitratos sódico y cálcico se originan de la reacción atmosférica del ácido nítrico con cloruro sódico y carbonato cálcico. Dado que estas últimas especies presentan una granulometría gruesa (2.5-10 μm) las especies nitratadas resultantes presentan también un tamaño de grano grueso, y por ello están presentes en PM10 pero no en PM2.5 (donde el nitrato amónico predomina).

En este sentido es importante destacar el hecho de que a diferencia de lo observado en estudios similares en el Este (L'Hospitalet, Querol et al., 2001) y centro peninsular (Madrid, Artíñano et al., 2003), en Llodio no se detecta un exceso de NH_4^+ en la fracción PM2.5 con respecto a la de PM10. El artefacto de muestreo que induce este defecto de NH_4^+ en PM10 es la reacción de NH_4NO_3 con NaCl muestreado en la fracción gruesa (presente en PM10 y no en PM2.5), que da lugar a la pérdida de NH_4Cl por volatilización en PM10. La escasa relevancia de esta reacción en Llodio está relacionada con el predominio de sulfato amónico frente a nitrato amónico en la atmósfera, especie nitratada dominante en zonas urbanas.

Los elementos característicamente crustales (Ca, Mn, Al_2O_3 , Sr, Ti) se presentan mayoritariamente en la fracción gruesa (PM10-2.5, hasta un 81%). La distribución granulométrica del conjunto de elementos analizados se resume en la Figura 6.1.2, de la que se han obtenido los siguientes grupos:

1. Componentes mayoritariamente presentes en la fracción fina (>70% de su concentración en PM10 presente en PM2.5): Ni, Cr, Zn, Cd, Pb, As, Cu, Bi, V, Mo, Tl, Sn, Se, Ge, nmSO_4^{2-} , NH_4^+ , OC+EC, Th, Cs, Be, Sc, Zr, Hf, Tierras Raras Pesadas (Eu-Lu) y Mg. Este grupo incluye la mayoría de metales pesados, sulfato y nitrato amónico, compuestos orgánicos, carbono elemental y elementos generalmente asociados a circones (Zr_2SiO_4), como Th, Hf, Zr y Eu-Lu. El Mg se encuentra de forma atípica en este grupo, ya que generalmente va asociado a carbonatos o a aluminosilicatos.
2. Componentes mayoritariamente presentes (40-80%) en la fracción gruesa de PM10 (PM10-2.5): Ca, Al, Sr, Ti, Fe, Ba, Li, Y, U, Tierras Raras Ligeras (La-Sm), W, Ta, Nb, NO_3^- , Mn, Sb, Cl y Na. Este grupo incluye elementos asociados a carbonatos (Ca, Mn y Sr), arcillas u otros aluminosilicatos (Fe, Al, Si, Ti, Ba, Li, La-Sm, U), aerosol marino (Cl, Na) y algunos derivados de compuestos inorgánicos secundarios como nitrato cálcico y sódico.
3. Componentes con distribución granulométrica intermedia entre los dos anteriores: P, K, Co, Ga y Rb.

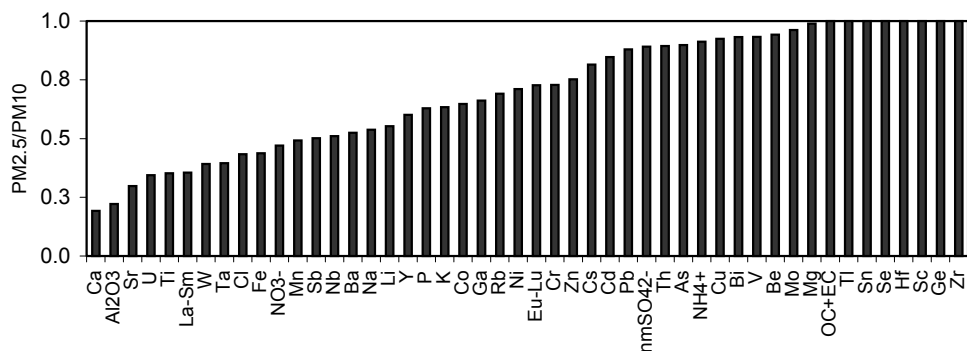


Figura 6.1.2. Relación de concentraciones en las fracciones PM2.5/PM10 para cada uno de los elementos determinados simultáneamente en la estación de Llodio desde Enero a Diciembre de 2001. nmSO_4^{2-} : sulfato no marino; OM+EC: materia orgánica + carbono elemental; La-Sm: Tierras Raras de La a Sm; Eu-Lu: Tierras Raras de Eu a Lu.

La Figura 6.1.3 (superior) muestra el balance iónico (neq/m^3) entre especies ácidas (sulfato + nitrato) y amonio en PM10 y PM2.5. En el caso de PM2.5 la correlación es muy elevada ($R^2=0.92$) y la pendiente muy próxima a 1, lo cual implica que la mayor parte del sulfato y del nitrato están neutralizados en forma de nitrato y sulfato amónico. En el caso de PM10 esta correlación disminuye ($R^2=0.84$) y el balance indica que alrededor del 25% de las especies ácidas no está neutralizado por amonio. Teniendo en cuenta la posible formación de NaNO_3 , en la misma Figura 6.1.3 (inferior) se muestra la correlación entre especies ácidas y la suma de amonio + exceso Na con respecto a Cl^- marino teórico (representando los neq/m^3 de Na, presentes en forma de nitrato sódico) en PM10. La alta correlación ($R^2=0.91$) y la pendiente próxima a la unidad indican que el nitrato sódico está presente en la fracción PM10-2.5. Así pues, sulfato y nitrato amónico son las especies secundarias predominantes en PM10, con una contribución importante de nitrato sódico.

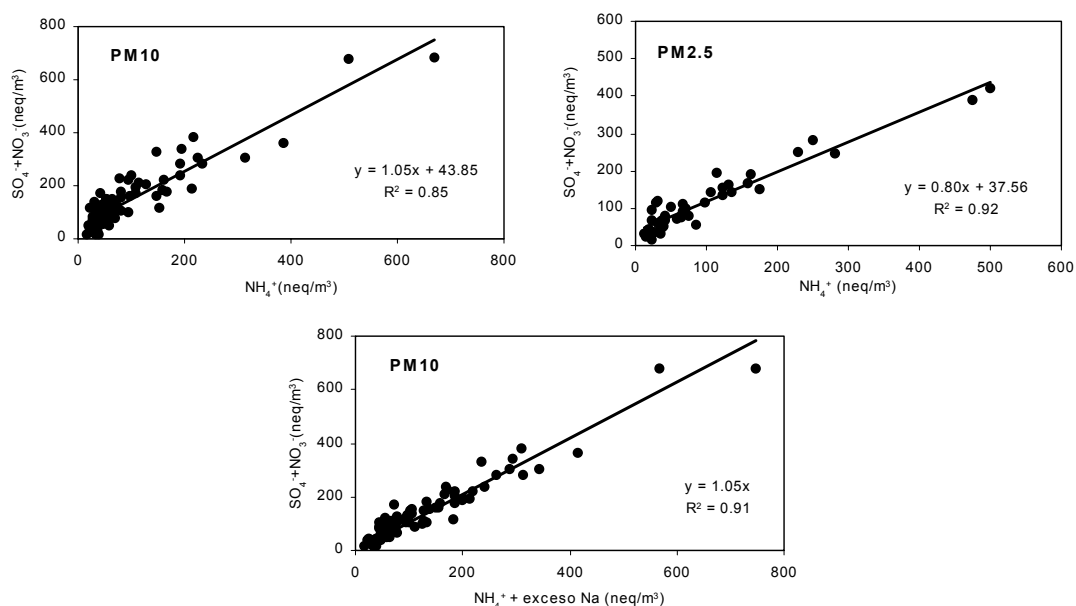


Figura 6.1.3. Balance iónico (neq/m^3) entre especies ácidas (sulfato+nitrato) y amonio en PM10 y PM2.5 (dos gráficas superiores), y entre especies ácidas y amonio + exceso Na- Cl^- en PM10 (gráfica inferior, representando los neq/m^3 de Na, presente como nitrato sódico).

6.1.2. Análisis estacional de la composición de material particulado

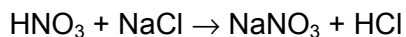
Los componentes de PM10 y PM2.5 analizados presentan diferentes tendencias estacionales en función de las fuentes emisoras, de sus características termodinámicas y de la dinámica atmosférica reinante en las estaciones del año. Así, se diferencian claramente los grupos de elementos que presentan una determinada tendencia estacional de aquellos que no la presentan. En el primer grupo se encuentran los aportes de tipo industrial, marino, tráfico-local y crustal (Figura 6.1.4), mientras que al segundo pertenecen los elementos trazadores de los aportes africanos y el grupo de los metales (Figura 6.1.5).

Los aportes de tipo industrial, representados en gran medida por los niveles de sulfato no marino originado a partir de las emisiones de SO₂, presentan un máximo estival entre los meses de Mayo y Octubre (valores frecuentemente >10 µg/m³, frente a <5 µg/m³ el resto del año). La velocidad de oxidación de SO₂ a SO₄²⁻ alcanza valores máximos de hasta 6%/hora en verano, frente a <1% registrado en invierno (Hidy, 1994; Querol et al., 1999). Por otra parte, la circulación de la brisa de mar entre Mayo y Septiembre induce la entrada de masas de aire desde la costa hacia el interior a través del valle del río Nervión (Gangoiti et al., 2002). Estas masas de aire adquieren una elevada carga contaminante procedente de las diferentes industrias ubicadas en el valle, que afecta a Llodio durante los meses de mayor insolación. De esta manera, la mayor velocidad de oxidación de SO₂ en conjunción con los aportes de contaminantes canalizados a través del valle son probablemente las causas de los niveles máximos de SO₄²⁻ en verano. El hecho de que esta tendencia estacional presente un elevado grado de correlación con los niveles de NH₄⁺ (máximos en verano hasta 10 µg/m³, mínimos en invierno <3 µg/m³) indica que el amonio se encuentra en la atmósfera esencialmente bajo forma de sulfato amónico.

Los aportes de tipo local ligados al tráfico se reflejan en los niveles de OM+EC, y maximizan en invierno (entre 8-14 µg/m³, Figura 6.1.4). Este incremento es debido a que la concentración de este contaminante local está condicionada con la mayor estabilidad y la menor capacidad dispersiva de la atmósfera durante los meses de invierno, y la mayor dilución de contaminantes locales por efecto de la brisa en verano (OM+EC 6 µg/m³). Destacan los niveles bajos de NO₃⁻ (~2 µg/m³) y su distribución homogénea a lo largo del año, que no presenta la evolución característica de entornos típicamente urbanos, con máximos invernales. Por el contrario, presenta máximos esporádicos entre 4-8 µg/m³, relacionados en la mayoría de los casos con aportes externos a Llodio. Es posible que los aportes externos de NaNO₃ contribuyan a elevar los niveles de este compuesto en verano, disminuyendo así la diferencia con respecto a los niveles registrados en invierno. Si el componente nitrado mayoritario fuera NH₄NO₃, al no ser térmicamente estable en verano, los niveles de NO₃⁻ serían marcadamente superiores en invierno como se ha descrito en diversas áreas de la Península Ibérica (Querol et al., 2001 y 2002a).

El aerosol marino es otro de los compuestos que presenta una marcada tendencia estacional, también relacionada con los mayores aportes de la brisa marina en verano, aunque se detectan máximos esporádicos ligados al paso de frentes atlánticos (en forma de NaCl). El máximo estival producido por los aportes de la brisa marina no se detecta de forma paralela para Na y para Cl⁻. Mientras que los niveles de sodio alcanzan su máximo anual entre Mayo y Septiembre (1.5-2.5 µg/m³), durante estos meses se registra un cierto descenso en los niveles de cloro (mínimo de 0.3 µg/m³). Durante el resto del año ambos componentes muestran una clara correlación (manteniéndose en niveles ~1 µg/m³ para ambos elementos). El déficit de cloro detectado en verano indica su pérdida por volatilización en forma de HCl, según la

reacción (Harrison y Pio, 1983; Harrison y Kito, 1990; Wakamatsu et al., 1996; Pio y Lopes, 1998):



La presencia de HNO_3 en la atmósfera es consecuencia de la volatilización por inestabilidad termodinámica del nitrato amónico (Warneck, 1988; Adams et al., 1999; Mészáros, 1999). De esta forma, el exceso de Na detectado en verano se encuentra en la atmósfera en forma de nitrato sódico (en fase sólida Harrison y Jones, 1995), que proviene de las masas de aire envejecido procedentes de la costa. Este compuesto es por tanto la causa de la ausencia de la característica tendencia estacional de NO_3^- , ya que sus niveles incrementan en verano debido a este aporte de nitrato sódico, y así no se detecta el mínimo de verano registrado en otras áreas de la Península Ibérica.

Por último, ciertos elementos crustales (Ca, Fe y Mg) parecen presentar también una determinada tendencia estacional, aunque no tan marcada como las descritas. En la Figura 6.1.4 se aprecia la existencia de un máximo de invierno y otro de verano, delimitados por dos periodos mínimos en Abril y Septiembre-October. Ambos periodos corresponderían con la transición entre el régimen de brisa marina característico de verano y las circulaciones sinópticas predominantes en invierno. Los niveles elevados de Ca, Fe y Mg en verano ($1\text{-}2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Ca y Fe, $0.2\text{-}0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Mg) se encuentran relacionados con la resuspensión de material particulado local o los aportes de fuentes primarias de elementos crustales, así como con el transporte de material particulado desde el valle del río Nervión por medio de la brisa marina. Este máximo estival se aprecia también en otros elementos como TI ($1\text{-}2 \text{ng}/\text{m}^3$). En invierno, por otra parte, la resuspensión de material particulado crustal se produce de forma local por la actividad del tráfico, y se concentra por la menor capacidad dispersiva de la atmósfera. Dado que la fracción crustal constituye el 23% del PM10 medio anual (Figura 6.1.1), estos máximos estivales e invernales corresponden en gran medida con la tendencia estacional descrita por los niveles de PM10 en Llodio en el año 2001. En el caso del Fe, a esta tendencia estacional se superponen máximos puntuales de origen local, probablemente relacionados con las emisiones de las industrias locales (producción de aceros y pigmentos).

La Figura 6.1.5 representa la variación estacional de los componentes de PM10 que no muestran un ciclo estacional determinado, como son los elementos asociados a aportes africanos (Rodríguez et al., 2002a) y los metales (mayoritariamente procedentes de emisiones de industrias locales). Ambos procesos son relativamente independientes de la situación estacional.

Los principales componentes utilizados como trazadores de los aportes africanos son Al_2O_3 , Sr y Ti debido a su presencia en los minerales de arcillas, componentes mayoritarios del polvo mineral de origen norteafricano. La Figura 6.1.5 muestra cómo la correlación de estos tres componentes es máxima durante los episodios de aporte de material particulado africano (Al_2O_3 hasta $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Sr hasta $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Ti hasta $100 \text{ng}/\text{m}^3$, para el día 11/10/01), que han sido indicados con flechas negras. Durante el resto del año los tres componentes parecen presentar una cierta correlación, aunque no tan acentuada. Las concentraciones de Rb y Li también pueden ser utilizadas como trazadoras de los aportes africanos, y alcanzan valores máximos de 3.5 y $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente. En otras zonas de la Península Ibérica los niveles de Fe guardan relación con los episodios africanos (Rodríguez et al., 2002a). Sin embargo, no ocurre así en Llodio debido al predominio de los aportes de Fe de las industrias locales.

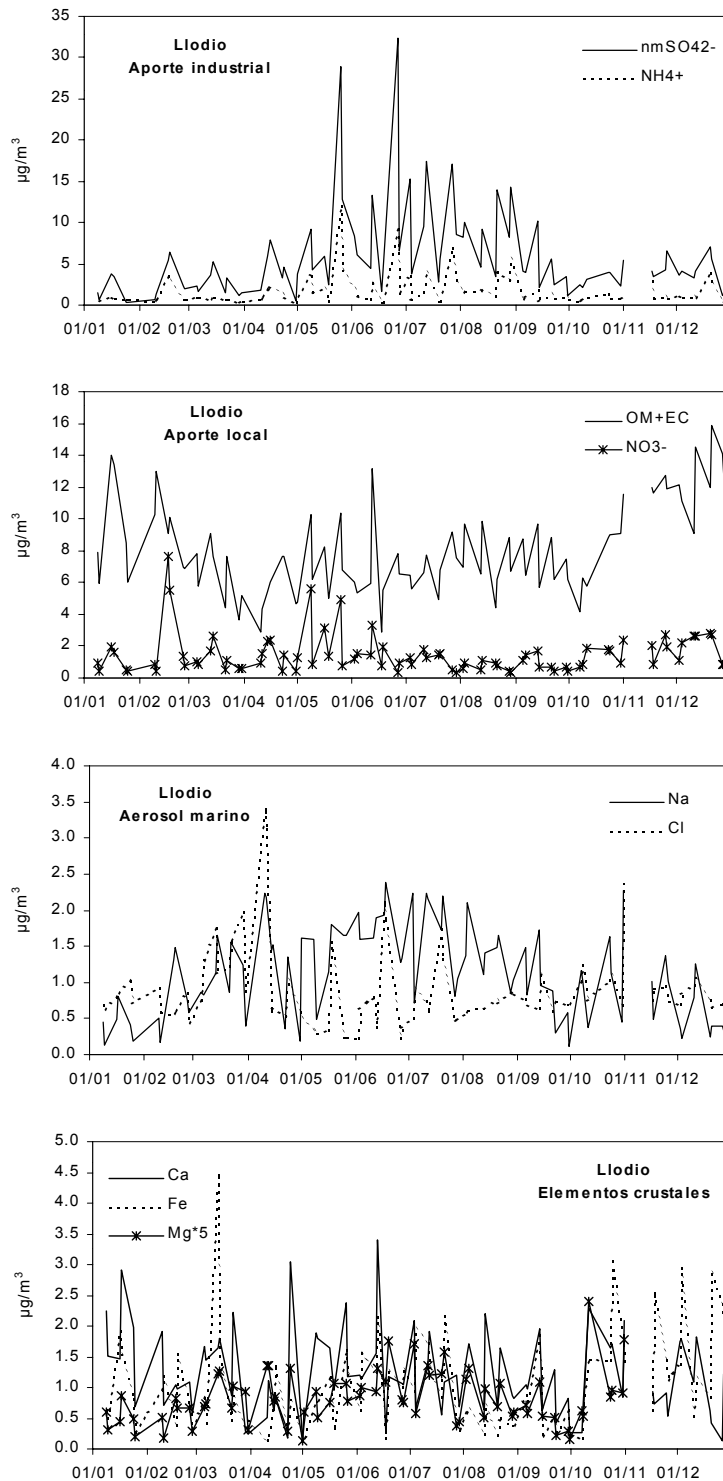


Figura 6.1.4. Serie temporal para 2001 de componentes de PM_{10} con tendencia estacional: aportes industriales y locales, aerosol marino y elementos crustales.

En cuanto a los niveles de metales como Mo, Cr, Ni, Cu, Pb, As, Zn, Cd y Mn, se observa también que oscilan de forma simultánea a lo largo del año, aunque sin tendencias estacionales definidas. Las concentraciones de estos metales pueden estar relacionadas con las emisiones de dos fuentes industriales (fábricas de pigmentos y aceros), que serían así responsables de los incrementos de estos elementos.

Destacan los elevados niveles registrados los días 3 y 20/12/01, en los que la presencia de un anticiclón de bloqueo dio lugar a una gran estabilidad atmosférica que indujo una fuerte acumulación de contaminantes locales en la zona.

Al margen de los componentes anteriormente descritos, existen otros que no presentan ninguna evolución paralela, como son V, Se, Sn, Cs y la mayoría de Tierras Raras, entre otros.

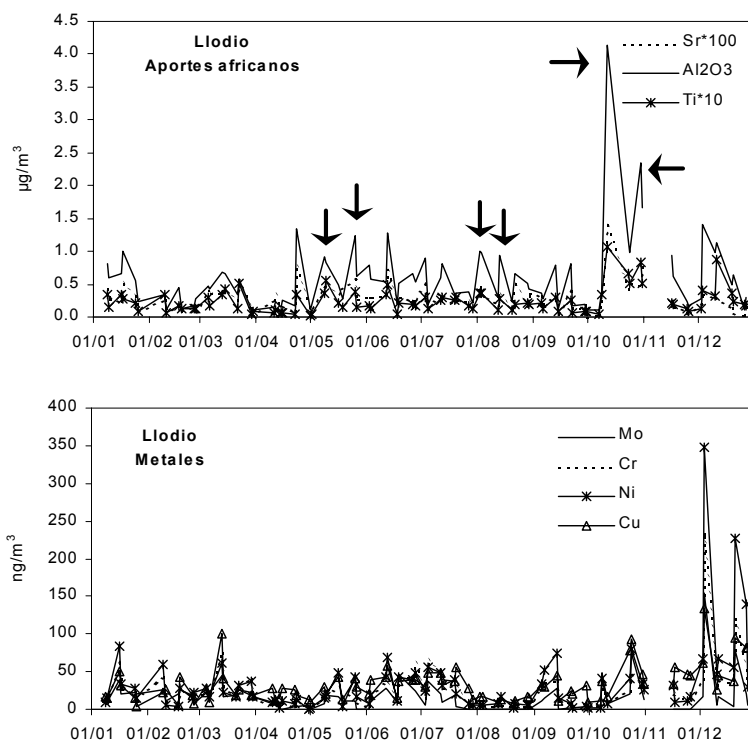


Figura 6.1.5. Serie temporal para 2001 de componentes de PM10 sin tendencia estacional definida: aportes africanos (indicados con flechas negras) y metales.

Con objeto de evaluar la relación existente entre los niveles de Co, Cu, Pb, As y Ni y las emisiones de una de las industrias locales (producción de aceros), se ha realizado una correlación entre los valores diarios de concentración de estos elementos y las medias diarias de la dirección del viento en Llodio (Figuras 6.1.6 y 7).

En la Figura 6.1.6 destacan los aportes situados en la dirección 210-240°, que corresponde de manera bastante específica con la ubicación de una acería al Sudoeste de Llodio. La composición química de las emisiones de una industria de este tipo coincide con las representadas, de modo que es posible afirmar que, probablemente, dicha acería contribuye esporádicamente a los niveles de los citados elementos en Llodio.

Sin embargo, es necesario observar que la dirección destacada en la Figura 6.1.6 coincide con la dirección del valle del Nervión a su paso por Llodio, y que de esta manera sería posible que la Figura 6.1.6 reflejara la contribución de contaminantes acumulados o emitidos en el valle. Con objeto de descartar esta posibilidad, se ha realizado el mismo análisis meteorológico para una serie de compuestos y elementos de orígenes diversos, y los resultados se han expuesto en la Figura 6.1.7. En ella se observa que compuestos como NO_2 , Mg y carbono total presentan una distribución

espacial mucho más dispersa, ya que sus fuentes emisoras son más diversas y se encuentran repartidas de forma más heterogénea en la zona de estudio.

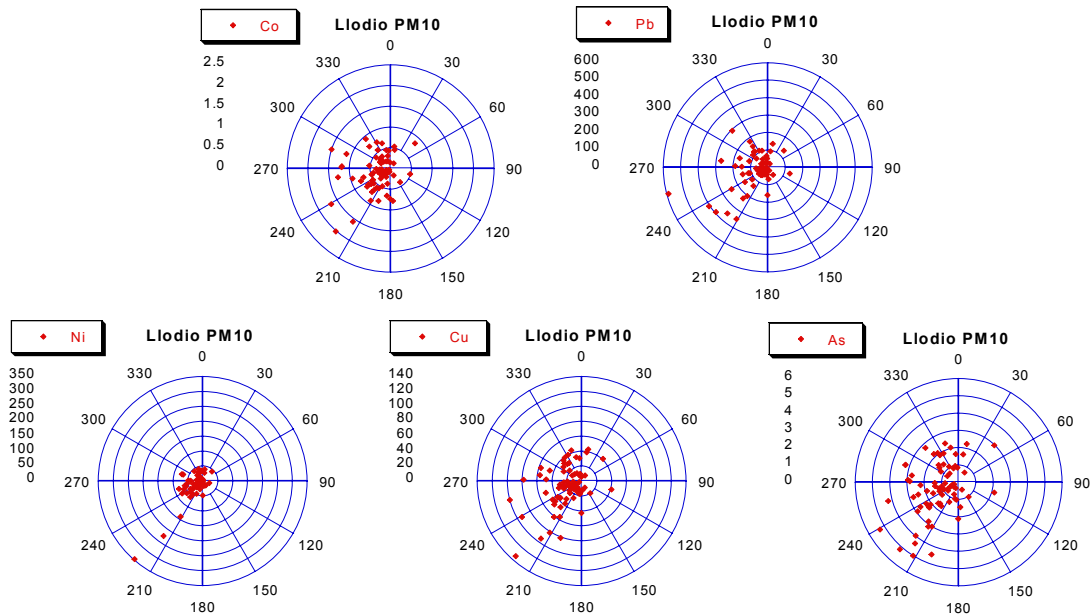


Figura 6.1.6. Distribución espacial según rosa de los vientos de las concentraciones de elementos asociados a procesos industriales (posiblemente la producción de aceros) en Llodio. Escalas correspondientes a medias diarias (ng/m^3) representadas en círculos concéntricos.

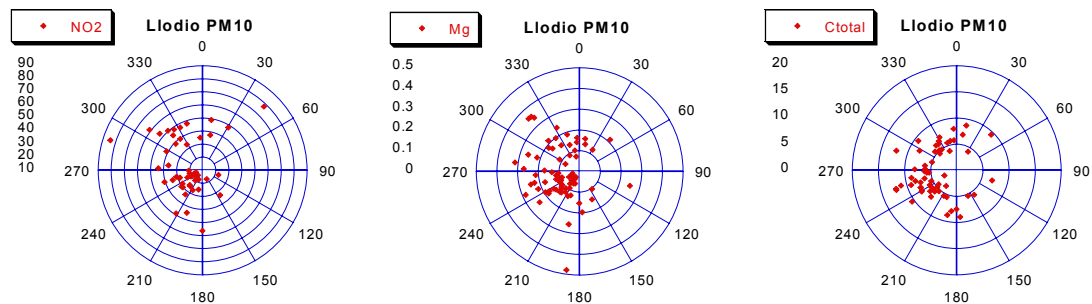


Figura 6.1.7. Distribución espacial según rosa de los vientos de las concentraciones de elementos en Llodio asociados a diversas fuentes. Escalas correspondientes a medias diarias (ng/m^3) representadas en círculos concéntricos..

6.1.3. Identificación y cuantificación de fuentes

6.1.3.1. Fuentes de PM10

Para obtener tanto de forma cualitativa como cuantitativa la contribución de las distintas fuentes de PM10, en Llodio, se ha realizado un análisis de componentes principales basado en técnicas de modelos orientados al receptor. Para ello se han utilizado los resultados de concentraciones de componentes mayoritarios y trazas en PM10 obtenidos por análisis químico.

La Tabla 6.1.3 muestra que el análisis de componentes principales realizado a partir de las 85 muestras de PM10 obtenidas en Llodio durante el año 2001 ha permitido distinguir seis factores o fuentes que, explican en conjunto el 80% de la varianza de

las muestras. Los componentes con una contribución poco significativa ('loading factor' entre 0.25 y -0.1) no aparecen en dicha tabla.

El perfil químico del primero de los factores ha permitido identificar una contribución industrial próxima a la estación de muestreo, muy probablemente la fábrica de pigmentos ubicada al Este de la estación, que representa el 36% de la varianza total del conjunto de muestras. Los componentes principales de este factor son Ni, Cr, Mo, Co, Cu, As, Fe, y OM+EC, y NO como especie gaseosa. Estos coinciden con las posibles emisiones de esta industria, ya que sus actividades principales se basan en la producción de cromatos y molibdanatos de plomo, óxidos de cromo y hierro, azules y ultravioletas de ultramar. Se trata así de una contribución de carácter estrictamente local. Este factor anticorrelaciona (loading factor negativo) con las variaciones de niveles de Na y O₃, representativas de las masas de aire de la zona costera que alcanzan Llodio a través del valle del Nervión. Consecuentemente, bajo situaciones meteorológicas de estancamiento y escasa renovación de masas de aire la contribución predominante será local, mientras que en situaciones en las que la circulación de brisas se vea favorecida, los componentes más significativos serán aquellos transportados desde la zona costera (aerosol marino, ozono).

El segundo factor obtenido se ha relacionado con aportes externos de masas de aire envejecidas desde el valle del río Nervión y transportados hasta Llodio por la brisa de mar. Este factor justifica el 19% de la varianza total de las muestras, y su contribución será más significativa durante los meses de primavera y verano. Sus componentes más representativos son especies oxidadas, cuya presencia implica el hecho de que haya transcurrido un cierto tiempo desde su emisión, que posibilite la reacción durante el transporte. Así, destacan NO₂, nmSO₄²⁻ y NO₃⁻, y otros como Na, SO₂, V (mayoritariamente procedente de la combustión de fuel-oil, Pacyna, 1986) o K, que pueden ser acumulados durante el trayecto al paso de las masas de aire por las industrias ubicadas en el valle. Este factor presenta una ligera anticorrelación con algunos de los elementos característicos del factor 1 (Cr, Mo) debido a que ambos factores se encuentran ubicados en direcciones opuestas. A primera vista parece contradictorio el hecho de que también se observe una anticorrelación con el Cl⁻, ya que la brisa de mar debería en principio contribuir con aerosol marino. Sin embargo, como se observó en la Figura 6.1.4, en verano existe un déficit de Cl⁻ debido a su volatilización como HCl (HNO₃ + NaCl → NaNO₃ + HCl), y es así que cuanto mayor es el envejecimiento de las masas de aire mayor es también la pérdida de Cl⁻.

Por otra parte, dado que este factor representa los aportes de masas de aire envejecido, destaca el reducido grado de correlación con las variaciones de los niveles de ozono. El análisis de componentes principales define un factor marino que se estudiará a continuación, en el que aparece destacado el ozono. Es posible concluir que los aportes recibidos desde el valle por medio de la brisa marina se encuentran caracterizados por los factores 2 y 3. De esta manera, el factor 2 representa las emisiones de tipo antropogénico recibidas desde el valle, que pueden haber sido producidas a diferentes distancias de Llodio y carecen de O₃ asociado. Por el contrario, el factor marino implica la existencia de transporte desde las zonas industriales y urbanas costeras, y por ello incluye los aportes de ozono, ya que el recorrido de las masas de aire es máximo y ello favorece la formación de este contaminante secundario. Este factor 3, de origen marino, representa el 8% de la varianza de las muestras. Sus componentes principales son Na, Cl y Mg. Como componentes minoritarios aparecen Sr, parcialmente de origen marino, y O₃, indicativo del transporte a larga distancia. Se evidencia la anticorrelación existente con los elementos característicos de las emisiones locales como son CO, NO y principalmente OM+EC.

Tabla 6.1.3. Resultados del análisis de componentes principales aplicado a los datos de PM10 obtenidos para Llodio durante el año 2001. En columnas aparecen los factores principales o fuentes identificadas y los pesos (loading factors) ordenados para cada elemento significativo de dicha fuente.

Factor 1 Industrial 1		Factor 2 Externo		Factor 3 Marino		Factor 4 Crustal		Factor 5 Industrial 2		Factor 6 Tráfico	
Ni	0.97	NmSO ₄ ²⁻	0.87	Cl	0.81	Sr	0.89	Pb	0.84	CO	0.77
Cr	0.93	NH ₄ ⁺	0.82	Mg	0.80	Ca	0.89	Cd	0.80	OM+EC	0.70
Mo	0.86	V	0.78	Na	0.76	Al ₂ O ₃	0.81	Fe	0.71	P	0.61
Co	0.80	NO ₂	0.77	O ₃	0.28	Ba	0.77	Zn	0.71	NO ₃ ⁻	0.55
Cu	0.79	Tl	0.76	Sr	0.26	Ti	0.77	Mn	0.67	NO	0.54
As	0.65	SO ₂	0.76	CO	-0.09	Rb	0.57	As	0.49	As	0.39
Fe	0.55	Rb	0.58	NO	-0.13	K	0.50	Cu	0.45	K	0.38
NO	0.49	K	0.55	NH ₄ ⁺	-0.17	NO	0.37	Rb	0.44	Fe	0.32
OM+EC	0.41	Na	0.46	OM+EC	-0.41	Mg	0.35	K	0.40	Cu	0.29
Pb	0.34	NO ₃ ⁻	0.38			V	0.30	Co	0.29	Cd	0.28
Al ₂ O ₃	0.31	Al ₂ O ₃	0.34			Ti	0.29	Ba	0.27	Rb	0.27
Zn	0.26	Cd	0.32			CO	0.25	Cr	0.26	Ti	0.26
Ti	0.25	Mg	0.29			NO ₂	0.25	NH ₄ ⁺	-0.09	Mg	-0.10
Na	-0.22	Co	0.29			Cl	-0.11	Cl	-0.13	O ₃	-0.60
O ₃	-0.38	Sr	0.25					O ₃	-0.37		
		Mn	-0.15								
		O ₃	-0.16								
		Mo	-0.18								
		Cl	-0.41								
		P	-0.54								
% Var.= 36		% Var.= 19		% Var.= 8		% Var.= 8		% Var.= 5		% Var.= 4	

El factor número 4 se ha identificado como crustal, y representa también el 8% de la varianza total. Sus componentes mayoritarios (Sr, Ca, Al₂O₃, Ba, Ti, Rb y K) se encuentran asociados tanto a aportes crustales de origen local (Ca, K) como externo (ligado a los aportes africanos, Al₂O₃, Sr, Ti). La contribución local tiene su origen mayoritario en la resuspensión de material particulado mineral o en emisiones primarias locales, y es así que este factor agrupa dos tipos de aporte, natural y antropogénico, de características químicas similares

Los factores 5 y 6 tienen origen antropogénico y esencialmente local. Ambos suman el 9 % de la varianza de las muestras, y se encuentran relacionados con actividades que se desarrollan en el entorno directo de la estación de medida. El factor 5, correspondiente a aportes industriales que podrían ser originados en una acería ubicada al Suroeste de la estación de Llodio, se compone esencialmente de metales (Pb, Cd, Fe, Zn, Mn, As, Cu, Pacyna, 1986). Dado que se trata de una contribución local, este factor muestra una anticorrelación con las variaciones de O₃ y Cl⁻, y por tanto de los aportes de la costa.

El factor 6 (tráfico) presenta características de emisiones típicamente urbanas, al mostrar un buen grado de correlación con gases derivados de procesos de combustión (CO, NO), OM+EC, NO₃⁻ y P. Sin embargo, debido al carácter de estación de fondo urbano de Llodio, esta contribución supone el menor porcentaje de la varianza del conjunto (4%). Componentes minoritarios como Cu, Cd, Fe, K y Ti se encuentran

también ligados a las emisiones del tráfico, como resultado de la erosión del firme, neumáticos y frenos (Sternbeck et al., 2002).

Una vez identificados los diversos factores que contribuyen a los niveles de PM10 en Llodio y sus componentes principales, es posible obtener por medio de un análisis de regresión multilíneal la contribución cuantitativa para cada muestra (diaria) de cada uno de ellos al PM10. A partir de los datos diarios, el siguiente paso del análisis consiste en evaluar la contribución anual media estimada por el modelo de estos factores al PM10, así como su evolución estacional. Este nuevo análisis permitirá confirmar la asignación del origen de los factores definidos, ya que su variación estacional puede ser característica de cada uno de ellos. El resultado de la contribución de fuentes realizada por medio del modelo de receptor aparece reflejada en la Figura 6.1.8.

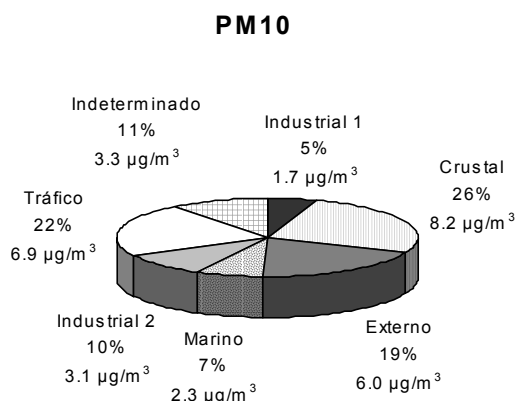


Figura 6.1.8. Contribución de fuentes a la media anual PM10 a partir de los factores determinados por el modelo de receptor a partir de los datos obtenidos durante el año 2001.

Los resultados obtenidos con el modelo coinciden con los obtenidos a partir de la suma de las concentraciones de las principales componentes (Figura 6.1.1), determinadas por análisis químico de las muestras, ya que se aprecia una gran similitud entre los componentes comunes (marino= 2.3 µg/m³ en ambos casos, crustal= 8.2 frente a 7.3 µg/m³).

El análisis cuantitativo de contribución de fuentes demuestra la importancia de las contribuciones externas de origen no marino en Llodio, ya que los factores industriales locales suman 4.8 µg/m³ (Industrial1= 1.7, Industrial2= 3.1 µg/m³), mientras que los aportes recibidos desde el valle del río Nervión alcanzan 6 µg/m³ (factor externo). Este valor es equiparable a la contribución local del tráfico (6.9 µg/m³). De esta manera, se comprueba que según el modelo las contribuciones de origen natural al valor medio anual de PM10 en Llodio (crustal y marina) suman un total de 10.5 µg/m³, lo cual corresponde ya al 50% del valor límite anual establecido para el año 2010 (20 µgPM10/m³), y al 25% del valor límite para 2005 (40 µg/m³). Si a esto sumamos la contribución de contaminantes externos recibidos en Llodio transportados por la brisa marina, se alcanza un total de 16 µg/m³, valor muy próximo al valor límite de 2010. Consecuentemente, la superación del citado valor límite anual es inevitable en cuanto se consideren las aportaciones locales industriales y del tráfico (en total = 10 µg/m³). Es necesario destacar el hecho de que los aportes naturales (crustal y marino) registrados en Llodio durante 2001 poseen el mismo peso que los aportes antropogénicos locales (tráfico e industriales 1 y 2).

En este punto, se ha realizado la suma de las distintas contribuciones para cada muestra, con objeto de reconstruir los valores de PM10 y evaluar la precisión del modelo. En la Figura 6.1.9 se aprecia la buena correlación existente entre el PM10 calculado y los valores originales (valores diarios).

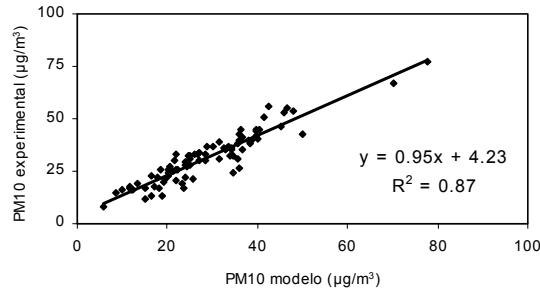


Figura 6.1.9. Correlación entre los valores de PM10 obtenidos durante el muestreo y aquellos obtenidos a partir del modelo (valores diarios).

Análisis estacional de la contribución de los factores de PM10

La evolución estacional de cada uno de los factores definidos se ha representado en la Figura 6.1.10. Tres de los factores parecen presentar una tendencia estacional determinada (tráfico, externo y marino), mientras que los tres restantes (industriales 1 y 2, y crustal) presentan máximos de forma aleatoria. La falta de tendencia estacional de estos últimos factores es debida a que los mecanismos que generan su contribución (procesos industriales por una parte y resuspensión local e intrusiones de masas de aire africano por otra) carecen de estacionalidad definida. Los procesos industriales generan emisiones en función de la demanda del sector. Caso de producirse estas emisiones pueden llegar a acumularse bajo situaciones de estancamiento anticiclónico. La resuspensión de la materia mineral local y las intrusiones africanas, por su parte, se producen también sin un patrón estacional y son, en el caso de las intrusiones, fenómenos puntuales en el tiempo.

Entre los factores que varían estacionalmente, el denominado “externo” presenta la evolución más clara. Dado que se encuentra constituido por los aportes transportados por medio de la brisa marina, este factor contribuye mayoritariamente a los niveles de PM10 cuando ésta es máxima: entre Mayo y Septiembre (Gangoiti et al., 2002). En este periodo el aporte externo de PM10 alcanza valores máximos de 30-40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Durante los meses de invierno esta contribución es prácticamente inexistente ($<5 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

El factor tráfico, por otra parte, maximiza en invierno con valores de PM10 de 10-15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para descender en verano hasta niveles de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La acumulación de las emisiones locales en una capa de mezcla de menor espesor que en verano es la principal causa de esta evolución estacional. Asimismo, el arrastre y la dispersión de contaminantes por la brisa en verano favorece la disminución de los niveles de partículas en verano.

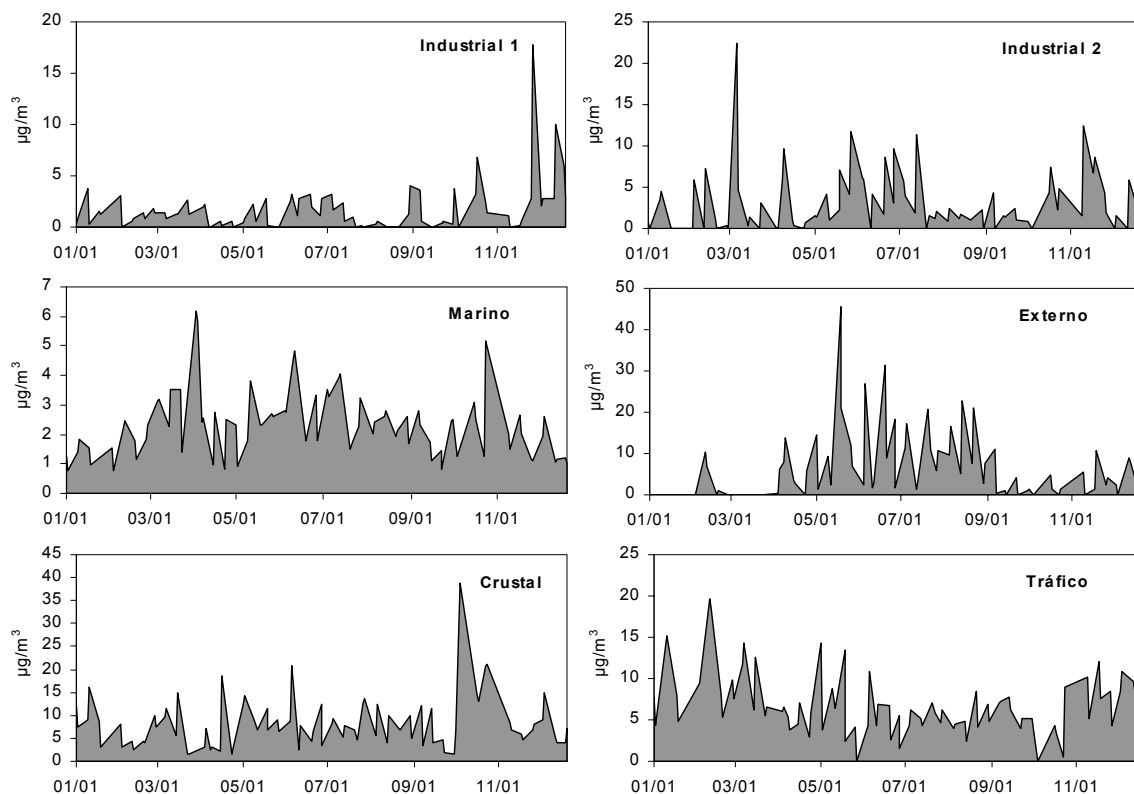


Figura 6.1.10. Evolución estacional de los seis factores identificados con contribución a los niveles de PM10 en Llodio, a partir de los datos obtenidos durante 2001: industrial 1, industrial 2, marino, externo, crustal y tráfico.

Por último, la evolución de la contribución marina es menos pronunciada, aunque también se aprecia una cierta tendencia a maximizar en verano ($2.5-4 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La brisa de mar es de nuevo responsable de este incremento estival, ya que transporta el aerosol marino desde la costa hacia el interior a través de valles como el del río Nervión. Se detectan también máximos esporádicos superpuestos a esta tendencia estacional, que son debidos al paso de frentes atlánticos con bajos niveles de material particulado pero elevados de aerosol marino.

Análisis cuantitativo de la contribución de los factores/fuentes en las componentes de material particulado

La regresión multilínea, tomando como variable dependiente la concentración de los diferentes componentes de PM10, permite también establecer la contribución relativa de cada uno de los seis factores identificados a los niveles de componentes concretos (Tabla 6.1.4). Es importante destacar que no todos los factores contribuyen a los niveles de todos los elementos, al igual que en ocasiones ciertas fuentes (en especial la marina) contribuyen de forma negativa, es decir, pueden causar la disminución de masa de un determinado elemento por medio de la renovación de las masas de aire. En estos casos se ha considerado la contribución como nula. Los porcentajes de determinación obtenidos por este método para cada uno de los elementos oscilan entre 93 y 108%. La Tabla 6.1.4 muestra así que:

- El factor industrial #1 contribuye entre 36 y 73% a los niveles de Cr, Co, Ni, Cu y Mo.

- El factor crustal contribuye entre 30 y 94% a los niveles de Al₂O₃, Ca, K, Mg, Li, Ti, V, Co, Sr, Sn y Ba.
- El factor externo contribuye entre 30 y 75% a los niveles de SO₄²⁻, NH₄⁺, V y Sn.
- El factor marino contribuye entre 58 y 89% a los niveles de Na, Mg y Cl.
- El factor industrial #2 contribuye entre 30 y 72% a los niveles de Fe, Mn, Cu, Zn, As, Cd y Pb.
- El factor tráfico contribuye entre 33 y 85% a los niveles de OM+EC, P, NO₃⁻, NH₄⁺ y Sb.

Tabla 6.1.4. Contribución en porcentaje de cada uno de los seis factores/fuentes identificados a los diferentes elementos y compuestos analizados.

%	Industrial 1	Crustal	Externo	Marino	Industrial 2	Tráfico	%Determinación
OM+EC	10%	22%	4%		9%	49%	94%
Al ₂ O ₃	5%	88%	3%				97%
Ca	3%	61%	8%			28%	100%
K	4%	49%	11%		16%	18%	98%
Na			11%	86%	3%		100%
Mg		35%	3%	58%	4%		99%
Fe	22%	25%	10%		38%		95%
P		5%			8%	85%	98%
SO ₄ ²⁻		12%	67%	11%	4%	9%	104%
NO ₃ ⁻	6%		13%		5%	82%	106%
Cl	5%			89%		4%	98%
NH ₄ ⁺			60%			33%	93%
Li		74%	10%	10%			94%
Ti	11%	94%					105%
V		34%	75%				108%
Cr	66%				21%	11%	98%
Mn	21%	10%			46%	25%	101%
Co	36%	33%	10%		19%		99%
Ni	72%	5%			10%	11%	98%
Cu	38%	14%			33%	14%	99%
Zn	15%		11%		70%		96%
As	25%	20%			29%	23%	97%
Sr		79%	4%	15%			99%
Mo	73%				14%	12%	99%
Cd	4%		16%		57%	24%	100%
Sn		30%	28%	27%	17%		102%
Sb	11%	18%	13%		19%	36%	97%
Ba		60%	5%		10%	27%	103%
Pb	19%	10%			72%		102%

En la Figura 6.1.11 se ha representado la evolución estacional de las contribuciones de las fuentes para varios componentes de PM₁₀ (Tabla 6.1.4). Este análisis temporal junto con los resultados de la Tabla 6.1.4 permite establecer tres grupos de componentes a partir de las fuentes que los aportan:

1. Componentes cuyos niveles dependen de una sola fuente: Ti, Sr, Pb, SO₄²⁻ y Cr. Se trata de componentes que son aportados de forma casi específica por una sola fuente, como es el caso de la fuente crustal para Ti (94%) y Sr (92%), o industrial para Pb (72%) y Cr (78%). Los niveles de SO₄²⁻ en Llodio se

- encuentran asociados a los aportes externos (valle del Nervión) en verano (64%). La contribución de cada una de las fuentes restantes no supera, en términos generales, el 15-20% de la masa total de cada componente.
2. Componentes cuyos niveles dependen de dos o tres fuentes, con variación estacional: NO_3^- , Na, Ca, Mg y Fe. NO_3^- , a modo de ejemplo, tiene origen predominantemente del tráfico en invierno (96%, externo= 4%), mientras que en verano el transporte externo por medio de la brisa marina alcanza a contribuir con un 25% de la masa de este compuesto. Una situación similar se registra con el Ca, de origen eminentemente crustal a lo largo del año (60%) pero con una contribución del 36% por parte del tráfico en invierno. En verano la proporción de Ca debida al tráfico es sólo del 20%.
 3. Componentes cuyos niveles dependen de varias fuentes: OM+EC y Cu. En estos casos la evaluación de la estacionalidad de las contribuciones se torna más compleja. A pesar de ello, en el caso de OM+EC se aprecia el predominio de la fuente del tráfico en invierno frente a la suma de contribuciones en verano.

Análisis de contribución de fuentes en caso de superación del valor límite

Finalmente, por medio del estudio de contribución de fuentes a los niveles de PM10 es posible caracterizar químicamente los días en que se supera el valor límite diario ($\text{PM}_{10} > 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) establecido por la directiva 1999/30/CE, de cara a la aplicación de la citada Norma.

Durante el año 2001 se registró en Llodio por medio de equipos automáticos un total de 59 superaciones del valor límite diario de PM10 propuesto para los años 2005 y 2010, de las cuales únicamente 7 coincidieron con días planeados de muestreo. Durante el total de los días de muestreo (85 muestras), la contribución predominante vino determinada por el factor externo, que llega a contribuir con un máximo de $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como muestra la Figura 6.1.12. Se detecta también una importante componente crustal, que alcanza a contribuir con un máximo de $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La fuente externa es variable, y su margen de variación se aprecia en la Figura 6.1.12, desde $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el día más contaminado del año hasta $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ el menos. Asimismo, se observa un incremento aunque no tan pronunciado en la fuente crustal en función de la concentración de PM10 de las muestras, que oscila aproximadamente entre $8-10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $1-2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en los días más y menos contaminados, respectivamente. Por el contrario, las fuentes restantes (marina, tráfico, industrial #1 e industrial #2) se mantienen dentro de un mismo rango a lo largo del año, y presentan incrementos puntuales que no conllevan en todos los casos mayores niveles de PM10.

La contribución de las seis fuentes a los niveles de PM10 durante los días en que se supera el valor límite diario se ha resumido en la Figura 6.1.13. Cinco de los 7 días presentan un perfil similar, descrito en promedio en la Figura 6.1.13a. En ella se aprecia el predominio de la componente externa (35%, $19.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$), seguido de las fuentes crustal (23%, $13.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y de tráfico (18%, $10.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Consecuentemente, los días con mayor grado de contaminación por material particulado en Llodio se registraron entre Mayo y Septiembre, y el origen de la contaminación fue esencialmente antropogénico, aunque no local (factor externo, valle del Nervión).

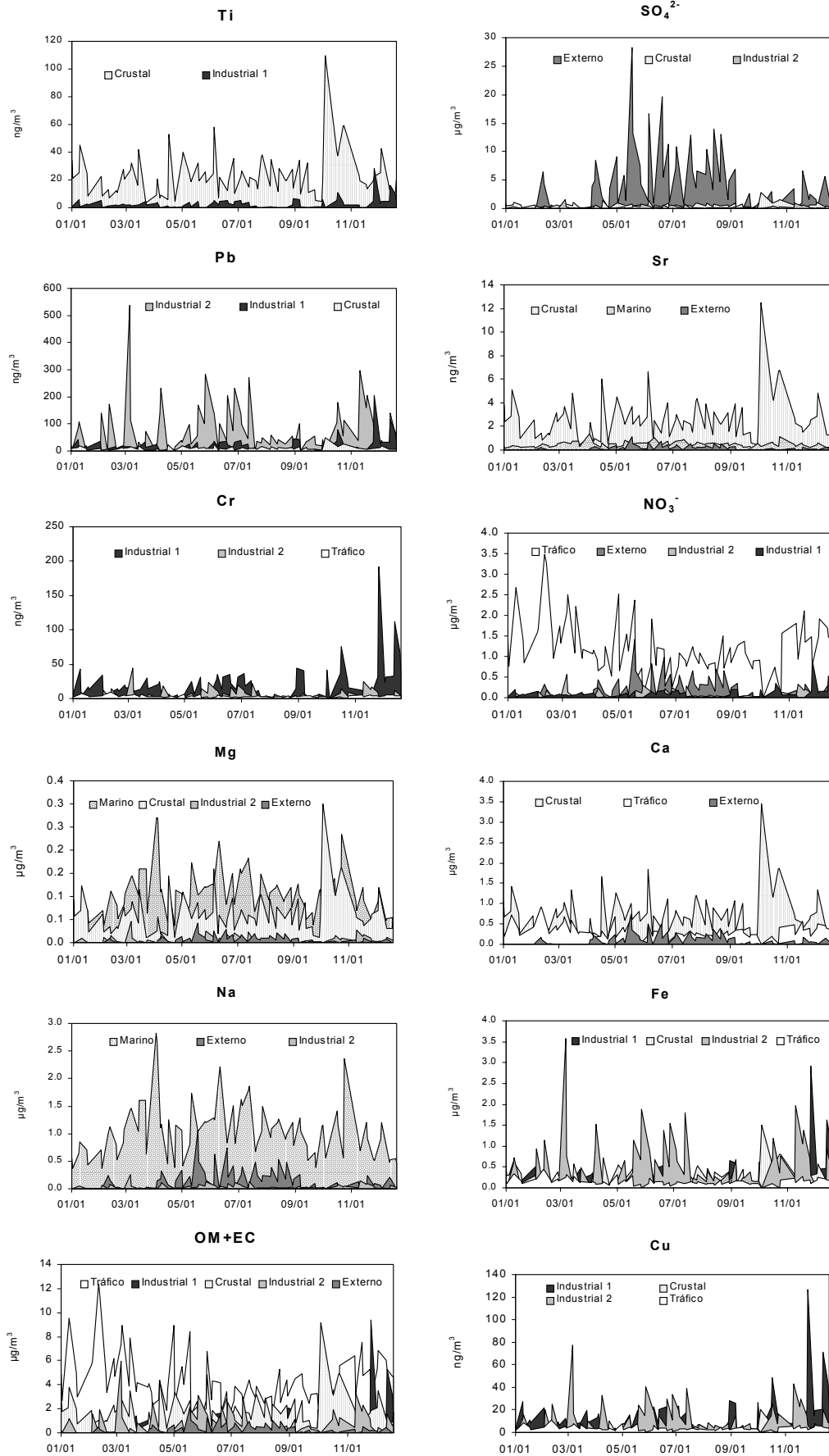


Figura 6.1.11. Evolución estacional de la contribución de las diferentes fuentes identificadas a los principales compuestos y elementos analizados.

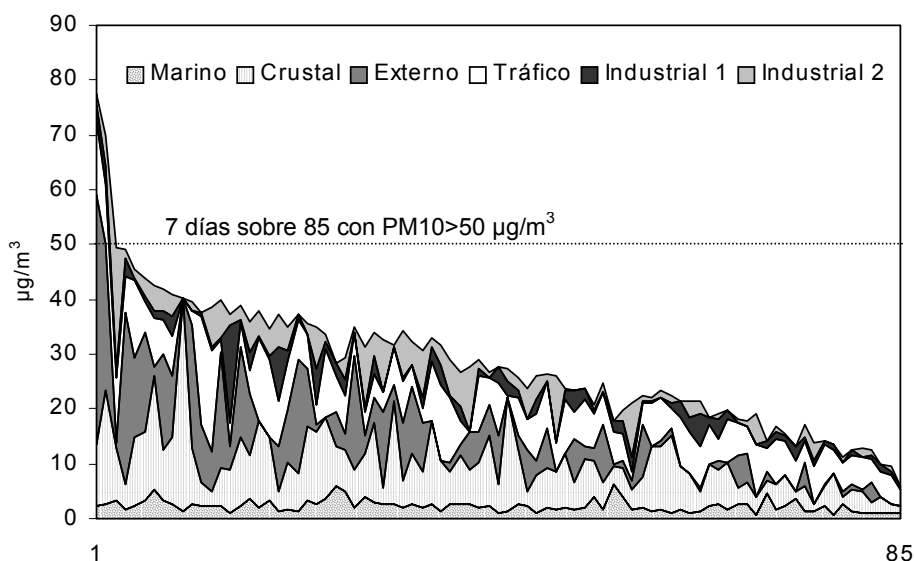


Figura 6.1.12. Contribución de las seis fuentes identificadas a los niveles de PM10 para las 85 muestras seleccionadas de 2001, ordenadas en sentido decreciente en función de los niveles de PM10. Se ha indicado el valor límite diario para los años 2005 y 2010 ($50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) establecido por la directiva 1999/30/CE.

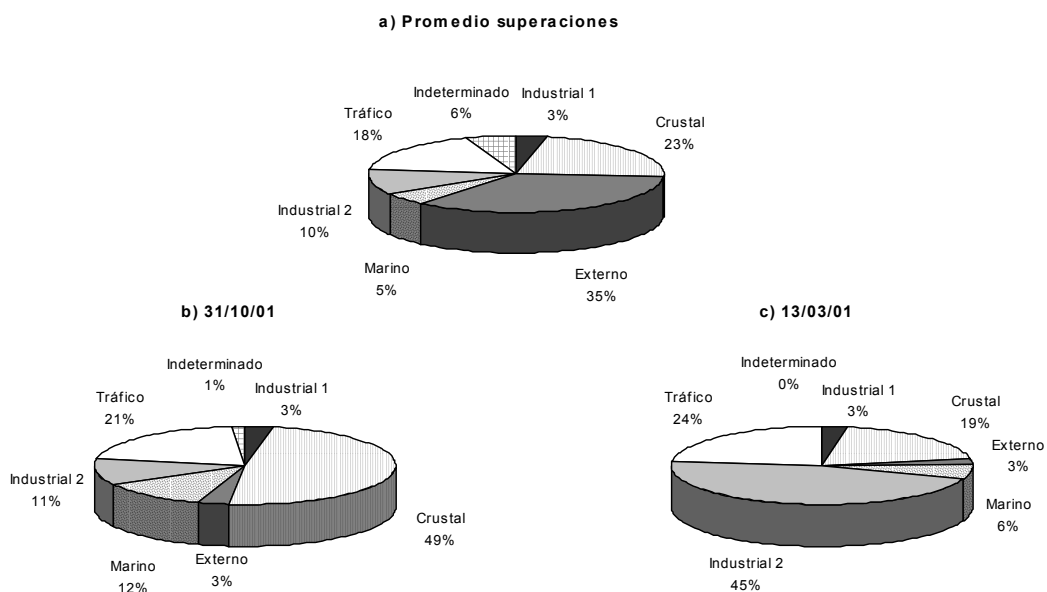


Figura 6.1.13.a. Contribución de fuentes para los siete días en que se supera el valor límite diario propuesto para los años 2005 y 2010 por la directiva 1999/30/CE ($50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$), con predominio de la componente externa. b: superación debida a una intrusión de masas de aire de origen africano, con elevada carga particulada. c: superación debida a causas antropogénicas.

Sin embargo, existen dos situaciones de las 7 analizadas en las que se superó el valor límite diario sin registrarse aportes desde el valle del río Nervión. Estas dos muestras corresponden a dos episodios de contaminación, uno de ellos natural y el otro antropogénico. El día 31/10/01 se produjo una fuerte advección de masas de aire de origen africano hacia en Norte de Europa, que tuvo un gran impacto en los niveles de

PM10 en la península, y como es posible constatar (Figura 6.1.13b) en Llodio la contribución de fuentes realizada para este día demuestra el peso de la componente crustal (49%, 21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) frente a las cinco fuentes restantes.

Por el contrario, el origen de los elevados niveles registrados el día 13/03/01 (50 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ como media diaria) fue esencialmente antropogénico, y en particular fueron producidos por la fuente denominada como "industrial #2" (Figura 6.1.13c). Durante este episodio la presencia de un potente centro de altas presiones ubicado al Oeste de la Península Ibérica tuvo como resultado la acumulación de contaminantes emitidos en el entorno local de Llodio.

6.1.3.2. Fuentes de PM2.5

El análisis de componentes principales se ha realizado para el total de 44 muestras de PM2.5 analizadas. Este análisis ha permitido la identificación de fuentes con contribución a los niveles de PM2.5 pero no así su cuantificación por regresión multilínea, como se ha realizado para PM10, debido al reducido número de muestras disponibles. Según Thurston y Spengler (1985), el número de observaciones debe ser muy superior al de variables para que la aplicación de este análisis sea correcta, lo cual no es el caso en cuanto a los datos de PM2.5. Asimismo, al reducir drásticamente los aportes de aerosol marino y crustales en PM2.5 respecto a PM10, en el caso de Llodio los factores que contribuyen a las variaciones de las concentraciones de PM2.5 se concentran en torno a fuentes antropogénicas, limitando así la variabilidad interna y por tanto la capacidad del análisis para cuantificar con precisión los aportes de los diferentes factores.

El resultado del análisis de componentes principales ha sido la identificación de cinco fuentes que explican el 78% de la varianza total de las muestras, un resultado muy similar al obtenido para PM10 (80%). La identificación de factores coincide con la realizada para PM10, ya que se obtienen las mismas fuentes (industrial #1, industrial #2, externa, tráfico y crustal) con la excepción de la fuente marina (Tabla 6.1.5). Esta ausencia era esperable, ya que el diámetro característico de las partículas de aerosol marino se encuentra en el rango 2.5-10 μm . Es por ello que no se detecta presencia de aerosol marino en la fracción PM2.5. En este caso la fracción crustal, generalmente gruesa, sí se detecta en las fracciones inferiores.

Los factores obtenidos por medio del análisis presentan perfiles químicos muy similares a los obtenidos para PM10. El peso de los factores es, por otra parte, diferente, ya que en la fracción PM2.5 el factor industrial #2 explica el 30% de la varianza total de las muestras, frente al 5% en la fracción PM10. Así, se invierte la influencia de los factores industriales, ya que la fuente industrial #1, que en PM10 reflejaba el 36% de la varianza de las muestras, en PM2.5 explica únicamente el 6%. El factor externo permanece constante en ambas fracciones, mientras que el peso de las fuentes crustal y de tráfico se incrementa.

Dado que este método no permite la cuantificación de estas fuentes debido al limitado número de muestras, en la Figura 6.1.1 se ha representado la composición de PM2.5 sobre la base de la suma de sus componentes químicos. Se observa el elevado peso de las contribuciones de materia orgánica y carbono elemental (OM+EC =36%, 8.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) así como de los compuestos orgánicos secundarios (CIS =32%, 7.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Estos compuestos suman así el 68% del total de PM2.5 (15.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), un 10% más que en PM10 (58%, 16.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). El ligero incremento de OM+EC en PM2.5 con respecto a PM10 (8.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM2.5 frente a 7.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM10) tiene que ver con la precisión analítica. Tal como se esperaba, destaca la disminución de los elementos crustales y

marinos en PM2.5, que pasan de representar el 26% y 8% de la masa de PM10 (7.3 y 2.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente) al 10% y 5% respectivamente en PM2.5 (2.3 y 1.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Los elementos traza, que representan <5% en ambas fracciones, poseen también un mayor peso en PM2.5 (0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ frente a 0.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM10). La distribución de cada uno de estos componentes entre las fracciones PM2.5 y PM10-2.5 (ratios PM2.5/PM10) queda así de la siguiente forma: crustal =0.32; marino =0.52; CIS =0.85; OM+EC =1; trazas =0.63. Como resultado de este análisis se concluye que las componentes crustal y marina (de granulometría gruesa) predominan en la fracción PM10-2.5, mientras que los compuestos inorgánicos secundarios y los componentes trazas tienden a encontrarse en la fracción fina (PM2.5). La materia orgánica y el carbono elemental se encuentran, según este análisis, presentes al 100% en la fracción fina.

Tabla 6.1.5. Resultados del análisis de componentes principales aplicado a los datos de PM2.5 obtenidos para Llodio durante el año 2001.

Factor 1 Industrial 2		Factor 2 Externo		Factor 3 Crustal		Factor 4 Tráfico		Factor 5 Industrial 1	
Pb	0.95	nmSO_4^{2-}	0.96	Al_2O_3	0.91	P	0.81	Cr	0.91
Zn	0.90	NH_4^+	0.91	Ti	0.87	OC+EC	0.72	Ni	0.89
Cd	0.86	V	0.89	Ba	0.82	K	0.48	Mo	0.85
Mn	0.81	Na	0.81	Ca	0.77	Tl	0.46	Co	0.77
Fe	0.67	K	0.54	Sr	0.70	NO_3^-	0.42	As	0.70
Cu	0.52	Tl	0.51	P	0.36	Cu	0.32	Cu	0.67
Cl	0.47	Co	0.43	K	0.30	As	0.32	Fe	0.65
Mg	0.46	Cd	0.37	Cu	-0.13	Ba	0.30	OC+EC	0.43
K	0.44	Ca	0.30	Mg	-0.14	Ni	0.28	Mn	0.38
As	0.43	NO_3^-	0.29			Co	-0.14	Zn	0.30
Cr	0.32	As	0.29			Mo	-0.14	K	0.26
Mo	0.26	Ni	-0.11			Sr	-0.33	Mg	-0.15
Ba	-0.11	Ti	-0.13			Mg	-0.51		
P	-0.12	Fe	-0.13						
		Cl	-0.58						
% Var.=30		% Var.=19		% Var.=13		% Var.=9		% Var.=6	

En cuanto a la variación estacional de estos factores, ésta es la misma que la descrita en la Figura 6.1.10 para la fracción PM10. Dos de ellos (externo y tráfico) presentan un marcado patrón estacional, mientras que los tres restantes (industrial 1 y 2, y crustal) varían a lo largo del año de forma aleatoria.

6.1.4. Episodios tipo

En este apartado se ha seleccionado una serie de días representativos de los diferentes tipos de aporte identificados en el País Vasco:

- I. Aportes crustales de origen natural: intrusiones africanas
- II. Aportes antropogénicos locales
- III. Advección atlántica
- IV. Aportes regionales de origen externo a Llodio
- V. Aportes europeos

Una vez seleccionadas las muestras de PM10 y PM2.5 se ha procedido a la interpretación cuantitativa de contribución de fuentes. Los resultados de esta

interpretación se muestran a continuación. En la Tabla 6.1.6 se describen los rangos de variación de las cuatro componentes identificadas por medio de análisis químicos en PM10 y PM2.5 para cada uno de los episodios tipo considerados.

I. Aportes crustales de origen natural (intrusiones de masas de aire africano)

De los 40 días en los días en los que se registraron aportes de material particulado de origen africano en Llodio durante el año 2001, 12 de ellos coincidieron con los días de muestreo de PM10. Durante estos días se alcanzaron niveles medios diarios entre 30 y 55 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y entre 20 y 42 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ (Tabla 6.1.6). Este tipo de episodio genera por tanto un impacto notable en los niveles de partículas en suspensión en Llodio. La relación PM2.5/PM10 durante estos días (PM2.5/PM10) oscila entre 59% y 76%. Como se observa en la Tabla 6.1.6, en las muestras coincidentes con este tipo de episodio (PM10 n=12 sobre 85) y (PM2.5 n=6 sobre 44) se observa que la fracción crustal durante este tipo de episodio constituye entre 25 y 87% de PM10, y entre 11 y 44% de PM2.5. Estos porcentajes son variables en función de la intensidad del episodio, así como del grado de mezcla con emisiones de tipo local (industriales y ligadas al tráfico). Un ejemplo marcado de este tipo de episodio se describe a continuación.

Entre los días 11 y 13/10/01 se registró en Llodio la incidencia de una fuerte advección de masas de aire de origen africano con elevada carga particulada, que tuvo un impacto considerable sobre los niveles de PM10 y PM2.5 (media diaria gravimétrica el día 11/10/01 de 48 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 26 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$). Un centro de bajas presiones situado en primer lugar al Sudoeste de la península y posteriormente al Oeste de Portugal provocó una advección de masas de aire en dirección Norte desde el Norte de África, que se caracterizó por presentar una elevada carga particulada (Figura 6.1.14). Esta intrusión de masas de aire africano impactó sobre toda la península aunque no lo hizo de forma generalizada, llegando a alcanzar en Llodio valores horarios de 117 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ (16:30 h, día 12/10/01). Una avería en el equipo de medida impide conocer los niveles de partículas en suspensión anteriores al día 11 en Llodio, aunque los mapas y las fotografías de satélite demuestran que la máxima intensidad del episodio se produjo entre los días 11 y 12, y a partir del día 13 se observó un descenso progresivo de los niveles de partículas. Los promedios diarios máximos de material particulado registrados con el equipo automático durante todo el episodio fueron 51 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, 25 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y 15 $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$. Los ratios de PM2.5/PM10 y PM1/PM10 correspondientes al periodo de intrusión son de 0.5 y 0.6 respectivamente, representativos de la granulometría gruesa del material particulado africano.

Como resultado de estos aportes de material particulado africano, la contribución de fuentes en PM10 realizada para el día 11/10/01 demuestra que el 87% del material particulado es de origen crustal (38.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), mientras que el resto de las fuentes contribuyen solamente con un 13% (Figura 6.1.14). En cuanto a PM2.5, destaca el hecho de que para este día, el 35% de esta fracción (8.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) es también de origen crustal. Debido a los procesos de segregación granulométrica por transporte el material particulado de origen africano que alcanza el País Vasco se caracteriza por una granulometría mucho más fina que la registrada en sectores orientales y meridionales de la Península Ibérica.

6. Caracterización química (2001): País Vasco

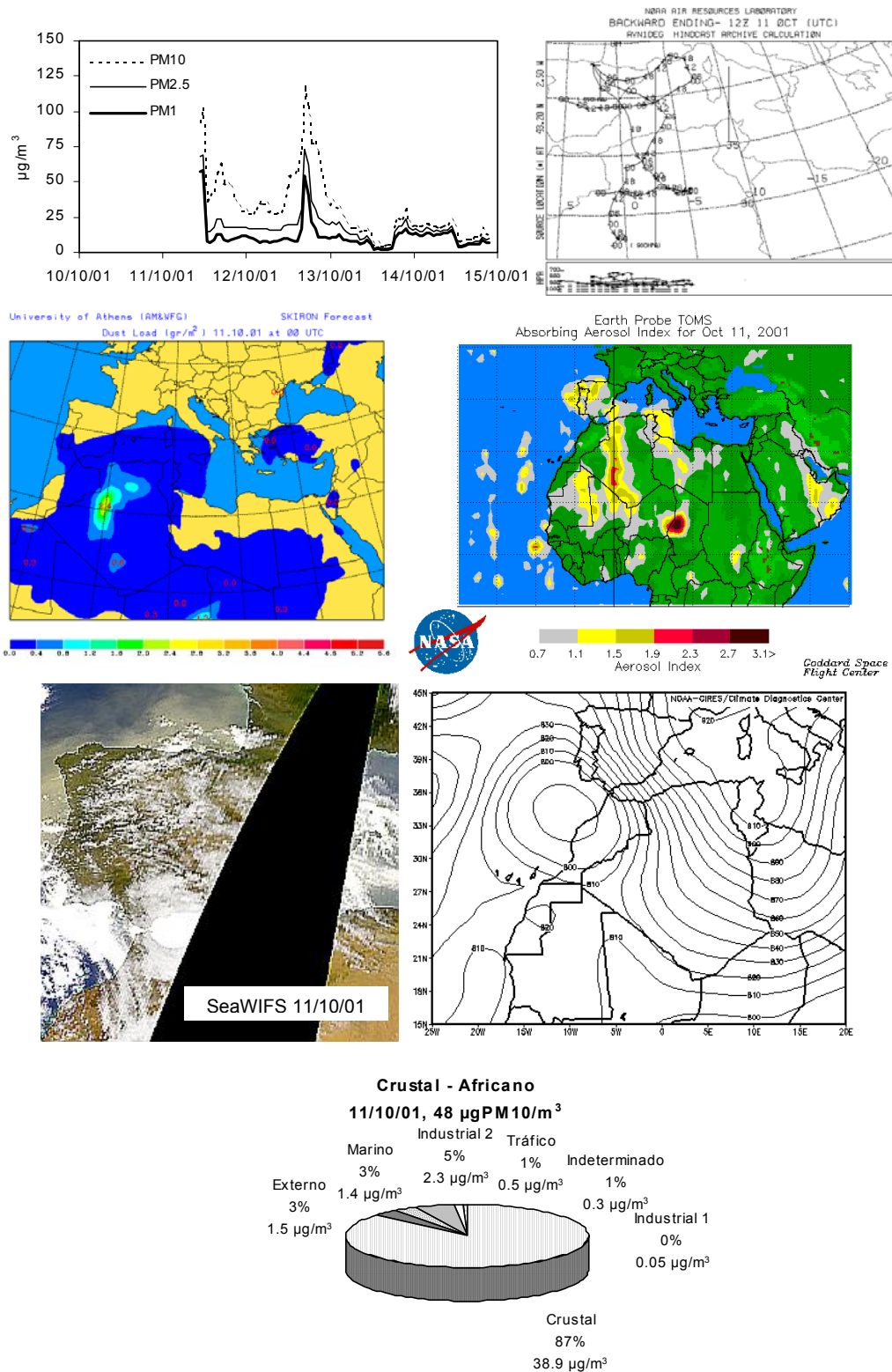


Figura 6.1.14. Intrusión de masas de aire africano sobre el País Vasco (11-13/10/01). Se han representado las series temporales de niveles de PM10, PM2.5 y PM1 en la estación de Llodio. Tanto los mapas SKIRON y TOMS como la imagen satélite SeaWiFS muestran para el día 11/10/01 el alcance de la nube de material particulado. El mapa de isobaras a 925mb y las retro trayectorias isentrópicas calculadas para el mismo día muestran el origen africano de este episodio, generado por la acción de un centro de bajas presiones ubicado al Sudoeste de la península. Contribución a los niveles de PM10 de los seis factores identificados por medio del análisis de componentes principales para el día 11/10/01, en el que el material particulado es de origen esencialmente crustal.

Tabla 6.1.6. Rango de variación de la contribución relativa de las cuatro componentes identificadas por medio de análisis químicos en PM10 y PM2.5 para los episodios de intrusión de masas de aire africano, antropogénicos locales (relacionados con industria o tráfico), de advección atlántica y de aportes externos a Llodio (desde el valle del Nervión). OM+EC: materia orgánica + carbono elemental; CIS: compuestos inorgánicos secundarios. n: número de días sobre 85 (PM10) y 44 (PM2.5) días de muestreo.

	PM10		PM2.5	
	Min.	Max.	Min.	Max.
Intrusiones Africanas				
n=12		n=6		
PM2.5/PM10=0.59-0.76				
30-55 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$		20-42 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$		
Crustal	25%	87%	11%	44%
Marino	3%	14%	4%	10%
CIS	14%	35%	16%	49%
OM+EC	15%	41%	27%	54%
Antropogénico Local - Industria				
n=6		n=3		
PM2.5/PM10=0.37-0.70				
30-44 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$		12-30 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$		
	Min.	Max.	Min.	Max.
Crustal	29%	41%	11%	25%
Marino	3%	15%	5%	7%
CIS	19%	36%	18%	44%
OM+EC	22%	45%	31%	43%
Antropogénico Local - Tráfico				
n=5		n=4		
PM2.5/PM10=0.56-0.71				
16-34 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$		9-24 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$		
	Min.	Max.	Min.	Max.
Crustal	16%	29%	6%	23%
Marino	4%	39%	4%	8%
CIS	22%	50%	26%	50%
OM+EC	18%	45%	30%	51%
Advección Atlántica				
n=5		n=4		
PM2.5/PM10=0.45-0.86				
10-20 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$		9-15 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$		
	Min.	Max.	Min.	Max.
Crustal	12%	20%	7%	17%
Marino	6%	36%	3%	10%
CIS	19%	38%	20%	34%
OM+EC	22%	50%	36%	48%
Externo				
n=11		n=6		
PM2.5/PM10=0.72-0.91				
30-77 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$		21-57 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$		
	Min.	Max.	Min.	Max.
Crustal	14%	31%	6%	12%
Marino	3%	11%	3%	9%
CIS	35%	63%	36%	66%
OM+EC	14%	35%	16%	36%

II. Aportes antropogénicos locales

Los episodios de tipo antropogénico local tienen en Llodio dos orígenes muy diferentes: industrial y de tráfico local. En el primero de los casos el impacto sobre los niveles de material particulado es considerable, ya que la incidencia de las emisiones de las industrias locales sobre Llodio pueden llegar a incrementar los niveles medios diarios de PM10 hasta 35 y 44 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ (n=6 sobre 85), y 12 y 30 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ (n=3

sobre 44). Los ratios PM_{2.5}/PM₁₀ característicos de este tipo de episodio se encuentran dentro del rango 37%-70% (Tabla 6.1.6). Los episodios de partículas relacionados con aportes del tráfico local, por otra parte, presentan niveles medios diarios entre 16-34 $\mu\text{PM}_{10}/\text{m}^3$ (n=5 sobre 85) y 9-24 $\mu\text{PM}_{2.5}/\text{m}^3$ (n=4 sobre 85), con ratios PM_{2.5}/PM₁₀ entre 56% y 71%. La contribución del tráfico local a los niveles de partículas en Llodio es así menor que la de la industria, lo cual corrobora el carácter de fondo urbano con influencia industrial de esta estación.

La Tabla 6.1.6 indica el predominio de la fracción inorgánica secundaria (CIS) y del carbono no mineral (Cn_{mineral}) en la composición de PM₁₀ y PM_{2.5} durante este tipo de episodio. Destaca el elevado porcentaje de la fracción crustal en PM₁₀ (máximo de 41%), también presente en la fracción fina (máximo de 25% en PM_{2.5}). Un rasgo característico de estos episodios es la elevada concentración de elementos traza (en especial metales), que en PM₁₀ alcanza una media de 2.65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, presentes en su mayoría en la fracción PM_{2.5} (PM_{2.5}/PM₁₀ = 0.74).

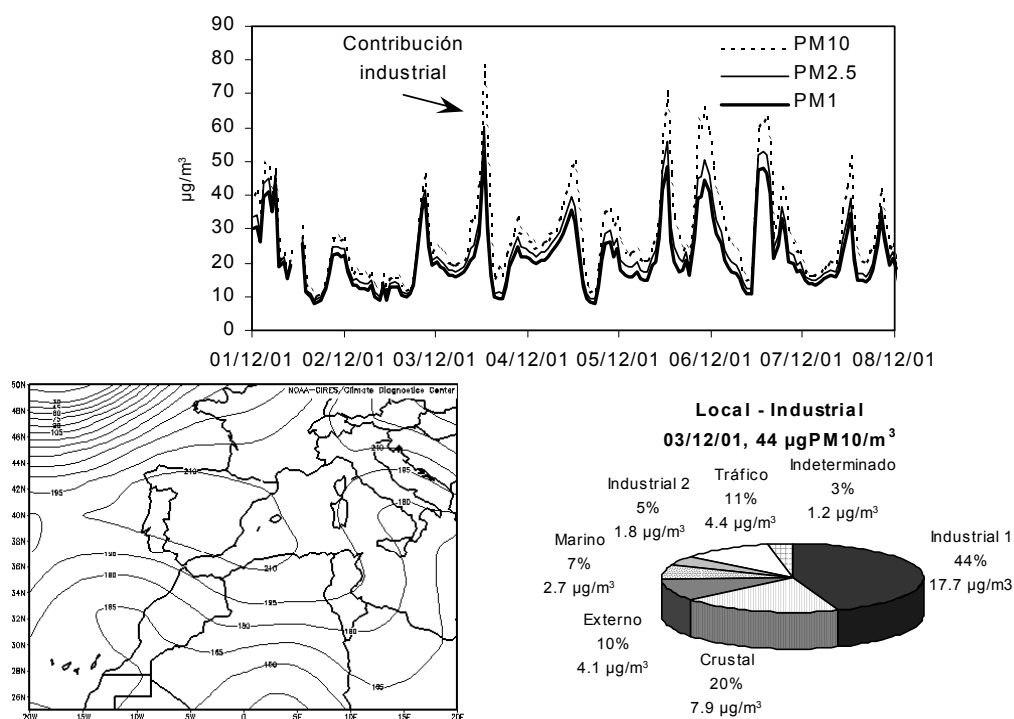


Figura 6.1.15. Contribución a los niveles de PM₁₀ de los seis factores identificados por medio del análisis de componentes principales para el día 03/12/01, en el que el material particulado es de origen esencialmente industrial. Mapa de isobaras para el nivel de 1000 mb para el mismo día. Serie temporal de niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ para 01/12/01-09/12/01.

Durante el mes de Diciembre de 2001 predominaron en Llodio las situaciones sinópticas caracterizadas por la influencia de centros de altas presiones en el entorno del Golfo de Vizcaya, como la que se muestra en la Figura 6.1.15. Estas situaciones favorecen la acumulación de contaminantes emitidos localmente, y son con frecuencia precursoras de episodios de contaminación de tipo antropogénico. Una situación de este tipo se registró el día 03/12/01, en el que el estudio de contribución de fuentes en PM₁₀ revela el predominio de la fuente industrial 1 (44%, 17.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) como principal foco emisor de material particulado (Figura 6.1.15). Destaca también el material particulado de origen crustal (20%, 7.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), probablemente relacionado con la resuspensión ligada al tráfico. En este día se registró un promedio de 2.93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ procedentes de componentes traza. En la serie temporal de niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ se ha destacado el aporte concreto de material particulado de origen industrial

ocurrido el día 03/12/01, aunque se observan también máximos diarios entre los días 5 y 7 del mismo mes debidos a la persistencia de la situación meteorológica anticiclónica. En la gráfica destaca también el carácter fino del material particulado.

Una situación sinóptica similar a la descrita para los episodios de contaminación local ligada a la industria puede dar lugar también a la acumulación de contaminantes emitidos por el tráfico, como fue el caso en el día 26/12/01. La Figura 6.1.16 muestra el predominio del factor tráfico (28%, $7.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en PM10, aunque los factores industriales también parecen tener un peso considerable (22% y 9% para las fuentes industrial 1 y 2, 5.9 y $2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente), debido a que la situación anticiclónica favorece la acumulación de todo tipo de contaminantes locales. Es importante destacar el hecho de que para este día el 92% de PM10 está constituido por PM2.5 ($26 \mu\text{gPM10}/\text{m}^3$ frente a $24 \mu\text{gPM2.5}/\text{m}^3$).

En la Tabla 6.1.6 se aprecia que estos resultados concuerdan con los valores máximos y mínimos alcanzados por las cuatro componentes identificadas por análisis químico, ya que los aportes mayoritarios coinciden de nuevo con las fuentes CIS y Cnmineral. Se confirma de esta manera la gran similitud existente entre los episodios de tipo local (industria y tráfico). El único rasgo diferenciador entre estas dos fuentes es la concentración de elementos traza, ya que en el caso del tráfico ésta alcanza una media de $0.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$, frente a $2.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ registrados bajo influencia industrial.

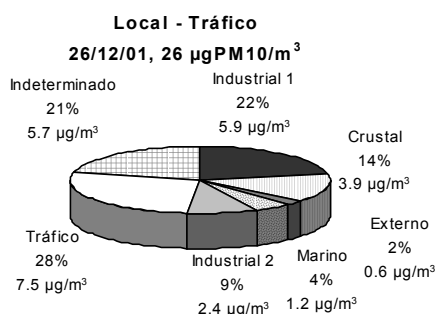


Figura 6.1.16. Contribución a los niveles de PM10 de los seis factores identificados por medio del análisis de componentes principales para el día 26/12/01, en el que el material particulado es de origen antropogénico, de tráfico e industrial.

III. Advección atlántica

Los episodios de advección atlántica producen con frecuencia (82 días en 2001) importantes procesos de lavado atmosférico y/o de renovación de masas de aire, que tienen como resultado el fuerte descenso de los niveles de material particulado. Así, los niveles medios diarios durante este tipo de episodio se sitúan en Llodio entre 10 y $20 \mu\text{gPM10}/\text{m}^3$ ($n=5$ sobre 85) y entre 9 y $15 \mu\text{gPM2.5}/\text{m}^3$ ($n=4$ sobre 44), y sus ratios PM2.5/PM10 característicos suelen oscilar entre 45% y 86%. La Tabla 6.1.6 demuestra la importancia de la contribución marina (máximo de 36% de PM10), aunque es necesario notar el elevado peso del carbono no mineral y los compuestos inorgánicos secundarios (máximo de 50% y 38% en PM10, y 48% y 34% en PM2.5 respectivamente), lo cual indica la incidencia de emisiones de tipo local a pesar de la renovación de las masas de aire. Sin embargo, a pesar de que en porcentaje estos componentes contribuyen de forma notable a los niveles de PM10, en valores absolutos su concentración es la menor de los episodios descritos.

La llegada de masas de aire de origen atlántico con muy baja carga particulada por efecto de una borrasca ubicada sobre el Reino Unido el día 17/06/01 tuvo como resultado la reducción de los niveles de contaminantes atmosféricos (NO , NO_2 y SO_2)

en el País Vasco, y en concreto de material particulado (Figura 6.1.17). De esta manera, en Llodio se registró una media diaria de tan solo $17 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $10 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$, de los cuales el 48% ($8.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en PM_{10} y el 9% ($0.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en $\text{PM}_{2.5}$ tenía un origen marino. El 24% de PM_{10} se relaciona también con el tráfico, de origen local, que se refleja en el $\text{PM}_{2.5}$ bajo forma de carbono no mineral (29%).

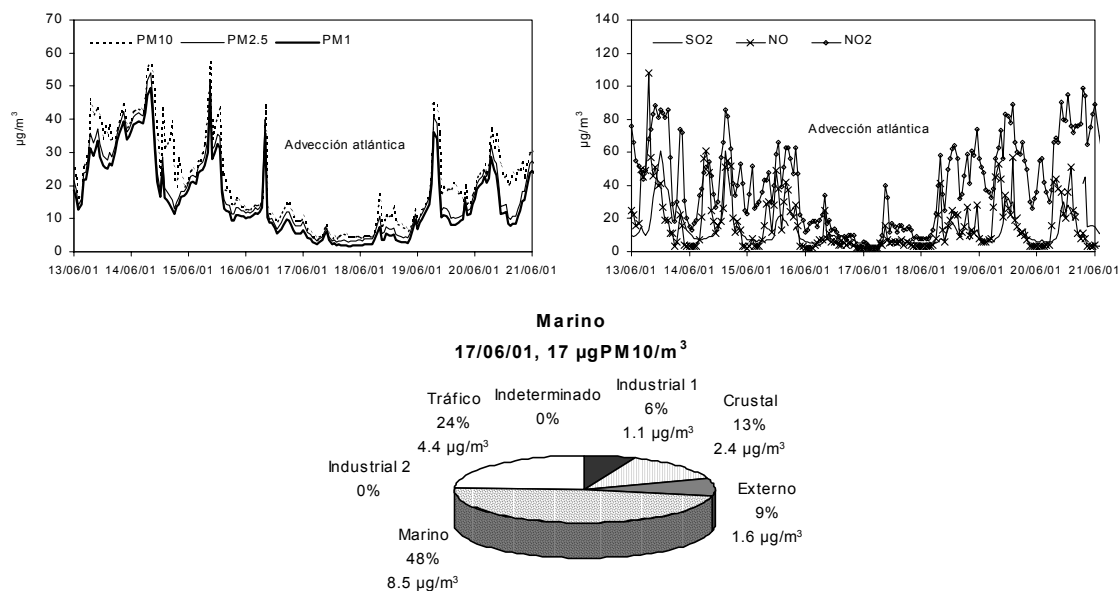


Figura 6.1.17. Series temporales de niveles de PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, PM_1 y NO , NO_2 y SO_2 registradas en Llodio entre el 13-21/06/01. Contribución a los niveles de PM_{10} de los seis factores identificados por medio del análisis de componentes principales para el día 17/06/01, en el que los niveles de material particulado son muy reducidos ($17 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) y de origen marino.

IV. Aportes regionales de origen externo a Llodio

Los focos emisores antropogénicos ubicados en el valle del Nervión constituyen un importante aporte de material particulado y otros contaminantes a Llodio durante los meses de Mayo-Septiembre. Estos contaminantes son de origen eminentemente antropogénico, aunque su origen no es local. Es por ello que, como indica la Tabla 6.1.6, los componentes principales del material particulado son CIS (máximo de 63% en PM_{10} y 66% en $\text{PM}_{2.5}$) y $\text{Cn}_{\text{mineral}}$ (máximo de 35% en PM_{10} y 36% en $\text{PM}_{2.5}$). Estos aportes contribuyen de forma muy considerable a incrementar los niveles de partículas en Llodio, ya que bajo este tipo de episodio se han registrado niveles medios diarios entre 30 y $77 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ($n=11$ sobre 85), y entre 21 y $57 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ ($n=6$ sobre 44). Los ratios $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ característicos de estos episodios son 72-91%. Estos aportes dominan la composición de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en primavera-verano, dado que es bajo situaciones en las que predomina la circulación de brisas cuando las emisiones del valle del Nervión alcanzan Llodio.

Entre los días 22-26/05/01 se registró un episodio de transporte de este tipo, en el que predomina la contribución externa a los niveles de PM_{10} . Las series temporales de niveles de $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1 muestran un elevado grado de correlación, que disminuye ligeramente en cuanto a PM_{10} (Figura 6.1.18). Ello es probablemente debido a la resuspensión de material particulado de origen mineral y a los aportes de partículas primarias minerales desde el valle. El impacto de las emisiones características de los alrededores de Llodio se vio acentuado durante este episodio por la presencia de un

centro de altas presiones al Oeste de la península, que indujo una situación de calma atmosférica ideal para la acumulación de contaminantes y su transporte desde el valle del río Nervión por efecto de la brisa marina.

La contribución a PM10 para el día 25/05/01 (58%, 45.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Figura 6.1.18), es detectada en la fracción PM2.5 en forma de compuestos inorgánicos secundarios (55%, 29.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). El aporte crustal es también relativamente importante en PM10 en este caso, debido a posibles aportes de partículas primarias desde el valle del Nervión. Este material particulado mineral presenta una granulometría gruesa, por lo que no es detectado en la fracción PM2.5.

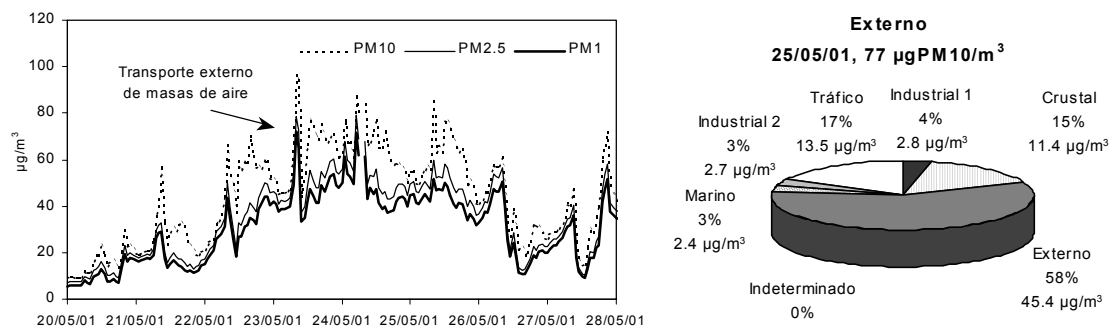


Figura 6.1.18. Series temporales de niveles de PM10, PM2.5, PM1 registradas en Llodio entre el 20-28/05/01. Contribución a los niveles de PM10 de los seis factores identificados por medio del análisis de componentes principales para el día 25/05/01, en el que el material particulado es de origen externo (transporte por medio de la brisa de contaminantes a través del valle del Nervión).

V. Aportes europeos

La identificación de aportes europeos a través de este método es compleja, ya que debido al escaso número de casos detectados, por medio del análisis de componentes principales no se ha aislado ningún factor que corresponda exclusivamente a los aportes de contaminantes desde el continente europeo. Por medio de análisis químicos tampoco es posible la identificación de estos episodios, que no se distinguen con facilidad de los aportes locales. Es por ello que la composición del PM10 aparece durante estos episodios como una combinación de diversas fuentes locales y externas. Como consecuencia de la escasez de episodios claros de este tipo, no es posible establecer rangos de variación fiables para las cuatro fuentes identificadas por análisis químico. Por ello se describe a continuación el único episodio europeo identificado y caracterizado químicamente.

Durante el periodo 15-22/02/01 se registraron niveles elevados de material particulado en la zona de estudio, que alcanzaron un máximo diario de 97 $\mu\text{gPM10}/\text{m}^3$, 79 $\mu\text{gPM2.5}/\text{m}^3$ y 70 $\mu\text{gPM1}/\text{m}^3$ el día 19/02/01 (medidas automáticas). Estos niveles contienen una componente local como indica la correlación durante ciertos periodos con los niveles de NO y SO₂ (Figura 6.1.19). Sin embargo, el estudio de retro trayectorias y la representación de la altitud del nivel de 925mb demuestran el origen europeo de las masas de aire, sugiriendo una contribución de contaminantes desde el continente hacia el País Vasco. El origen de la circulación atmosférica que desencadenó este episodio de contaminación es un anticiclón ubicado al Norte de la Península Ibérica, en torno al Reino Unido.

6. Caracterización química (2001): País Vasco

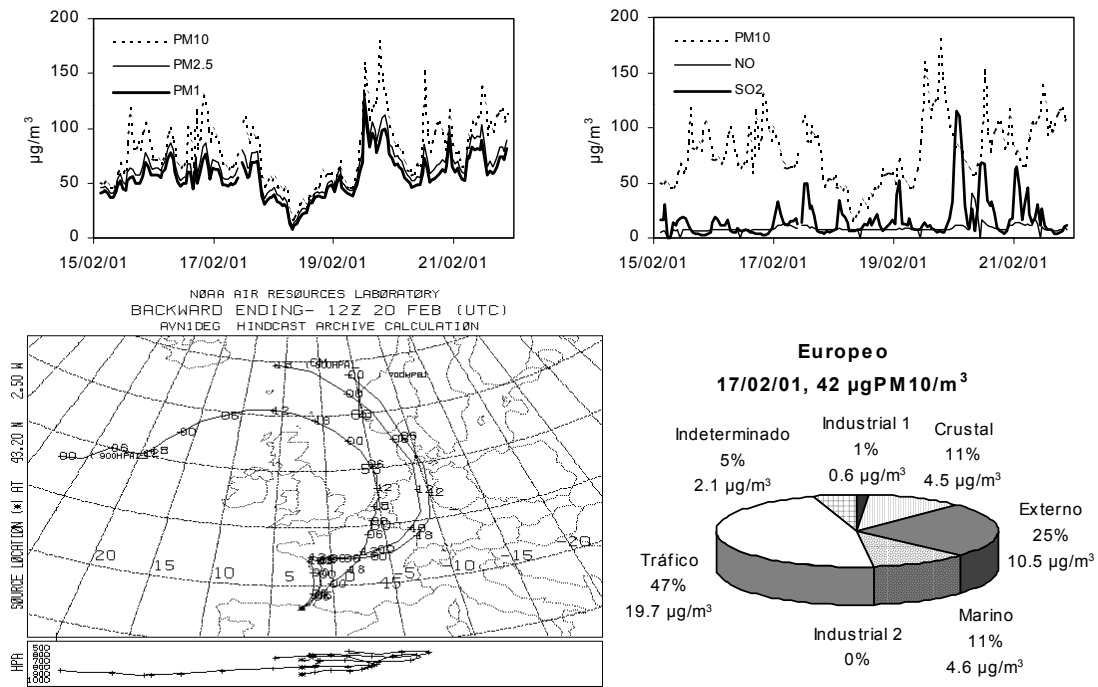


Figura 6.1.19. Series temporales de niveles de PM10, PM2.5, PM1 así como NO y SO₂ registradas en Llodio entre el 15-22/02/01. Cálculo de retro trayectorias isentrópicas para el día 20/02/01, que demuestran el origen parcialmente europeo del episodio. Contribución a los niveles de PM10 de los seis factores identificados por medio del análisis de componentes principales para el día 17/02/01, en el que el material particulado es de origen europeo. Debido a la ausencia de este factor en el análisis de componentes principales, el material particulado en este caso aparece como una combinación de varias fuentes, principalmente tráfico y externo.

En la Figura 6.1.19 se muestra también la contribución de fuentes realizada para PM10 para el día 17/02/01, en el que se registraron aportes europeos que aparecen reflejados como una combinación de las fuentes de tráfico (47%, 19.7 $\mu\text{gPM10}/\text{m}^3$), externo (25%, 10.5 $\mu\text{gPM10}/\text{m}^3$), crustal (11%, 4.5 $\mu\text{gPM10}/\text{m}^3$) y marino (11%, 4.6 $\mu\text{gPM10}/\text{m}^3$). Durante este episodio se detectaron en Llodio niveles elevados de SO₄²⁻, NO₂ y NO₃⁻, todos ellos componentes que pueden indicar la existencia de un determinado grado de transporte de las masas de aire, y que en función del análisis de componentes principales se asocian a los factores de tráfico y externo.