

### 6.3. Sector mediterráneo: Barcelona

#### 6.3.1. Niveles y composición media del material particulado

Entre los días 08/01 y 26/12/01 se llevó a cabo en la estación de Sagrera una campaña de muestreo de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> por medio de un equipo gravimétrico de referencia EN-1234-1 de alto volumen con cabezal de corte PM<sub>10</sub> (Andersen) y un captador de alto volumen MCV con cabezal de corte PM<sub>2.5</sub>. El total de muestras recogidas con un sistema de muestreo de 3 filtros de PM<sub>10</sub> y 2 de PM<sub>2.5</sub> semanales fue de 119 para PM<sub>10</sub> y 85 para PM<sub>2.5</sub>, lo que supone una disponibilidad de datos con respecto al muestreo planeado del 88% y 94% respectivamente. De este conjunto de muestras se analizaron dos filtros de PM<sub>10</sub> y uno de PM<sub>2.5</sub> semanales, lo que resultó en un total de 90 muestras de PM<sub>10</sub> y 44 de PM<sub>2.5</sub>. Los niveles medios anuales de material particulado obtenidos fueron 47  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y 27  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  considerando la totalidad de las muestras, y 46  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y 28  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  a partir de las muestras seleccionadas para su análisis químico. Estos resultados son muy similares a los obtenidos mediante medidas automáticas (con espectrómetro láser, disponibilidad de datos del 98% para el periodo anual) durante el año 2001 (44  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y 26  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ ). Esta similitud confirma la representatividad tanto del muestreo como de la selección de muestras para los análisis químicos.

Los resultados del análisis químico de las muestras de PM<sub>10</sub> aparecen reflejados en la Tabla 6.3.1. Se han destacado los valores medios, máximos y mínimos de los componentes mayoritarios y trazas. En promedio, el porcentaje de determinación (obtenido a partir de la suma de los compuestos analizados con respecto a la concentración másica de PM<sub>10</sub>) para las muestras de PM<sub>10</sub> es del 87%.

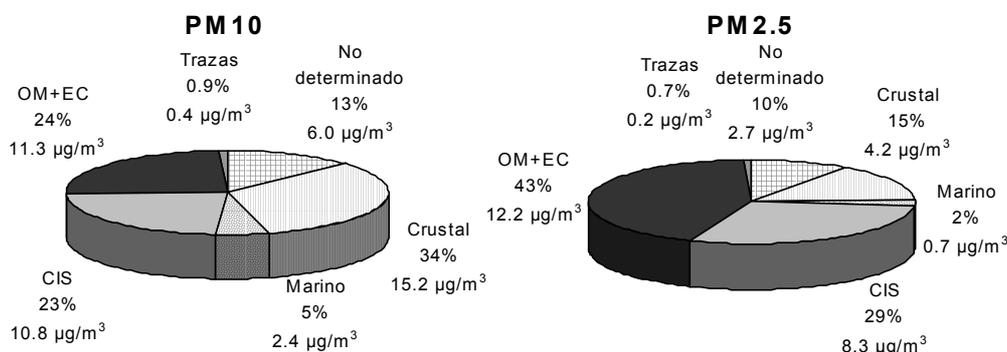


Figura 6.3.1. Composición de PM<sub>10</sub> (n=90) y PM<sub>2.5</sub> (n=44) entre 08/01/01 y 26/12/01. CIS: compuestos inorgánicos secundarios; OM+EC: materia orgánica + carbono elemental.

Los compuestos mayoritarios en la fracción PM<sub>10</sub> son materia orgánica y carbono elemental (OM+EC=11.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), SiO<sub>2</sub> (5.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y sulfato no marino (4.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ); los niveles medios de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (3.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en ambos casos) son también notables. Los componentes mayoritarios de origen crustal (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca, K y Mg) se registran en concentraciones entre 0.3 y 1.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en PM<sub>10</sub>. Esta composición indica el origen eminentemente antropogénico del material particulado en esta estación (niveles elevados de carbono, sulfato y nitrato implican generalmente la presencia de emisiones de tipo industrial y tráfico), aunque se detecta también una importante componente crustal. La suma de elementos traza analizados alcanza únicamente 0.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . 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<sup>3</sup>. También 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<sup>3</sup>), As (6 ng/m<sup>3</sup>) y Ni (20 ng/m<sup>3</sup>). Los niveles de estos elementos en Sagrera (Cd=0.7, As=2, Ni=7 y Pb=58 ng/m<sup>3</sup>) se encuentran muy por debajo de los futuros valores objetivo.

Tabla 6.3.1. Concentraciones, medias, máximas y mínimas, de contaminantes gaseosos, PM10 y componentes mayores y traza de PM10 determinados en la estación de Sagrera desde Enero a Diciembre de 2001. N, número de muestras de PM10 analizadas, OM, compuestos orgánicos, OC, carbono orgánico, EC, carbono elemental, nmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, sulfato no marino (antropogénico en su mayoría), mSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 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 <sup>3</sup>	46.2	103.0	18.0
N		90		
OM+EC	µg/m <sup>3</sup>	11.30	31.26	4.05
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	3.89	10.15	1.05
SiO <sub>2</sub>	µg/m <sup>3</sup>	5.52	25.33	0.60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	µg/m <sup>3</sup>	1.84	8.44	0.20
Ca	µg/m <sup>3</sup>	2.02	4.85	0.53
K	µg/m <sup>3</sup>	0.48	1.76	0.15
Na	µg/m <sup>3</sup>	1.12	3.57	0.15
Mg	µg/m <sup>3</sup>	0.34	1.15	0.06
Fe	µg/m <sup>3</sup>	1.06	3.88	0.29
P	µg/m <sup>3</sup>	0.07	0.24	<0.02
nmSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	4.93	11.76	0.80
mSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	0.28	0.89	0.04
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	3.86	15.94	0.76
Cl <sup>-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	1.04	6.00	0.24
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	µg/m <sup>3</sup>	2.02	10.03	0.44
Suma	µg/m <sup>3</sup>	40.2	84.6	17.5
Analizado	%	87	108	71
Crustal	µg/m <sup>3</sup>	15.2	55.8	3.0
Marino	µg/m <sup>3</sup>	2.4	10.5	0.8
CIS	µg/m <sup>3</sup>	10.8	33.8	2.3
OM+EC	µg/m <sup>3</sup>	11.3	31.3	4.1
Indet.	µg/m <sup>3</sup>	6.0	18.4	0.0
Trazas	µg/m <sup>3</sup>	0.4	1.1	0.1

T	°C	19.6	31.9	5.3
Hr	%	61.0	83.7	29.2
SO <sub>2</sub>	µg/m <sup>3</sup>	5.1	19.1	1.0
CO	mg/m <sup>3</sup>	0.6	4.0	0.2
NO	µg/m <sup>3</sup>	26.7	127.5	1.8
NO <sub>2</sub>	µg/m <sup>3</sup>	36.5	83.7	10.5
NO <sub>x</sub>	µg/m <sup>3</sup>	77.4	269.8	14.7
O <sub>3</sub>	µg/m <sup>3</sup>	27.2	62.7	1.8

		Media	Max	Min
Li	ng/m <sup>3</sup>	0.7	2.2	<0.05
Be	ng/m <sup>3</sup>	0.1	0.2	<0.05
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0.2	1.2	<0.05
Ti	ng/m <sup>3</sup>	84	475	12
V	ng/m <sup>3</sup>	15	50	4
Cr	ng/m <sup>3</sup>	8	27	<0.5
Mn	ng/m <sup>3</sup>	23	93	5
Co	ng/m <sup>3</sup>	0.4	1.3	0.04
Ni	ng/m <sup>3</sup>	7	31	2
Cu	ng/m <sup>3</sup>	49	133	14
Zn	ng/m <sup>3</sup>	98	269	14
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0.3	1	<0.05
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0.3	1	<0.05
As	ng/m <sup>3</sup>	1.5	9	0.3
Se	ng/m <sup>3</sup>	1.1	3	<0.1
Rb	ng/m <sup>3</sup>	1.8	9	0.4
Sr	ng/m <sup>3</sup>	6	16	1.7
Y	ng/m <sup>3</sup>	0.4	1.6	0.1
Zr	ng/m <sup>3</sup>	4.2	15	<0.05
Nb	ng/m <sup>3</sup>	0.3	2	<0.05
Mo	ng/m <sup>3</sup>	4	21	<0.05
Cd	ng/m <sup>3</sup>	0.7	2	0.1
Sn	ng/m <sup>3</sup>	4	13	<0.05
Sb	ng/m <sup>3</sup>	9	27	2.5
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0.1	0.7	<0.05
Ba	ng/m <sup>3</sup>	41	115	9
La	ng/m <sup>3</sup>	0.58	2.72	<0.05
Ce	ng/m <sup>3</sup>	1.31	6.27	0.3
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0.14	0.65	<0.01
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0.55	2.99	<0.01
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0.09	0.45	<0.01
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0.03	0.13	<0.01
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0.12	0.51	<0.01
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0.03	0.10	<0.01
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0.10	0.39	<0.01
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0.02	0.08	<0.01
Er	ng/m <sup>3</sup>	0.08	0.19	<0.01
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0.01	0.05	<0.01
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0.06	0.23	<0.01
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0.01	0.04	<0.01
Hf	ng/m <sup>3</sup>	0.2	0.6	<0.01
Ta	ng/m <sup>3</sup>	0.2	0.9	<0.01
W	ng/m <sup>3</sup>	0.3	2	<0.01
Tl	ng/m <sup>3</sup>	0.3	2	<0.05
Pb	ng/m <sup>3</sup>	58	220	7
Bi	ng/m <sup>3</sup>	0.4	5	<0.05
Th	ng/m <sup>3</sup>	0.3	1	<0.05
U	ng/m <sup>3</sup>	0.2	1	<0.05

La Figura 6.3.1, que resume la composición del material particulado atmosférico (PM10 y PM2.5), muestra que el 47% de PM10 tiene origen antropogénico (OM+EC=24%; compuestos inorgánicos secundarios (CIS)=23%), mientras que el 34% es crustal. La fracción marina representa únicamente el 5% de la masa total de PM10, y los elementos traza suman el 0.9%. El 13% de PM10 es indeterminado (posiblemente moléculas de agua ligadas de diversas formas a la muestra).

Esta composición eminentemente antropogénica observada en PM10 se refleja más marcadamente en la fracción PM2.5, compuesta en un 72% por OM+EC y CIS (43% y 29%, respectivamente). La componente crustal sufre una reducción drástica en esta fracción (34% en PM10 frente a 15% en PM2.5), y lo mismo ocurre con el aerosol marino (5% en PM10 frente a 2% en PM2.5) debido a la granulometría predominantemente gruesa de ambas componentes. Los elementos traza se mantienen en un porcentaje inferior al 1% (0.7% en PM2.5), y la fracción indeterminada supone en este caso el 10% de la masa total de PM2.5.

Tabla 6.3.2. Niveles medios, máximos y mínimos de componentes mayores y traza en PM10 y PM2.5, determinados simultáneamente en la estación de Sagrera desde Enero a Diciembre de 2001. N, número de muestras simultáneas analizadas, OM, compuestos orgánicos, OC, carbono orgánico, EC, carbono elemental,  $\text{nmSO}_4^{2-}$ , sulfato no marino (antropogénico en su mayoría),  $\text{mSO}_4^{2-}$ , 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	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	45.8	78.0	20.0	27.6	53.0	12.0
OM+EC	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	11.18	22.64	4.22	12.17	26.16	4.78
$\text{CO}_3^{2-}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.78	8.22	1.05	1.02	4.10	0.35
$\text{SiO}_2$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	5.50	20.44	0.60	1.50	9.85	0.26
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.83	6.81	0.20	0.50	3.28	0.09
Ca	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.95	4.24	0.53	0.46	2.15	0.14
K	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.47	1.17	0.15	0.22	0.77	0.00
Na	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.15	3.57	0.34	0.22	0.53	0.04
Mg	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.34	0.74	0.10	0.13	0.57	0.03
Fe	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.04	2.50	0.29	0.28	1.39	0.10
P	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.07	0.24	0.00	0.04	0.24	0.02
$\text{nmSO}_4^{2-}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	4.89	11.28	1.51	4.18	8.88	0.60
$\text{mSO}_4^{2-}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.29	0.89	0.09	0.06	0.13	0.01
$\text{NO}_3^-$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.88	15.94	0.94	2.12	15.00	0.20
$\text{Cl}^-$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.06	6.00	0.24	0.39	0.86	0.13
$\text{NH}_4^+$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.12	10.03	0.77	1.97	6.35	0.28
Suma	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	40.0	66.4	17.5	25	50	13
Analizado	%	87	103	71	93	124	62
Crustal	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	15.0	44.3	3.0	4.2	21.7	1.3
Marino	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.5	10.5	0.8	0.7	1.3	0.2
CIS	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	10.9	33.8	3.3	8.3	27.9	1.9
OM+EC	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	11.2	22.6	4.2	12.2	26.2	4.8
Indet.	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	6.0	13.0	0.6	3.4	16.7	0.4
Trazas	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.4	0.8	0.1	0.2	0.5	<0.1

Tabla 6.3.2. Continuación.

		PM10			PM2.5		
		Media	Max	Min	Media	Max	Min
Li	ng/m <sup>3</sup>	0.7	2.2	<0.05	0.2	1.5	<0.05
Be	ng/m <sup>3</sup>	0.1	0.2	<0.05	0.1	0.4	<0.05
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0.2	0.8	<0.05	0.1	0.5	<0.05
Ti	ng/m <sup>3</sup>	85	320	17	26	178	5
V	ng/m <sup>3</sup>	16	50	4	10	50	0.5
Cr	ng/m <sup>3</sup>	9	27	2	3	11	<0.5
Mn	ng/m <sup>3</sup>	23	63	5	10	39	2.5
Co	ng/m <sup>3</sup>	0.4	1.3	0.1	0.3	2.1	0.01
Ni	ng/m <sup>3</sup>	8	31	3	5	24	1
Cu	ng/m <sup>3</sup>	47	90	15	31	83	9
Zn	ng/m <sup>3</sup>	94	209	18	55	134	1
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0.3	1	0.1	0.2	1	<0.05
Ge	ng/m <sup>3</sup>	0.3	0.8	<0.05	0.3	1	<0.05
As	ng/m <sup>3</sup>	1.4	9	0.3	1.0	8	<0.1
Se	ng/m <sup>3</sup>	1.1	2.9	<0.1	0.8	3.8	<0.1
Rb	ng/m <sup>3</sup>	1.8	5.3	0.2	0.7	3.4	0.2
Sr	ng/m <sup>3</sup>	6	15	2	2	7	<0.05
Y	ng/m <sup>3</sup>	0.4	1.2	<0.05	0.1	0.8	<0.05
Zr	ng/m <sup>3</sup>	3.9	14	<0.05	2.6	11	<0.05
Nb	ng/m <sup>3</sup>	0.3	1.5	<0.05	0.1	0.5	<0.05
Mo	ng/m <sup>3</sup>	4	21	<0.05	2	7	<0.05
Cd	ng/m <sup>3</sup>	0.7	2.5	<0.05	0.6	2.3	<0.05
Sn	ng/m <sup>3</sup>	5	13	<0.05	4	8	1.30
Sb	ng/m <sup>3</sup>	10	23	3	4	12	0.9
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0.1	0.5	<0.05	0.1	0.3	<0.05
Ba	ng/m <sup>3</sup>	40	111	9	9	44	<0.05
La	ng/m <sup>3</sup>	0.57	1.82	<0.05	0.22	0.93	<0.05
Ce	ng/m <sup>3</sup>	1.30	4.00	<0.05	0.45	1.98	<0.05
Pr	ng/m <sup>3</sup>	0.14	0.45	<0.01	0.07	0.26	<0.01
Nd	ng/m <sup>3</sup>	0.54	1.83	<0.01	0.21	0.86	<0.01
Sm	ng/m <sup>3</sup>	0.09	0.27	<0.01	0.07	0.31	<0.01
Eu	ng/m <sup>3</sup>	0.04	0.13	<0.01	0.02	0.05	<0.01
Gd	ng/m <sup>3</sup>	0.11	0.33	<0.01	0.06	0.24	<0.01
Tb	ng/m <sup>3</sup>	0.03	0.10	<0.01	0.01	0.04	<0.01
Dy	ng/m <sup>3</sup>	0.09	0.24	<0.01	0.04	0.22	<0.01
Ho	ng/m <sup>3</sup>	0.02	0.06	<0.01	0.01	0.04	<0.01
Er	ng/m <sup>3</sup>	0.08	0.19	<0.01	0.06	0.16	<0.01
Tm	ng/m <sup>3</sup>	0.01	0.05	<0.01	0.01	0.05	<0.01
Yb	ng/m <sup>3</sup>	0.06	0.15	<0.01	0.04	0.13	<0.01
Lu	ng/m <sup>3</sup>	0.01	0.04	<0.01	0.01	0.03	<0.01
Hf	ng/m <sup>3</sup>	0.18	0.57	<0.01	0.16	0.68	<0.01
Ta	ng/m <sup>3</sup>	0.15	0.88	<0.01	0.10	0.52	<0.01
W	ng/m <sup>3</sup>	0.3	1.3	<0.01	0.2	0.7	<0.01
Tl	ng/m <sup>3</sup>	0.3	1.1	<0.05	0.3	0.8	<0.05
Pb	ng/m <sup>3</sup>	59	195	9	40	107	7
Bi	ng/m <sup>3</sup>	0.4	4.8	<0.05	0.2	0.7	<0.05
Th	ng/m <sup>3</sup>	0.2	0.8	<0.05	0.2	0.8	<0.05
U	ng/m <sup>3</sup>	0.2	0.9	<0.05	0.3	1.9	<0.05

Así en la Tabla 6.3.2., que muestra la composición química de los 44 filtros simultáneos de PM10 y PM2.5, se observa que el componente mayoritario en PM2.5 es la suma de materia orgánica y carbono elemental (OM+EC=12.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), seguida de los principales compuestos inorgánicos secundarios ( $\text{nmSO}_4^{2-}$ =4.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{NO}_3^-$ =2.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{NH}_4^+$ =2.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Debido a su granulometría gruesa, los niveles de sulfato de origen marino son muy reducidos en PM2.5 (0.06  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

La Figura 6.3.2. representa la distribución de los componentes mayoritarios y trazas analizados entre las fracciones PM10 y PM2.5. Los elementos y compuestos que se acumulan de forma preferente en la fracción PM10-2.5 son Na, Ba, Ca,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Fe, de los cuales >70% se encuentra en el rango PM10-2.5, y <30% en la fracción PM2.5. En el extremo opuesto de la gráfica se sitúan los compuestos de granulometría fina (Ti, OM+EC, Ge y U), para los cuales el 100% de la masa se encuentra en la fracción PM2.5. Los niveles de  $\text{NO}_3^-$  se encuentran repartidos entre ambas fracciones (55% en PM2.5 y 45% en PM10.2.5), mientras que las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  predominan en la fracción fina (86% en PM2.5 y 14% en PM10). Esta distribución indica que la forma predominante del sulfato en la atmósfera será  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (esencialmente presente en PM1), mientras que los nitratos, aunque generalmente en forma de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (en la fracción PM1), podrán ser de orígenes más diversos ( $\text{NaNO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , en PM2.5-10).

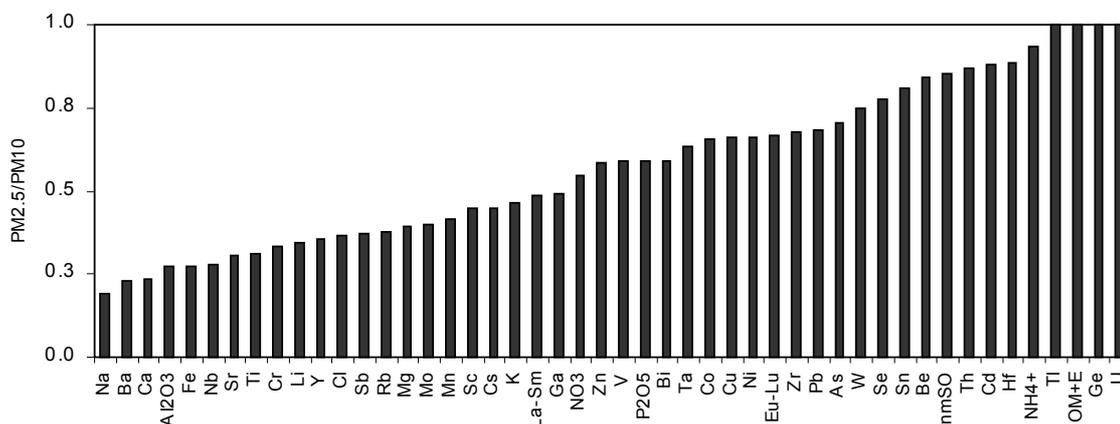


Figura 6.3.2. Relación de concentraciones en las fracciones PM2.5/PM10 para cada uno de los elementos determinados simultáneamente en la estación de Sagrera desde Enero a Diciembre de 2001.  $\text{nmSO}_4^{2-}$ : sulfato no marino; OM+EC: materia orgánica + carbono elemental; La-Sm: Tierras Raras de La a Sm; Eu-Lu: Tierras Raras de Eu a Lu.

A modo de resumen, es posible dividir los componentes analizados en tres grupos:

1. Componentes mayoritariamente presentes en la fracción fina (PM2.5/PM10 >70%): As, W, Se, Sn, Be,  $\text{SO}_4^{2-}$  no marino, Th, Cd, Hf,  $\text{NH}_4^+$ , Ti, OM+EC, Ge, U.
2. Componentes mayoritariamente presentes en la fracción gruesa (PM2.5/PM10 <50%): Na, Ba, Ca,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Fe, Nb, Sr, Ti, Cr, Li, Y, Cl, Sb, Rb, Mg, Mo, Mn, Sc, Cs, K, Tierras Raras de La-Sm, Ga.
3. Componentes con distribución granulométrica intermedia entre las dos anteriores (50% <PM2.5/PM10 < 70%):  $\text{NO}_3^-$ , Zn, V,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Bi, Ta, Co, Cu, Ni, Tierras Raras de Eu-Lu, Zr, Pb.

Se ha realizado también un balance iónico entre especies ácidas (sulfato + nitrato) y amonio en las fracciones PM10 y PM2.5, que se muestra en la Figura 6.3.3. En la primera de las tres gráficas se presenta la correlación entre la suma de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ , y la concentración de  $\text{NH}_4^+$ . A pesar de que la pendiente es relativamente próxima a la unidad (0.84), la dispersión de los datos es considerable ( $R^2=0.60$ ) y todo ello indica

que existe un 30% de  $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  sin neutralizar. Es por ello que se ha realizado la misma operación con la suma de  $\text{NH}_4^+$  y el exceso de Na respecto a  $\text{Cl}^-$  (representando los neq de Na, presentes en forma de nitrato sódico). En este caso (Figura 6.3.3., superior derecha) la pendiente de la recta aumenta hasta 0.90, y la dispersión de los datos se reduce ( $R^2=0.74$ ), indicando que de esta manera la neutralización de las especies ácidas es prácticamente completa. Así, se concluye que la mayor parte del sulfato se encuentra en Sagrera bajo la forma de sulfato amónico, mientras que los nitratos se encuentran asociados a  $\text{NH}_4^+$  pero también a Na. La distribución granulométrica de estos compuestos se confirma al observar la Figura 6.3.3. inferior, en la que se muestra la correlación entre  $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  y la concentración de  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{PM}_{2.5}$ . Aquí, la correlación entre los puntos alcanza  $R^2=0.95$  y una pendiente de 0.99, de modo que se confirma que en  $\text{PM}_{2.5}$  las posibles especies ácidas sulfato y nitrato se encuentran neutralizadas por amonio como sulfato y nitrato amónico. En la fracción  $\text{PM}_{10}$  el incremento del coeficiente y la pendiente de correlación al incluir el exceso de Na implica que, aunque en menor proporción, además de nitrato amónico también está presente el nitrato sódico.

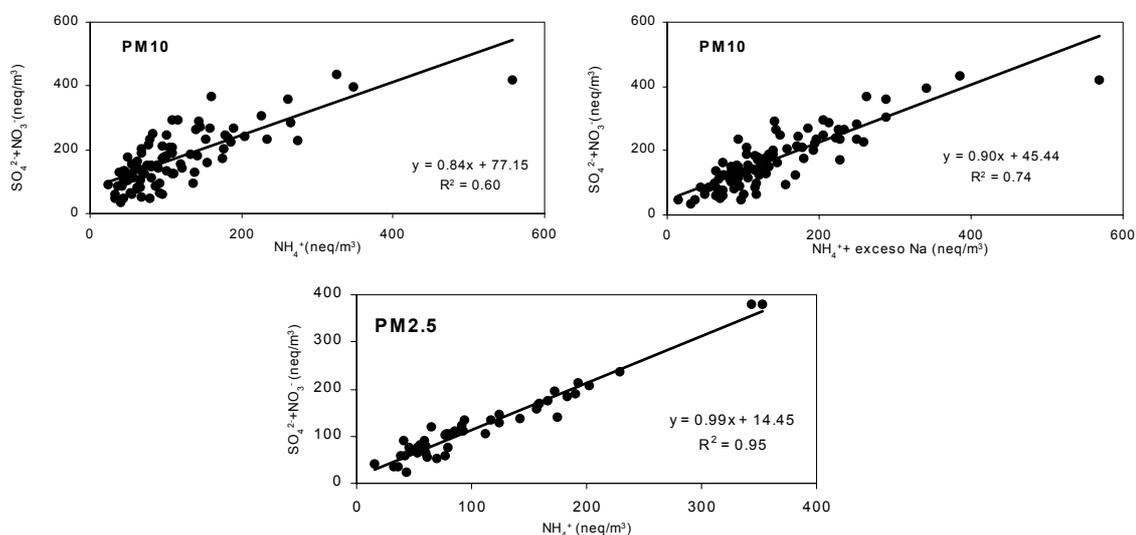


Figura 6.3.3. Balance iónico ( $\text{neq/m}^3$ ) entre especies ácidas (sulfato+nitrato) y amonio en  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$  (superior izquierda e inferior), y entre especies ácidas y amonio + exceso Na-Cl en  $\text{PM}_{10}$  (representando los  $\text{neq/m}^3$  de Na, superior derecha).

### 6.3.2. Análisis estacional de la composición del material particulado

Las concentraciones de los elementos y componentes de  $\text{PM}_{10}$  analizados pueden variar a lo largo del año en función de sus distintas fuentes de emisión y de las condiciones atmosféricas. En la Figura 6.3.4 se muestran aquellos componentes que presentan una variación estacional determinada, como son los asociados al aerosol marino, a los aportes regionales y aquellos relacionados con el tráfico.

Los principales componentes del aerosol marino, Na y  $\text{Cl}^-$ , evolucionan de forma paralela durante los meses de Enero a Mayo ( $0.5\text{-}2.5 \mu\text{g/m}^3$ ) y de Septiembre a Diciembre ( $0.5\text{-}2 \mu\text{g/m}^3$ , con valores máximos de  $6 \mu\text{g/m}^3$ ), mientras que en verano la variación de ambos niveles parece desacoplarse ( $0.5 \mu\text{gCl}^-/\text{m}^3$ ,  $2 \mu\text{gNa}/\text{m}^3$ ). Este fenómeno es idéntico al observado en diferentes zonas de la Península Ibérica, ya que se evidencia la volatilización de  $\text{Cl}^-$  en forma de  $\text{HCl}$  según la reacción (Harrison y Pio, 1983; Harrison y Kito, 1990; Wakamatsu et al., 1996; Pio y Lopes, 1998):



Como se muestra en la Figura 6.3.3, el nitrato amónico es la fase nitrada particulada dominante en la atmósfera en Barcelona, de modo que su volatilización en verano debido a su inestabilidad térmica es la fuente de  $\text{HNO}_3$  que posteriormente reacciona con  $\text{NaCl}$  para dar lugar a  $\text{HCl}$ . Consecuentemente, es posible afirmar que en invierno el Na se encuentra en la atmósfera mayoritariamente en forma de  $\text{NaCl}$  y en verano, como  $\text{NaNO}_3$ . Ello se debe a que en invierno  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  es estable en fase particulada (Warneck, 1988; Adams et al., 1999; Mészáros, 1999) y por tanto al no generarse  $\text{HNO}_3$ , no existe la posibilidad de formación de  $\text{NaNO}_3$ .

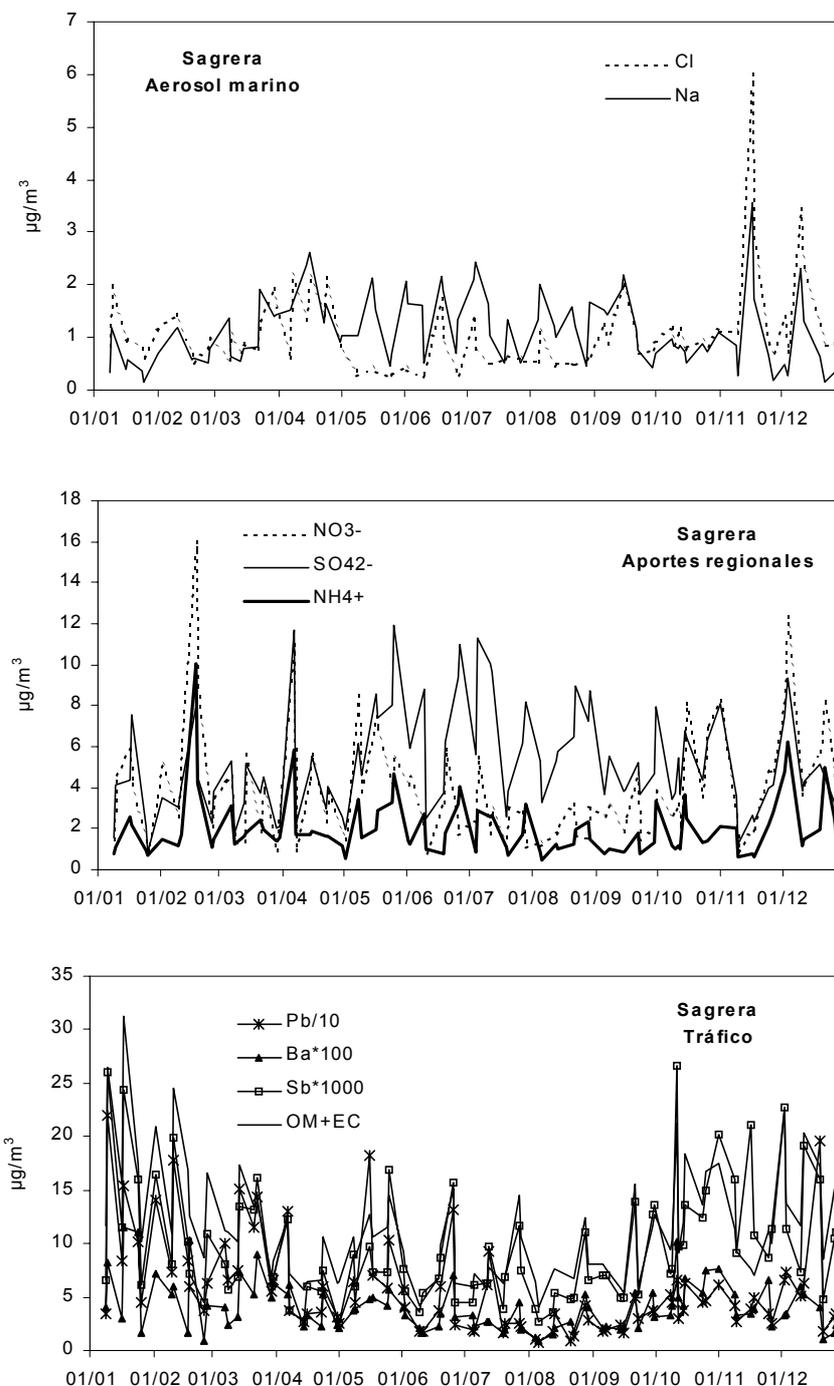


Figura 6.3.4. Serie temporal de componentes de  $\text{PM}_{10}$  con tendencia estacional: aportes regionales, tráfico y aerosol marino.

Los máximos niveles de Na y Cl<sup>-</sup> registrados a finales de año (16/11/01 y 10/12/01) se produjeron bajo situaciones sinópticas dominadas por potentes centros de altas presiones sobre el Sur del Reino Unido, que indujeron fuertes vientos de componente Este en el Levante peninsular.

Los aportes denominados regionales tienen que ver con la transformación de NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub> emitidos en las zonas industriales que rodean Barcelona a NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El nitrato amónico, como ya ha sido descrito anteriormente, es estable en la atmósfera en invierno mientras que no lo es en verano y en zonas costeras, cuando la fase dominante es HNO<sub>3</sub> (gas). Es por ello que en la gráfica se aprecia un mínimo estival de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ( 2 µg/m<sup>3</sup>) que contrasta con los valores alcanzados en invierno (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> entre 2-4.5 µg/m<sup>3</sup> con máximos de 16 µg/m<sup>3</sup>). Por el contrario, los niveles de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> varían en términos absolutos y relativos de forma paralela a los de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en invierno (entre 2-5 µg/m<sup>3</sup>). Sin embargo, en verano aunque la variación de los niveles es paralela, el ratio SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (6-10 µg/m<sup>3</sup> y 2-5 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente) incrementa mucho respecto al invierno. Ello se debe a: a) los ya citados bajos niveles estivales de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, y b) a la mayor velocidad de oxidación estival de SO<sub>2</sub> (Hidy, 1994; Querol et al, 1999). Los niveles de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> no presentan una variación estival marcada dados los elevados niveles de sulfato amónico y bajos de nitrato amónico en el periodo estival, y los elevados niveles de nitrato amónico y bajos de sulfato amónico en invierno.

Por otra parte, los aportes relacionados con el tráfico destacan por su marcada estacionalidad. Los principales trazadores de este tipo de emisiones son, como se verá más adelante, OM+EC, Pb, Ba y Sb. Los niveles de Cd constituyen también un buen trazador para las emisiones del tráfico. Como se puede apreciar en la Figura 6.3.4, los cuatro componentes (Cd no incluido por razones de escala) presentan la misma evolución estacional a lo largo del año, y sus concentraciones maximizan en invierno. La menor capacidad dispersiva de la atmósfera en este periodo facilita la acumulación de contaminantes locales que en verano se encuentran mucho más diluidos.

En contraposición con lo descrito hasta el momento, los niveles de los elementos y componentes incluidos en la Figura 6.3.5 no siguen ninguna tendencia estacional definida a lo largo del año. Los aportes industriales recibidos de forma más directa desde el entorno próximo a la estación y los aportes de material particulado crustal (en parte ligados a las intrusiones de masas de aire africano) no dependen de las épocas del año, y por ello presentan máximos aleatorios.

En primer lugar se ha detectado la evolución paralela de los niveles de V, Ni y Cr, lo cual indica la existencia de una fuente común que podría ser posiblemente una central térmica de fuel-oil ubicada en los márgenes del río Besós (Pacyna, 1986). Los máximos esporádicos como los registrados los días 06/04/01, 16/05/01 y 25/06/01 son así debidos al impacto directo de las emisiones de esta industria sobre el área de estudio bajo situaciones sinópticas de gran estabilidad atmosférica (predominio de las altas presiones).

La evolución estacional de los componentes crustales en Sagrera es bastante aleatoria y presenta una elevada variabilidad intra-anual. Estas variaciones son debidas a la proximidad de un parque de recreo a la estación de muestreo, en el que la cobertura vegetal es escasa y el substrato de tierra fácilmente erosionable. La influencia de las actividades realizadas en el parque sobre los niveles de material particulado y su composición química es elevada en Sagrera, como se demuestra en la Figura 6.3.5.

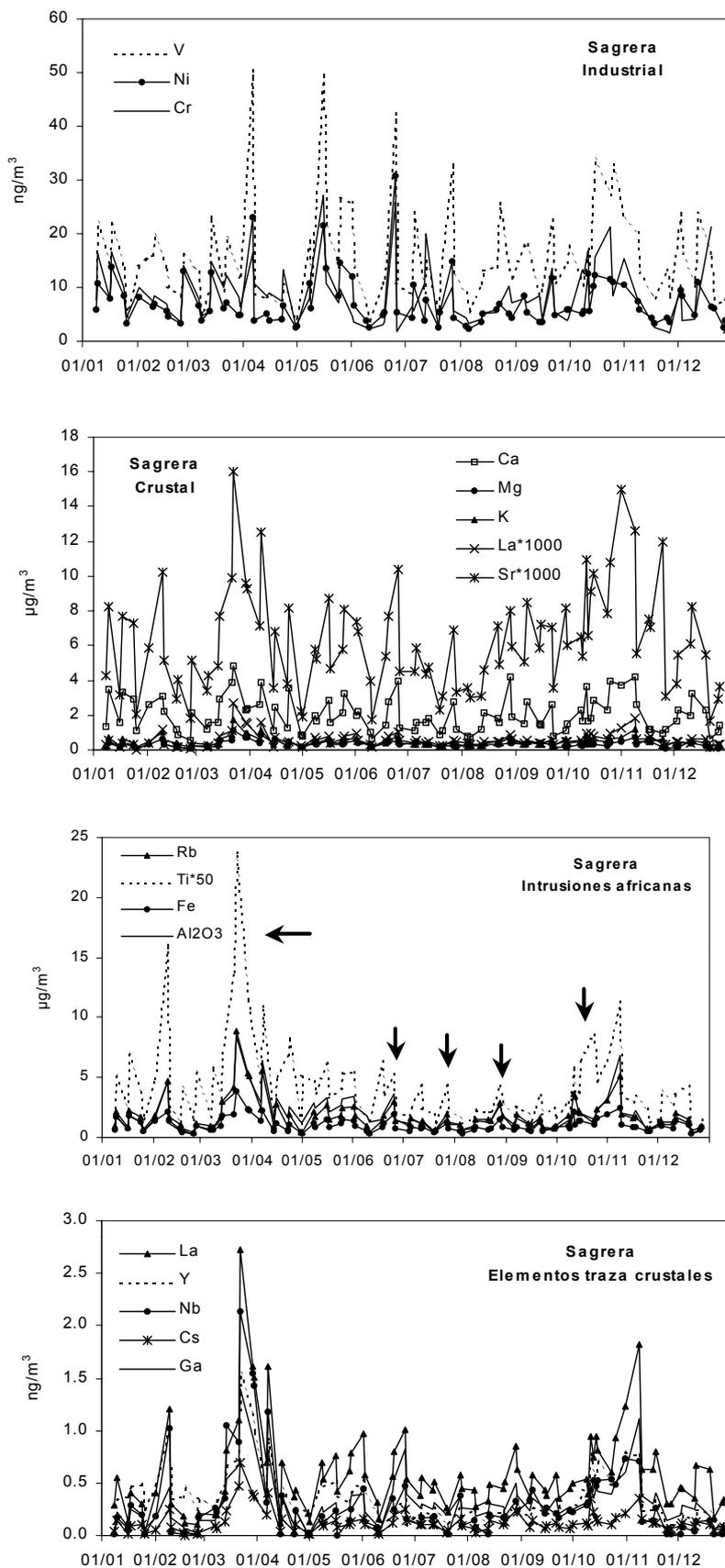


Figura 6.3.5. Serie temporal de componentes de PM<sub>10</sub> sin tendencia estacional definida: aportes africanos (indicados con flechas negras), industriales, de origen crustal y elementos traza crustales.

Los elementos trazadores de los aportes de partículas africanas son en este caso  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Fe, Ti y Rb (los niveles de Sr, habitualmente un buen trazador, presentan notables interferencias de otras fuentes en Sagrera). Los máximos ligados a las intrusiones africanas han sido indicados con flechas negras en la Figura 6.3.5, y se aprecia el elevado grado de correlación entre las variaciones de todos los elementos tanto bajo episodios de intrusión como fuera de ellos. Los máximos detectados en los días 09/02/01 y 08/11/01 son probablemente intrusiones africanas, aunque se carece de datos suficientes para afirmar el transporte de polvo a pesar de que existen indicios que lo sugieren.

Por último, es necesario destacar el comportamiento de ciertos elementos traza en la estación de Sagrera que, a pesar de ser poco significativos en cuanto a masa, son importantes dado el elevado grado de correlación entre sus concentraciones. Elementos como Tierras Raras, Ga, Y, Nb y Cs presentan una evolución muy similar a lo largo del año, que comparte los máximos anuales con elementos crustales relacionados con aportes africanos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Fe, Ti y Rb. Estos elementos (Tierras Raras, Ga, Y, Nb y Cs) estarían así relacionados con los aportes de polvo mineral africano.

### **6.3.3. Identificación y cuantificación de fuentes**

#### **6.3.3.1. Fuentes de PM10**

Una vez descrita la variación de los niveles de componentes de PM10 y PM2.5, se ha realizado un análisis de componentes principales para obtener las distintas fuentes o factores que contribuyen a incrementar los niveles de PM10 en Sagrera. El resultado de dicho análisis de componentes principales ha sido la identificación de cinco fuentes, que explican el 80% de la varianza de las muestras. En función de los perfiles químicos asociados a cada fuente (Tabla 6.3.3), estas fuentes se definen como crustal, tráfico, industrial, marina y combustión. Los componentes cuyo peso (loading factor) se encuentra entre 0.30 y  $-0.1$  han sido retirados de la tabla.

El primero de los factores agrupa elementos y componentes de origen típicamente crustal como son  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , La, Mn, Fe, Ti y Mg, y en menor medida Sr, Co, Ca y  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Este factor incluye de esta manera tanto elementos que representan el material particulado crustal de origen local (Ca, Mg, K) como de origen externo (transporte de polvo africano,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Fe, Ti, Sr). Esta fuente representa el 42% de la varianza de las muestras, y es así un componente fundamental del PM10 en Sagrera.

El perfil químico del segundo factor de la Tabla 6.3.3 se corresponde con las emisiones características del tráfico, y representa el 18% de la varianza de las muestras. En este factor se encuentran asociados componentes como la materia orgánica y el carbono elemental (OM+EC), Cu, Cd, Pb, Zn, Ba, Sn y Cr, relacionados con la combustión y el desgaste de frenos y otros elementos de los automóviles (Sternbeck et al., 2002). El Sb, habitualmente buen trazador de este tipo de emisiones, no aparece destacado en este análisis. Las variaciones de los niveles de Ca también se encuentran relacionadas a las anteriores, representando el desgaste del firme. Sin embargo, destaca el escaso peso de otros elementos crustales en este factor (ausencia de Al, K, Mg) ligados a la resuspensión del material particulado por el tráfico como suele ser habitual en este factor. Esto indicaría que la composición del material crustal resuspendido por el tráfico en esta zona posee una composición mayoritariamente cálcica. Con menor grado de correlación con los anteriores elementos, aunque todavía significativa, se muestran V, Fe,  $\text{NO}_3^-$  y Co, y destaca la anticorrelación con las variaciones de los niveles de Na, que implica la renovación de

las masas de aire cargadas de contaminantes locales cuando se produce la entrada de la brisa de mar o procesos de advección de masas de aire atlántico.

El tercero de los factores aislados por el análisis de componentes principales se asocia esencialmente a tres componentes:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{nmSO}_4^{2-}$ . Asimismo aparece también reflejado en este factor el As. Esta fuente presenta así un carácter marcadamente regional-industrial, y representa las emisiones generadas en los alrededores de Barcelona que se adentran en la ciudad como consecuencia de circulaciones a escala regional. Estas circulaciones poseen un recorrido suficiente para permitir la oxidación de los gases emitidos (principalmente  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ), que son detectados en forma de sulfatos y nitratos en Sagrera. Estos aportes de material particulado de origen industrial dependen en gran medida de la existencia de escenarios meteorológicos caracterizados por la estabilidad atmosférica y la ausencia de fuertes procesos de advección de masas de aire. La ligera anticorrelación con los niveles de Cl corroboran esta afirmación.

Tabla 6.3.3. Resultados del análisis de componentes principales aplicado a los datos de PM10 obtenidos para Sagrera 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.

<b>Factor 1 Crustal</b>		<b>Factor 2 Tráfico</b>		<b>Factor 3 Industrial</b>		<b>Factor 4 Marino</b>		<b>Factor 5 Combustión</b>	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.95	OM+EC	0.89	$\text{NH}_4^+$	0.93	Na	-0.86	V	0.75
La	0.94	Cu	0.82	$\text{NO}_3^-$	0.82	Cl	-0.80	Ni	0.75
K	0.93	Cd	0.80	$\text{nmSO}_4^{2-}$	0.62	Mg	-0.44	$\text{nmSO}_4^{2-}$	0.63
Mn	0.92	Pb	0.71	As	0.37			Cr	0.59
Fe	0.91	Zn	0.71	Cl	-0.18			Co	0.46
Ti	0.90	Ba	0.68					As	0.37
Mg	0.87	Sn	0.62					Cu	0.33
Sr	0.77	Cr	0.49					Cl	-0.32
Co	0.73	Ca	0.48					$\text{P}_2\text{O}_5$	-0.49
Ca	0.72	Ni	0.46						
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.64	V	0.39						
Ba	0.46	Fe	0.36						
As	0.44	$\text{NO}_3^-$	0.34						
		Co	0.34						
		Na	-0.25						
<b>% Var. = 42</b>		<b>% Var. = 18</b>		<b>% Var. = 9</b>		<b>% Var. = 6</b>		<b>% Var. = 5</b>	

La fuente marina constituye el cuarto factor identificado, que representa el 6% de la varianza de las muestras. En este factor destacan únicamente las variaciones de Na, Cl y Mg, como componentes principales del aerosol marino. Es importante notar que en este caso todos los loading factors aparecen con signo negativo, mientras que varios elementos como  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  y Ca (loading factors <0.30) aparecían con signo positivo. El análisis de componentes principales evalúa los diferentes grados de correlación entre elementos, y por tanto la asignación del signo positivo o negativo es arbitraria, y simplemente cuestión de la base de referencia. Es por ello que la diferencia de signos entre Na y Ca implica únicamente la anticorrelación entre sus variaciones, y la concordancia de signos entre Na, Cl y Mg, la existencia de una fuente común para los tres elementos. Así, en los escenarios en los que predomina la advección marina o la circulación de la brisa disminuyen los niveles de contaminantes de origen local como  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  y Ca. Para los cálculos posteriores y la cuantificación

de las fuentes se considerarán los loading factors correspondientes al factor 4 cambiados de signo, para considerar la contribución positiva de Na, Cl<sup>-</sup> y Mg.

El último de los factores identificados por este análisis explica únicamente el 5% de la varianza de las muestras, y se encuentra ligado a procesos de combustión. Los elementos predominantes en este factor son V, Ni, nmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cr y Co, que constituyen los principales trazadores de las emisiones de centrales térmicas de fuel-oil (Pacyna, 1986) como la ubicada en las márgenes del río Besós durante el periodo de estudio. Las variaciones de este factor anticorrelacionan con los niveles de Cl<sup>-</sup> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, lo que podría indicar que el impacto de este tipo de emisiones se produce bajo situaciones meteorológicas en las que no se registran aportes de la brisa marina ni de origen crustal (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en el factor 1).

Como resultado de los cinco factores descritos, en la Figura 6.3.6 se muestran las contribuciones medias a PM<sub>10</sub> en Sagrera: 32% tráfico, 32% crustal, 22% industrial, 8% combustión, 5% marino y 1% indeterminado. Estas contribuciones concuerdan con las obtenidas por medio de la suma de componentes químicos reflejada en la Figura 6.3.1, ya que las fracciones comunes son muy similares (crustal = 32% frente a 34%, marino = 5% en ambos casos). La mayor diferencia estriba en la fracción indeterminada, que disminuye de 13% (suma de componentes químicos) a 1% (análisis de componentes principales).

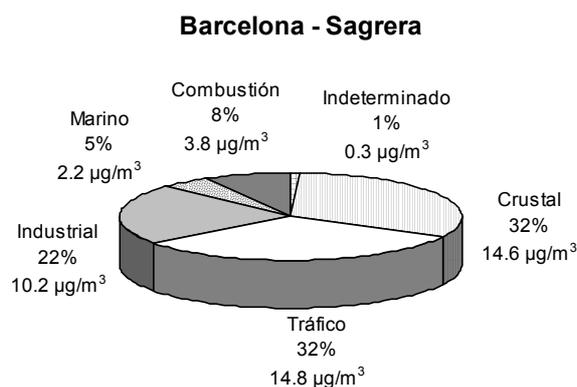


Figura 6.3.6. Contribución de fuentes a la media anual PM<sub>10</sub> a partir de los factores determinados por el modelo de receptor a partir de los datos obtenidos durante el año 2001.

Si se observa la contribución de las distintas fuentes en valores absolutos, se aprecia la elevada importancia de la componente crustal, que constituye 14.6 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>, un valor ya muy próximo al límite anual establecido por el Real Decreto 1073/2002 para el año 2010 (20 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>). Es necesario tomar en consideración que un determinado porcentaje de esta fracción crustal es debido a la influencia del parque en el que está ubicada la estación, y que este porcentaje es difícil de precisar. Por lo tanto, a diferencia de otras estaciones en la Península Ibérica, la fracción crustal no se corresponde enteramente en Sagrera con aportes de tipo natural. Esta fracción es equiparable al tráfico, que contribuye con 14.8 µg/m<sup>3</sup> a los niveles de PM<sub>10</sub>. Si se suman las componentes mineral y marina (14.6 µg/m<sup>3</sup> y 2.2 µg/m<sup>3</sup> respectivamente, 16.8 µg/m<sup>3</sup> en total), el resultado constituye el 84% del valor límite anual propuesto para el año 2010 y el 42% del valor límite para 2005. Partiendo de estos niveles parece inevitable la superación del valor límite anual de 20 µg/m<sup>3</sup> establecido para 2010.

Con la intención de confirmar la calidad de los datos obtenidos a través de la regresión multi-lineal se ha realizado la reconstrucción de los niveles de PM<sub>10</sub> a partir de la suma de las contribuciones de las cinco fuentes identificadas, y se ha representado la correlación entre los valores obtenidos y los gravimétricos en la Figura 6.3.7. La

pendiente de la recta obtenida (0.93) y el coeficiente de correlación ( $R^2=0.94$ ) demuestran la similitud entre ambos conjuntos de datos, confirmando así la validez del análisis. El valor de la ordenada en el origen (3.48) indica la masa (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) no justificada por el análisis.

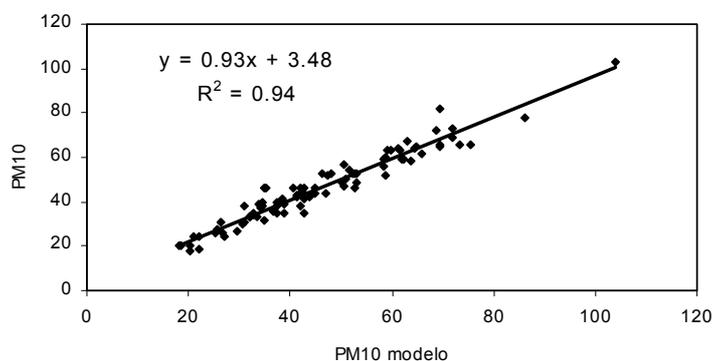


Figura 6.3.7. Correlación entre los valores de PM10 obtenidos durante el muestreo y aquellos obtenidos a partir del modelo (valores diarios).

### Análisis estacional de la contribución de los factores de PM10

La evolución estacional de los factores definidos se muestra en la Figura 6.3.8. En la estación de Sagrera dos de los cinco factores presentan una tendencia estacional determinada: el tráfico y los aportes relacionados con la combustión (centrales térmicas). Los factores industrial, crustal y marino, por el contrario, varían de forma aleatoria a lo largo del año.

El factor tráfico presenta la tendencia característica de los entornos típicamente urbanos, en los que las condiciones atmosféricas más estables inducen la mayor concentración de los contaminantes emitidos localmente en invierno. La tendencia estacional se caracteriza así por presentar máximos en invierno ( $25\text{-}35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y un mínimo en verano ( $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Los aportes relacionados con la combustión maximizan en verano ( $5\text{-}10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). En un principio esta tendencia podría parecer inesperada, ya que en verano el espesor de la capa de mezcla es máximo y así lo es también la dilución de los contaminantes atmosféricos. Sin embargo, en el caso de las centrales térmicas este incremento del espesor de la capa de mezcla puede originar un máximo de partículas en verano. Dada la elevación de las chimeneas, en invierno éstas se pueden encontrar por encima de la capa de mezcla, de modo que los contaminantes emitidos no repercuten directamente sobre los niveles en superficie. En verano, el espesor de la capa de mezcla puede incrementar hasta superar la altitud de las chimeneas, quedando así las emisiones confinadas en dicha capa y por tanto con influencia sobre los niveles de contaminantes en superficie (Querol et al., 1998). Por otra parte, la tendencia estacional descrita podría deberse también a la operativa de las centrales térmicas de fuel-oil de la zona, que se ven sometidas a una mayor demanda energética estival. Asimismo, la dinámica atmosférica en la zona de estudio también favorecería la aparición de este máximo de verano, ya que en esta época la entrada de la brisa marina transporta hacia la ciudad los contaminantes emitidos hacia el mar durante la noche por la brisa de tierra. En invierno esta recirculación de contaminantes no se produce, ya que a lo largo del día predomina el flujo de derrame que transporta los contaminantes emitidos a lo largo del valle del Besós hacia el mar. Sobre esta tendencia estacional se superponen tres máximos puntuales (Figura 6.3.10, 15, 17 y

24  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) que se produjeron bajo escenarios sinópticos dominados por el estancamiento atmosférico por la presencia de centros de altas presiones sobre el Nordeste peninsular.

Los tres factores restantes presentan máximos esporádicos a lo largo del año. En el factor industrial se detectan máximos puntuales en invierno (máximo de 45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), que también se produjeron bajo situaciones dominadas por la presencia de centros de altas presiones sobre el Nordeste peninsular. En cuanto al factor marino, cabría esperar un máximo estival relacionado con el incremento de la intensidad de la circulación de la brisa marina, que sin embargo no se aprecia. La elevada proximidad de la estación de muestreo a la costa y el efecto de canalización inducido por el valle del Besòs podrían ser el origen de esta constancia del factor marino (2-4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a lo largo de todo el año), ya que tanto en invierno como en verano la zona de estudio se encuentra bajo la influencia del aerosol marino. Los dos máximos registrados en Noviembre y Diciembre coinciden con situaciones meteorológicas caracterizadas por el transporte de masas de aire desde la cuenca mediterránea hacia la Península Ibérica. Por último, el factor crustal parece presentar un nivel de fondo relativamente homogéneo a lo largo del año (10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sobre el que se superponen máximos aleatorios (de hasta 75  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , en su mayoría asociados a intrusiones de masas de aire africano). Este elevado nivel de fondo está constituido, en un porcentaje limitado, por la contribución de material particulado del substrato del parque en el que está asentada la estación de muestreo.

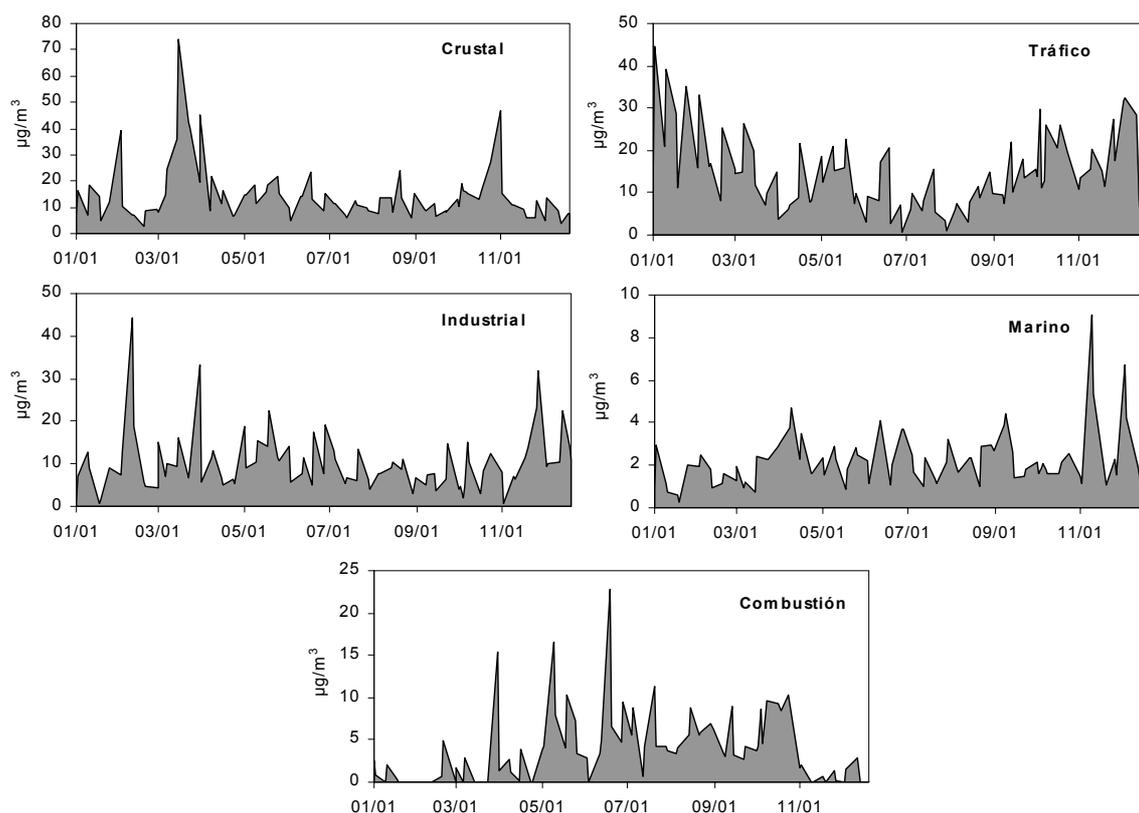


Figura 6.3.8. Evolución estacional de los cinco factores identificados con contribución a los niveles de PM10 en Sagrera, a partir de los datos obtenidos durante 2001: crustal, tráfico, industrial, marino y combustión.

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

La aplicación de un análisis de regresión multi-lineal de las concentraciones de los diferentes elementos y componentes analizados sobre los cinco factores identificados permite obtener el porcentaje de dichos componentes que es atribuible a cada uno de los factores o fuentes principales. Los resultados de este análisis se muestran en la Tabla 6.3.4 y la Figura 6.3.9, y han sido calculados por regresión multi-lineal por medio de la repartición de toda la masa de cada elemento entre los factores con p-valor más significativo (método forward-stepwise). Es importante destacar que no todos los factores contribuyen a los niveles de todos los elementos, al igual que en ocasiones ciertas fuentes 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 el factor como nulo, y su contribución se ha repartido de forma proporcional y ponderada entre las fuentes restantes. Los porcentajes de determinación obtenidos por este método para cada uno de los elementos oscilan entre 97 y 106%. La Tabla 6.3.4 muestra así que

- El factor crustal contribuye entre 33 y 92% a los niveles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ca, K, Mg, Fe,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Ti, Mn, Co, As, Rb, Sr y Ba.
- El factor tráfico contribuye entre 28 y 71% a los niveles de OM+EC, Ca, Fe,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_3^-$ , V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb, Ba y Pb.
- El factor industrial contribuye entre 29 y 83% a los niveles de  $\text{nmSO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , As y  $\text{NH}_4^+$ .
- El factor marino contribuye entre 37 y 82% a los niveles de Na, Cl y Mg.
- El factor combustión contribuye entre 23 y 38% a los niveles de  $\text{nmSO}_4^{2-}$ , V, Cr, Ni y As.

En la Figura 6.3.9 se ha representado la evolución estacional de las contribuciones de las fuentes para varios componentes de PM10 (Tabla 6.3.4). Este análisis temporal junto con los resultados de la Tabla 6.3.4 permite establecer tres grupos de componentes a partir de las fuentes que los aportan:

1. Componentes cuyos niveles dependen de una sola fuente:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , K, Na. En la Figura 6.3.9 se aprecia que los niveles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dependen de forma casi exclusiva (92%) de las variaciones del factor crustal. Este factor también es decisivo para los niveles de K (66%), aunque se registra también la influencia minoritaria de otras fuentes. Por otra parte, las variaciones del factor industrial determinan los niveles de  $\text{NH}_4^+$  (83%), y el factor marino los de Na (82%).
2. Componentes cuyos niveles dependen de dos fuentes, con variación estacional:  $\text{nmSO}_4^{2-}$ , Mg,  $\text{NO}_3^-$ . El origen de  $\text{NO}_3^-$  en verano es esencialmente industrial (93%), mientras que en invierno el peso de este factor disminuye hasta el 76%. Por el contrario, la contribución del tráfico a los niveles de  $\text{NO}_3^-$  incrementa de 17% en verano a 36% en invierno. La contribución industrial a los niveles de  $\text{nmSO}_4^{2-}$  es dominante en invierno (76%), aunque en verano los aportes relacionados con procesos de combustión, prácticamente inexistentes en invierno, alcanzan el mismo peso relativo (39% ambas fuentes). Por último, los niveles de Mg vienen determinados a lo largo del año por los aportes marinos (37%), pero sobre este fondo se superponen máximos esporádicos que corresponden a contribuciones crustales.

3. Componentes cuyos niveles dependen de más de dos fuentes: OM+EC, Fe, Ba, V, Ca. En la Figura 6.3.9 se muestran casos como los de OM+EC y Fe, en los que a pesar de la contribución de numerosas fuentes, se aprecia claramente el predominio de una de ellas (tráfico para OM+EC, crustal para Fe). Por el contrario, para elementos como Ba, V o Ca el grado de mezcla entre las fuentes es mayor, aunque todavía permite identificar tendencias estacionales. Así, los niveles de Ba vienen determinados por los factores tráfico (61%), crustal (33%) y combustión (5%), con una distribución anual en la que predominan los aportes del tráfico en invierno y se detecta la combustión en verano. Los niveles de Ca presentan una tendencia estacional similar para los mismos factores (47% crustal, 39% tráfico, 11% combustión). Los niveles de V, por su parte, dependen de los factores combustión (38%), tráfico (33%), industrial (16%) y crustal (13%).

Tabla 6.3.4. Contribución en porcentaje de cada uno de los cinco factores/fuentes identificados a varios de los diferentes elementos y compuestos analizados.

	Crustal	Tráfico	Industrial	Marino	Combustión	%Determinación
OM+EC	10%	70%	16%		3%	99%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92%			6%	5%	98%
Ca	47%	39%			11%	97%
K	66%	18%	5%	7%	4%	100%
Na	11%			82%	6%	99%
Mg	58%			37%	5%	101%
Fe	64%	31%			5%	99%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	55%	35%	10%			100%
nmSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		8%	52%	5%	31%	97%
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		28%	73%		4%	105%
Cl	11%	20%		73%		104%
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		8%	83%		6%	97%
Ti	83%	18%				101%
V	13%	33%	16%		38%	100%
Cr	21%	48%			31%	100%
Mn	71%	30%				101%
Co	49%	29%			20%	98%
Ni	11%	40%	11%		38%	100%
Cu	9%	69%	6%		15%	99%
Zn	17%	71%			12%	100%
As	36%	18%	29%		23%	106%
Rb	90%	8%			2%	101%
Sr	47%	25%		15%	11%	98%
Cd		84%		18%		102%
Sb	15%	74%	7%		5%	101%
Ba	33%	61%			5%	99%
Pb	22%	71%	10%			103%

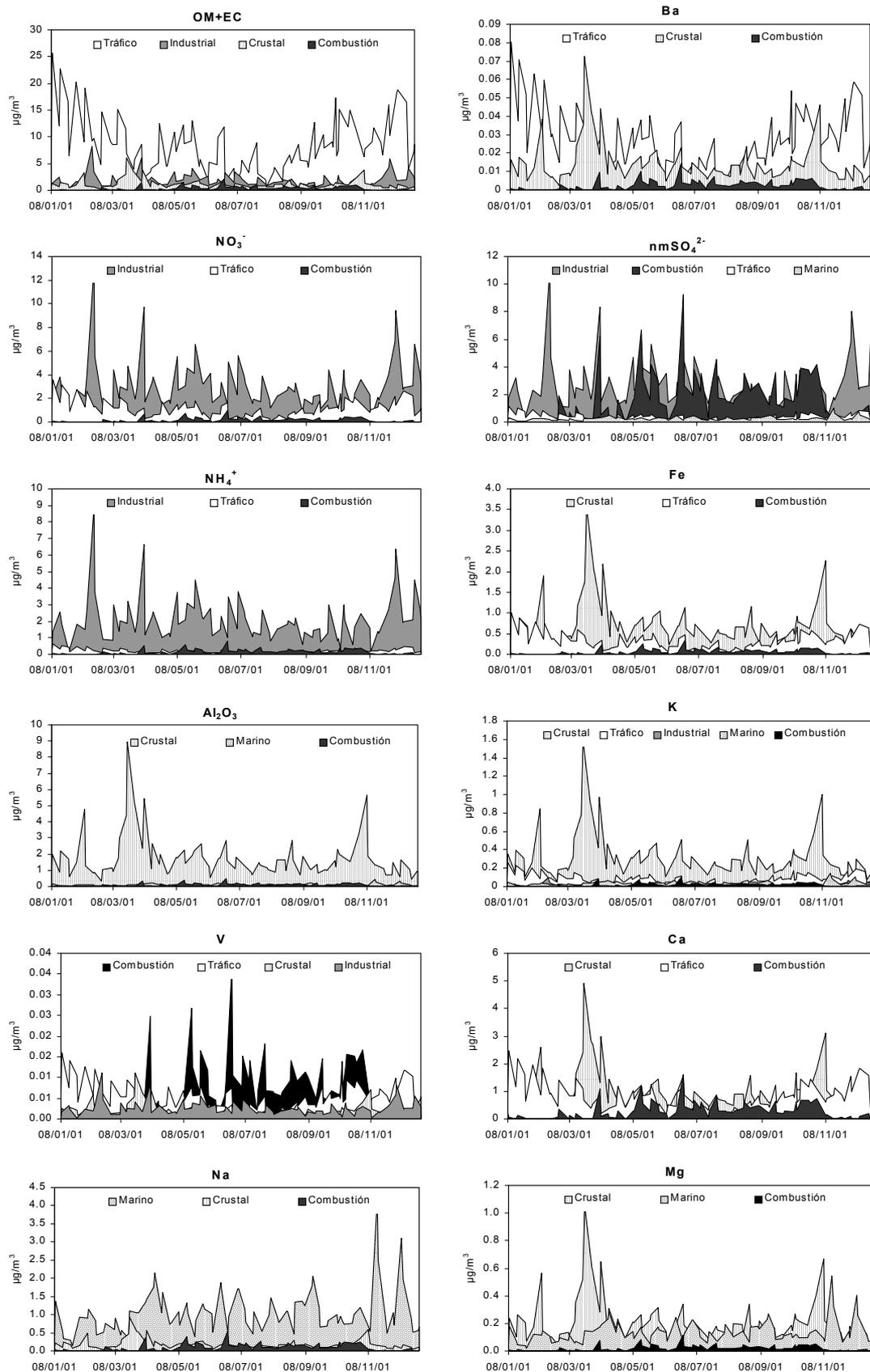


Figura 6.3.9. Evolución estacional de la contribución de las diferentes fuentes identificadas a los principales compuestos y elementos analizados.

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

En la Figura 6.3.10 se ha representado la composición de las 90 muestras de PM10 por orden decreciente en función de la concentración de PM10. De esta manera se evidencian las fuentes con mayor influencia durante los días con mayor y menor contaminación por material particulado atmosférico. En el caso de Sagrera, las fuentes que contribuyen en mayor medida en los días con mayores niveles de PM10 son la crustal, industrial y el tráfico. No obstante, con la única excepción de la fuente marina, la contribución de todas las fuentes disminuye desde las muestras más contaminadas a las menos. Las fuentes crustal y de tráfico incrementan claramente con el aumento de la concentración de PM10. La contribución del factor industrial varía también a lo largo del conjunto de muestras, y se observa un descenso más acentuado en las muestras con menor concentración de PM10. Por último, los aportes relacionados con la combustión incrementan de forma paralela a los niveles de PM10 pero no lo hacen de forma continuada sino esporádica, con incrementos marcados y puntuales que indicarían el impacto de las emisiones de las centrales térmicas de la costa (probablemente la C.T. Besós).

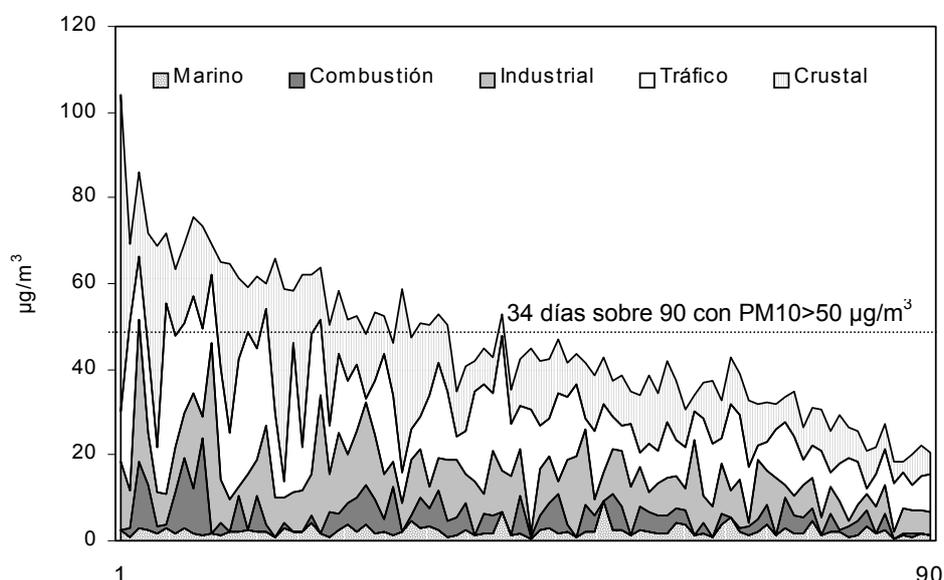


Figura 6.3.10. Contribución de las seis fuentes identificadas a los niveles de PM10 para las 90 muestras seleccionadas de 2001, ordenadas en sentido decreciente en función de los niveles de PM10. Se ha indicado el valor límite diario para los años 2005 y 2010 ( $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ) establecido por la directiva 1999/30/CE.

Durante los 34 días (sobre 90 de muestreo) en los que se supera el valor límite diario de  $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , como muestra la Figura 6.3.11.a, la composición media del material particulado es eminentemente antropogénica (medias de 30% tráfico + 20% industrial + 8% combustión) aunque se detecta también un elevado porcentaje de la fracción crustal (34%). Es necesario destacar así que dicha composición es el producto de una mezcla de escenarios de aporte de material particulado, y que ninguno de ellos predomina de forma preferente. Un análisis detallado de los 34 casos permite identificar 3 tipos de escenarios en los que la composición de PM10 viene determinada esencialmente por una fuente: tráfico, crustal e industrial.

El primero de estos grupos (tráfico, Figura 6.3.11.b) se compone de 10 días, y en ellos los aportes relacionados con el tráfico constituyen en promedio el 51% de la masa total de PM10. El factor crustal es el segundo en peso (21%) dentro de este grupo de

muestras, probablemente debido a procesos de resuspensión de material particulado local.

Las muestras en las que predomina la componente crustal (10 días en total, Figura 6.3.11.c) forman el segundo grupo, y coinciden en su mayoría con episodios de aporte de material particulado africano. Durante estos días la fracción crustal constituye, en promedio, el 60% de la masa de PM<sub>10</sub>. Sin embargo, también se contabiliza un número limitado de días en los que los aportes crustales son de origen local (resuspensión). En el tercero de los grupos, mucho menos representativo (3 muestras, Figura 6.3.11.d), predomina la componente industrial, que supone el 50% de la masa de PM<sub>10</sub>. Los 11 casos restantes presentan un perfil químico determinado por la mezcla entre las diferentes fuentes.

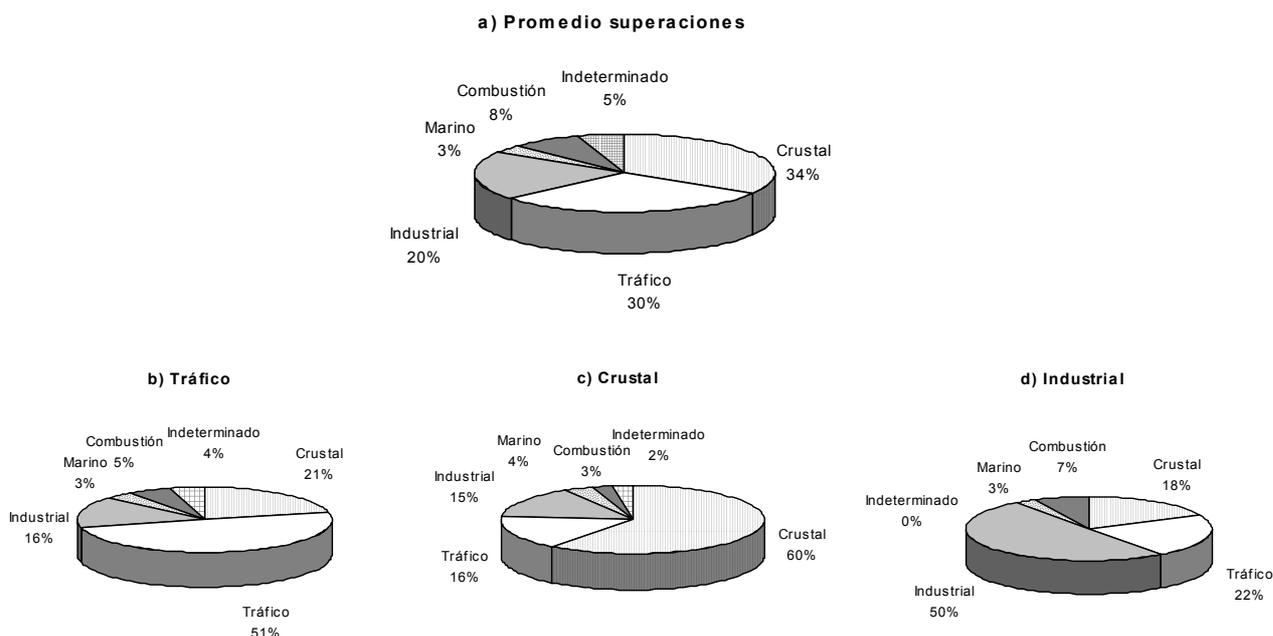


Figura 6.3.11.a. Contribución de fuentes para los 34 días (sobre 90 de muestreo) en los que se supera el valor límite diario propuesto para los años 2005 y 2010 por la directiva 1999/30/CE ( $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ). b: promedio de 10 días con superación debida a la contribución del tráfico; c: promedio de 10 días con superación debida a la contribución crustal; d: promedio de 3 días con superación debida a la contribución industrial.

### 6.3.3.2. Fuentes de PM<sub>2.5</sub>

El análisis de componentes principales también se ha aplicado a las 44 muestras de PM<sub>2.5</sub> obtenidas en Sagrera durante 2001, con los resultados que se muestran en la Tabla 6.3.5. Este análisis ha permitido la identificación de fuentes con contribución a los niveles de PM<sub>2.5</sub> pero no así su cuantificación por regresión multi-lineal. Ello es debido a dos causas principales. En primer lugar, el número de muestras disponibles es demasiado reducido para poder llevar a cabo una cuantificación de las fuentes identificadas, ya que 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. Asimismo, al reducir drásticamente los aportes de aerosol marino y crustales en PM<sub>2.5</sub> respecto a PM<sub>10</sub>, los factores que contribuyen a las variaciones de los niveles de PM<sub>2.5</sub> 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.

Tabla 6.3.5. Resultados del análisis de componentes principales aplicado a los datos de PM2.5 obtenidos en Sagrera durante el año 2001. Ind + Comb: Industrial + Combustión

Factor 1 Crustal		Factor 2 Ind + Comb		Factor 3 Tráfico		Factor 4 Combustión II	
Ti	0.97	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.87	OM+EC	0.76	Cr	0.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.95	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.85	Cu	0.70	Ni	0.71
Ca	0.93	As	0.82	Cd	0.62	Zn	0.47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.91	V	0.78	Cl	0.61	V	0.45
Mn	0.89	nmSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.68	Sn	0.59	Na	0.38
La	0.87	Pb	0.61	Zn	0.52	Pb	0.35
K	0.86	Mg	0.55	Ba	0.52	nmSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.26
Fe	0.85	Sn	0.54	K	0.30	Cd	0.26
Sr	0.78	Ni	0.53	Cr	0.22	Fe	0.22
Mg	0.51	OM+EC	0.44	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.20	Ca	0.20
Na	0.43	Cr	0.25	Mg	-0.46	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.25
Ba	0.39	La	-0.13			Cl	-0.29
Pb	0.34	Ba	-0.22				
Zn	0.31	Na	-0.39				
OM+EC	0.25						
Cr	0.24						
nmSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.13						
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.19						
<b>% Var. = 34</b>		<b>% Var. = 21</b>		<b>% Var. = 11</b>		<b>% Var. = 6</b>	

A través de este análisis se han obtenido cuatro fuentes principales que contribuyen a los niveles de PM2.5. Las cuatro fuentes coinciden en cierto modo con las identificadas en el análisis de PM10: crustal, industrial + combustión, tráfico y combustión II. La fuente marina no se detecta en la fracción PM2.5 debido al mayor diámetro de las partículas de aerosol marino. El factor denominado industrial + combustión corresponde en PM2.5 a una mezcla entre los factores industrial y combustión definidos para PM10. En este factor se detectan así los aportes industriales-regionales recibidos desde los alrededores de Barcelona (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, nmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, As) pero también las emisiones de procesos de combustión en centrales térmicas (V, Ni). Los niveles de los elementos ligados a ambas fuentes varían de forma independiente en PM10 y conjunta en PM2.5 debido a que la granulometría de las emisiones de las centrales térmicas es mayoritariamente gruesa, y por ello en PM10 estas emisiones forman un factor de emisión independiente. La masa de partículas emitidas por este factor en el rango PM2.5 es mucho menos significativa, y por ello aparece englobada en un solo factor junto con las emisiones industriales-regionales.

Por otra parte, el factor combustión II en PM2.5 está ligado a los procesos de combustión anteriormente descritos, aunque de forma más específica. En este análisis se observa que los elementos con mayor peso en este factor son Cr y Ni, mientras que en PM10 destacan V, Ni y nmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. La ausencia de nmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y el predominio de Cr indican que este factor podría representar las emisiones producidas en centrales térmicas durante los procesos de arranque, que se caracterizan por presentar niveles elevados de elementos relacionados con la corrosión (Cr) y niveles reducidos de SO<sub>2</sub>, emitido únicamente bajo flujo estacionario. De esta manera, en PM2.5 se produce un artefacto por el cual los aportes ligados a procesos de combustión aparecen repartidos

en dos factores diferentes, uno de ellos representando el flujo estacionario (industrial + combustión) y el otro los procesos de arranque (combustión II).

Estas cuatro fuentes representan el 72% de la varianza de las muestras, un resultado similar al obtenido para PM10 (80%). La distribución de la varianza es relativamente similar, con el predominio del factor crustal (42% en PM10 y 34% en PM2.5) y la menor representatividad del factor combustión (5% en PM10 y 6% en PM2.5 para combustión II). La varianza que explica la fuente del tráfico se mantiene dentro del mismo rango (18% en PM10 y 11% en PM2.5), y la mayor diferencia se registra en el factor industrial + combustión que pasa de representar el 9% de la varianza de las muestras en PM10 (factor industrial) al 21% en PM2.5. Este incremento tiene que ver con el hecho de que este factor en PM2.5 incluye las muestras relacionadas con dos fuentes diferentes, industrial y combustión.

Si se observa la composición de PM2.5 en base a la suma de sus componentes químicos (Figura 6.3.1) se aprecia que las fracciones predominantes son aquellas de origen antropogénico (OM+EC y CIS, 72%, 20.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), y que la fracción crustal se reduce del 34% (15.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en PM10 al 15% (4.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en PM2.5. La fracción marina representa únicamente el 2% de la masa total de PM2.5. Si se calcula el ratio PM2.5/PM10 para el promedio de las diferentes fracciones estimadas, se obtienen como resultado los siguientes valores: OM+EC=1; CIS=0.77; trazas=0.50; marino=0.29; crustal=0.28. Se evidencia así la mayor presencia del material particulado de origen antropogénico en la fracción PM2.5, mientras que las partículas de origen crustal o el aerosol marino predominan en la fracción PM10-2.5.

#### 6.3.4. Episodios tipo

Una vez evaluada la composición media de PM10 y PM2.5 en Sagrera durante el año 2001, así como las diferentes fuentes que contribuyen a los niveles de ambas fracciones, en este apartado se ha seleccionado una serie de días representativos de los diferentes tipos de episodio identificados con el fin de llevar a cabo su caracterización química. Los tipos de episodios identificados son:

- I. Aportes crustales de origen natural (intrusiones africanas)
- II. Aportes antropogénicos locales
- III. Episodios de recirculación regional de masas de aire
- IV. Advección atlántica

##### I. Aportes crustales de origen natural (intrusiones africanas)

A lo largo del año 2001 se registraron en Sagrera 20 episodios de intrusión de masas de aire africano (71 días en total). Entre los 90 días en los que se tomaron muestras de PM10 en esta estación, 13 de ellos coincidieron con este tipo de episodio, y destacan por presentar una composición eminentemente crustal (57% de la masa total de PM10, en promedio). Durante estos días se alcanzaron niveles medios diarios de 50-103  $\mu\text{gPM10}/\text{m}^3$  (n=13 sobre 90) y de 24-53  $\mu\text{gPM2.5}/\text{m}^3$  (n=6 sobre 44) (Tabla 6.3.6). Se trata de las concentraciones más elevadas de los cuatro tipos de episodio identificados, tanto para PM10 como para PM2.5, y por tanto es posible afirmar que estos episodios generan el mayor impacto sobre los niveles de partículas en Sagrera, a pesar de su menor frecuencia en comparación con episodios de contaminación local. El ratio PM2.5/PM10 oscila para estos días dentro de un rango de 0.48-0.51, destacando la granulometría gruesa de este tipo de partículas.

Tabla 6.3.6. 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) y de advección atlántica registrados en la estación de Sagera. OM+EC: materia orgánica + carbono elemental; CIS: compuestos inorgánicos secundarios. N: número de días sobre 90 de muestreo de PM10 y 44 de PM2.5.

	PM10		PM2.5	
	Min.	Max.	Min.	Max.
Intrusiones Africanas				
n=13		n=6		
PM2.5/PM10=0.48-0.51				
50-103 $\mu\text{gPM10}/\text{m}^3$		24-53 $\mu\text{gPM2.5}/\text{m}^3$		
Crustal	43%	70%	17%	46%
Marino	2%	10%	1%	3%
CIS	7%	24%	9%	28%
OM+EC	12%	22%	24%	43%
Antropogénico Local – Tráfico				
n=23		n=11		
PM2.5/PM10=0.40-0.58				
35-82 $\mu\text{gPM10}/\text{m}^3$		14-48 $\mu\text{gPM2.5}/\text{m}^3$		
	Min.	Max.	Min.	Max.
Crustal	17%	46%	4%	19%
Marino	2%	26%	2%	7%
CIS	10%	32%	14%	37%
OM+EC	19%	40%	47%	69%
Antropogénico Local – Industria				
n=5		n=3		
PM2.5/PM10=0.65-0.77				
37-78 $\mu\text{gPM10}/\text{m}^3$		48-51 $\mu\text{gPM2.5}/\text{m}^3$		
	Min.	Max.	Min.	Max.
Crustal	10%	28%	4%	5%
Marino	2%	5%	1%	2%
CIS	36%	52%	35%	55%
OM+EC	15%	26%	37%	47%
Regional				
n=3		n=2		
PM2.5/PM10=0.65-0.76				
37-51 $\mu\text{gPM10}/\text{m}^3$		28-33 $\mu\text{gPM2.5}/\text{m}^3$		
	Min.	Max.	Min.	Max.
Crustal	30%	45%	17%	19%
Marino	2%	6%	1%	3%
CIS	20%	31%	25%	28%
OM+EC	17%	28%	38%	43%
Advección Atlántica				
n=8		n=3		
PM2.5/PM10=0.52-0.63				
18-26 $\mu\text{gPM10}/\text{m}^3$		12-15 $\mu\text{gPM2.5}/\text{m}^3$		
	Min.	Max.	Min.	Max.
Crustal	15%	44%	16%	19%
Marino	10%	15%	4%	6%
CIS	11%	30%	16%	35%
OM+EC	17%	50%	41%	59%

En la Tabla 6.3.6 se describen los rangos de variación de las cuatro fuentes identificadas por medio de análisis químicos en PM10 (n=13) y PM2.5 (n=6). La fracción crustal domina en la composición del material particulado durante estos episodios, ya que representa entre el 43-70% de la masa de PM10, y entre el 17-46% de la masa de PM2.5. Es necesario resaltar que la fracción crustal puede alcanzar a suponer el 46% de la masa total de PM2.5 en determinados días de intrusión, y que por tanto también el PM2.5, aunque en menor medida, está interferido por este aporte natural. Los compuestos inorgánicos secundarios (CIS) y la materia orgánica y el

carbono elemental (OM+EC) oscilan durante estos episodios entre 7-24% y 12-22% de PM10 respectivamente, y entre 9-28% y 24-43% de PM2.5. Ello indica que se detecta la influencia de aportes locales (tráfico e industriales) a pesar del predominio de los aportes minerales recibidos desde largas distancias. La fracción marina es poco significativa en PM10 y PM2.5.

En la Figura 6.3.12 se han representado la serie temporal de niveles de material particulado y la composición de PM10 durante un episodio concreto de intrusión de masas de aire africano ocurrido entre los días 22-24/03/01. La influencia del anticiclón del Norte de África indujo flujos de componente Sudoeste hacia el Levante peninsular, que transportaron material particulado africano hacia la zona de estudio. Este transporte tuvo como resultado que el día 22/03/01 se registrara un promedio de  $103 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y  $53 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  en la estación de Sagrera. Destaca el hecho de que el máximo incremento se registra en los niveles de PM10, aunque también es apreciable en PM2.5 y PM1. El 72% de la masa total de PM10 ( $73.8 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ) y el 33% de PM2.5 ( $17.8 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ ) constituye en este día la fracción crustal. Dado el carácter urbano de la estación se registró también un porcentaje relativamente elevado ligado al tráfico (11%,  $11.9 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ) y a la industria (15%,  $16.0 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ). El aerosol marino representa únicamente el 3% de la masa de PM10 ( $2.4 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ).

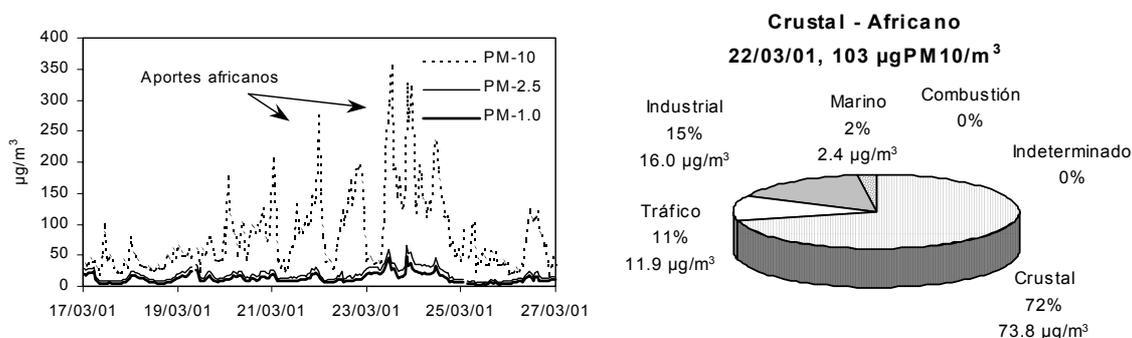


Figura 6.3.12. Serie temporal de niveles de material particulado en la estación de Sagrera. Contribución a los niveles de PM10 de los cinco factores identificados por medio del análisis de componentes principales para el día 22/03/01, en el que el material particulado es de origen esencialmente crustal.

## II. Aportes antropogénicos locales

Los niveles de PM10 registrados bajo situaciones de contaminación local son inferiores a los descritos en el apartado anterior, aunque destacan también por su elevado impacto sobre la calidad del aire en la zona de estudio debido a su mayor frecuencia ( $n=28$  días sobre 90 de muestreo). Se han identificado dos tipos de episodios: relacionados con las emisiones del tráfico ( $n=23$ ) y con aportes industriales ( $n=5$ ). Dado el carácter urbano de la estación de Sagrera los episodios de contaminación local ligada al tráfico son predominantes.

Durante los periodos en los que predominan las emisiones del tráfico los niveles medios diarios de partículas varían entre  $35-82 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  ( $n=23$  sobre 90) y  $14-48 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  ( $n=11$  sobre 44, Tabla 6.3.6). Los ratios PM2.5/PM10 lo hacen entre 0.40-0.58, un rango sólo ligeramente superior al obtenido para la materia mineral africana, ya que la actividad del tráfico conlleva la resuspensión de partículas depositadas sobre el asfalto, de diámetro generalmente grueso. La composición del material particulado viene determinada en este caso por la fracción OM+EC (19-40% de PM10, 47-69% de PM2.5), que domina de forma especialmente marcada en PM2.5 ya que es en esta fracción donde se acumula la materia carbonosa preferentemente. Destaca el elevado

peso de la fracción crustal en PM10 (17-46%), que es del mismo orden que OM+EC, mientras que en PM2.5 la fracción crustal no es tan significativa (4-19%). Una vez más, la presencia de la fracción crustal en PM10 está relacionada con la resuspensión del tráfico. La influencia industrial, recogida en la fracción CIS, es relativamente poco significativa durante estos episodios, aunque al igual que se ha observado con OM+EC, su peso relativo es mayor en PM2.5 que en PM10 (10-32% de la masa de PM10, 14-37% de PM2.5). El aerosol marino constituye entre 2-26% de la masa de PM10 durante estos episodios, y solamente entre 1-7% de PM2.5 debido a su granulometría gruesa. En promedio, durante este tipo de episodio se alcanzan los mayores aportes de aerosol marino (hasta 26% de PM10), probablemente debido a que bajo situaciones de estabilidad atmosférica se registran las emisiones locales del tráfico y la circulación de la brisa marina.

Por otra parte, los días en los que se registra el impacto de los aportes industriales emitidos en los alrededores de Barcelona son menos numerosos que los anteriores (5 industriales frente a 23 de tráfico sobre 90 de muestreo), aunque su influencia en los niveles de partículas también es notable. Los niveles medios diarios alcanzados en estos casos son 37-78  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  (n=5 sobre 90) y 48-51  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  (n=3 sobre 44), y los ratios PM2.5/PM10 oscilan en torno a 0.65-0.77. Las emisiones de tipo industrial se caracterizan por su granulometría fina, de modo que los ratios PM2.5/PM10 son superiores a los obtenidos a partir de las emisiones del tráfico (0.40-0.58). Destaca el hecho de que los niveles de PM10 son muy similares durante episodios de tráfico y los industriales (35-82  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y 37-78  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , respectivamente), pero no así los de PM2.5 (14-48  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  y 48-51  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ , respectivamente). El origen de esta diferencia se encuentra en la mayor influencia de los aportes crustales (de granulometría gruesa) en la contribución del tráfico respecto a la industrial, y al predominio de CIS y OM+EC en las emisiones de la industria, de granulometría fina.

La fracción predominante durante los episodios de aporte de material particulado industrial está compuesta por CIS (36-52% de PM10 y 35-55% de PM2.5), seguida en PM2.5 por OM+EC (37-47%) y en PM10 por la fracción crustal (10-28%) y OM+EC (15-26%). Este predominio de OM+EC en la fracción fina, ausente en la gruesa, es debido a su granulometría fina. Una vez más, los aportes crustales en PM10 tienen su origen en la resuspensión local.

La Figura 6.3.13 muestra dos ejemplos de episodios de contaminación local inducida por emisiones del tráfico y por aportes industriales. Ambos días se caracterizaron por la estabilidad atmosférica causada por la influencia de centros de altas presiones en la zona. Las series temporales de niveles de material particulado muestran el carácter fino de las partículas durante ambos episodios. Los niveles medios granulométricos de partículas alcanzados fueron de 82  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y 40  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  para los aportes de tráfico, y de 78  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y 51  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  durante el episodio de aporte de material particulado industrial.

Bajo la primera de las situaciones la influencia del tráfico en la estación de muestreo es directa, lo cual se refleja en la composición del PM10 (49% de PM10, 39.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , correspondiente al tráfico el día 17/01/01). La componente crustal también es importante (22%, 18.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), consecuentemente con lo reflejado en la Tabla 6.3.6. En el segundo caso, por otra parte, se aprecia un mayor grado de mezcla entre las fuentes a pesar del predominio del factor industrial (39%, 33.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), ya que este aporte se produce desde los alrededores de Barcelona y por tanto su impacto se diluye entre las demás fuentes. Otras fuentes que contribuyen de forma significativa a los niveles de PM10 en este día son el tráfico (17%, 14.96  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), los aportes

crustales (23%,  $19.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y aquellos relacionados con la combustión (18%,  $15.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

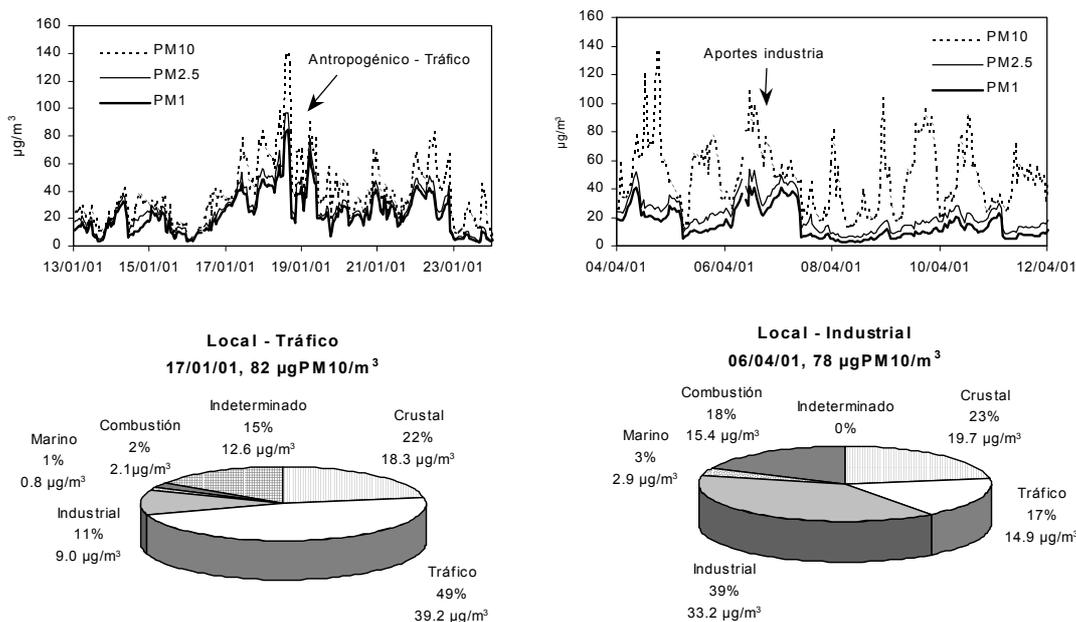


Figura 6.3.13. Series temporales de niveles de PM10, PM2.5 y PM1 en la estación de Sagrera para los periodos 13-24/01/01 y 04-12/04/01. Contribución a los niveles de PM10 de los cinco factores identificados por medio del análisis de componentes principales para los días 17/01/01 y 06/04/01, en los que el material particulado es de origen local (tráfico e industrial).

### III. Episodios de recirculación regional de masas de aire

Este tipo de episodio no se produjo con frecuencia elevada a lo largo de 2001 en la zona de estudio, y en numerosas ocasiones se detectó conjuntamente con otros tipos de aporte (intrusiones africanas y episodios de contaminación local). Así, únicamente se ha logrado aislar 3 eventos de este tipo (10 días en total), y por tanto es posible que los datos reflejados en la Tabla 6.3.6 no sean representativos de todos los episodios regionales que se produjeron en la zona de estudio durante 2001.

Los niveles de partículas que se alcanzaron en los tres días de muestreo (sobre un total de 90) que coincidieron con estos episodios son relativamente elevados y oscilan entre  $37\text{-}51 \mu\text{gPM10}/\text{m}^3$  ( $n=3$  sobre 90) y  $28\text{-}33 \mu\text{gPM2.5}/\text{m}^3$  ( $n=2$  sobre 44), con un ratio  $\text{PM2.5}/\text{PM10}=0.65\text{-}0.76$ . Las partículas son por tanto relativamente finas, como consecuencia de la formación de material particulado secundario. Según lo expuesto en la Tabla 6.3.6, el principal componente de PM10 durante estos episodios es la fracción crustal (30-45%), mientras que en PM2.5 dominan OM+EC (38-43%) y CIS (25-28%). En los episodios regionales se produce la recirculación de masas de aire envejecido, lo cual conlleva tanto la resuspensión de material particulado crustal como la formación de compuestos inorgánicos secundarios. El elevado peso de OM+EC en la fracción fina indica que, dado el carácter urbano de la estación de Sagrera, la influencia del tráfico está patente incluso bajo situaciones de este tipo. La fracción crustal en PM2.5 (17-19%) es poco significativa, como también lo es el aporte marino en ambas fracciones

En la Figura 6.3.14 se muestra la composición de PM10 durante un episodio regional que se produjo entre los días 28/05/01-01/06/01. A pesar de que los episodios de recirculación regional de masas de aire son característicos del verano en el Levante

peninsular, en 2001 se detectó un episodio de este tipo a finales de la primavera, entre los días 28/05/01-01/06/01. La ausencia de importantes advecciones de masas de aire favorecida por la influencia del anticiclón de las Azores produjo el envejecimiento de las masas de aire, en las cuales los niveles de contaminantes particulados incrementaron progresivamente. A ello se sumaron los aportes antropogénicos locales, indicados en la serie temporal de niveles de NO. A través de los mapas de índices y concentración de aerosoles TOMS y SKIRON se confirma la ausencia de aportes de material particulado africano.

La máxima intensidad del episodio se registró el día 30/05/01, en el que se alcanzaron promedios horarios de  $217 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ,  $48 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$  y  $32 \mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$ . Al igual que en los episodios africanos, la granulometría del material particulado es esencialmente gruesa ( $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}=0.2$ ) debido a la resuspensión de materia mineral.

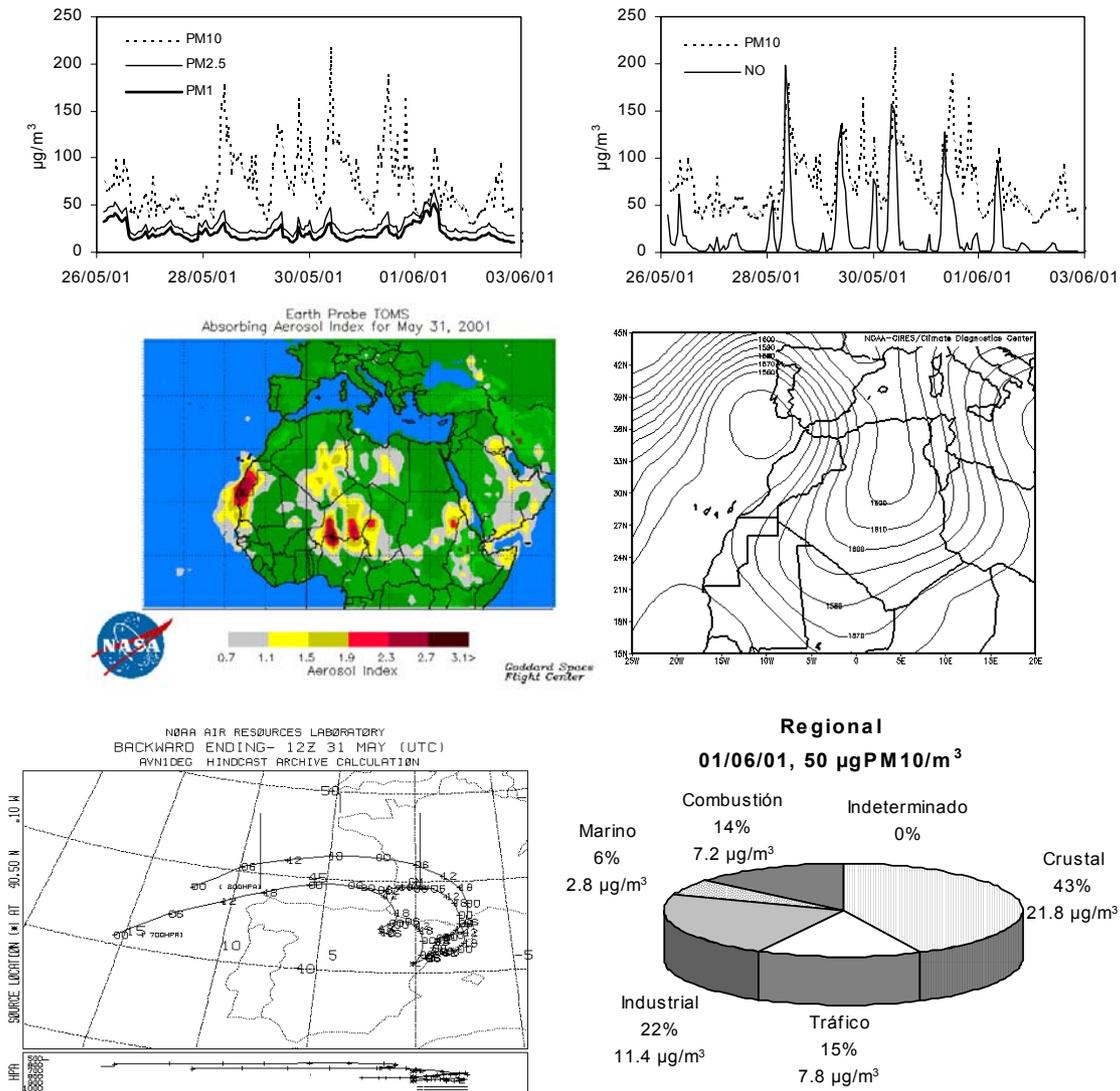


Figura 6.3.14. Episodio de recirculación regional de masas de aire (28/05/01-01/06/01). Series temporales de niveles de material particulado atmosférico (PM10, PM2.5 y PM1) y de NO en la estación de Sagrera. Tanto el mapa TOMS como la imagen satélite SeaWIFS muestran la ausencia de aportes africanos. El esquema de presiones a 925mb y las retro trayectorias calculadas para el día 31/05/01 indican el origen regional de este episodio. Contribución a los niveles de PM10 de los cinco factores identificados por medio del análisis de componentes principales para el día 01/06/01, en el que el material particulado es de origen esencialmente regional.

El día 01/06/01 se seleccionó para efectuar la caracterización química de este tipo de episodio. Los niveles medios diarios alcanzados fueron de 50  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y 28  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ . La fracción crustal posee un peso importante en PM10 (43%, 21.8  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ), aunque no es así en PM2.5 (17%, 4.8  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ ). La componente industrial (22%, 11.4  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ) también tiene un peso relevante, ya que los compuestos englobados dentro de esta fracción ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) suelen asociarse también frecuentemente con masas de aire envejecido, como ocurre en los episodios de recirculación regional. Así, se concluye que durante estos episodios el origen de las partículas es eminentemente crustal e industrial (en forma de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ).

#### IV. Advección atlántica

Los episodios en los que predomina la advección atlántica en la zona de estudio se caracterizan por presentar los menores niveles diarios de partículas (18-26  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y 12-15  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ , n=8 sobre 90 y n=3 sobre 44 respectivamente) y una composición química muy heterogénea. En estos casos no se detecta una fracción con presencia mayoritaria como en los cuatro anteriores, y en todo caso se observa la influencia de emisiones locales como el tráfico. Durante estos días se produce una renovación de las masas de aire en la zona de estudio, y por tanto los escasos aportes que se registran son de carácter urbano (con origen en el entorno más directo de la estación). El ratio PM2.5/PM10 característico para este tipo de episodio varía entre 0.52-0.63, lo cual no indica un tamaño de partícula especialmente grueso, como correspondería a las partículas de aerosol marino. Este hecho se debe a la influencia de fuentes de emisión locales, ya que los episodios de advección atlántica en la península tienen como resultado la reducción de los niveles de partículas, pero no la alteración de su composición química. La Tabla 6.3.6 muestra la importancia relativa de dichos aportes locales, ya que aunque en valores absolutos su contribución es escasa (máximos de 8-9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), éstos representan un porcentaje que puede alcanzar en días concretos el 50% de PM10 (OM+EC=17-50%) y el 59% de PM2.5 (OM+EC=41-59%). Destaca el reducido porcentaje que representa el aerosol marino, que varía entre 10-17% de PM10. En PM2.5, como cabía esperar debido a su granulometría gruesa, representa únicamente el 4-6% de la masa. Esta aparente ausencia de aerosol marino en PM10 tiene su origen en la mezcla de emisiones de diferentes orígenes en la zona de estudio, que a menudo dificulta la selección de muestras en las que predomina una sola fuente.

Entre los 90 filtros de PM10 analizados existen muestras con una contribución de aerosol marino superior al máximo de 17% observado bajo episodios de advección atlántica, especialmente en verano cuando la influencia de la brisa marina es mayor. Sin embargo, durante estos días existe una mayor contribución de fuentes como el tráfico, la industria o los aportes relacionados con la combustión, y como consecuencia no observa el predominio de una sola fuente. Es por este motivo que ciertas muestras con mayor contribución marina no han sido incluidas en este análisis, y así el rango final obtenido para los episodios de advección atlántica no supera el 17% para esta fuente. En cuanto a la fracción CIS, en PM10 abarca un rango amplio de valores (11-30%) mientras que en PM2.5 es ligeramente más significativa (16-35%).

Esta composición se refleja también en la Figura 6.3.15, en la que se ha representado la contribución de las distintas fuentes identificadas a los niveles de PM10 para el 25/02/01. Bajo esta situación de advección atlántica se alcanzaron niveles medios diarios de 20  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  y 13  $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ , muy reducidos en comparación con los máximos horarios de hasta 160  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  registrados tan sólo dos días antes. El tráfico es la fuente mayoritaria en este caso, al representar el 41% de la masa de

PM10 ( $8.2 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ). También es importante en términos relativos la contribución industrial (29%,  $5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y finalmente la crustal (13%,  $2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

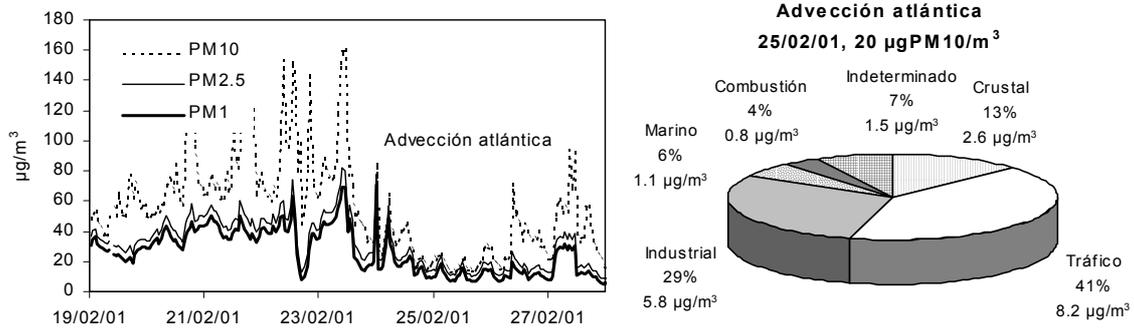


Figura 6.3.15. Serie temporal de niveles de PM10, PM2.5 y PM1 en Sagrera entre 19-28/02/01. Contribución a los niveles de PM10 de los cinco factores identificados por medio del análisis de componentes principales para el día 25/02/01, en el que los niveles de material particulado son reducidos debido al lavado atmosférico producido por la advección atlántica.