

6.5. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES:

Caracterización química de PM10 y PM2.5 en 2001

El primer objetivo del presente capítulo ha sido llevar a cabo la caracterización química de PM10 y PM2.5 en las cuatro estaciones seleccionadas: Llodio, Las Palmas (estación de Mercado Central), Barcelona (Sagrera) y Tarragona. Tal como se ha descrito en el capítulo "Objetivos", el fin último del estudio es la interpretación de las variaciones, la composición y las fuentes del material particulado en la Península Ibérica y Canarias, y para ello se han escogido tres áreas representativas de los diferentes entornos climáticos y geográficos. Una vez realizada la caracterización química para las estaciones mencionadas, además de los resultados obtenidos en este capítulo se consideran también los presentados por Querol et al. (2001 y 2003b), Rodríguez et al. (2003), Artíñano et al. (2003), Salvador (2003), Salvador et al. (2003) y Sánchez de la Campa (2004) en estudios llevados a cabo utilizando la misma metodología en L'Hospitalet (Barcelona), Bemantes (A Coruña), Monagrega (Teruel), Madrid y Huelva. Con ello se pretende contar con un mayor volumen de datos para la comparación con los que se presentan en esta tesis, y lograr una caracterización más detallada de la variación espacial y estacional de los niveles de PM10 y PM2.5 en la Península Ibérica. Finalmente, se realiza también una comparación con los resultados presentados en otros estudios europeos.

6.5.1. Caracterización química: Llodio, Las Palmas, Barcelona y Tarragona

En cada una de las cuatro estaciones seleccionadas el número de muestras escogidas para la caracterización química de los niveles de PM10 y PM2.5 asciende a alrededor de 90 y 45 respectivamente. En la Tabla 6.5.1 se presenta un resumen de los resultados obtenidos, que se han complementado con los datos publicados referentes a L'Hospitalet (Barcelona), Monagrega (Teruel) y Madrid (estación Escuelas Aguirre).

Los resultados que se muestran en la Tabla 6.5.1 han permitido corroborar el carácter urbano y de fondo urbano asignado a las diferentes estaciones, ya que se observa un marcado gradiente para todos los componentes de PM10 (excepto el marino) desde las estaciones de fondo regional (Monagrega) hasta las urbanas de tráfico (Madrid, L'Hospitalet, Sagrera). También los niveles de materia orgánica y carbono elemental (OM+EC) y compuestos inorgánicos secundarios (CIS, $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) permiten caracterizar el tipo de estación, ya que los niveles de OM+EC son trazadores de las emisiones del tráfico y los CIS lo son principalmente de las emisiones de carácter industrial (aunque también representan el tráfico). De esta manera, según estos resultados, entre las cuatro estaciones de muestreo la que se encuentra sometida a una mayor influencia de las emisiones del tráfico es claramente Sagrera (OM+EC en PM10=11.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 25%, frente a 7.9-8.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en las tres estaciones restantes, 18-25%). Ello es debido a la mayor intensidad de la actividad del tráfico en esta zona (estación de tráfico frente a fondo urbano). Es importante resaltar que en Canarias se obtiene un valor muy similar (7.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) al de las estaciones de fondo urbano peninsulares, lo cual demuestra que la concentración de OM+EC es función del tipo de estación.

En las estaciones con influencia industrial y de tráfico se alcanzan las mayores concentraciones de CIS en PM10 (Barcelona, CIS=10.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 23%), mientras que en Las Palmas su influencia es menor (4.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 11%, Tabla 6.5.1). Los niveles de CIS en PM10 en Llodio son inferiores a los registrados en Barcelona, aunque porcentualmente la influencia industrial en Llodio es superior (27% de la masa de PM10 en Llodio frente a 23% en Barcelona).

Estos resultados se observan de igual manera en la fracción PM2.5, donde OM+EC es dominante en Barcelona (12.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 44%) y CIS en Tarragona y Llodio (7.2 y 7.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente, 33 y 31%). El valor obtenido para OM+EC en PM2.5 es ligeramente superior al obtenido para PM10 debido al diferente número de muestras. Al observar estos resultados con respecto a la media anual de PM10 y PM2.5, se obtiene que el peso relativo de OM+EC y CIS en PM2.5 es superior que en PM10 para todas las estaciones. Ello confirma que el diámetro de estos tipos de partícula antropogénica es fino.

Tabla 6.5.1. Composición de PM10 y PM2.5 en diferentes ambientes en España, expresada como $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (tabla superior) y en porcentaje sobre la masa de PM10 y PM2.5 (tabla inferior). OM+EC: materia orgánica + carbono elemental; CIS: compuestos inorgánicos secundarios. SD: sin datos.*: promedio de OM+EC en PM2.5 en Barcelona es ligeramente superior al obtenido para PM10 debido al diferente número de muestras.

	Monagrega	Tarragona	Llodio	Las Palmas	Barcelona	L'Hospitalet	Madrid
	Fondo Regional	Fondo Urbano			Urbano Tráfico		
	1999-2000	2001	2001	2001	2001	1999-2000	1999-2000
PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	21	37	32	44	46	50	48
N	132	88	85	88	90	115	69
OM+EC	2.5	8.8	8.1	7.9	11.3	13.3	18.1
CIS	7.5	10.2	8.7	4.9	10.8	15.3	7.7
Mineral	5.2	9.2	7.3	11.6	15.2	12.9	15.2
Marino	0.7	2.3	2.3	11.5	2.4	2.3	0.8
Indeterminado	5.0	6.6	4.7	6.7	6	7.2	7.5
PM2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SD	22	24	18	28	35	34
N		43	44	47	45	63	38
OM+EC	SD	7.8	8.3	7.9	12.2*	13.4	17.3
CIS	SD	7.2	7.4	3.0	8.3	13.0	6.5
Mineral	SD	1.9	2.3	3.0	4.2	4.2	5.6
Marino	SD	1.0	1.2	1.6	0.7	0.9	0.5
Indeterminado	SD	3.8	3.4	2.8	2.7	4.2	5.8

	Monagrega	Tarragona	Llodio	La Palmas	Barcelona	L'Hospitalet	Madrid
	Fondo Regional	Fondo Urbano			Urbano Tráfico		
	1999-2000	2001	2001	2001	2001	1999-2000	1999-2000
PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	21	37	32	44	46	50	48
N	132	88	85	88	90	115	69
OM+EC	12%	24%	25%	18%	25%	27%	38%
CIS	36%	28%	27%	11%	23%	31%	16%
Mineral	25%	25%	23%	26%	33%	26%	32%
Marino	3%	6%	7%	26%	5%	5%	2%
Indeterminado	24%	18%	15%	15%	13%	14%	16%
PM2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SD	22	24	18	28	35	34
N		43	44	47	45	63	38
OM+EC	SD	35%	35%	44%	44%	38%	51%
CIS	SD	33%	31%	17%	30%	37%	19%
Mineral	SD	9%	10%	17%	15%	12%	16%
Marino	SD	5%	5%	9%	3%	3%	1%
Indeterminado	SD	17%	14%	16%	10%	12%	17%

Si se consideran otros componentes de PM10, la fracción mineral ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ca} + \text{K} + \text{SiO}_2 + \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-} + \text{Mg}$) predomina de forma marcada en Canarias y Barcelona-Sagrera (11.6 y 15.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 26 y 33% respectivamente), aunque por diferentes causas. En Canarias (fondo urbano) el origen de la mayor parte de esta fracción es natural, y está relacionado con los aportes de partículas de origen africano. En Barcelona (urbana de tráfico), por el contrario, un porcentaje de esta fracción es debido a los aportes africanos aunque existe otra componente más importante de origen local. Esta componente está ligada a la resuspensión de material particulado debida a la actividad del tráfico (erosión del pavimento) y a las actividades características de un entorno urbano, como pueden ser los procesos de construcción y demolición. Los episodios de recirculación regional de masas de aire también contribuyen a incrementar la fracción mineral en Barcelona.

La fracción mineral en Llodio y Tarragona podría ser similar a priori, dado que ambas son estaciones de fondo urbano bajo influencia industrial. Sin embargo, las concentraciones registradas son más elevadas en Tarragona (9.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 25%) que en Llodio (7.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 23%). Este hecho es debido a la diferente climatología de las dos zonas de estudio, que influye de dos formas principalmente:

- 1) La frecuencia de episodios africanos en la zona de levante es superior a la de la cornisa cantábrica, como se discute en capítulos anteriores.
- 2) La costa mediterránea se caracteriza por una mayor aridez del terreno, y por el frecuente desarrollo de episodios de recirculación regional de masas de aire. La mayor tasa de resuspensión incrementa así las concentraciones de la fracción mineral en esta zona.
- 3) El paso de frentes con precipitación asociada es más frecuente en el País Vasco que en el levante peninsular, como se ha discutido con anterioridad. Además de producir el lavado de los contaminantes atmosféricos en suspensión, la precipitación provoca un efecto de arrastre del material particulado sedimentado sobre las vías de circulación, que de esta manera ya no es susceptible de ser resuspendido por el tráfico o las circulaciones de índole local. Este efecto es mucho más marcado en la cornisa cantábrica que en el Mediterráneo, y es uno de los principales motivos por los que los niveles de materia mineral en las estaciones de tráfico del Este peninsular son superiores a los registrados en el Norte.

La última de las fracciones identificadas por agrupación de componentes analizados químicamente es la marina ($\text{Na} + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ marino), que alcanza un valor extremadamente elevado en PM10 en Canarias (11.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 26%). En las estaciones peninsulares las concentraciones de aerosol marino se mantienen entre 2-3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (5-6%) en las zonas periféricas, y entre 1-2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2-3%) en la zona central.

La contribución de las fracciones mineral y marina en PM2.5 se ve reducida con respecto a PM10 dada la granulometría gruesa característica de estas partículas. Sin embargo, estas componentes aún están presentes en proporciones importantes. Así, entre 8-16% de PM2.5 en la península y Canarias está aún constituido por materia mineral, y entre 3-9% por aerosol marino.

A partir de los resultados obtenidos para las cuatro zonas de estudio seleccionadas es posible extraer las siguientes conclusiones:

- La actividad del tráfico es responsable de los elevados niveles de OM+EC en PM10 y PM2.5 registrados en las estaciones de tráfico. Asimismo, esta actividad antropogénica es también una de las causas del elevado porcentaje de materia mineral registrado en las estaciones de tráfico con respecto a las de fondo urbano (por erosión del firme de rodadura). Los niveles de OM+EC dependen del tipo de estación.

- La influencia industrial es similar en las estaciones de Llodio y Tarragona (27 y 28% de la masa de PM10 y 32 y 31% de PM2.5, respectivamente). Los menores niveles de PM10 en la cornisa cantábrica son debidos al lavado atmosférico y de material particulado sedimentado por medio de la precipitación.
- Los máximos aportes de material particulado natural (africano y marino) se registran en Canarias.
- Los componentes de origen antropogénico se acumulan preferentemente en las fracciones finas (PM2.5), mientras que los naturales lo hacen en las gruesas (PM10-2.5). No obstante, la contribución de las partículas minerales y marinas es todavía notable en PM2.5 (entre 15-30% de la masa de PM2.5 en función de la estación).

6.5.2. Caracterización química: Península Ibérica y Canarias

Una vez analizada la composición química de PM10 y PM2.5 en las estaciones de muestreo seleccionadas, es posible comparar estos resultados con los de las demás estaciones de la Península Ibérica (Tabla 6.5.1). Así, en primer lugar se observa que las concentraciones de los diferentes componentes se mantienen dentro de unos determinados rangos en función del tipo de estación. A su vez, los valores de estos rangos incrementan en términos generales con el grado de influencia antropogénica de la estación.

La fracción mineral de PM10 varía en el rango de 29-33% (13-15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de la concentración total en estaciones de urbanas de tráfico (Madrid, Barcelona, L'Hospitalet), y de 25-26% (5-12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en estaciones de fondo regional y urbano de la Península y Canarias (Monagrega, Tarragona y Las Palmas). En la estación de fondo urbano en el Norte de la Península Ibérica se registra un porcentaje inferior (22%, 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). La contribución de la fracción mineral a los niveles de PM2.5 se reduce respecto a las definidas para PM10 como se ha visto anteriormente, pero aún está presente en proporciones considerables: 16% (3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en Canarias, de 8-10% (2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en estaciones de fondo urbano y de 12-16% (4-6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en estaciones de tráfico.

La fracción marina no depende del tipo de estación, sino de la ubicación de la misma. Considerando en conjunto las contribuciones minerales y marinas, éstas representan un 30% de la masa de PM10 en los sectores septentrionales de la península (10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), el 40% (12-18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en los sectores orientales, y >55% Canarias (23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Esta contribución aún representa una proporción del 12 al 19% (3-6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de PM2.5 en la península y sobre el 30% (4-5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en Canarias. Consecuentemente, es muy importante resaltar que las interferencias de la fracción mineral y marina no se evitan completamente mediante la sustitución de medidas de PM10 por PM2.5. A pesar de que se reducen los niveles de estos componentes al muestrear PM2.5 en lugar de PM10, en términos relativos el porcentaje de su contribución a los niveles de PM2.5 es todavía elevado. Estas proporciones se reducirían de forma más notable si se midiese PM1 en lugar de PM2.5.

Por último, los niveles de los compuestos de origen antropogénico (excepto NO_3^- , como más adelante se demostrará) dependen directamente del tipo de estación y de las emisiones características de cada zona. La suma de OM+EC oscila en el rango 18-25% de la masa de PM10 en estaciones de fondo urbano, y de 25-38% en las urbanas de tráfico. Los CIS representan el 23-28% de la masa de PM10 en estaciones ubicadas en áreas industrializadas, y de 11-16% en las menos industrializadas.

6.5.3. Situación con respecto a otros escenarios europeos

La implantación de la directiva 1999/30/CE a nivel europeo ha dado como resultado la realización de estudios de caracterización de material particulado atmosférico en diversos Estados Miembros. Con objeto de llevar a cabo una comparación de los resultados obtenidos en España (en esta tesis así como los presentados por Querol et al., 2003b; Rodríguez et al. (2003); Artíñano et al. (2003); Salvador et al., 2003) con otros escenarios europeos, a continuación se ha seleccionado una serie de estudios realizados con metodologías similares a la aplicada en el presente trabajo. Estos estudios han sido llevados a cabo por:

- En Alemania: en la ciudad de Berlín, Lenschow et al. (2001) y Abraham (2001).
- En Suecia: Areskoug et al. (2003) y Swietlicki et al. (2003).
- En los Países Bajos: Visser et al. (2001)
- En el Reino Unido: (Harrison et al., 2003).
- En Austria: Agencia Federal para el Medio Ambiente (Viena).
- En Suiza: Agencia para el Medio Ambiente (Berna).

Los resultados obtenidos por estos autores se resumen en la Tabla 6.5.2, donde se han clasificado en función del tipo de estación: fondo regional (FR), fondo urbano (FU) y tráfico (T).

Tabla 6.5.2. Composición y niveles medios anuales de PM10 y PM2.5 en diferentes ambientes en Europa en estaciones de fondo regional (FR), fondo urbano (FU) y de tráfico (T). OM+EC: materia orgánica + carbono elemental; CIS: compuestos inorgánicos secundarios. -: sin datos.

		PM10					PM2.5				
		Total	OM+EC	Mineral	Marino	CIS	Total	OM+EC	Mineral	Marino	CIS
España	FR	21	3	6	2	7	14	3	2	0.7	5
	FU	31-42	7	10	2	7	19-25	6	3	0.7	8
	T	45-50	13	16	2	9	28-35	10	5	0.7	9
Alemania (Berlín)	FR	19	5		2	8	-	-	-	-	-
	FU	28-38	8		2	13	22-30	7	3*	1	11
	T	37-51	13		2	13	25-39	10	3*	1	11
Austria	FR	24	7	1	2	9	20	7	0.4	0.2	8
	FU	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	T	53	21	4	2	11	38	17	0.7	0.6	9
Países Bajos	FR	22	5	2	4	6	14	3	0.6	0.6	6
	FU	25	5	3	4	10	20	5	0.6	0.6	9
	T	30	7	6	4	10	20	7	0.7	0.6	9
Reino Unido	FR	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FU	25	9	5	2	8	16	8	2	0.3	6
	T	35	10	7	2	8	24	16	2	0.3	6
Suecia	FR	8-16	1-2	2-4	1-4	3-5	7-13	1-2	1-3	1-3	3-5
	FU	17-23	2-3	7-9	1-4	3-5	8-15	2-3	2-4	1-3	3-5
	T	26-51	5-6	17-36	1-4	3-5	13-18	5-6	4-6	1-3	3-5
Suiza	FR	14-24	5	2	0.2-0.5	7	18	4	1	0.2-0.5	8
	FU	24	6	2	0.2-0.5	9	19	5	1	0.2-0.5	8
	T	42	13	6	0.2-0.5	10	22	8	1	0.2-0.5	8

En cuanto a los niveles de material particulado atmosférico, la comparación de los resultados de las estaciones en España con los citados estudios europeos permite extraer las siguientes conclusiones:

- En estaciones de fondo regional en España se alcanzan niveles medios anuales de 21 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, mientras que en el resto de estaciones los niveles son 14-24 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ (a excepción de Suecia, con 8-16 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$). Los resultados

españoles se encuentran así dentro del rango medio-alto de valores obtenidos en Europa.

- En estaciones de fondo urbano obtenidas para España se registran entre 31 y 42 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, valores superiores a los obtenidos en el resto de estudios europeos (17-25 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) con la única excepción de Alemania (Berlín, 28-38 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$).
- En estaciones de tráfico en España se registran entre 45-50 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, y estos valores se encuentran dentro del rango medio en Europa (30-53 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, exceptuando Suecia con 26 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$), aunque próximos al límite superior de dicho rango.

En lo referente a PM2.5, por otra parte, los niveles registrados en estaciones españolas son similares a los europeos en entornos de fondo regional (14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en España frente a 7-20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Europa) y superiores en entornos de fondo urbano (19-25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en España frente a 15-20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Europa exceptuando Berlín). En las estaciones de tráfico se observa una mayor variabilidad, ya que los niveles obtenidos para España (28-35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) son superiores a los de Suecia y Suiza (13-22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) pero inferiores a los de Austria y Alemania (25-39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

En cuanto a la composición del material particulado, la Tabla 6.5.2 distingue los siguientes componentes principales:

1. OM+EC: en las estaciones de fondo regional, fondo urbano y de tráfico españolas se registra una media de 3, 7 y 13 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, respectivamente. Estos valores son inferiores a los obtenidos en el Reino Unido, Austria y Berlín (5-7, 8-9 y 13-21 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) y superiores a los presentados por Suecia y Países Bajos (1-5, 2-5 y 5-7 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$). Los resultados más similares a los españoles se registran en Suiza (5, 6 y 13 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en estaciones de fondo regional, fondo urbano y de tráfico, respectivamente). La misma tendencia se observa para los niveles de PM2.5, ya que este componente se acumula preferentemente en esta fracción.
2. Materia mineral: los niveles de este componente registrados en España son los más elevados (6, 10 y 16 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en estaciones de fondo regional, fondo urbano y de tráfico) con una excepción: Suecia. La fracción mineral en Suecia (2-4, 7-9 y 17-36 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) se ve incrementada por el uso de ruedas con cadenas y clavos en invierno, así como por el uso de arena y sal para prevenir la formación de hielo sobre las vías de tránsito. En la fracción PM2.5 se observa la misma tendencia. En España, por otra parte, los niveles de materia mineral son elevados debido a la frecuencia de los aportes de polvo mineral africano, a la mayor aridez del terreno que da lugar a una mayor tasa de resuspensión, y al menor volumen de precipitación anual, que impide el lavado del material particulado depositado sobre la superficie. Es necesario destacar que en la fracción PM2.5 en España se detectan entre 2-3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de materia mineral en estaciones de fondo regional y urbano, y entre 4-6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en estaciones de tráfico. Consecuentemente, con la medida de PM2.5 no se evita la influencia de la materia mineral.
3. Aerosol marino: en promedio no se detecta variación en los niveles de aerosol marino en los diferentes tipos de estación en la Península Ibérica (1-3 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ para todo tipo de estaciones), aunque las Islas Canarias constituyen una excepción ya que se registran valores medios anuales de 11 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$. Estos niveles medios (2 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) son superiores a los registrados en Suiza (0.2-0.5 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en todas las estaciones), iguales a los obtenidos en Austria, Alemania y Reino Unido (2 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) y ligeramente inferiores a los de los Países Bajos y Suecia (1-4 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$). Estos resultados se repiten en PM2.5 con la única excepción de los Países Bajos, donde la contribución de esta fuente se reduce de tal modo que el resultado final se asemeja al registrado en España (0.6-0.7

$\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$). Los niveles de aerosol marino más elevados en PM2.5 se registran en Suecia ($1-3 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

4. **Compuestos Inorgánicos Secundarios (CIS):** los valores medios anuales de CIS en PM10 son similares en todas las zonas seleccionadas (6-9, 8-13 y 8-13 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en estaciones de fondo regional, urbano y de tráfico, respectivamente), incluida España (7, 7 y 9 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$), con la excepción de Suecia (3-5 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en todos los tipos de estación). En PM2.5 se observa a grandes rasgos la misma tendencia.

A modo de resumen, es posible afirmar que, al considerar los cuatro componentes principales de PM10 (OM+EC, materia mineral, aerosol marino y CIS) los resultados obtenidos en las estaciones españolas demuestran que los niveles de componentes exclusivamente antropogénicos como OM+EC y CIS se encuentran dentro del rango medio de valores registrado en Europa. De esta manera, hay determinados países en los que se registran valores superiores, e inferiores con respecto a España. Los niveles de aerosol marino también se encuentran en concordancia con los de la mayoría de estudios europeos, sobre los cuales destacan los niveles más elevados registrados en los Países Bajos y Suecia. Sin embargo, es necesario resaltar el valor medio anual máximo de $11 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ de aerosol marino detectado en Canarias. Por último, los niveles de materia mineral en España y Suecia superan claramente a los de los restantes países europeos, aunque por diferentes motivos. En Suecia la mayor contribución mineral se debe al uso de ruedas con cadenas y clavos en invierno, así como a medidas para prevenir la formación de hielo sobre las carreteras (uso de arena y sal). En España, como ha sido demostrado en capítulos anteriores, este mayor peso de la fracción mineral está relacionado principalmente con los aportes de material particulado externo (africano), la menor tasa de lavado por escasez de precipitación del material particulado depositado sobre las vías de tránsito, y la mayor tasa de resuspensión ligada a la mayor aridez.

6.5.4. Distribución espacial de componentes de PM10 y PM2.5

Tras haber evaluado los niveles de las principales fracciones de PM10 y PM2.5 calculados a través de la agrupación de componentes analizados químicamente, en esta sección se pretende interpretar la distribución espacial y estacional de los citados componentes durante 2001. Para ello, además de los datos referentes a L'Hospitalet, Madrid (Escuelas Aguirre) y Monagrega publicados por Querol et al. (2001), Artíñano et al. (2003) y Rodríguez et al. (2002a) respectivamente, se han utilizado datos publicados por Querol et al. (2003b) de estaciones de fondo urbano y regional de Bemantes (A Coruña), Huelva (extraídos de la tesis doctoral de Dña. Ana Sánchez de la Campa, 2004, Universidad de Huelva), y Alcobendas (Madrid, extraídos de la tesis doctoral de D. Pedro Salvador, 2003, Universidad Complutense de Madrid).

Sulfato no marino: la variabilidad de niveles reflejada en la Figura 6.5.1a demuestra que las concentraciones de este componente son consecuencia de la distribución espacial de áreas industriales, y reflejan por tanto que la influencia de estas emisiones es máxima en el País Vasco, Tarragona, Barcelona y Huelva, y mínima en Canarias y Madrid. La Figura 6.5.1a muestra también cómo la evolución estacional de los niveles de sulfato es la misma para todas las estaciones de la península, y diferente a su vez de la registrada en Canarias. En el entorno peninsular, los niveles de sulfato no marino maximizan en verano, como consecuencia de la mayor insolación y por tanto la mayor tasa de oxidación estival de SO_2 de las emisiones locales a SO_4^{2-} , según se describe en Hidy (1994) y Querol et al. (1999). En Canarias, por el contrario, un porcentaje elevado de los niveles de sulfato registrados no posee carácter local, dado que las emisiones producidas en los centros urbanos e industriales son rápidamente

transportadas sobre el océano por efecto de los vientos Alisios. Así, la procedencia del sulfato en Canarias es en parte externa, y por lo tanto su llegada a las islas se produce de manera constante a lo largo de todo el año. Por otra parte, en Canarias la velocidad de oxidación del SO₂ debería ser prácticamente constante a lo largo del año como consecuencia del menor contraste estacional.

Nitrato: la concentración de nitrato presenta una variabilidad espacial independiente de los focos de emisión. Las máximas concentraciones se alcanzan en las zonas altamente industrializadas de Barcelona y Tarragona, mientras que en el resto de estaciones industriales (Huelva y Llodio), de fondo regional y urbanas la concentración media de nitratos es menor, y los valores mínimos se alcanzan en la estación de fondo rural del Norte (Bemantes) (Figura 6.5.1a). Esta distribución en el entorno peninsular refleja una clara tendencia de incremento de los niveles de nitrato de Oeste a Este, mientras que en Canarias los niveles se asemejan a los registrados en el sector occidental de la península. Esta tendencia se observa al margen de los tipos de estación definidos, ya que estaciones que se encuentran sometidas a emisiones similares (por ejemplo, Huelva y Tarragona) presentan concentraciones medias de nitrato muy diferentes (1.8 frente a 3.9 µg/m³ respectivamente). El origen de este incremento hacia el Este podría estar relacionado con las siguientes causas:

a) Los procesos de recirculación de masas de aire, característicos de la costa mediterránea, inducen la aparición de episodios regionales con altos niveles de material particulado, sobre todo de origen secundario. Durante estos episodios se produce la recirculación y el consecuente envejecimiento de las masas de aire, lo cual favorece la formación de importantes cantidades de ozono (Millán et al., 1997). La mayor presencia de ozono en la atmósfera incrementa la tasa de oxidación de NO_x a NO₃⁻ (Hidy, 1994), y asimismo el mayor grado de insolación durante estos episodios (generalmente entre Mayo y Octubre) constituye el escenario idóneo para la transformación y acumulación de nitrato. En las zonas Norte y Sur de la península la meteorología se caracteriza por la elevada tasa de renovación de las masas de aire, por lo que las condiciones atmosféricas no favorecen la formación de nitrato. A pesar de que durante los episodios regionales se detectan niveles elevados de contaminantes secundarios, esta gradación no se detecta de igual manera para los niveles de sulfato, y ello podría ser debido a que el ozono desempeña un papel menos importante en la transformación de SO₂ a SO₄²⁻ (Hidy, 1994).

b) La mayor concentración de amoníaco atmosférico (NH₃) en la zona Este. La mayor concentración de NH₃ implica mayores niveles de NH₄⁺ atmosférico, que neutraliza en primer lugar el sulfato y después el nitrato. De esta manera, sólo en condiciones de exceso de NH₄⁺ será posible la formación de nitrato particulado. La máxima concentración media de NH₄⁺ se ha obtenido en Barcelona (2.0-2.7 µg/m³), estando comprendida entre 0.8 y 1.6 µg/m³ en el resto de estaciones.

La evolución estacional de los niveles de nitrato (Figura 6.5.1a) es común para todas las estaciones excepto dos, Llodio y Canarias. En la mayoría de las estaciones las concentraciones de nitrato minimizan en verano, debido probablemente a la inestabilidad térmica del nitrato amónico (Stelson et al., 1979, Mészáros y Horváth, 1984, Willison et al., 1985). En invierno, por el contrario, este compuesto es estable en fase particulada y al mismo tiempo se favorece su acumulación por las peores condiciones dispersivas de la atmósfera. La situación es diferente en Canarias, donde la variación climática es poco marcada a lo largo del año. En Llodio, por otra parte, la constancia estacional de las concentraciones de nitrato podría deberse a la llegada de aportes externos de esta especie en verano a través del valle del Nervión, como se ha demostrado con anterioridad. Estos aportes externos estivales compensan la pérdida de NH₄NO₃ local, lo que resulta en una ausencia de variación estacional.

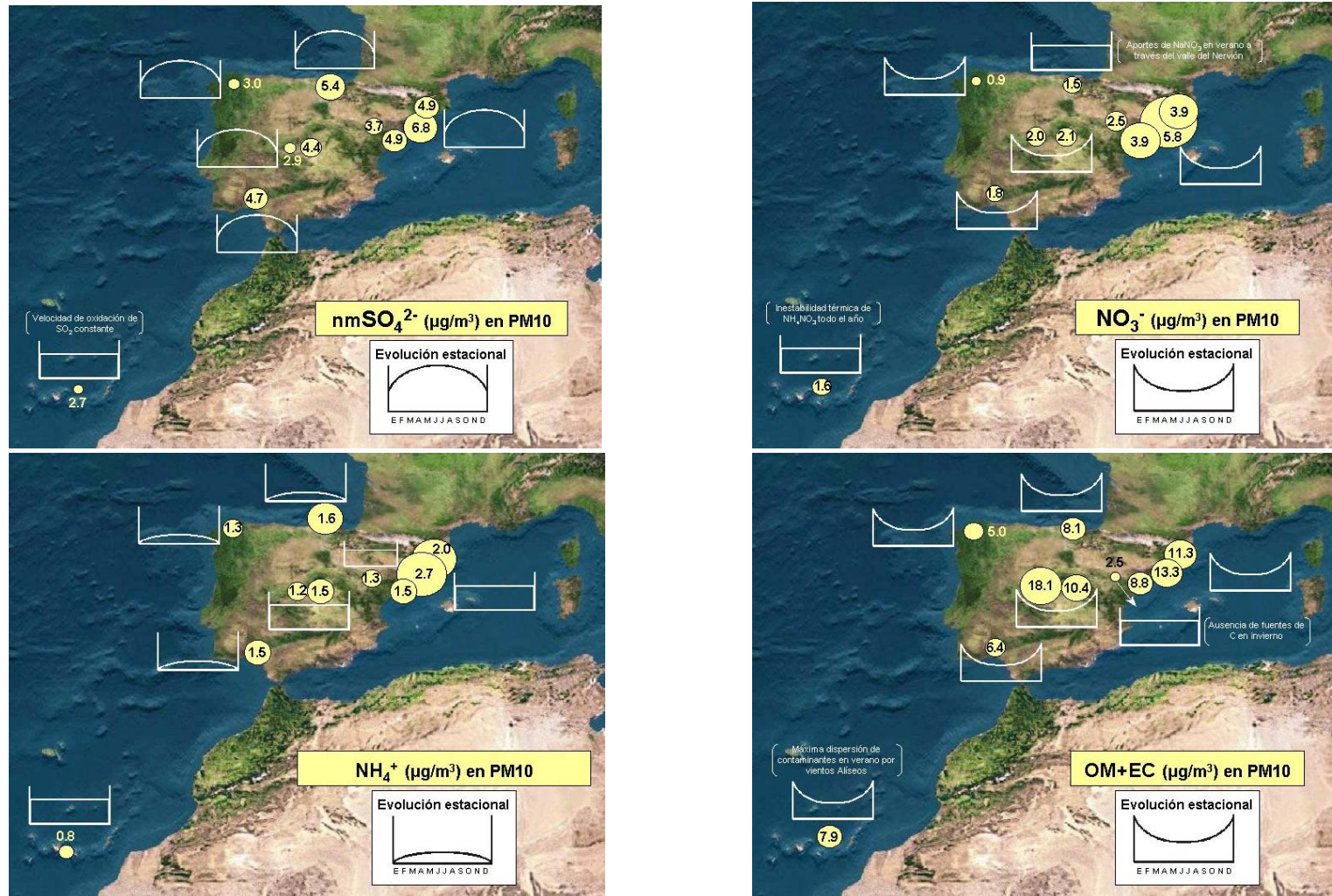


Figura 6.5.1a. Niveles medios y variación estacional de SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ y carbono orgánico y elemental (OM+EC) en PM10 en la Península Ibérica y Canarias para el año 2001. Datos procedentes de la presente tesis y de Querol et al. (2001 y 2003b), Artífano et al. (2003), Rodríguez et al. (2002a), Sánchez de la Campa (2004) y Salvador (2003).

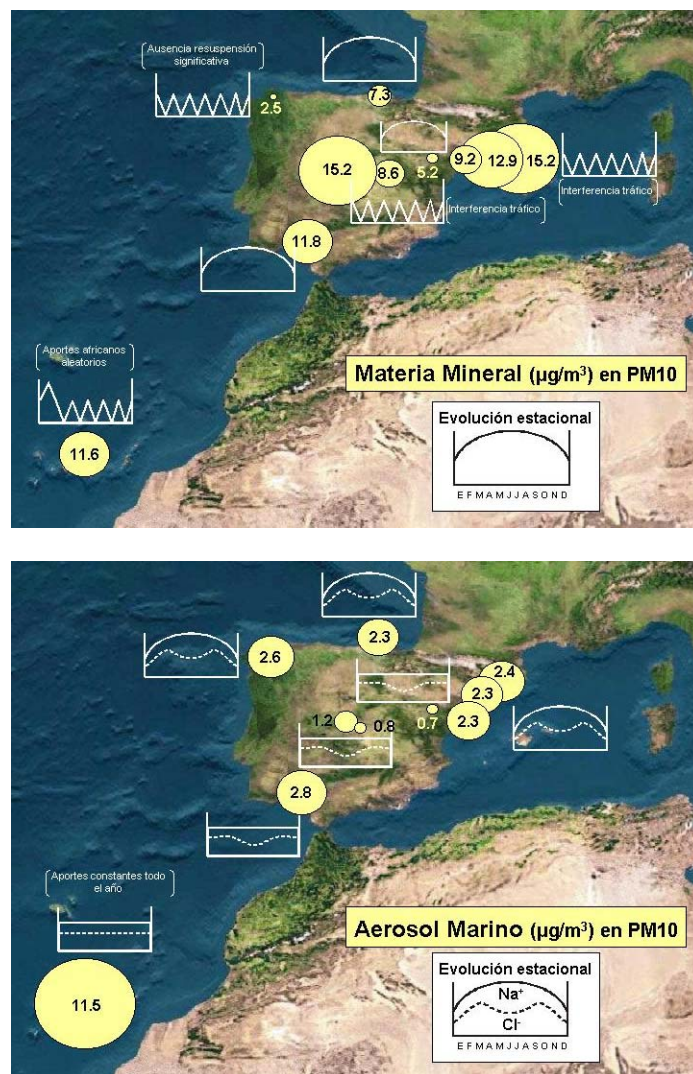


Figura 6.5.1b. Niveles medios y variación estacional de materia mineral y aerosol marino en PM10 en la Península Ibérica y Canarias para el año 2001. Datos procedentes de la presente tesis y de Querol et al. (2001 y 2003b), Artífano et al. (2003), Rodríguez et al. (2002a), Sánchez de la Campa (2004) y Salvador (2003).

Amonio: la presencia de amonio en fase particulada depende de su asociación con sulfato y nitrato para la formación de sulfato y nitrato amónico. De esta manera, las mayores concentraciones de amonio particulado se hallan donde las concentraciones de nitrato y sulfato son más elevadas, como muestra la Figura 6.5.1.a. Los máximos niveles de amonio se registran así en Barcelona y L'Hospitalet, seguidas de Llodio, Tarragona, Madrid y Huelva. Los niveles de amonio varían escasamente a lo largo del año, ya que en invierno se encuentran asociados a los nitratos y en verano a los sulfatos atmosféricos. Es por ello que en estaciones como Barcelona, Canarias o Madrid no se observa ninguna tendencia estacional definida. Sin embargo, en estaciones como Llodio, Bemantes o Huelva se detecta un ligero máximo estival. Ello es debido a que en estas estaciones el amonio se encuentra asociado en mayor medida a los niveles de sulfato debido a su predominio sobre el nitrato, de modo que los niveles de amonio varían de forma paralela a los de sulfato con máximo estival.

OM+EC: como se ha visto con anterioridad, las concentraciones de OM+EC son máximas en estaciones con alta influencia del tráfico (Madrid y Barcelona), intermedias en estaciones de fondo urbano (Llodio, Tarragona, Huelva, Gran Canaria y Alcobendas), y bajas en las estaciones de fondo regional (Figura 6.5.1). La evolución

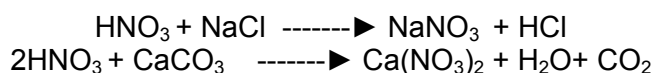
estacional de los niveles de OM+EC es la misma para todas las estaciones estudiadas excepto en Monagrega, donde los niveles permanecen relativamente estables a lo largo del año debido a la ausencia de fuentes de carbono antropogénico locales. En el resto de estaciones se observa un máximo invernal de OM+EC, que está relacionado con las condiciones atmosféricas poco dispersivas características del invierno. Esto es así en la península, pero no en Canarias, donde en invierno la influencia del anticiclón del Norte de África es menor, y por tanto mayor el espesor de la capa de mezcla. A pesar de ello en Canarias se observa también un mínimo estival de OM+EC, y ello se debe probablemente a que durante este periodo la intensidad de los vientos Alíseos es máxima, lo que genera una mayor dispersión de los contaminantes atmosféricos como OM+EC.

Materia mineral: las concentraciones de materia mineral son máximas en Barcelona, L'Hospitalet y Madrid, seguidas de Canarias y Huelva, aunque debido a diferentes causas. En el caso de Barcelona, L'Hospitalet y Madrid, tres estaciones de tráfico, las elevadas concentraciones de materia mineral están relacionadas principalmente con las emisiones ligadas al tráfico aunque también con la influencia de los aportes desde largas distancias (materia mineral africana) y la resuspensión local. En Canarias y Huelva, por otra parte, la influencia de los aportes africanos cobra una mayor importancia, dada la proximidad del continente africano, la menor precipitación y la mayor aridez de los suelos. No obstante, la contribución del tráfico y la resuspensión local también son significativas en estas dos estaciones. En cuanto a la variación estacional de los niveles de materia mineral, en la mayoría de estaciones no se detecta ninguna tendencia definida. Ello es debido a la ausencia de un patrón estacional en sus principales fuentes (tráfico y aportes africanos). La única tendencia estacional apreciable es un máximo estival en las estaciones de Monagrega, Huelva y Llodio. Mientras que en Monagrega esta tendencia es debida al máximo de resuspensión de materia mineral estival, en Huelva se relaciona también con la mayor incidencia en verano de episodios africanos. En Llodio, por otra parte, las mayores concentraciones estivales de materia mineral proceden del transporte a escala regional de masas de aire a través del valle del Nervión. En la estación de Bemantes, en la que la influencia del tráfico no es significativa, no se detecta un máximo estival debido a la ausencia de importantes procesos de resuspensión de material particulado local y regional en el clima húmedo característico de Galicia.

Aerosol marino: las máximas concentraciones se registran en Canarias, donde éstas son de cinco a diez veces superiores a las registradas en el entorno peninsular. En las estaciones con carácter costero (Bemantes, Llodio, Barcelona, L'Hospitalet, Tarragona y Huelva) los niveles son muy similares, y varían dentro de un rango muy estrecho ($2-3 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$). Hacia el interior de la península (Madrid y Monagrega) se observa una clara disminución ($\sim 1 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$). La evolución estacional de Na y Cl⁻ en PM10 en Canarias se diferencia una vez más de lo registrado en la península, ya que en las islas las concentraciones de ambos elementos permanecen constantes a lo largo del año, como consecuencia de la ausencia de variación de las fuentes de aerosol marino y de la insolación. Por el contrario, en el entorno peninsular se observan dos tendencias diferentes. En primer lugar, en las estaciones costeras (a excepción de Huelva) los niveles de Na y Cl⁻ maximizan en verano debido a la mayor intensidad de las circulaciones costeras (brisa marina), pero los niveles de Cl⁻ disminuyen durante los meses de mayor insolación (Figura 6.5.1b) como consecuencia de su volatilización en forma de HCl en la reacción de formación de NaNO₃ (véanse posteriores interpretaciones). La segunda tendencia estacional observada en la península se detecta en las estaciones ubicadas en el interior (Madrid y Monagrega) y en Huelva. La llegada de aerosol marino a las zonas alejadas de la costa se produce de manera constante a lo largo del año sobre todo durante episodios de advección atlántica, y así los niveles de Na y Cl⁻ no varían en función de la estación. Sin embargo, la mayor

temperatura estival induce a la inestabilidad del nitrato amónico y la formación de ácido nítrico, y por tanto favorece la volatilización de Cl^- en forma de HCl. Es por ello que en estas zonas se detecta también un mínimo estival de este elemento. La estación de Huelva constituye una excepción a estas tendencias estacionales, y ello es debido a que los aportes de Na y Cl^- no son exclusivamente de origen marino, sino que existe una componente industrial. Asimismo, la estación de Barcelona constituye una excepción con respecto a la tendencia observada en las 3 estaciones restantes del sector mediterráneo ya que no presenta ninguna tendencia estacional marcada.

La variabilidad espacial de los compuestos mayoritariamente antropogénicos (OM+EC y CIS) en PM2.5 presenta un patrón similar al descrito para PM10 (Figura 6.5.1.a), debido a que estos compuestos se acumulan principalmente en la fracción PM2.5. A pesar de ello, las concentraciones de NO_3^- obtenidas en PM2.5 se reducen con respecto a PM10. Esta disminución se debe a la presencia de NaNO_3 o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en la fracción granulométrica gruesa (2.5-10 μm), que es retenido en el ciclón del impactador y por tanto no alcanza el filtro de PM2.5. Los nitratos sódico y cálcico son más abundantes en verano dado que el nitrato amónico es poco estable en el periodo cálido, siendo el ácido nítrico (gas) la fase intratada predominante en esta estación. Así en verano las reacciones atmosféricas origen del nitrato cálcico y sódico son (Harrison y Pio, 1983; Harrison y Kito, 1990; Wakamatsu et al., 1996; Pio y Lopes, 1998):



En el caso de Canarias, dado los altos niveles de NaCl, la mayoría del nitrato está presente casi siempre como nitrato sódico y no como amónico.

En lo referente a NH_4^+ , se han obtenido concentraciones medias ligeramente superiores en la fracción de PM2.5 que en PM10 debido a un artefacto inducido por la volatilización de NH_4Cl que ocurre durante el muestreo de PM10 por la reacción:



En el caso del muestreo de PM2.5, esta reacción no ocurre al quedar mayoritariamente retenido en el cabezal de corte el NaCl, y por tanto no se produce pérdida de amonio.

En cuanto al aerosol marino y la materia mineral en PM2.5, su distribución espacial se resume en la Figura 6.5.2. En el primero de los casos, el aerosol marino en PM2.5 presenta una distribución relativamente homogénea en todo el territorio español, con niveles entre 0.5 y 1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en todas las estaciones de muestreo. Los valores más elevados se registran en los entornos costeros (Las Palmas, Llodio, Bemantes, Tarragona y Barcelona, 0.9-1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), aunque las concentraciones no se distinguen en gran medida de las obtenidas en el resto de zonas (0.5-0.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Se demuestra de esta manera la reducción efectiva de la influencia del aerosol marino en la fracción PM2.5, ya que incluso la estación de Las Palmas (que en PM10 presenta 11.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) registra niveles < 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y en el rango de las estaciones peninsulares.

Por el contrario, las concentraciones de materia mineral en PM2.5 presentan una mayor variabilidad ya que oscilan entre 1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Bemantes) y 5.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Madrid). Se observan además dos grupos de estaciones claramente diferenciados: estaciones de tráfico (Madrid, Barcelona y L'Hospitalet), con concentraciones de materia mineral entre 4-6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, y estaciones de fondo urbano y regional (Las Palmas, Huelva, Alcobendas, Tarragona, Llodio y Bemantes), con concentraciones entre 1-3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Una fuente muy significativa de la materia mineral en PM2.5 se encuentra así en la actividad del tráfico (origen antropogénico). De esta manera, los niveles de materia mineral en PM2.5 se reducen aunque están aún presentes en una proporción entre 25-30% del contenido de PM10 en las diferentes estaciones. Consecuentemente, la sustitución de la medida de PM10 por PM2.5 en redes de calidad del aire no evitaría en su totalidad el registro de la materia mineral ni del aerosol marino ya que alrededor del 50% del contenido en aerosol marino en PM10 está aún presente en PM2.5 en la Península Ibérica. Esta proporción se reduce a 15% en el caso de Canarias.

La variación estacional de ambos componentes de PM2.5 describe una tendencia similar a la observada para PM10.

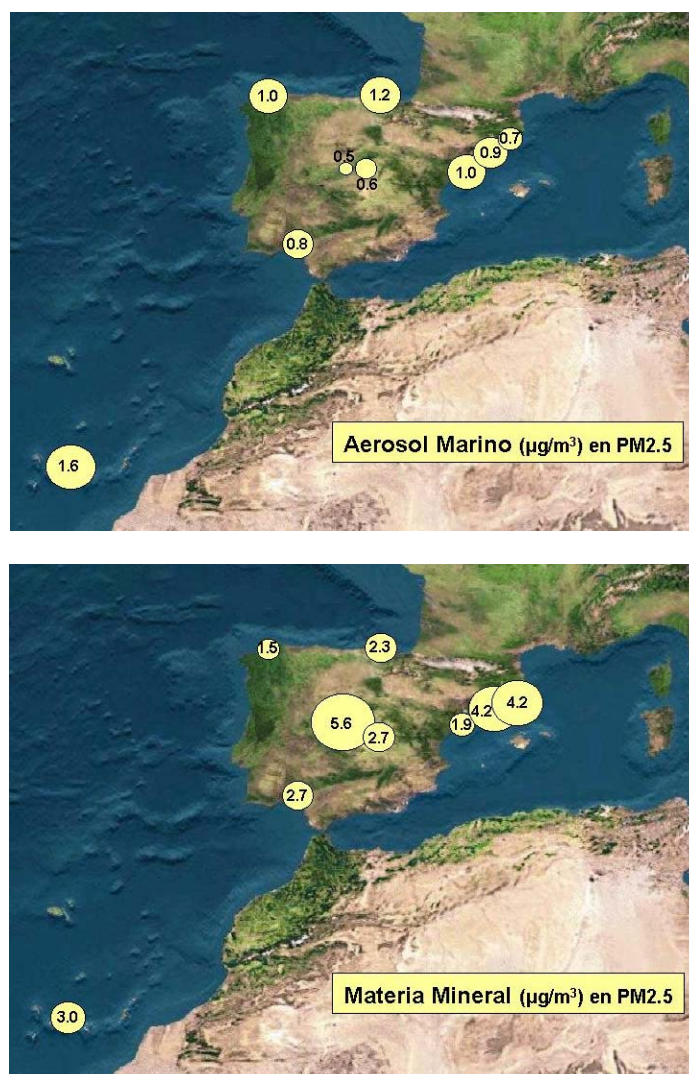


Figura 6.5.2. Niveles medios de materia mineral y aerosol marino en PM2.5 en la Península Ibérica y Canarias para el año 2001. Datos procedentes de la presente tesis y de Querol et al. (2001 y 2003b), Artífano et al. (2003), Rodríguez et al. (2002a), Sánchez de la Campa (2004) y Salvador (2003).

6.5.5. Composición química en función del tipo de estación

Hasta el momento en este trabajo se han evaluado los niveles, composición y variación estacional y espacial del material particulado atmosférico de forma independiente en diferentes tipos de estación (fondo regional, fondo urbano, tráfico e

industrial). Sin embargo, es importante considerar que las emisiones generadas en cada uno de estos entornos ejercen una determinada influencia sobre el resto debido a la diferente proximidad a los focos de emisión y a los procesos de transporte de contaminantes a escala local y regional (Lenschow et al., 2001). De este modo, en una estación concreta, por ejemplo de tráfico, los niveles de partículas registrados no son resultado únicamente de las emisiones producidas en el entorno directo de la estación. Dichas emisiones procedentes del entorno más inmediato de la estación de tráfico se superponen a los niveles característicos de fondo urbano, que a su vez resultan de la superposición de los niveles específicos de fondo urbano a los de fondo regional. Las emisiones características de cada uno de los tres entornos se pueden resumir de la siguiente forma:

- Fondo regional: niveles de fondo de origen mineral y marino tanto locales como externos, así como compuestos orgánicos, materia carbonosa y especies inorgánicas secundarias procedentes del transporte a larga distancia desde núcleos urbanos e industriales.
- Fondo urbano: el fondo característico de la ciudad está compuesto por las emisiones procedentes de una amplia gama de fuentes de material particulado, entre las que se encuentran el tráfico, actividades industriales, procesos de construcción y demolición, etc. Estos niveles de fondo urbano se superponen a los descritos para el fondo regional
- “Kerbside”: en este caso se emplea el término “kerbside” (a pie de carretera) en lugar de *tráfico* (utilizado anteriormente en este trabajo) con el fin de diferenciar la ubicación de la estación (“kerbside”) de la fuente de material particulado (tráfico). En una estación de tipo “kerbside” las emisiones dependen del tráfico específico de la vía en la que se encuentra situada la estación, que se superponen a los niveles de partículas de fondo urbano.

Como resultado de este análisis, si a un determinado componente de PM10 en una estación de tipo “kerbside” se le sustraen los niveles de fondo urbano, y a estos los de fondo regional, se obtienen tres contribuciones diferentes: del fondo regional, del fondo de la ciudad y del tráfico de la vía en la que está ubicada la estación de tipo “kerbside”.

Para llevar a cabo este análisis se han considerado tres sectores geográficos: Norte, mediterráneo y Canarias. En el sector Norte se han utilizado los datos de PM10 obtenidos a lo largo de 2001 en la estación de Llodio como estación de fondo urbano, y los presentados por Querol et al. (2003b) de la estación de Bemantes, como ejemplo de fondo regional. En el sector mediterráneo las estaciones seleccionadas han sido Barcelona (kerbside), Tarragona (fondo urbano) y Monagrega (fondo regional, datos procedentes de Rodríguez et al. (2003)). En Canarias se ha seleccionado la estación de Mercado Central (fondo urbano), y al carecer de análisis químicos en una ubicación de fondo regional se han estimado los datos a partir de los porcentajes obtenidos en los sectores Norte y mediterráneo.

Como resultado de este análisis, los niveles de PM10 y PM2.5 se han desglosado en las cinco componentes principales identificadas: OM+EC, CIS, aerosol marino, materia mineral y fracción indeterminada. Cada una de estas componentes ha sido a su vez dividida en aportes regional, urbano y local (del entorno directo de la estación). En la Figura 6.5.3 se muestran de forma gráfica los resultados obtenidos. Según estos resultados, es posible concluir que en las estaciones de fondo urbano en promedio el 60-65% de la masa de PM10 (61% en el mediterráneo, 60% en el sector Norte y 68% en Canarias) es atribuible al fondo regional. Así, en estaciones de fondo urbano en el sector mediterráneo el 39% de PM10 (aproximadamente $14.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) procede del

propio fondo de la ciudad, al igual que el 40% de PM10 ($12.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en el sector Norte y el 38% de PM10 ($13.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en Canarias. Por otra parte, en estaciones de tipo “kerbside” en el sector mediterráneo la suma del fondo urbano y el fondo regional alcanza el 81% (32% y 49%, respectivamente, $37.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en total) de la masa de PM10. Por lo tanto, el tráfico local en el entorno directo de la estación de tipo “kerbside” es responsable del 29% restante ($8.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

En cuanto al peso relativo de los aportes de fondo regional y urbano en las estaciones de fondo urbano, la Figura 6.5.3 permite realizar las siguientes observaciones:

OM+EC: en Canarias y el sector mediterráneo la contribución urbana a esta fracción supera a los aportes regionales, y es de aproximadamente $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (15% y 17% de PM10, respectivamente). En el sector Norte, por el contrario, la contribución urbana es sólo de $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (10%), inferior a la regional ($5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 16% de PM10). Este resultado está relacionado con el origen externo de una parte importante de los contaminantes atmosféricos en Llodio, procedentes de los núcleos urbanos e industriales a orillas del Nervión.

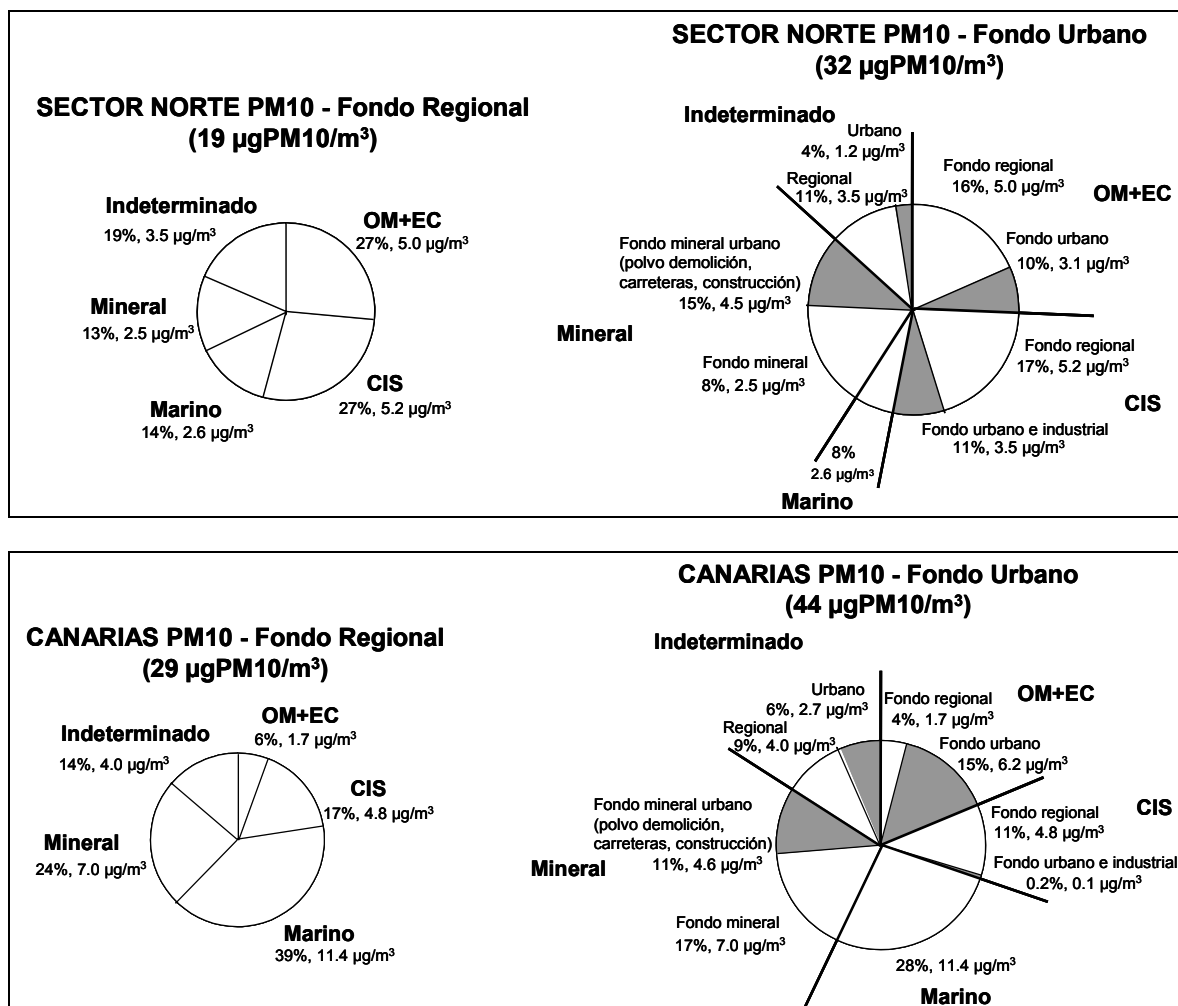


Figura 6.5.3. Resultados del estudio de contribución de fuentes realizado para PM10 en estaciones de fondo regional, fondo urbano y “kerbside” en los sectores mediterráneo, Norte de la Península Ibérica y en Canarias, en función de la metodología descrita por Lenschow et al. (2001). Las secciones de color blanco representan los aportes de fondo regional, las de color gris representan el fondo urbano, y las de color negro indican los aportes del tráfico recibidos desde el entorno directo de la estación de muestreo “kerbside”. OM+EC: materia orgánica y carbono elemental. CIS: compuestos inorgánicos secundarios.

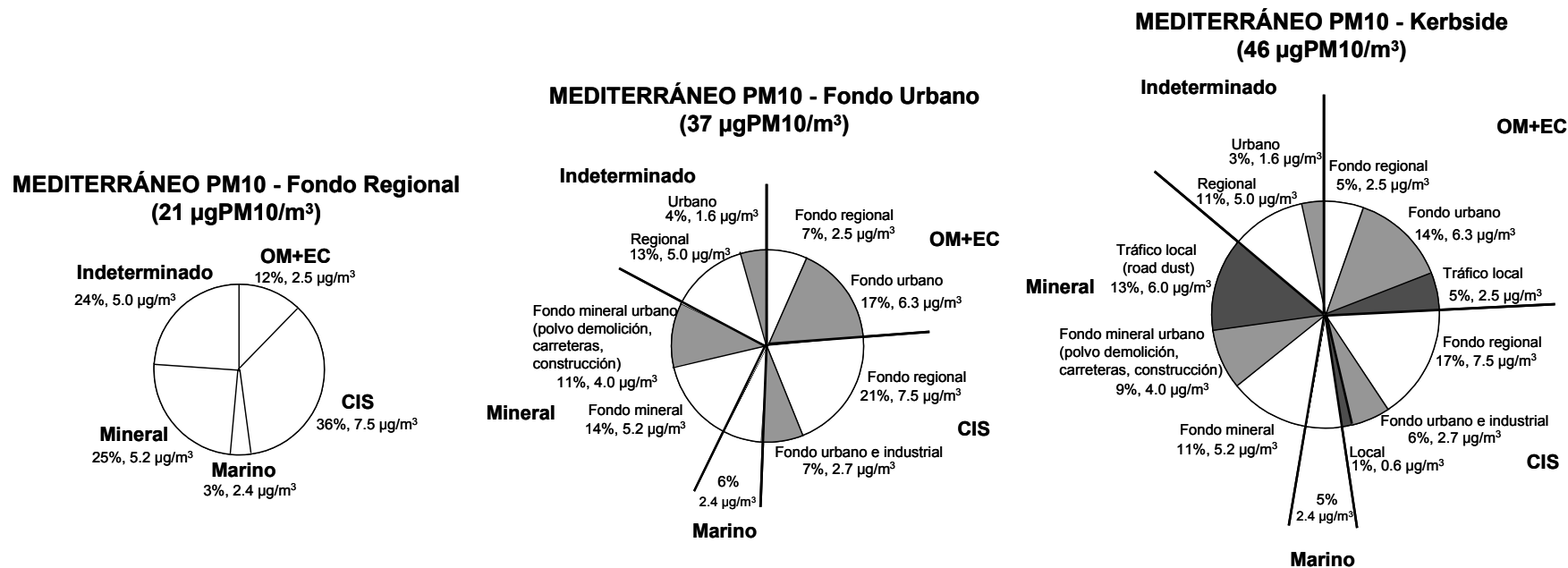


Figura 6.5.3. (Continuación).

CIS: los aportes de CIS de origen regional en las tres zonas de estudio son superiores a los de origen urbano. Los aportes regionales oscilan entre 11% de PM10 en Canarias ($4.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) hasta 21% en el mediterráneo ($7.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). El predominio del factor regional se debe al hecho de que la formación de compuestos secundarios se ve favorecida por el transporte y el envejecimiento de las masas de aire.

Aerosol marino: se considera que el 100% del aerosol marino tiene origen regional.

Materia mineral: el origen de la materia mineral en las estaciones de fondo urbano es más variable que en el caso de las demás componentes. Es importante destacar que, al margen de los niveles alcanzados en cada una de las estaciones, en todas ellas la contribución del fondo urbano a la materia mineral es de aproximadamente $4\text{-}5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, lo que constituye entre 11-15% de la masa total de PM10. La contribución del fondo regional varía entre $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (8%) en el sector Norte (mayor cobertura vegetal del terreno) y un máximo de $7.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (17%) en Canarias (mayor aridez y máxima incidencia de episodios africanos).

La única estación de tipo “kerbside” analizada es la ubicada en el sector mediterráneo (Figura 6.5.3). La contribución de fuentes llevada a cabo para esta estación demuestra que el 33% de la masa de PM10 ($15.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) está constituido por materia mineral, el 24% ($11.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) por OM+EC, 24% ($10.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) por CIS y finalmente 14% (6.6) es indeterminado. En la Figura 6.5.2 se aprecia que el 14% de los niveles de OM+EC ($6.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) corresponden a aportes de fondo urbano, mientras que el fondo regional y los aportes locales contribuyen en conjunto con el 10% de la masa de PM10 ($2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ cada uno). La fracción inorgánica secundaria (CIS) proviene en su mayoría del fondo regional (17%, $7.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) al igual que en las estaciones de fondo urbano, y únicamente el 1% ($0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) procede de las emisiones próximas a la estación (probablemente en forma de nitrato). El 100% del aerosol marino ($2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es de origen regional. Finalmente, la materia mineral se encuentra repartida de forma relativamente homogénea entre las tres fracciones, ya que el 11% ($5.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es atribuible al fondo regional, el 9% ($4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) al fondo urbano y el 13% ($6.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) se origina en el entorno directo de la estación. Es importante destacar este hecho, ya que según estos resultados aproximadamente el 40% ($6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) de la materia mineral registrada en una estación de tipo “kerbside” puede proceder de la resuspensión de materia mineral por la actividad del tráfico. Esta materia mineral sería originada por la erosión de frenos y del firme, así como por la resuspensión de material particulado depositado sobre las vías de tránsito.

En la Figura 6.5.4 se muestra este mismo análisis realizado para la fracción PM2.5 en las estaciones del sector mediterráneo. En este sector no se cuenta con ninguna estación de fondo regional con resultados de PM2.5, por lo que la metodología se ha aplicado para las estaciones de fondo urbano y tipo “kerbside”. Según estos resultados, en estaciones de tipo “kerbside” el 73% de la masa de PM2.5 ($21.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) tiene su origen en los aportes de fondo urbano (que incluyen los de fondo regional), mientras que el 27% de PM2.5 ($7.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) se origina a partir de las emisiones de la vía en la que está ubicada la estación. La materia carbonosa (OM+EC) en este tipo de estación procede mayoritariamente de los aportes de fondo urbano y regional (27% de la masa de PM2.5, $7.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$), aunque el porcentaje que representan las emisiones locales de OM+EC en PM2.5 (15%, $4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es superior al registrado en PM10 para la misma estación (5% de la masa de PM10). Al igual que en PM10, los CIS provienen mayoritariamente de los aportes de fondo urbano y regional (24% de PM2.5, $7.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$), y el aerosol marino es de origen regional. Es interesante observar que en estaciones tipo “kerbside” la materia mineral se distribuye prácticamente al 50% entre los aportes de fondo urbano + regional (6%, $1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y local (“kerbside”, 8%, $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en PM2.5. Destaca el hecho de que hasta $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM2.5 pueden tener

origen mineral en estaciones bajo influencia del tráfico. De esta manera, se confirma el hecho de que la medida de PM2.5 no evita el registro de la materia mineral, y se demuestra que como mínimo el 8-10% de PM2.5 ($\sim 2 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$) constituido por materia mineral en estaciones de tráfico puede poseer origen antropogénico.

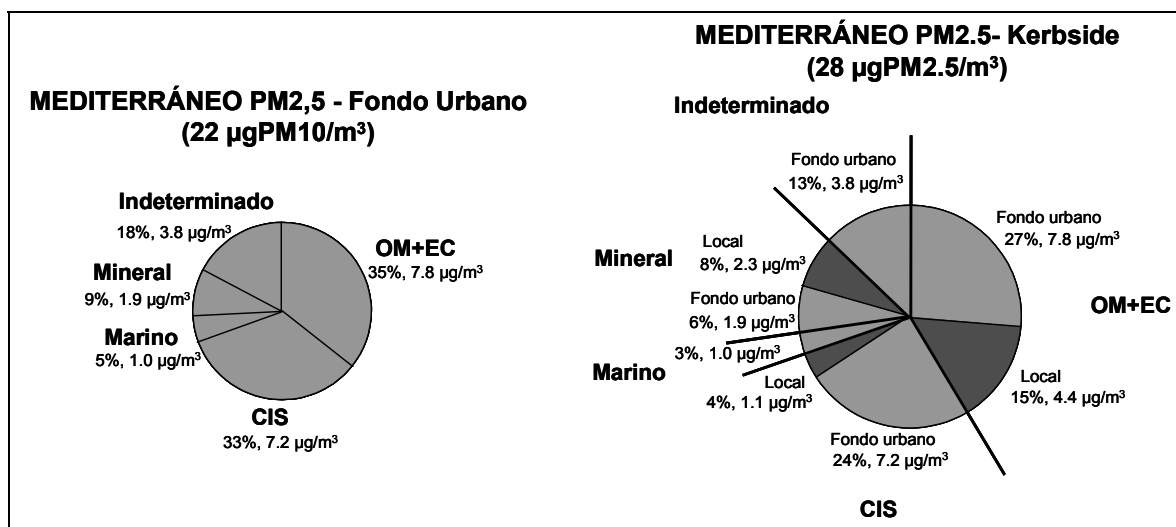


Figura 6.5.4. Resultados del estudio de contribución de fuentes realizado para PM2.5 en estaciones de fondo urbano y "kerbside" en el sector mediterráneo, en función de la metodología descrita por Lenschow et al. (2001). Las secciones de color gris representan los aportes de fondo urbano, y las de color negro indican los aportes del tráfico recibidos desde el entorno directo de la estación de muestreo "kerbside". OM+EC: materia orgánica y carbono elemental. CIS: compuestos inorgánicos secundarios.

6.5.6. Análisis de contribución de fuentes

Al margen de la caracterización química llevada a cabo a partir de la agrupación de componentes del material particulado según su origen, también se ha realizado un análisis estadístico de componentes principales según el procedimiento descrito por Thurston y Spengler (1985). El objetivo de este análisis ha sido identificar las fuentes concretas que contribuyen a los niveles de PM10 y PM2.5 en cada una de las áreas de estudio, y cuantificar la contribución a escala diaria y anual de cada una de las fuentes a los niveles de PM10. El número de muestras de PM2.5 y el menor rango de variación de las contribuciones específicas, no ha permitido lograr la cuantificación de los aportes con este método. Las escasas diferencias existentes entre los resultados obtenidos a través de esta técnica y a través de la agrupación de componentes químicos en todas las estaciones confirma la validez de este análisis.

En la Figura 6.5.5 y la Tabla 6.5.3 se muestran las fuentes y su contribución a los niveles de PM10 para las cuatro estaciones seleccionadas. En primer lugar, es necesario destacar el hecho de que existen tres fuentes que son comunes para todas las estaciones: crustal, marina y tráfico. Esta última fuente se encuentra en todos los tipos de estación, incluidas las de fondo regional (Rodríguez et al., 2001). La contribución de estas fuentes comunes a los niveles de PM10 en las cuatro estaciones seleccionadas se puede resumir de la siguiente forma:

- Crustal: Las Palmas (32%, $14.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Barcelona = (32%, $14.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) = Tarragona ($11.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Llodio (26%, $8.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$).
- Marino: Las Palmas (35%, $15.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Tarragona (9%, $3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Llodio (7%, $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > Barcelona (5%, $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

- Tráfico: Barcelona (32%, 14.8) > Tarragona (30%, 11.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > Llodio (22%, 6.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > Las Palmas (5%, 2.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Es necesario resaltar que la contribución del tráfico en Canarias estimada por el modelo es excesivamente reducida (5%, 2.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), y ello se debe probablemente a la interferencia con el factor combustión (10%, 4.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). En general, los resultados obtenidos para todas las estaciones corroboran la interpretación realizada a partir de la caracterización química por agrupación de componentes químicos, ya que muestran que Barcelona es la estación que se encuentra bajo mayor grado de influencia del tráfico, y Canarias del material particulado marino y mineral.

Tabla 6.5.3. Análisis de contribución de fuentes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para PM10 en las estaciones de Llodio, Las Palmas, Barcelona y Tarragona.

	Llodio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Las Palmas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Barcelona ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Tarragona ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
PM10	32	44	46	37.0
<i>n</i>	85	88	90	88
Tráfico	6.9	2.3	14.8	11.2
Industrial	4.8	-	10.2	10.5
Marino	2.3	15.8	2.2	3.4
Crustal	8.2	14.7	14.6	11.5
Combustión	-	4.6	3.8	-
Externo	6.0	4.4	-	-
Indet.	3.3	2.9	0.3	0.4

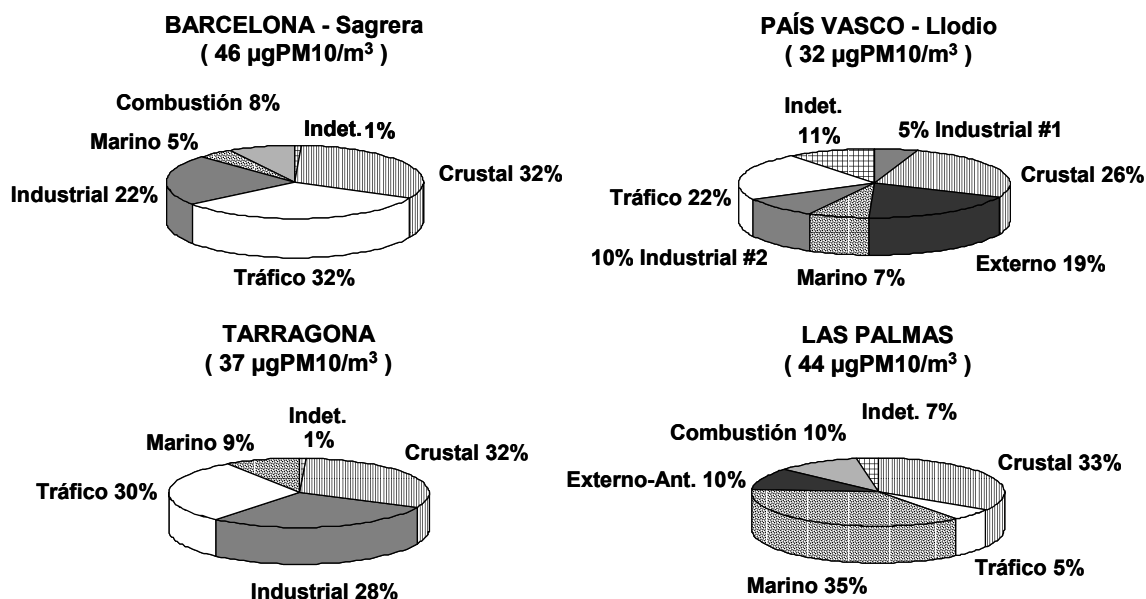


Figura 6.5.5. Análisis de contribución de fuentes (%) para PM10 en las estaciones de Llodio, Las Palmas, Barcelona y Tarragona.

Además de estas fuentes comunes, el análisis de componentes principales ha permitido identificar fuentes de PM10 específicas para cada una de las estaciones de muestreo. Al contrario que la mayoría de las fuentes descritas anteriormente, estos factores son esencialmente de origen antropogénico:

- Llodio: Externo (19%, 6.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, transporte externo de contaminantes desde el valle del Nervión); Industrial #2 (10%, 3.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, acería); Industrial #1 (5%, 1.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, fábrica de pigmentos).
- Las Palmas: Externo-Antropogénico (10%, 4.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, transporte externo de contaminantes desde Europa); Combustión (10%, 4.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, central térmica y motores combustión en barcos).
- Barcelona: Industrial (22%, 10.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, fondo industrial); Combustión (8%, 3.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, central térmica).
- Tarragona: Industrial (28%, 10.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, industria petroquímica).

Los análisis de contribución de fuentes llevados a cabo para PM2.5 dan como resultado las mismas fuentes que en PM10 en cada una de las estaciones de muestreo, con la única excepción del factor marino. Dada su granulometría gruesa, el aerosol marino no aparece discriminado como una fuente con contribución significativa a los niveles de PM2.5.

La variación estacional de las diferentes fuentes con contribución a los niveles de PM10 identificadas en las estaciones seleccionadas se puede resumir de la siguiente manera:

- Tráfico: en todas las estaciones se observa un máximo invernal. Las emisiones relacionadas con el tráfico pueden considerarse constantes a lo largo del año, mientras que el espesor de la capa de mezcla es variable. En invierno en la Península Ibérica, cuando el espesor de esta es mínimo, las emisiones del tráfico se concentran en el menor volumen de aire y resultan en niveles de partículas más elevados. En Canarias la mayor intensidad de los Alisios en verano favorece la mayor dispersión de contaminantes.
- Industrial: los aportes de material particulado debidos a esta fuente varían de forma aleatoria a lo largo del año en las tres estaciones en las que se identifica esta fuente (Llodio, Barcelona y Tarragona).
- Marino: los aportes de PM10 de origen marino varían de forma diferente en las distintas estaciones. En Llodio y Tarragona se detecta un máximo estival, ligado a la mayor circulación de las brisas marinas. En Canarias, por el contrario, los aportes de aerosol marino son prácticamente constantes a lo largo del año, sin observarse ningún incremento notable en ninguna estación del año. Por último, en Barcelona cabría esperar un máximo estival al igual que en Tarragona, y sin embargo la variación intra-anual de los niveles de aerosol marino es escasa. Ello puede ser debido a la proximidad de la estación de muestreo a la costa y al valle del Besòs, por lo que el efecto de canalización del valle probablemente provoca que esta estación se encuentre bajo la influencia de la brisa marina la mayor parte del año.
- Crustal: los aportes de tipo crustal se distribuyen de forma aleatoria a lo largo del año en todas las estaciones. Se observa únicamente una coincidencia en todas ellas: un máximo pronunciado entre Febrero y Marzo, debido a los episodios de intrusión de masas de aire africano característicos de este periodo.
- Combustión: esta fuente se ha identificado únicamente en Barcelona y Las Palmas. En Barcelona estos aportes tienden a maximizar en verano, probablemente debido a la mayor demanda energética (aire acondicionado). Asimismo, las emisiones de las chimeneas de las industrias próximas a la estación podrían encontrarse en verano dentro de la capa de mezcla, al incrementar su espesor, a diferencia del invierno. En Las Palmas, por el contrario, los aportes relacionados con la combustión son aleatorios a lo largo del año, debido a su origen industrial y a la diferente meteorología.

- Externo: los aportes de origen externo se detectan en Llodio y Las Palmas. En Llodio éstos presentan un máximo estival, ya que el transporte de contaminantes se ve impulsado por la circulación a escala regional de la brisa marina. En Las Palmas este transporte se produce principalmente desde el continente europeo, y se registra de forma relativamente constante a lo largo del año.

6.5.7. Contribución de fuentes para días con superación del valor límite diario de PM10

Una vez establecida la composición química media anual de PM10 y PM2.5 y su variación estacional, se ha pretendido identificar las causas de la superación del valor límite diario de PM10 de la directiva 1999/30/CE para 2005 y 2010 ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en cada una de las cuatro estaciones de muestreo seleccionadas. Para ello se ha aplicado el análisis de contribución de fuentes descrito por Thurston y Spengler (1985) a las muestras específicas en las que $\text{PM}_{10} > 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Los resultados se muestran en la Figura 6.5.6.

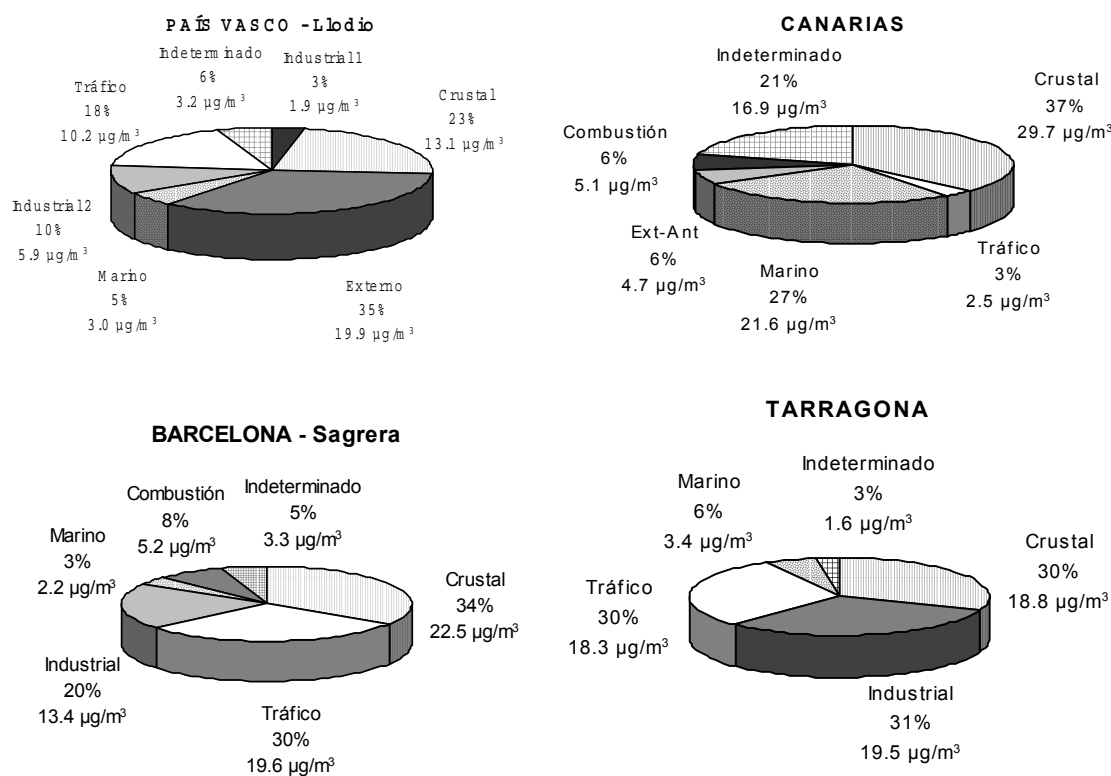


Figura 6.5.6. Análisis de contribución de fuentes aplicado a los días con superación del valor límite diario de PM10 de la directiva 1999/30/CE para 2005 y 2010 ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en las estaciones de Llodio (7 días sobre 85 de muestreo), Mercado Central (Canarias, 16 días sobre 88), Sagrera (34 días sobre 90) y Tarragona (14 días sobre 84).

Para estos episodios de contaminación los resultados demuestran el predominio en promedio de tres fuentes en las diferentes zonas de estudio: crustal, tráfico e industrial.

Llodio: la fuente con mayor peso en los días que superan el valor límite diario es la Externa, que alcanza a contribuir con $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (35%) a los niveles de PM10. Se trata así de un transporte externo de contaminantes de origen antropogénico desde el valle

del Nervión hasta Llodio, que se caracteriza por los niveles elevados de SO_4^{2-} (28% de PM10, $15.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$), frente al 5% ($2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) de nitrato y al 8% ($4.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) de amonio. Ello es debido a que la estabilidad atmosférica del sulfato es mayor que la del nitrato. En segundo lugar se encuentra la fuente Crustal, que supone el 22% ($15.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) de la masa de PM10 durante estos días, y se trata esencialmente de aportes de origen natural desde el continente africano (3 de los 7 días corresponden con episodios de aporte de material particulado africano).

Las Palmas: las fuentes Crustal en primer lugar, y Marina en segundo (ambas de origen natural) son claramente dominantes en los días que superan el valor límite de PM10, al contribuir con el 37 y 27% de la masa de PM10 respectivamente (30 y $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La proximidad del continente africano y las peculiaridades del entorno insular constituyen las principales causas de la elevada influencia del material particulado natural registrada durante los días con $\text{PM}_{10} > 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Es importante notar que un porcentaje elevado de la masa (21%) durante estos días es indeterminado. Como se ha expuesto en capítulos anteriores, la precisión del modelo disminuye al reproducir eventos con concentraciones muy elevadas, como es el caso en la mayoría de episodios africanos (hasta $244 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) y marinos (hasta $71 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) que superan el límite de $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$.

Barcelona (Sagrera): en esta estación se observa un mayor grado de mezcla entre las dos fuentes dominantes, Crustal (34%, $22.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y Tráfico (30%, $19.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$), y en conjunto la composición de los días con $\text{PM}_{10} > 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ es eminentemente antropogénica (30% Tráfico + 20% Industrial + 8% Combustión). Es necesario recordar que la fuente Crustal representa tanto aportes de partículas africanas como de la resuspensión de material mineral urbano de origen antropogénico. Así, un importante porcentaje de la fracción Crustal es también de origen antropogénico. Los porcentajes representados por SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ se encuentran más compensados que en Llodio (10, 8 y 4% de PM10 respectivamente, 6.3, 5.0 y $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), lo cual destaca el predominio de los aportes relacionados con el tráfico y fuentes industriales locales.

Tarragona: las fuentes Crustal, Industrial y Tráfico contribuyen prácticamente a partes iguales a los niveles de PM10 durante los días con superación del valor límite diario. El origen de estas superaciones es por tanto mayoritariamente antropogénico, aunque se destacan las contribuciones africanas en la fuente Crustal (5 días sobre los 14 en que se supera el límite de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ coinciden con episodios africanos). Los porcentajes representados por SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ son 13, 13 y 5% respectivamente, reflejando así la influencia industrial pero también de tráfico en esta estación.

6.5.8. Caracterización química de los principales tipos de episodio de partículas

Con las herramientas disponibles se han seleccionado los principales tipos de episodio con altos niveles de partículas identificados a lo largo de 2001 para su caracterización química. Estos episodios son comunes para todos los tipos de estación (excepto los episodios industriales en Canarias). Con objeto de poder comparar de forma cuantitativa los resultados en PM10 y en PM2.5, esta caracterización se ha realizado a partir de la agrupación de componentes químicos analizados en lugar de a través del análisis de componentes principales. Los principales tipos de episodio con altos niveles de partículas identificados son:

- a. Intrusiones de masas de aire africano
- b. Episodios locales ligados a la actividad del tráfico
- c. Episodios locales ligados a la actividad industrial

Asimismo, en todas las estaciones se ha definido un tipo de episodio con bajos niveles de partículas: los episodios de advección de masas de aire de origen atlántico. La caracterización química se ha llevado a cabo en las secciones correspondientes a cada zona de estudio, pero no se incluyen en esta debido a que no destaca ninguna composición química característica. El efecto de este tipo de episodio es la reducción de los niveles de partículas, sin afectar a su composición. La única estación en la que la composición química se ve afectada es Mercado Central, debido al elevado contenido en aerosol marino de estos aportes.

a. Intrusiones de masas de aire africano

Estos episodios se registraron en entre 7 (Llodio) y 13 (Barcelona) ocasiones sobre los 85-90 días de muestreo en 2001. El mayor impacto de los aportes africanos sobre los niveles de PM10 se produjo en Canarias, donde se alcanzaron medias diarias de 244 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ (Tabla 6.5.4). El mínimo se registró en Llodio (máximo de 55 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$), debido al mayor recorrido. En la estación de Sagrera la influencia de estos aportes es también muy significativa, ya que se detectaron medias diarias de hasta 103 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La composición del material particulado durante estos episodios es eminentemente natural, ya que un máximo de 63-87% de PM10 está constituido por materia crustal. La influencia de las contribuciones africanas se detecta también en PM2.5, ya que hasta 31-64% de esta fracción se compone de materia mineral.

Tabla 6.5.4. 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 en las cuatro estaciones de muestreo. OM+EC: materia orgánica + carbono elemental; CIS: compuestos inorgánicos secundarios.

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Llodio		Las Palmas		Barcelona		Tarragona	
	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5
	30-55	20-42	29-244	16-58	50-103	24-53	33-69	9-41
	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.
Crustal	25-87%	11-44%	16-73%	11-64%	43-70%	17-46%	29-63%	7-31%
Marino	3-14%	4-10%	7-40%	4-7%	2-10%	1-3%	3-13%	2-7%
CIS	14-35%	16-49%	3-17%	5-13%	7-24%	9-28%	5-32%	14-42%
OM+EC	15-41%	27-54%	4-38%	12-70%	12-22%	24-43%	9-34%	20-56%

b. Episodios locales ligados a la actividad del tráfico

Los episodios relacionados con la actividad del tráfico se registraron entre 5 días en Llodio (fondo urbano) hasta 23 en Sagrera (tráfico; sobre 85-90 de muestreo), lo cual ya es indicativo de su importancia en las distintas zonas de estudio. La mayor influencia de estos episodios en los niveles de PM10 y PM2.5 se detectó en Sagrera y Tarragona (82 y 81 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, Tabla 6.5.5), y la menor en Llodio (máximo de 34 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y 24 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$). La composición de PM10 viene dominada por la fracción OM+EC en todas las estaciones con excepción de Llodio, donde la influencia industrial prevalece (utilizando CIS como trazadores). El porcentaje máximo de PM10 que representa la fracción OM+EC oscila dentro de un rango relativamente estrecho para todas las estaciones (40-45%). La materia carbonosa tiende a acumularse en las fracciones finas, por lo que éstas se ven enriquecidas en OM+EC (51-76% de la masa de PM2.5). En PM2.5, la fracción OM+EC es dominante en todas las estaciones (incluida Llodio).

Tabla 6.5.5. 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 antropogénicos locales relacionados con el tráfico en las cuatro estaciones de muestreo. OM+EC: materia orgánica + carbono elemental; CIS: compuestos inorgánicos secundarios.

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Llodio		Las Palmas		Barcelona		Tarragona	
	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5
	16-34	9-24	23-43	10-24	35-82	14-48	34-81	21-40
	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.
Crustal	16-29%	6-23%	13-30%	6-12%	17-46%	4-19%	9-28%	3-19%
Marino	4-39%	4-8%	7-38%	4-11%	2-26%	2-7%	2-9%	2-5%
CIS	22-50%	26-50%	6-32%	8-51%	10-32%	14-37%	18-38%	26-44%
OM+EC	18-45%	30-51%	15-40%	27-76%	19-40%	47-69%	13-41%	22-74%

c. Episodios locales ligados a la actividad industrial

Los episodios de partículas de origen industrial se detectaron con frecuencia máxima (13 días) en Tarragona y mínima (5 días) en Llodio y Barcelona. La influencia de este tipo de aporte sobre los niveles de PM10 y PM2.5 en Canarias no es significativa, por lo que no se ha incluido en este análisis. Según la Tabla 6.5.6., el mayor impacto de las contribuciones industriales no se registra en Llodio, sino en Tarragona y Barcelona (máximos de 61 y 78 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$). Sin embargo, tras haber realizado la caracterización química para todo 2001, se ha llegado a la conclusión de que la influencia industrial es máxima en Llodio y Tarragona. Esta aparente discrepancia se resuelve si se observa que los mayores aportes industriales registrados en la estación de Llodio son de origen externo, y no local. Es por ello que los niveles de partículas registrados bajo episodios de contaminación industrial local son más reducidos que en las otras estaciones. La composición del material particulado durante estos episodios está dominada por los CIS, que contribuyen con el 36-52% de PM10 y el 44-55% de PM2.5.

Tabla 6.5.6. 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 antropogénicos locales relacionados con la industria en las cuatro estaciones de muestreo. OM+EC: materia orgánica + carbono elemental; CIS: compuestos inorgánicos secundarios.

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Llodio		Las Palmas		Barcelona		Tarragona	
	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5
	30-44	12-30			37-78	48-51	32-61	23-41
	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.
Crustal	29-41%	11-25%			10-28%	4-5%	10-36%	3-21%
Marino	3-15%	5-7%			2-5%	1-2%	2-12%	1-7%
CIS	19-36%	18-44%			36-52%	35-55%	20-47%	29-50%
OM+EC	22-45%	31-43%			15-26%	37-47%	15-35%	17-32%