



**ENCOMIENDA DE GESTIÓN PARA LA REALIZACIÓN DE TRABAJOS
RELACIONADOS CON EL ESTUDIO Y EVALUACIÓN DE LA
CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA POR MATERIAL PARTICULADO Y
METALES EN ESPAÑA**

TAREA 2 -

Estudios de contribución de fuentes en PM10 y PM2.5, y obtención de nuevas series de niveles de concentración de componentes traza (As, Cd V Ni, entre otros) en el material particulado atmosférico (PM10 y/o PM2.5)

INFORME A2 –BAILEN

Noviembre de 2017



Autores

Andrés Alastuey ⁽¹⁾

Xavier Querol ⁽¹⁾

Fulvio Amato ⁽¹⁾

Diana Alonso ⁽¹⁾

Jesús D. de la Rosa ⁽²⁾

Ana Sánchez de la Campa Verdoná ⁽²⁾

⁽¹⁾ Grupo de Geoquímica Ambiental e Investigación Atmosférica (EGAR) del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) del Consejo superior de Investigaciones Científicas CSIC. C/ Jordi Girona, 18-26, 08034, Barcelona

⁽²⁾ Unidad de Contaminación Atmosférica de la Universidad de Huelva, Unidad Asociada al CSIC, a través del IDAEA – Universidad de Huelva “, Campus El Carmen E21071 Huelva

INDICE

1. OBJETO DEL INFORME	1
2. ANTECEDENTES PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
3. LOCALIZACION GEOGRÁFICA Y ESTACIÓN DE MEDIDA	8
4. ANALISIS DE SERIES DE CONCENTRACION DE CONTAMINANTES 2014-2017	10
4.1. Metodología	
4.2. Análisis de series de datos disponibles en el área de estudio 2014-2017	
5. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE PM ₁₀	15
5.1. Metodología	
5.1.1. Muestreo	
5.1.2. Análisis químico: Inorgánicos	
5.1.3. Análisis químico: Orgánicos	
5.2. Composición de PM ₁₀ : compuestos inorgánicos y traza	
5.2.1. Valores medios de concentración	
5.2.2. Evolución temporal y correlación entre componentes	
5.3. Composición de PM ₁₀ : compuestos orgánicos	
6. CONTRIBUCION DE FUENTES A PM ₁₀	32
6.1. Metodología	
6.2. Resultados	
7. CONCLUSIONES	37
8. REFERENCIAS	39

1. OBJETO DEL INFORME

El Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA), a través de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental y Medio Natural, ordenó en diciembre de 2013, una Encomienda de Gestión al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), la realización de trabajos relacionados con el estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado y metales en España (expediente nº: 13CAES006).

El objeto de dicha encomienda es la realización de estudios e informes sobre calidad del aire en temas relacionados con la contaminación atmosférica por material particulado de acuerdo con el Pliego de Prescripciones Técnicas firmado el 29 de noviembre de 2013.

Durante el año 2015 y 2016, se han producido nuevas superaciones de los valores límite legales de partículas que exigen el estudio de contribución de fuentes de contaminación. Estos estudios son esenciales para que la comunidad autónoma y el ayuntamiento correspondiente puedan adoptar medidas eficaces para la reducción de las emisiones en los focos emisores.

En concreto, es importante realizar este estudio en la zona de Bailén (Andalucía), ya que esta es una de las zonas que forma parte del procedimiento de infracción abierto por la Comisión Europea al Reino de España, por superación de los valores límite de Partículas PM₁₀.

En esta zona se ha registrado en los últimos años una tendencia claramente decreciente de las concentraciones de PM₁₀, según describen Sánchez de la Campa y de la Rosa (2014), con un gran efecto de la crisis económica que causó un marcado descenso de la actividad de la industria cerámica, y consecuentemente una disminución de sus emisiones y de su impacto en los niveles de PM₁₀. No obstante, se identifica un incremento de los niveles de concentración en aire ambiente de trazadores de combustión de biomasa que reflejan el auge del uso de este biocombustible los procesos de combustión de la zona (doméstica, institucional e industrial), con un potencial efecto negativo en la calidad del aire.

Por todo lo expuesto se ha considerado por parte de MAPAMA y la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio de la Junta de Andalucía necesario realizar un nuevo estudio de contribución de fuentes a PM₁₀, ya que los realizados por Sánchez de la Campa et al., (2010) y Sánchez de la Campa y de la Rosa (2014) evaluaron datos hasta 2012. Dada la complejidad en distinguir contribuciones de fuentes de focos de combustión, se ha planteado, además y como novedad respecto a estudios anteriores de la zona, la combinación de trazadores inorgánicos con los orgánicos (como levoglucosan e hidrocarburos aromáticos policíclicos) para una mejor identificación y cuantificación de las contribuciones de fuentes.

Por ello, la Dirección General de Calidad, Evaluación Ambiental y Medio Natural (DGCEAMN) convino modificar la Encomienda de Gestión vigente al CSIC, el 9 de enero de 2017, para ampliar la Tarea A2-4 Interpretación de los resultados y ejecución de modelos receptores de contribución de fuentes y, así, poder analizar los filtros de partículas obtenidos en la estación de Bailén y llevar a cabo la interpretación de los resultados para determinar las fuentes de contaminación.

El presente informe corresponde a la citada modificación de la ACTUACIÓN Nº 2, “Estudios de contribución de fuentes en PM₁₀ y PM_{2.5}, y obtención de nuevas series de niveles de concentración de componentes traza (As, Cd y Ni, entre otros) en el material particulado atmosférico (PM₁₀ y/o PM_{2.5})”.

El objetivo de esta ACTUACIÓN es realizar los estudios de contribución de fuentes en PM₁₀ y PM_{2.5} y la obtención de nuevas series temporales de niveles de concentración de componentes traza en PM en **una** estación de calidad del aire seleccionada en una zona con incumplimientos normativos.

Tal como se refleja en el Anexo del PTT, inicialmente estaba previsto llevar a cabo la ACTUACIÓN Nº 2 en *‘una sola estación de calidad del aire, de fondo regional, urbano, de tráfico o industrial ubicada en una zona a seleccionar con incumplimientos normativos.*

No obstante, a partir de la evaluación de los datos de calidad del aire de 2012 y 2013 se decidió, conjuntamente con la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental y Medio Natural y con las Comunidades Autónomas participantes, llevar a cabo el estudio en **dos** estaciones de calidad en **dos** zonas caracterizadas por incumplimiento normativos relativos a niveles de PM₁₀ y a concentraciones del contaminante Benzo(a)pireno.

Posteriormente, a requerimiento del MAPAMA se ha realizado una modificación del AGE para realizar un estudio de contribución de fuentes en PM₁₀ en Bailén. El objetivo de esta modificación es realizar los estudios de contribución de fuentes en PM₁₀ y la obtención de nuevas series temporales de niveles de concentración de componentes traza en PM en **una** estación de calidad del aire en la zona de Bailén.

Las **TRES** estaciones seleccionadas para el estudio son:

1. La estación de Villanueva del Arzobispo, en la provincia de Jaén, en Andalucía.
2. La estación de Hospital Comarcal, en Manlleu, en la comarca de la Plana de Vic, Barcelona, en Catalunya.
3. La estación de Bailén, en la provincia de Jaén, en Andalucía.

En el este informe se presentan los resultados obtenidos en BAILÉN.

Para ellos se ha llevado a cabo el muestreo de PM₁₀ en la estación de fondo urbano con influencia industrial de Bailén en el periodo febrero 2017 a 2018. Además se ha complementado la caracterización química, de los filtros muestreados en la misma estación en el periodo 2015-2016, parcialmente analizados previamente por la Universidad de Huelva en el marco de un convenio de colaboración con la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio de la Junta de Andalucía. De este modo se dispone de tres años de caracterización química de PM para la aplicación del modelo de receptor PMF.

2. ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Uno de los parámetros de mayor interés y preocupación en calidad del aire es el PM_{10} . Este parámetro se define legalmente como la masa de partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de $10\ \mu m$ con una eficiencia de corte del 50%. Para el mismo se ha establecido un valor límite diario de $50\ \mu g/m^3$, el cual no debe de superarse más de 35 días al año, y un valor límite anual de $40\ \mu g/m^3$. En aquellos emplazamientos de medida de calidad del aire, en los que no se haya podido obtener una serie anual de datos de concentración media diaria de PM_{10} , superior al 85% se utiliza como indicador del valor límite diario el Percentil 90.4 de la serie anual de datos. Si el valor de este Percentil es superior a $50\ \mu g/m^3$, entonces se considera que durante ese año en concreto, se ha superado el valor límite diario de concentración de PM_{10} para la protección de la salud humana.

Actualmente existe también un valor límite anual de $PM_{2.5}$ (definido legalmente como la masa de partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de $2.5\ \mu m$ con una eficiencia de corte del 50%) de $25\ \mu g/m^3$.

Estos valores límite están fijados por el Real Decreto 102/2011 de 28 de enero el cual transpone a la legislación española la Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.

Otro de los contaminantes de mayor interés en la actualidad desde el punto de vista de la calidad del aire y por sus efectos nocivos en la salud es el Benzo(a)pireno (B(a)P). El (B(a)P) es un hidrocarburo aromático policíclico (HAP), emitido principalmente por la combustión de material orgánico, como la quema de biomasa, y en los gases de escape del coche, sobre todo de los vehículos diesel. Estos compuestos aromáticos son bio-acumulativos y tienen efectos cancerígenos demostrados. El B(a)P suele utilizarse como indicador de la exposición a los HAPs dañinos.

Debido a los efectos en la salud de este compuesto, el mismo Real Decreto 102/2011 de 28 de enero relativo a la mejora de la calidad del aire que también transpone al ordenamiento jurídico español la Directiva 2004/107/CE, de 15 de diciembre, establece un valor objetivo de concentración de B(a)P en PM_{10} de $1\ ng/m^3$ como media anual.

Las emisiones de B(a)P en la UE han aumentado en 11% entre 2002 y 2011 (EEA, 2013). En Europa, la contaminación por B(a)P es un problema creciente, especialmente en las zonas donde se está potenciando el uso de carbón y la quema de biomasa.

La exposición de la población europea a concentraciones de B(a)P por encima del valor objetivo es significativa y generalizada, sobre todo en Europa Central y Oriental. En el período 2009 a 2011, entre el 22% y el 31% de la población urbana de la UE estuvo expuesta a concentraciones de B(a)P superiores al valor objetivo ($1\ ng/m^3$), observándose una clara tendencia de incremento en la exposición a B(a)P. Así, en 2011, un 94% de la población urbana de la UE estuvo expuesta a concentraciones de B(a)P superiores al nivel de referencia establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) (WHO, 2006), mucho más bajos que el valor objetivo de la CE, 0.12 respecto a $1\ ng/m^3$.

Tal y como se refleja en los informes mensuales y anuales de Calidad del Aire de Andalucía y teniendo en cuenta los trabajos realizados en la zona mencionados anteriormente (Sánchez de la Campa et al., 2010, Sánchez de la Campa y de la Rosa, 2014), en la zona industrial de Bailén se aprecia un incremento del impacto de fuentes de combustión en los niveles de contaminantes atmosféricos.

La ciudad de Bailén (17000 habitantes) se ubica en el Sur de la Península Ibérica, en la cuenca del Guadalquivir (Figura 1) constituida por sedimentos neógenos a cuaternarios y con un clima mediterráneo, con inviernos húmedos y veranos secos. La precipitación estacional media oscila entre 500 y 700 mm y los vientos dominantes son SW y NE.

La cuenca de Bailén desemboca en la del Guadalquivir (WSW-ENE) i se encuentra encajonada entre dos sierras montañosas SW-NE (Figura 1), que canalizan el viento en esta dirección, pero que en invierno favorecen el estancamiento de la cuenca y el confinamiento de la contaminación en situaciones anticiclónicas con marcadas inversiones térmicas.



Figura 1. Localización de Bailén y su cuenca SW-NE rodeada por alineaciones montañosas en sus dos márgenes W y E.

Tradicionalmente, las principales actividades económicas son la olivicultura, la industria del aceite de oliva y las cerámicas (ladrillos y cerámica). Varias autopistas convergen en Bailén, lo que otorga a la ciudad una ventaja estratégica especial al transportar productos cerámicos a otras regiones del país.

Según Sánchez de la Campa et a. (2010), desde 1950, Bailén contiene una de las mayores concentraciones de cerámica industrial y artesanal de España, llegando hasta 144 empresas en

el año 2007 y siendo uno de los principales centros de producción de cerámica estructural en España (Galán et al., 2002). En Bailén, los ladrillos se fabrican principalmente en pequeños hornos de ladrillo (hornos Hoffmann), donde generalmente se utiliza coque de petróleo (generalmente con alto contenido en azufre, 7%, y por tanto potencial emisor de SO₂, además de V y Ni, 1500 y 300 mg/kg) como combustible principal mezclado con otros combustibles de menor poder calorífico (biocombustibles, por ejemplo, cáscara de oliva y madera) (Sánchez de la Campa et al., 2010 y Sánchez de la Campa y de la Rosa, 2014). Algunas industrias utilizan hornos de túnel (15%, Galán et al., 2002).

Las materias primas de productos cerámicos se mezclan en diferentes proporciones dependiendo del producto a obtener. Estas fábricas utilizan tres tipos de arcillas margosas (Mioceno), que afloran en varias canteras cerca del núcleo urbano. También se puede utilizar arcilla roja triásica (Galán et al., 2002). Las arcillas margosas son clasificadas en la zona por criterios del color (blanco, negro, amarillo y rojo), que se relacionan con la composición mineralógica y química de la roca. Desde el punto de vista granulométrico, la mayoría de las muestras son barro con proporciones variables de arcilla y arena. Los minerales esenciales son minerales de la arcilla (illita, clorita, montmorillonita), cuarzo, feldespatos, calcita y dolomita. Los minerales accesorios (<4% de abundancia) son caolinita (otro mineral de la arcilla), talco, yeso, anhidrita, pirita y hematites (Sánchez de la Campa, et al., 2010).

La arcilla margosa negra se caracteriza por un contenido de pirita y yeso de hasta 2 % en casa caso, y por tanto su cocción puede dar lugar a emisiones de SO₂. Contienen sobre 11-14% de clorita y hasta 20% de feldespatos. La arcilla margosa blanca se caracteriza por una alta concentración de CaO (15,5%) y las arcillas rojas triásicas por altos contenidos en Al₂O₃ (16,2%) y K₂O (4,41%) (Sánchez de la Campa, et al., 2010). Las arcillas negras (2% de composición modal) contienen también pirita y por tanto son potencialmente emisoras de SO₂.

Según Sánchez de la Campa et al. (2010), las concentraciones más altas de elementos traza se observan en arcillas rojas, que se enriquecen en todos los elementos analizados, excepto Cu y Sr, 2-3 veces más que la arcilla blanca. Las arcillas marrones negras y amarillas tienen una composición química similar, excepto para las Tierras Raras (REE), que revela más enriquecimiento en arcilla negra que en arcilla amarilla. En comparación con las arcillas blancas, las arcillas negras y amarillas se enriquecen ligeramente con Li, Be, Rb, Y, Zr, Nb, Cs, REE, W, Th y U.

Se pueden considerar dos tipos principales de fábricas de cerámica en Bailén (Galán et al., 2002):

- Producción industrial de ladrillos (36%), y
- Fábricas artesanales (64%)

La primera de ellas produce varios tipos de cerámica estructural (ladrillos) en hornos Hoffmann y utiliza mezcla de coque de petróleo (sólidos carbonosos derivados del petróleo) y cáscaras de oliva (residuos sólidos de la industria del aceite de oliva). Las fábricas artesanales utilizan una manera tradicional árabe de producción artesanal de piezas pequeñas de cerámica y se utiliza madera de pino como fuente principal de combustión en el horno (con alto potencial de emisión de PM y BaP, según los resultados del proyecto AIRUSE-LIFE+ (2015). Sin embargo, pueden emplearse otros combustibles (por ejemplo, neumáticos, plásticos, entre otros) con

alto potencial contaminante. La combustión del coque se considera una de las principales fuentes de SO_2 , V, Ni, y partículas atmosféricas secundarias en Bailén, según Sánchez de la Campa et al., (2010) y Sánchez de la Campa y de la Rosa (2014).

Según estos últimos autores los datos oficiales de calidad del aire de España (MAPAMA, 2015, 2016 y 2017) , los niveles medios anuales de Ni en 2013 fueron valores objetivo la legislación ambiental (20 ng/m^3 , 2004/107/CE), y en 2015 se superó el valor límite diario de PM_{10} (se superó en más de 35 días/año, la concentración de $50 \text{ }\mu\text{g/m}^3$, 2008/50/CE), con toda probabilidad debido a las emisiones de los hornos Hoffmann en fábricas de ladrillos. Se identificaron dos grupos geoquímicos principales de elementos y componentes en PM_{10} :

- De origen crustal (principalmente derivados del transporte y manipulación de materiales arcillosos, Al, Ca, K, Fe, Na, Mg, P, Li, Sc, Cr, Co, As, Rb, Sr, Zr, La, Ce , Th y U), y
- De emisiones canalizadas procedente de combustión de coque y la volatilización de elementos de la cocción de la arcilla (SO_4^{2-} , V, Ni, Cu, Zn y Pb).

El PM_{10} en Bailén está enriquecido en Al, Fe, Ti, V, Mn, Ni, Cu, Rb y Sr (Figura 2, de la Rosa et al., 2010), que se consideran trazadores de las emisiones cerámicas de esta región. Las concentraciones de NO_3^- y SO_4^{2-} aumentan marcadamente en febrero-marzo según Sánchez de la Campa et al., (2010), probablemente debido a condiciones de estancamiento atmosférico e incremento de emisiones domésticas y residenciales de calefacciones.

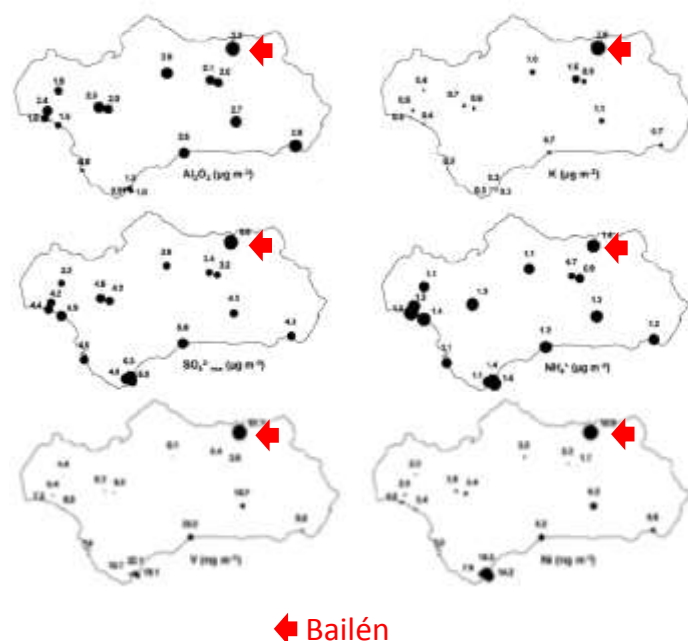


Figura 2. Mapas de concentración de metales sulfato y amonio en PM_{10} mostrando altos niveles relativos en Bailén para elementos seleccionados (de la Rosa et al., 2010).

En los últimos años las concentraciones de PM_{10} han seguido una tendencia claramente decreciente según describen Sánchez de la Campa y de la Rosa (2014), con un gran efecto de la crisis económica que causó un marcado descenso de la demanda de materiales de construcción, y por tanto de ladrillos. Consecuentemente se redujeron marcadamente los

niveles de V, Cd, Rb, La, Cr, Ni, As, Pb y SO_4^{2-}). Por el contrario, los niveles de Cu, K, OC y EC incrementan en el mismo periodo, probablemente debido al auge del uso de la biomasa en procesos de combustión de la zona (doméstica, institucional e industrial). La composición química de los troncos de olivo sugiere que la combustión de madera con alta concentración de Cu puede implicar un aumento de la concentración de Cu en las partículas atmosféricas en comparación con otras fuentes como el tráfico.

Por todo lo expuesto se ha considerado por parte de MAPAMA y la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio de la Junta de Andalucía necesario realizar un nuevo estudio de contribución de fuentes a PM_{10} , ya que los realizados por Sánchez de la Campa et al., (2010) y Sánchez de la Campa y de la Rosa (2014) evaluaron datos hasta 2012. Dada la complejidad en distinguir contribuciones de fuentes de focos de combustión, se ha planteado, además y como novedad respecto a estudios anteriores de la zona, la combinación de trazadores inorgánicos con los orgánicos (como levoglucosan e hidrocarburos aromáticos policíclicos) para una mejor identificación y cuantificación de las contribuciones de fuentes. Para ello se ha realizado un muestreo de PM_{10} durante 17/02 a 14/08/2017 en Bailén y se han caracterizado químicamente las muestras para suministrar la matriz de datos necesaria para un estudio detallado de contribución de fuentes. Estos resultados se han complementado con los obtenidos en el periodo 2015-2016 en el convenio de colaboración entre la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio de la Junta de Andalucía y la Universidad de Huelva.

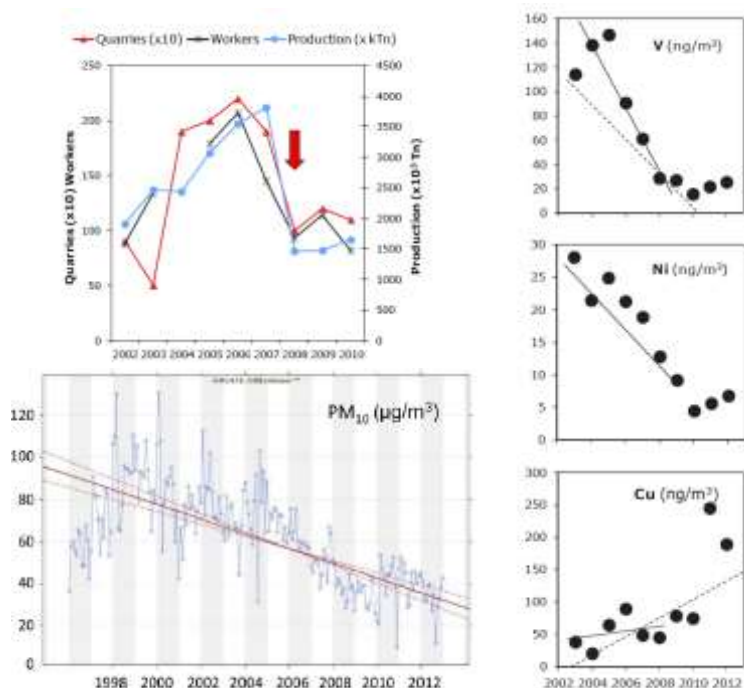


Figura 3. Tendencias temporales de número de canteras y trabajadores, así como de niveles de PM_{10} , V, Ni y Cu en Bailén.

3. LOCALIZACION Y ESTACION DE MEDIDA

En Bailén se encuentra ubicada una estación fija automática "Bailen" de la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio de la Junta de Andalucía (coordenadas, 38.09, -3.78, 340 msnm, Figura 4). En esta estación, clasificada como urbana de fondo con influencia industrial, se miden los valores horarios de concentración de SO₂, CO, NO, NO₂, NO_x, O₃, y PM₁₀ utilizando analizadores automáticos. Los niveles de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} se determinan en base al método gravimétrico, realizando una medida diaria cada 2 días. Los niveles de metales (As, Cd, Ni y Pb se determinan en los filtros de PM₁₀). En esta estación también se registran en continuo los valores de diversos parámetros meteorológicos, como son la dirección y velocidad del viento, temperatura, humedad relativa y la precipitación.

Con objeto de incrementar el muestreo de filtros para poder llevar a cabo los estudios de contribución de fuentes, la Consejería de Medio Ambiente instaló, en el techo de la cabina, un captador de alto volumen secuencial MCV (MCV CAV-A/MSb) que permite programar el muestreo automático de hasta 15 filtros (Figura 5).



Figura 4. Localización del núcleo urbano de Bailén, de la estación de medida indicando la situación de la estación de medida seleccionada para el estudio y la ubicación de los dos polígonos industriales. Fuente Google Earth.



Figura 5: Captador de alto volumen secuencial MCV CAV-A/MSb instalado en el techo de la cabina por la Consejería de Medio Ambiente para realizar el muestreo para llevar a cabo los estudios de contribución de fuentes.

4. ANALISIS DE SERIES DE CONCENTRACION DE CONTAMINANTES DISPONIBLES EN 2014-2017

En este apartado se presentan los resultados relativos a la Tarea A2.2 “Recopilación e interpretación de series temporales de medidas de los niveles de contaminantes gaseosos y PMx” del AEG original. Este informe incluye el estudio de las series temporales registradas durante 2014 y 2015. Esta tarea no está recogida en el modificado del AEG relativo a Bailén; no obstante se ha llevado a cabo para mejorar la interpretación de los resultados de la identificación y cuantificación de la contribución de fuentes en PM₁₀.

4.1. Metodología

El estudio de series temporales se basa en los contaminantes registrados de manera automática en la estación de Bailén. Como se ha comentado, en esta estación se registran los valores horarios de concentración de NO, NO₂, NO_x, SO₂, y O₃ utilizando analizadores automáticos. En esta estación también se registran en continuo los valores de varios parámetros meteorológicos, como son la dirección y velocidad del viento, temperatura, humedad relativa y la precipitación.

Los niveles de concentración de PM₁₀ se determinaron utilizando un analizador 5030 SHARP (Thermo Scientific™) que se basa en la aplicación combinada de la nefelometría (medida de la dispersión de la luz de las partículas) y de la atenuación beta. Las medidas de PM₁₀ presentadas en este informe no han sido corregidas respecto a las determinaciones gravimétricas de referencia. No obstante los factores de corrección anuales determinados por la Universidad de Huelva en el periodo 2003-2014 son próximos a 1 (valor medio de 0,96) con un coeficiente de dispersión de R²=0.86.

Los datos de concentración obtenidos se han tratado con métodos estadísticos como el software “openair” versión 1.8-2 (Carslaw and Ropkins, 2012; Carslaw, 2015).

4.2. Análisis de series de datos disponibles en el área de estudio 2014-2017

A continuación se presenta una descripción de las series de valores medios diarios de contaminantes gaseosos (SO₂, NO, NO₂, O₃ y PM₁₀) registrados en la estación de Bailén en el periodo enero 2014- a septiembre 2017. La cobertura de datos fue muy elevada, superior al 95% para datos diarios.

Los niveles medios mensuales obtenidos durante el periodo enero 2014 a diciembre de 2016 se muestran en la Tabla 1. En esta tabla también se presenta el valor promedio mensual de superaciones del valor límite diario (VLD) de PM₁₀ (50 µg/m³) para todo el periodo distinguiendo aquellas superaciones atribuibles a causas antrópicas o al aporte de episodios de polvo sahariano. El valor promedio para el periodo 2014-2016 de PM₁₀ es de 36 µg/m³. El valor medio anual varió entre 34 µg/m³ en 2014 y 39 µg/m³ en 2015, siendo inferior al valor límite

anual de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, establecido por la Directiva 2008/50/CE y el Real Decreto 102/2011. Estas Directivas establecen un valor límite diario (VLD) de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, que no puede excederse más de 35 días por año. Este valor equivale a que el percentil 90.4 de los valores diarios de concentración de PM_{10} no de exceder este valor de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En la estación de medida de Bailén se han obtenido un promedio anual de 67 superaciones/año del VLD, excediendo todos los años el límite de 35 días con superaciones / año (48 en 2014 a 83 en 2015).

Se ha realizado la sustracción de los niveles atribuibles a fuentes naturales (principalmente aportes de polvo mineral procedente de Norte de África) siguiendo el «Procedimiento para la identificación de episodios naturales de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, y la demostración de causa en lo referente a las superaciones del valor límite diario de PM_{10} », elaborado por el Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino en colaboración con las comunidades autónomas” (metodología descrita en el anexo XIV del Real Decreto 102/2011.” De esta forma se han diferenciado las superaciones atribuibles a causas antrópicas y aquellas debidas a aportes naturales. Una vez descontadas las superaciones naturales el número total medio de superaciones es de 41 superaciones por año, variando desde 27 superaciones en 2014 (inferior al valor límite anual de 35 superaciones anuales) a 52 en 2015 y 43 en 2016 (incumpliendo el valor límite) .

Tal como se observa en la Tabla 1 y en la Figura 6, el número de superaciones del VLD se concentra en verano y en otoño invierno. Atendiendo a sus causas, las superaciones atribuibles al impacto de aportes saharianos se concentran principalmente en verano y las debidas a causas antropogénicas en otoño-invierno, Esta distribución estacional puede variar anualmente tal como se observa en la Figura 6. Así, en 2016 las superaciones debidas a causas antrópicas se concentran en otoño.

Tabla 1. Concentraciones medias mensuales, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, de SO_2 , NO , NO_2 , O_3 y PM_{10} obtenidas en la estación de Bailén en el periodo 2014-2016. Se indica el número promedio mensual (por año) de superaciones del valor límite diario ($n > \text{VLD}$) de PM_{10} ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$), tanto totales ($\text{PM}_{10} > 50$) como atribuibles a causas antrópicas ($\text{PM}_{10} > 50$ Antrop.) y a episodios de transporte de polvo del norte de África ($\text{PM}_{10} > 50$ NAF).

Mes	NO_2	NO	NO_x	O_3	SO_2	PM_{10}	$\text{PM}_{10} > 50$	$\text{PM}_{10} > 50$ Antrop	$\text{PM}_{10} > 50$ NAF
Enero	25	15	51	35	2.7	36	26	23	3
Febrero	18	7	31	48	3.2	33	7	5	2
Marzo	21	6	32	55	3.3	32	10	8	2
Abril	16	3	23	65	4.9	26	4	1	3
Mayo	15	3	21	76	6.1	28	3	1	2
Junio	15	3	20	83	6.0	34	11	1	10
Julio	14	3	18	86	4.7	40	20	6	14
Agosto	14	3	19	72	6.2	42	23	5	18
Septiembre	16	4	23	63	7.3	37	16	11	5
Octubre	25	8	39	44	8.6	44	33	20	13
Noviembre	24	11	42	35	4.5	35	16	13	3
Diciembre	29	22	64	28	3.4	46	33	28	5
2014-2016	20	7	32	57	5	36	202	122	80

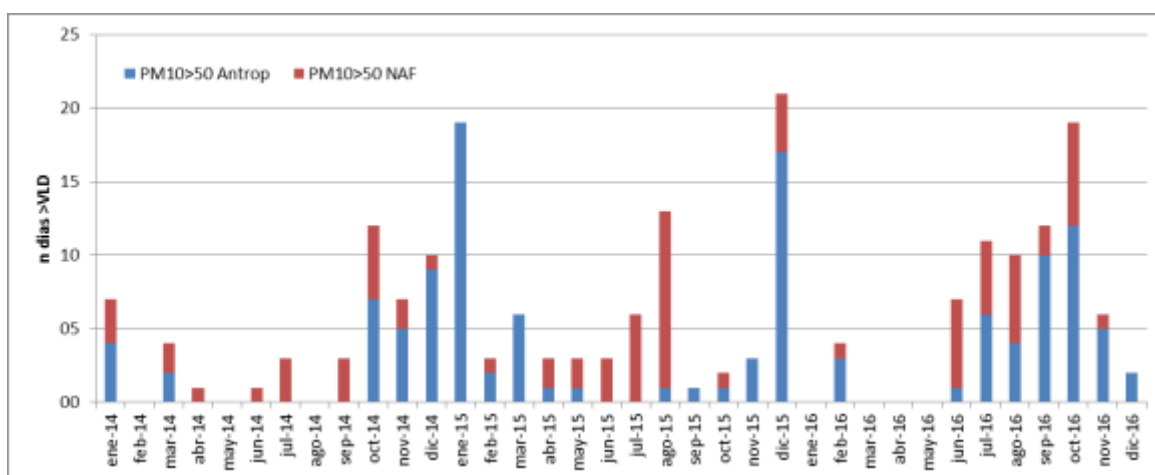


Figura 6. Número de superaciones por mes del VLD ($50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) en el periodo 2014-2016 atribuidas a causas antrópicas ($\text{PM}_{10} > 50$ Antrop.) y naturales ($\text{PM}_{10} > 50$ NAF) registradas en la estación de Bailén.

La media de NO_2 es relativamente baja ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respecto al valor límite anual de la directiva y el RD de calidad del aire de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Los niveles de SO_2 son también relativamente bajos ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) aunque pueden alcanzar valores diarios de concentración de hasta $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en periodos del año. Los niveles de O_3 no son muy elevados, con un valor promedio para todo el periodo $57 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tal como se deduce de la Tabla 4 y la Figura 7, algunos de los contaminantes medidos muestran un claro patrón estacional, con máximos de NO y NO_2 en invierno frente al máximo estival registrado por el ozono (O_3). Este patrón puede estar relacionado con las mayores emisiones generadas durante el invierno y con la mayor acumulación en la atmósfera de las mismas debido a la meteorología característica de la zona, caracterizada por frecuentes inversiones térmicas en invierno. Cabe resaltar que en los meses de verano el ratio NO_2/NO es

elevado (valor promedio mensual $\text{NO}_2/\text{NO}=5$), disminuyendo claramente en los meses de invierno, llegando a ser 1.5 en diciembre y enero. Este bajo ratio puede ser debido a una limitada capacidad de oxidación del NO primario probablemente por el menor desarrollo de la capa de mezcla. El SO_2 no presenta un patrón estacional marcado con valores máximos diarios en primavera y otoño, variando según el año. Los valores de concentración de PM_{10} tampoco presentan un patrón estacional muy claro con valores altos en invierno y episodios muy elevados, más frecuentes en verano, probablemente relacionados con eventos saharianos.

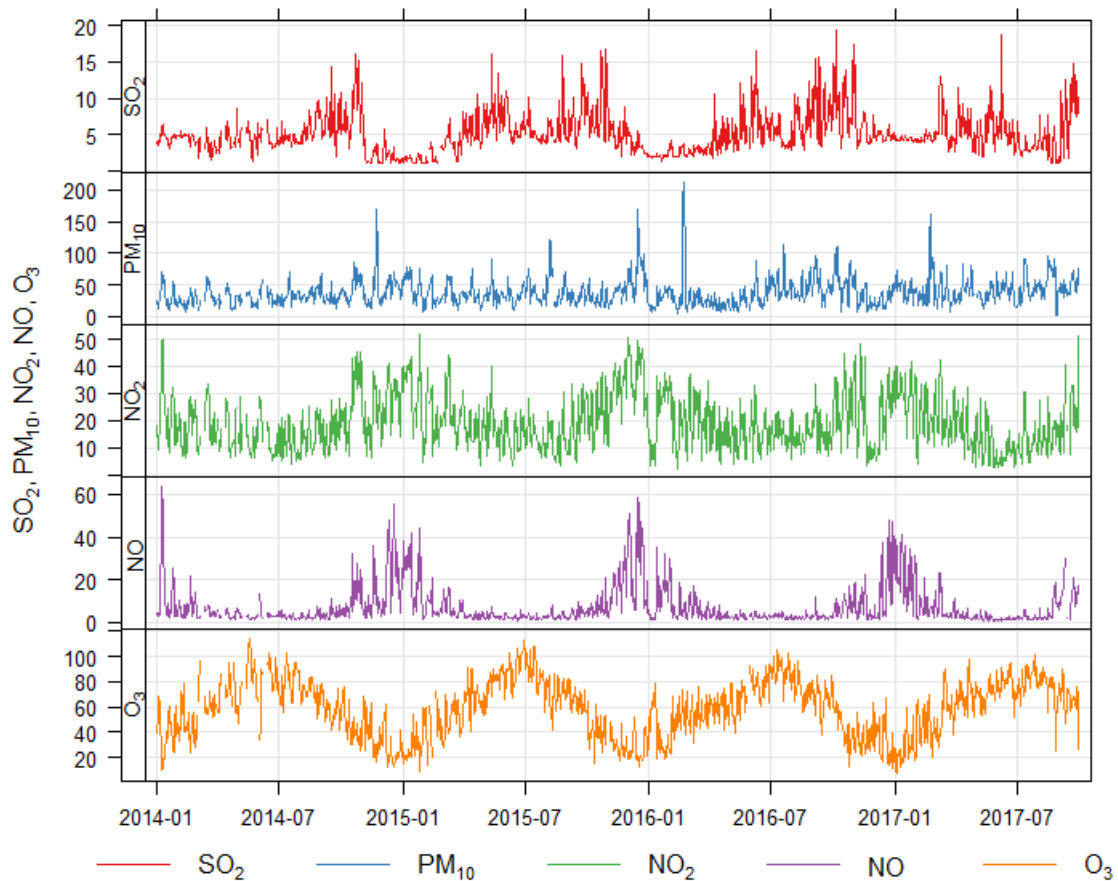


Figura 7. Niveles medios diarios de concentración de SO_2 , PM_{10} , NO , NO_2 , y O_3 registrados en la estación de Bailén entre enero de 2014 y septiembre de 2017.

En la Figura 8 se presenta la variación de las concentraciones horarias de SO₂, PM₁₀, NO, NO₂, y O₃ registradas en la cabina de control de calidad del aire de Bailén el periodo enero de 2014 a septiembre de 2017. Se observa que:

1. Las concentraciones de NO y NO₂ y SO₂ son claramente más elevadas en invierno; mientras que las de O₃ son mínimas en este periodo y máximas en verano. Las concentraciones de NO₂ son relativamente elevadas también en verano. Las concentraciones de PM₁₀ maximizan en verano e invierno, y las de SO₂ presentan un máximo poco marcado en otoño.
2. Las concentraciones de NO y NO₂, y PM₁₀, se caracterizan por máximos muy marcados por la mañana (9 h) y por la noche (21 h). Relativamente, las concentraciones de NO son más elevadas durante el máximo de la mañana, mientras que las de NO₂ lo son al máximo de la noche. Los valores de NO₂ son elevadas a lo largo de todo el día (mínimos superiores a 12 µg/m³), y como en el caso del PM₁₀ permanecen más elvdas durante la noche.
3. El SO₂ no presenta una evolución diaria marcada.
4. Las concentraciones de NO y NO₂, y en menor nivel de PM₁₀ disminuyen durante el fin de semana. Por el contrario, las concentraciones de O₃ incrementan ligeramente sábado y domingo.

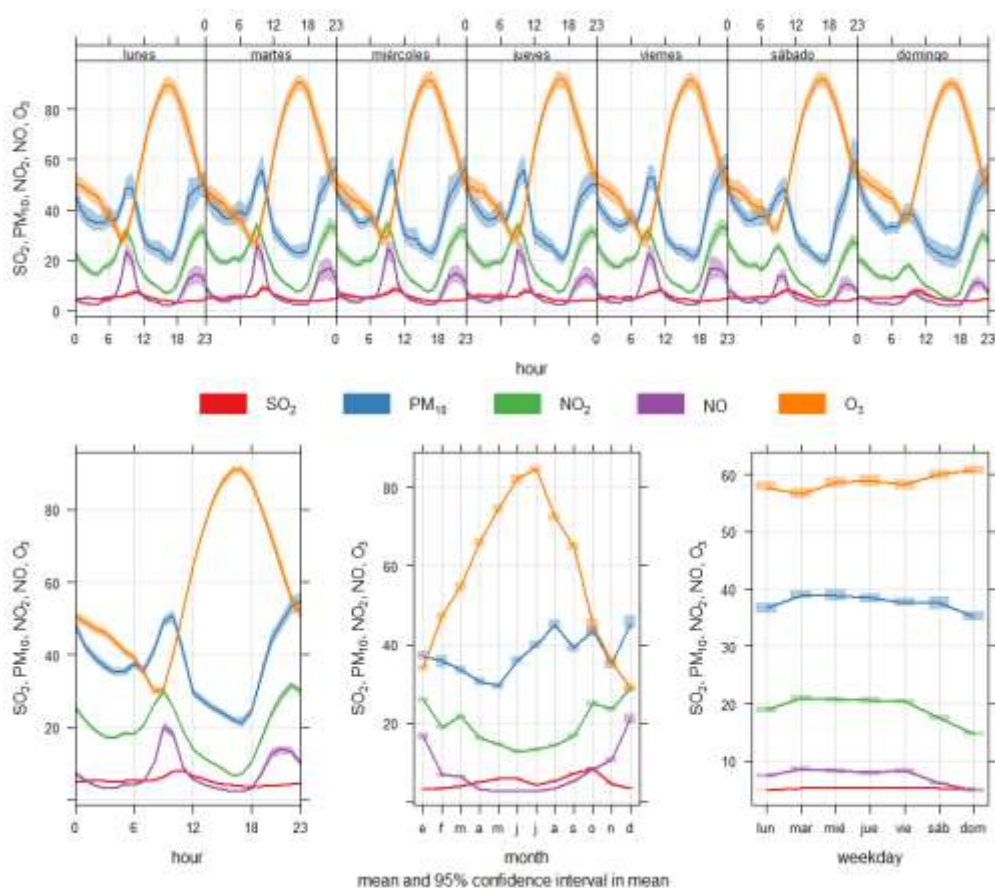


Figura 8. Variación horaria, diaria y mensual de las concentraciones de SO₂, NO, NO₂ y O₃ en la estación de Bailén en el periodo enero de 2014 a septiembre de 2017. Las líneas sólidas indican el valor medio y la parte sombreada de la línea indica el intervalo de confianza 95%.

5. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE PM₁₀

Tal como se ha señalado anteriormente, el objetivo de la Actuación 2 del AEG es realizar estudios de contribución de fuentes en PM₁₀ y la obtención de nuevas series temporales de niveles de concentración de componentes traza en PM.

Para ello se ha llevado a cabo una nueva campaña de muestreo de 6 meses en Bailén en el periodo febrero a agosto de 2017. Los filtros de PM₁₀ recogidos en este periodo se han analizado determinando los niveles de concentración de los componentes inorgánicos y orgánicos. Estos resultados se han utilizado para identificar las fuentes de PM₁₀ mediante la aplicación de un modelo de receptor PMF, con especial interés en la fracción orgánica. Además, con objeto de mejorar la interpretación de datos y estudiar la evolución temporal se han completado las determinaciones analíticas de las muestras recogidas en 2015 y 2016 parcialmente caracterizadas por la Universidad de Huelva en el marco de un convenio de colaboración con la Agencia de Medio Ambiente y Agua (AMAA) y Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio.

5.1. Metodología

5.1.1. Muestreo

Para la obtención de nuevas series temporales de niveles de concentración de componentes traza en PM se realizó una campaña de medidas de 6 meses de duración, con un captador gravimétrico secuencial de alto volumen para el muestreo de PM₁₀ con resolución diaria (24h).

El objetivo es por una parte obtener valores diarios de concentración de PM₁₀ según el método de referencia establecido en la UE y además obtener muestras de material particulado recogidas en filtros, que podrán ser analizadas mediante diferentes técnicas analíticas para la determinación de la concentración de numerosos componentes químicos, incluyendo especies orgánicas.

El captador secuencial MCV se situó en el techo de la estación de medida automática de Bailén (ver Figura 5). La campaña de muestreo se inició el día 17 de febrero de 2017 y finalizó el 15 de agosto de 2017. La recogida y retirada de las muestras o filtros (PM₁₀) fue responsabilidad del Laboratorio Andaluz de Referencia de la Calidad del Aire (LARCA) de la Agencia de Medio Ambiente y Agua de Andalucía. El muestreo de PM₁₀ se realizó con una frecuencia de un filtro de 24 horas cada 3 días. Se recogieron 60 muestras válidas de PM₁₀ que fueron todas seleccionadas para el análisis. Hay que tener en cuenta que debido a limitaciones logísticas el periodo de muestreo en 2017 fue de tan sólo 6 meses, aunque es representativo de diferentes situaciones meteorológicas y el número de muestras es igual al de años anteriores.

Los filtros utilizados en el muestreo de PM₁₀ fueron adquiridos por el IDAEA CSIC y una vez pretratados a 400°C y tarados se remitieron al LARCA, que los distribuyó al personal encargado de efectuar los muestreos. Los filtros muestreados de PM₁₀ se remitieron de nuevo al IDAEA CSIC donde se realizaron las pesadas de los mismos en condiciones normalizadas para la determinación de la concentración diaria de PM₁₀. Antes de cada pesada, y para evitar la interferencia de la humedad, el filtro se acondicionará durante 48h a temperatura y humedad relativa controladas (50 % y 22°C).

El procedimiento fue similar al utilizado en las muestras recogidas en la misma estación en 2015 y 2016. En este caso el muestreo se realizó utilizando un captador de alto volumen Andersen (60 m³/h) y las determinaciones gravimétricas fueron realizadas por AMAYA. En el periodo 2015-2016 el muestreo de PM₁₀ se realizó a una frecuencia aproximada de un filtro de 24 horas cada 6 días. De este modo se obtuvieron 58 filtros de PM₁₀ en 2015 y 60 en 2016.

5.1.2. Análisis químico: Inorgánicos

Determinación de concentración total de elementos mayores y traza. 1/4 de cada filtro se introduce en una bomba de PFA de 60 ml (75 psi) junto con 2.5 ml HNO₃ y 5 ml HF. Una vez obtenido un residuo seco este se disuelve por adición de 2.5 ml de HNO₃, se añade agua bidestilada (grado MilliQ) y se enrasa a 25 ml en un matraz aforado para obtener soluciones finales del 5% HNO₃ que son posteriormente analizadas. Las concentraciones de los elementos de interés en las soluciones resultantes de la digestión ácida de los filtros se analizan mediante Espectrometría Atómica de Emisión con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-AES) para la determinación de las concentraciones de elementos mayores, y mediante Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-MS) para la determinación de las concentraciones de elementos traza.

La concentración de SiO₂ se ha estimado a partir de la concentración de Al₂O₃ (SiO₂ = 3*Al₂O₃). La concentración de Na asociado a la materia mineral (Na_{dust}) se ha estimado a partir del Al (Al*0.12) y el K asociado a emisiones de combustión de biomasa (K_{bb}=K - K_{dust}), aplicando el método descrito en Alastuey et al., (2016). En esta tabla se diferencia el K asociado a la materia mineral (K_{dust}) que se ha estimado a partir del Al (Al*0.31) y el K asociado a emisiones de combustión de biomasa (K_{bb}=K - K_{dust}), aplicando el método descrito en Alastuey et al., 2016.

Determinación de concentración total de compuestos inorgánicos solubles. Un cuarto de cada filtro se lixivia con agua de-ionizada (25 ml de agua grado milli-Q) en baño ultrasónico para la determinación de fases solubles (SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺) mediante cromatografía iónica y electrodo selectivo de amonio.

Finalmente, una fracción del filtro se reserva para la determinación del contenido en compuestos carbonosos. Se ha determinado el contenido en carbono orgánico (OC) y elemental (EC) mediante un analizador Sunset OCEC Analyzer, sobre secciones de 1.5 cm² de filtro.

El procedimiento fue similar al utilizado en las muestras recogidas en la misma estación en 2015 y 2016. En este caso el tratamiento de los filtros y las determinaciones de las concentraciones de las fases solubles, de OC y EC y de metales traza mediante ICP-MS fueron llevadas a cabo por la UHU. La determinación de las concentraciones de elementos mayores por ICP-AES ha sido realizada durante la ejecución del modificado de la Encomienda de Gestión posteriormente por IDAEA-CSIC.

5.1.3. Análisis químico: Orgánicos

Estas determinaciones han sido llevadas a cabo en el Centro de Estudios Ambientales y Marinos (CESAM) de la Universidad de Aveiro. El procedimiento ha consistido en:

Para la determinación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) se realizó la extracción de ¼ parte del filtro con 75 ml de hexano/tolueno (48/27) en un baño de ultrasonido. La extracción se realizó en tres pasos de 10 minutos cada uno con una parada de 5 minutos entre ellos. Para la determinación de Levoglucosano se realizó la extracción de otro cuarto de filtro en 50 mL de metanol con ácido fórmico al 4%. Se siguió el mismo procedimiento con un filtro blanco cada 10 muestras. Las extracciones se filtraron en algodón y fueron concentradas en un volumen de 0.5 mL con un concentrador Turbo Vap® II (Biotage, Charlotte, NC, USA). Una vez concentradas, las muestras se transfirieron a viales y se secaron en una corriente de nitrógeno. A los extractos de PAH se les añadió el estándar interno EPA 8279 (Supelco) con seis compuestos deuterados (acenaphtheno-d10, chriseno-d12, 1,4-dichlorobenzeno-d4, naphthaleno-d8, perileno-d12, phenanthreno-d10), benzo[a]pireno-d12 (Supelco) y fluoreno-d10 (Aldrich). Antes de la inyección cromatográfica, el levoglucosano se convirtió en el correspondiente derivado de trimetilsililo mediante la adición de N,O-bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida (BSTFA): trimetilclorosilano (TMCS) 99: 1 (Supelco) y piridina que contiene 3 patrones internos (1-clorohexadecano y 1-clorodecano, ambos de Merck, y tetracosano-d50, Aldrich). La mezcla de reacción se calentó en un horno a 70 ° C durante 3 h.

Los extractos orgánicos se analizaron por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) con cuadrupolo simple. Los datos se adquirieron en el modo de impacto de electrones (EI) (70 eV) usando helio como gas portador a 1 mL min⁻¹. El GC-MS utilizado para la determinación de levoglucosano fue Trace Ultra, cuadrupolar DSQ II (Thermo Scientific), equipado con una columna TRB-5MS 60 m × 0.25 mm × 0.25 µm. El programa de temperatura del horno fue el siguiente: 60 °C (1 min); 60-150°C (10°C min⁻¹), 150-230°C (5°C min⁻¹), 230-300°C (40°C min⁻¹), 300°C (15 min). El levoglucosano se adquirió en el modo de monitoreo de iones seleccionado (SIM) utilizando m/z 217 como identificación y m/z 204 y 333 como iones de confirmación. Los extractos de PAH se analizaron en un Shimadzu QP5050A equipado con una columna TRB-5MS de 30 mx 0,25 mm x 0,25 mm. El programa de temperatura del horno fue el siguiente: 60°C (1 min), 60-150°C (10°C min⁻¹), 150-290 ° C (5°C min⁻¹), 290°C (30 min) Debido a que todos los PAHs generan el ion molecular como el pico base en sus espectros de masa, los iones moleculares se usaron para SIM. Las calibraciones se realizaron con estándares auténticos (Sigma-Aldrich) en cinco niveles de concentración diferentes. Se determinaron los factores de respuesta relativa para cada compuesto a cuantificar.

5.2. Composición de PM₁₀: compuestos inorgánicos y traza

En este apartado se va a describir la composición de PM₁₀ durante la campaña de muestreo realizada durante 2017. Como se ha indicado, en el periodo 17 de febrero a 14 de agosto de 2017, se realizó el muestreo de filtros de PM₁₀ con una frecuencia de un filtro de 24 horas cada 3 días. Se recogieron 60 muestras válidas de PM₁₀ que fueron todas seleccionadas para el análisis. Hay que tener en cuenta que debido a limitaciones logísticas el periodo de muestreo en 2017 fue de tan sólo 6 meses, aunque es representativo de diferentes situaciones meteorológicas y el número de muestras es igual al de años anteriores. Teniendo esto en cuenta, los resultados obtenidos en 2017 se compararán con los obtenidos en el periodo 2015-2016.

5.2.1. Valores medios de concentración

Para el periodo 17 de febrero a 14 de agosto de 2017, las concentraciones promedio de PM₁₀ registradas en Bailen fueron de 36 µg/m³ (Tabla 2). Las desviaciones estándares asociadas han sido elevadas, 19 µg/m³ de PM₁₀ lo que indica que existe una alta variabilidad en ambas series de datos de concentración. Se han obtenido 11 valores diarios de concentración de PM₁₀ superiores a 50 µg/m³, que supone el 18% de las muestras. Por otro lado, el 10% de los datos de concentración registrados de PM₁₀ fueron inferiores a 20 µg/m³.

En la Tabla 2 se presentan los valores medios de concentración de elementos mayores (en µg/m³) y traza (ng/m³) determinados en Bailén en las muestras de PM₁₀ recogidas en el periodo febrero – agosto 2017. En esta tabla se diferencia el K asociado a la materia mineral (K_{dust}) que se ha estimado a partir del Al (Al*0.22) y el K asociado a emisiones de combustión de biomasa (K_{bb}=K – K_{dust}), aplicando el método descrito en Alastuey et al., (2016).

Tal como se observa en la Tabla 2 y en la Figura 9 el componente mayoritario en PM₁₀, en el periodo considerado, es la materia mineral que supone el 42% de la masa en PM₁₀ (15.4 µg m⁻³) seguido de la materia orgánica (OM=OC*1.8, 8 µg/m³) que supone el 22% de la masa de PM₁₀. Los siguientes componentes por orden de abundancia son sulfato (SO₄²⁻, 3 µg/m³, 8%), nitrato (NO₃⁻, 1.8 µg/m³, 5%) y EC (1.3 µg/m³, 4%). El aerosol marino, calculado a partir de la suma de Cl⁻ y de la fracción marina de Na (Na_{ss}), supone el 2% del PM₁₀ (0.7 µg/m³). El amonio, NH₄⁺, contribuye en 0.3 µg/m³ (1%) y al suma de metales en 0.2 µg/m³ (<1%). La fracción indeterminada es el 16% de la masa de PM₁₀ y está relacionada con el agua de constitución y los heteroátomos asociados a los componentes orgánicos.

Destacar que la concentración media estimada para K_{bb} en PM₁₀ (0.9 µg/m³) es muy superior a la de K_{dust} (0.3 µg/m³). Esto puede interpretarse como un indicativo claro de la importancia de la posible fuente de combustión de biomasa en los niveles registrados de partículas finas.

Las concentraciones de As, Cd y Ni (0.69, 0.08 y 4.2 ng/m³, respectivamente) son inferiores a los valores guía establecidos por la Directiva 2004/107/CE (6, 5 y 20 ng/m³, respectivamente). Los valores medios de Pb (13 ng/m³) son claramente inferiores al valor límite anual establecido por la Directiva 2008/50/CE (500 ng/m³).

Tabla 2. Concentraciones medias y desviación estándar (devest, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y en ng/m^3 , de elementos mayores y traza determinadas en las muestras de PM_{10} en Bailén en el periodo de febrero a agosto de 2017. SIA: aerosoles secundarios inorgánicos ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$); OM: materia orgánica; OC: carbono orgánico; EC: carbono elemental; $\text{OM} = \text{OC} * 1.8$

2017 N=60	PM_{10} media	devest		PM_{10} media	devest
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$			ng/m^3	
PM	36.23	18.94	Li	0.60	0.56
OC	4.46	2.08	Sc	0.13	0.23
EC	1.34	1.13	Ti	61.23	75.14
CO_3^{2-}	3.41	2.70	V	16.38	13.92
SiO_2	6.11	7.36	Cr	2.98	1.93
Al_2O_3	2.04	2.45	Mn	11.42	12.07
Ca	2.27	1.80	Co	0.30	0.28
K	1.25	0.61	Ni	4.21	3.38
K_{dust}	0.33	0.40	Cu	6.90	4.35
K_{bb}	0.91	0.54	Zn	17.11	9.35
Na	0.56	0.35	Ga	0.24	0.28
Mg	0.33	0.24	As	0.69	0.35
Fe	0.66	0.69	Se	0.69	0.39
P	0.03	0.02	Rb	2.14	1.38
SO_4^{2-}	3.07	1.36	Sr	6.33	5.06
NO_3^-	1.77	1.11	Zr	7.43	4.21
Cl^-	0.24	0.23	Nb	0.24	0.30
NH_4^+	0.27	0.20	Cd	0.08	0.13
			Sn	0.56	0.29
			Sb	0.82	0.61
Crustal	15.4	14.12	Ba	11.56	10.20
Marine	0.7	0.51	La	0.73	0.85
SIA	5.1	2.19	Ce	1.23	1.62
OM	8.0	3.75	Pr	0.14	0.18
EC	1.3	1.13	Nd	0.55	0.69
Metales	0.2	0.13	Pb	13.25	12.30
Indet.	5.6		Bi	0.05	0.03
Total	30.7		Th	0.22	0.23
Det. %	83		U	0.10	0.09

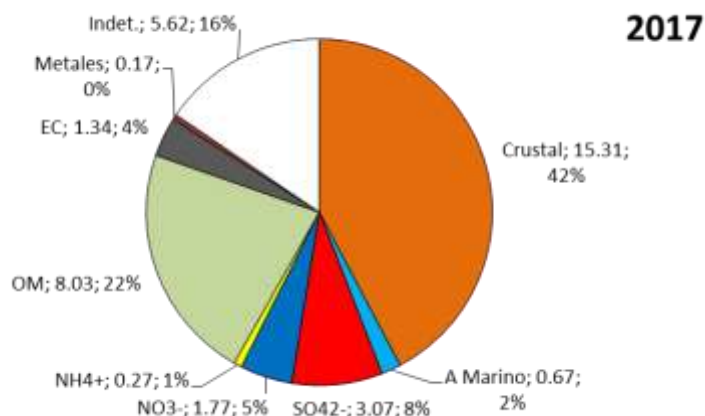


Figura 9. Composición media de PM_{10} (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y %) en Bailén en el periodo de febrero a agosto de 2017. Materia mineral: suma de Al_2O_3 , SiO_2 , Ca, Fe, K, Mg y Na_{NSI} ; Aerosol marino: Cl^- más Na_{SS} ; OM: materia orgánica ($\text{OC} * 1.8$).

Los valores medios de concentración obtenidos en PM_{10} en el periodo 02-09/2017 se han comparado con los obtenidos en 2015 y 2016, y con los obtenidos previamente en la misma zona de estudio en el periodo 2005-2006 por Sánchez de la Campa et al., (2010). En la figura 10 se presenta la contribución media, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y en %, para los 4 periodos considerados, de los componentes mayoritarios de PM_{10} . Tal como se observa en la Figura 10, arriba, ha habido un claro descenso de la concentración de PM_{10} desde 2005-2006 hasta 2015-2016, incrementando ligeramente en 2017, sin duda relacionada con la crisis económica. Esta disminución es más clara para la materia crustal, relacionada con la composición de la materia cerámica y de las materias primas, y con el SO_4^{2-} y EC, ambos relacionados con los combustibles de los hornos. Si se considera la composición en % respecto a la masa de PM_{10} no se aprecia tan claramente una composición del PM_{10} desde 2005-2006 hasta 2017. Si se observa una ligera disminución en la contribución de SO_4^{2-} y del EC al PM_{10} , y un incremento de la materia orgánica.

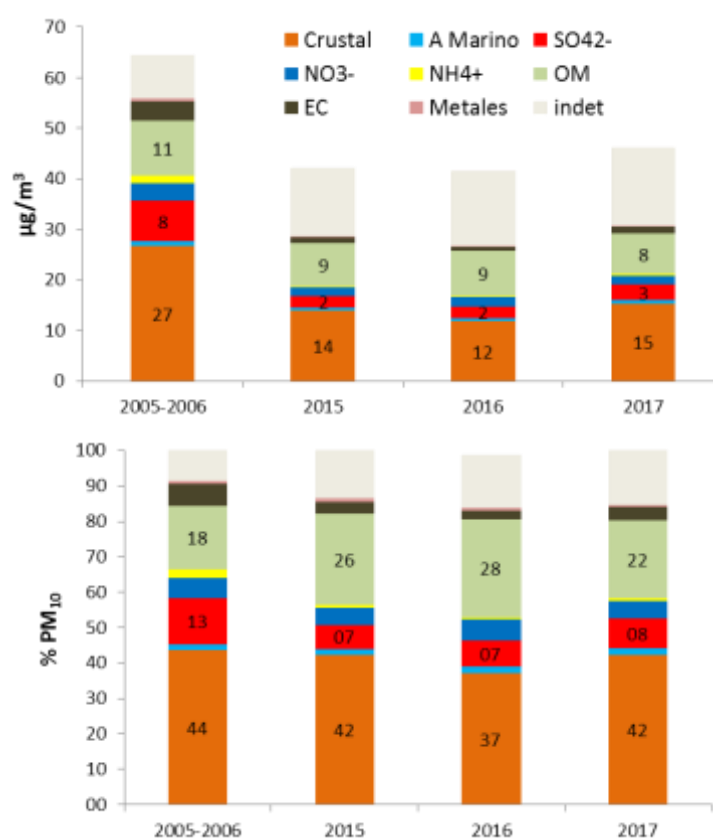


Figura 10. Composición media de PM_{10} en Bailén en el periodo de febrero a agosto de 2017 en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, arriba, y en % respecto al PM_{10} , abajo. Materia mineral: suma de Al_2O_3 , SiO_2 , Ca, Fe, K, Mg y Na_{nss} ; Aerosol marino: Cl más Na_{ss} ; OM: materia orgánica ($\text{OC} \cdot 1.8$).

Los valores medios de concentración obtenidos en PM_{10} , en el periodo analizado (02-09/2017) y los obtenidos por Sánchez de la Campa et al., (210) en 2005-2006, se han comparado con el rango de concentraciones anuales determinado para estaciones de fondo urbano de España (Figura 11, modificado de Querol et al., 2007). Hay que tener en cuenta que debido a limitaciones logísticas el periodo de muestreo en 2017 fue de tan sólo 6 meses, aunque es

representativo de diferentes situaciones meteorológicas y el número de muestras es igual al de años anteriores. También hay que tener en cuenta que los rangos se han determinado para muestras caracterizadas en el periodo 1999-2016, y que las concentraciones de determinados elementos han podido variar mucho en este dilatado periodo de tiempo. Tal como se observa en la Figura 11, en 2005-2006 los valores de concentración de algunos elementos mayores y traza, como Al, Ca, K, Fe, P, S, Li, Ti, V, Ni, Cu, Se, Rb, Tl y Pb, eran claramente superiores al rango usual de concentraciones determinado en PM₁₀ para estaciones de fondo urbano de España (modificado de Querol et al., 2007). En 2017, estos los elementos que presentan todavía concentraciones más elevadas son OC, Al, Ca, K, Ti, V y Tl. El resto de los elementos comentados se mantienen en el límite superior del rango. Cabe desatacar el descenso marcado de las concentraciones de algunos elementos desde 2005-2006 a 2017, como S, K, V, Ni, Tl y Pb, V y Ni, cuyas concentraciones aún pueden considerarse elevadas en 2017. El descenso de las concentraciones de estos elementos puede relacionarse al descenso de las emisiones de la industria cerámica/ladrillera en la zona debido a la crisis económica,

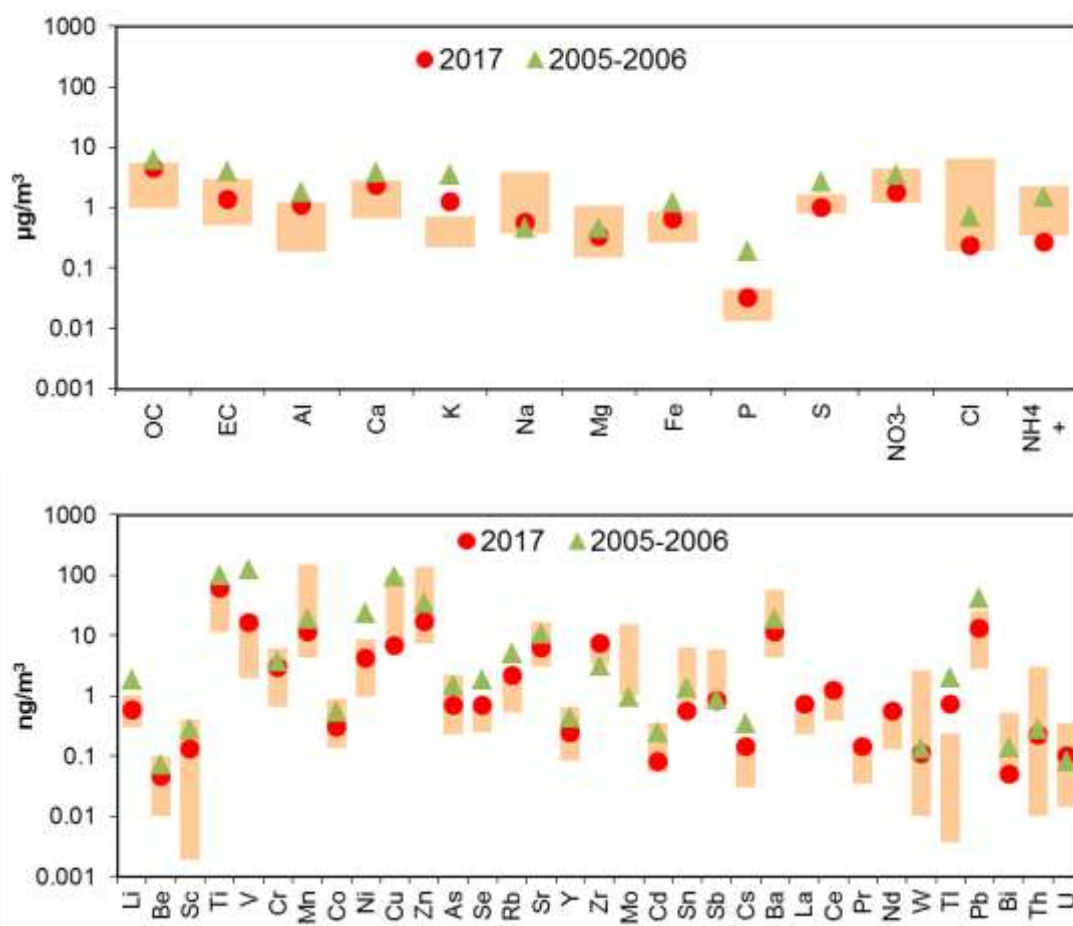


Figura 11. Concentraciones de elementos mayores y traza determinadas en Bailén en PM₁₀ en 2017 (muestreo de febrero a agosto de 2017) y en 2005-2006 (Sánchez de la Campa et al, 2010) comparadas con rango medio de concentraciones medias anuales en estaciones de fondo urbano en España (modificado de Querol et al. 2007).

La Figura 12 muestra la composición media de PM_{10} durante los días de superación del valor límite diario de PM_{10} ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ PM_{10}), diferenciando los días de superación que son simultáneos con episodios de polvo africano (NAF) y los que no (NO NAF) para el periodo 2015-2017. Se observa que considerando todos los episodios el componente mayoritario es la materia crustal (57%, $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$), seguido de la materia orgánica y carbono elemental (OM+EC; 24%). El porcentaje se mantiene cuando consideramos sólo los días coincidentes con episodios NAF, aunque la concentración incrementa ligeramente ($43 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Cuando consideramos las superaciones NO NAF, la materia crustal sigue siendo el componente mayoritario (39%, $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$), con concentraciones muy elevadas, pero la contribución de compuestos carbonosos (OM+EC) incrementa considerablemente (38%, $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$), siendo similar a la contribución mineral. Como se ha comentado, las superaciones no coincidentes con episodios NAF se registran principalmente en invierno (ver Figura 5)

Tal como se observa en la Figura 13 los componentes mayoritarios de la materia mineral los días de superación durante eventos NAF son el Al_2O_3 (37% de la materia mineral) y el Ca (31%), mientras que, durante episodios NO NAF la contribución de Ca (50%) incrementa respecto a Al_2O_3 (16%). Por tanto, el ratio Ca/Al puede ser útil para diferenciar los aportes minerales locales/regionales de los saharianos.

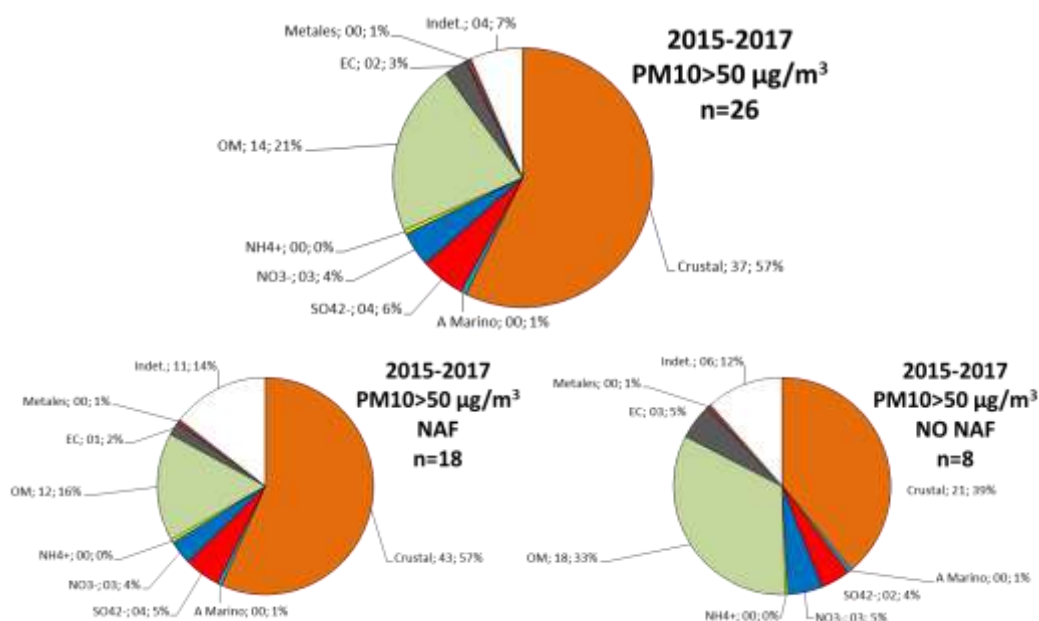


Figura 12. Composición química del PM_{10} los días de superación del valor límite diario de PM_{10} ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ PM_{10}) en Bailén en el periodo 2015-2017, diferenciando los días de superación que son simultáneos con episodios de polvo de origen sahariano (NAF) y los que no (NO NAF).

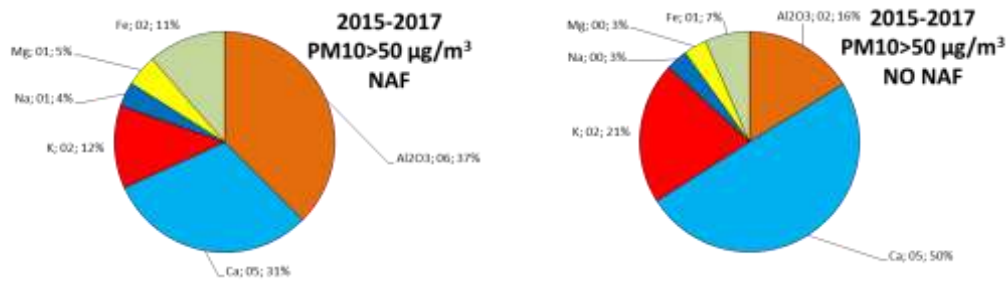


Figura 13. Composición química de la materia crustal en PM_{10} los días de superación del valor límite diario de PM_{10} ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3 PM_{10}$) en Bailén en el periodo 2015-2017, diferenciando los días de superación que son simultáneos con episodios de polvo de origen sahariano (NAF) y los que no (NO NAF).

En la Figura 14 se presenta la contribución diaria (en %) a las concentraciones de PM_{10} de los componentes mayoritarios del material particulado. Se observa que la contribución del material crustal es mayor durante los episodios saharianos, incrementando en verano debido a la mayor resuspensión y a la mayor frecuencia e intensidad de las intrusiones africanas. Por el contrario la contribución de la materia orgánica (OM) y del carbono elemental es mayor en invierno, probablemente por el origen local y por la contribución de las fuentes de combustión. Respecto a los aerosoles secundarios solubles, el SO_4^{2-} tiende a incrementar en verano, en parte por el transporte regional y a larga distancia y a la mayo fotoquímica, mientras que el NO_3^- incrementa en invierno debido a la inestabilidad térmica del NO_3^- amónico.

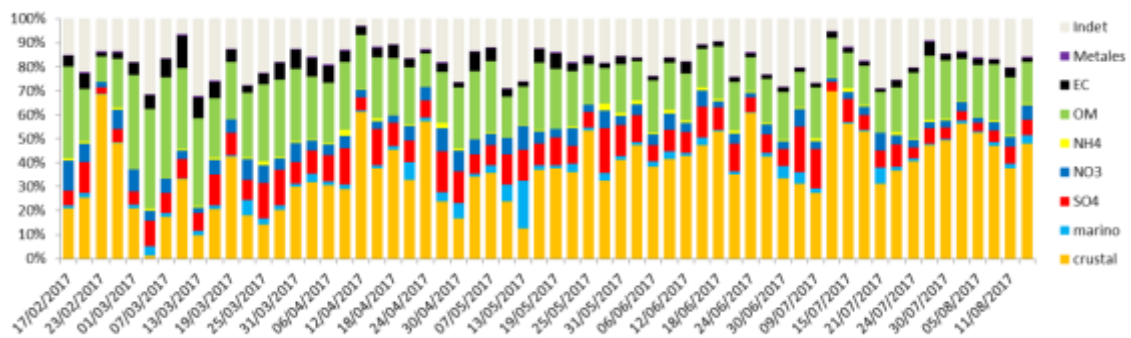


Figura 14. Contribución diaria (en %) a las concentraciones de PM_{10} de los componentes mayoritarios de PM.

5.2.2. Evolución temporal y correlación entre componentes

Para el estudio de la evolución temporal de la concentración de los componentes de PM_{10} hemos considerado el periodo 2015-2017. Tal como se ha comentado anteriormente los niveles de PM_{10} no presentan una clara evolución estacional (Figura 15), con valores episódicos elevados, principalmente en verano (julio-agosto) e invierno (diciembre-febrero). Estos episodios de PM_{10} coinciden con incrementos marcados de la contribución de la materia mineral (Crustal; suma de compuestos minerales: Al_2O_3 , SiO_2 , Ca, Fe, CO_3^{2-} , Li, Ti, Mn, Co, Sr,...) que, en ocasiones, son atribuible a episodios saharianos de polvo natural (Figura15). No obstante, tal como se observa en la Figura 15, la contribución mineral de fondo es elevada en todo el periodo, aun en ausencia de episodios saharianos, lo que indica que existe una fuente

local de polvo importante. Se ha determinado una muy elevada correlación entre los niveles de PM_{10} y la concentración de materia mineral ($R^2=0,79$), de modo que la variación de los niveles de PM_{10} está regida principalmente por la variación de este componente (Figura 16).

La evolución de otros componentes mayoritarios de PM_{10} , como OC, SO_4^{2-} y NO_3^- , no presenta una relación clara con la evolución del PM_{10} (Figura 15), aunque en ocasiones los máximos de PM_{10} coinciden con máximos de OC y SO_4^{2-} . Tal como se presenta en la Figura 16, los valores medios diarios de concentración de PM_{10} presente una correlación moderada con las concentraciones de OC ($R^2=0.34$) y muy baja con las de SO_4^{2-} ($R^2=0.21$) y NO_3^- ($R^2=0.24$).

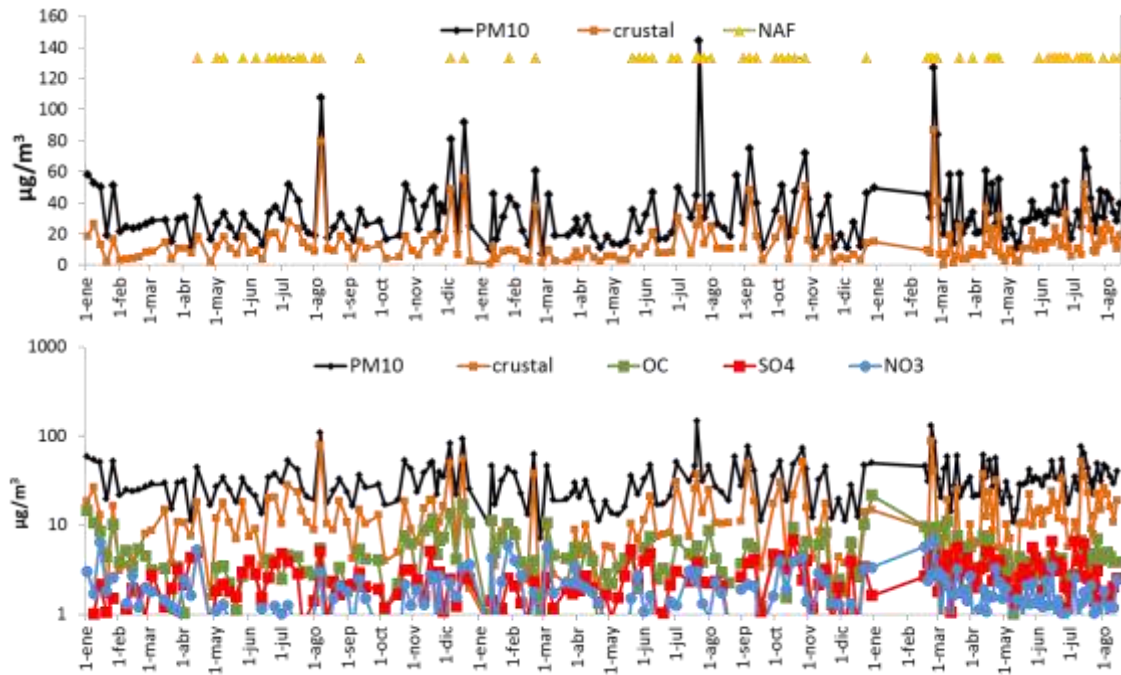


Figura 15. Niveles medios diarios de concentración de PM_{10} y del contenido de materia crustal (arriba) y PM_{10} , materia crustal, OC, SO_4^{2-} y NO_3^- (abajo, en escala logarítmica) en las muestras obtenidas entre enero de 2015 y agosto de 2017 en Bailén. Los triángulos amarillos (gráfico de arriba) indican los episodios identificados de intrusión de polvo africano. Todas las unidades en $\mu g/m^3$.

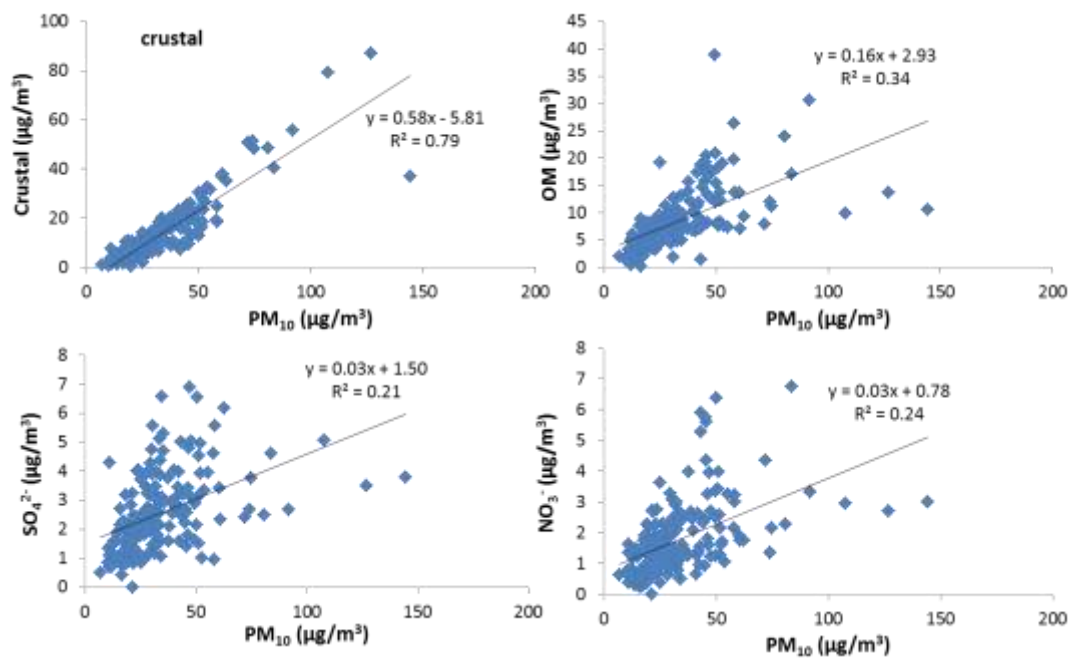


Figura 16. Correlación entre los niveles medios diarios de concentración de PM_{10} y los del contenido de material crustal, de materia orgánica (OM), SO_4^{2-} y NO_3^- en 2017 en Bailén en el periodo 2015-2017.

En la Figura 17 se presenta la evolución temporal de las concentraciones medias diarias de aquellos metales traza con elevadas concentraciones en Bailén (V, Ni, y Pb) y de algún componente mayoritario (SO_4^{2-} y OC). La evolución temporal de V y Ni es muy similar y se caracteriza por valores relativamente más elevados en invierno. Como se aprecia en la Figura 16, las concentraciones de V están muy correlacionadas con las concentraciones de Ni ($R^2=0.94$). Algunos máximos de V/Ni coincide con valores máximos de SO_4^{2-} . La asociación V/Ni suele ser considerada como trazadora de procesos de combustión de coque de petróleo empleado en la fabricación de cerámica estructural. Cabe resaltar que, como se ha indicado anteriormente, las concentraciones de V y Ni en Bailén son elevadas cuando se comparan con las obtenidas en otras áreas urbanas en España (ver Figura 11), lo que corrobora la importancia de estos procesos de combustión en la ciudad de Bailén. El Pb no presenta una evolución estacional marcada, con máximos episódicos que en muchas ocasiones son coincidentes con los máximos de OC, aunque, como se observa en la Figura 17 la correlación entre las concentraciones de estos elemento es baja ($R^2=0.25$).

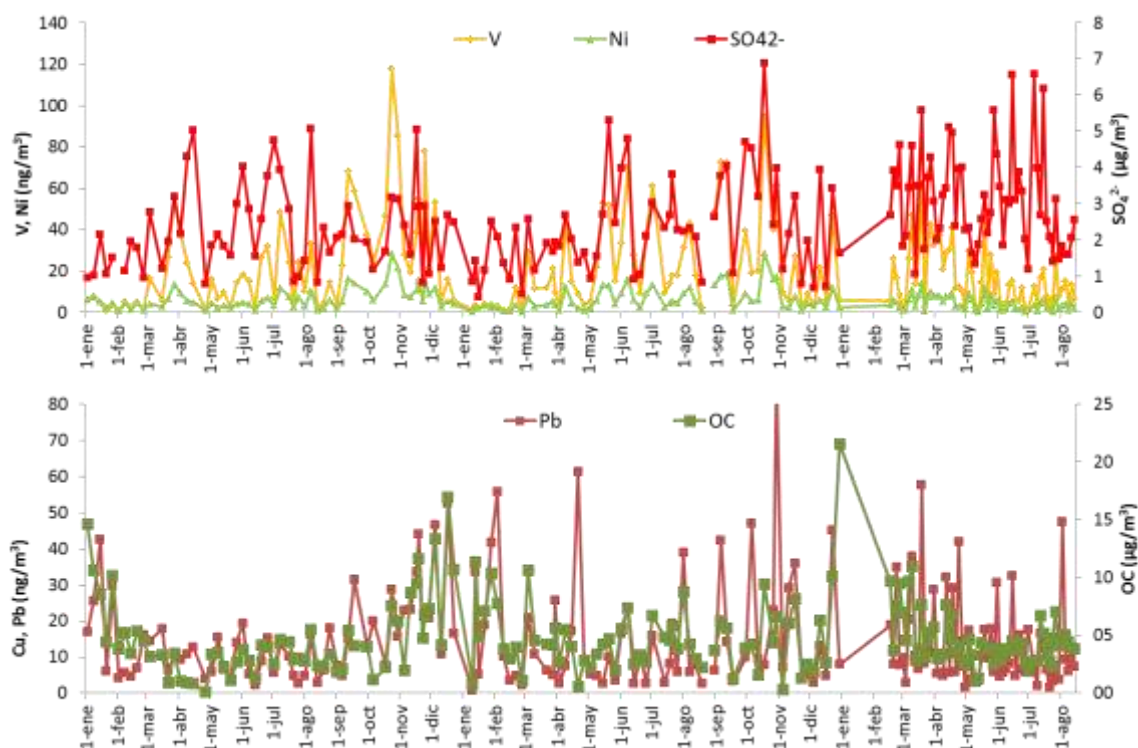


Figura 17. Niveles medios diarios de concentración de elementos traza seleccionados (V, Ni, y Pb, en ng/m^3) y de SO_4^{2-} y carbono orgánico (OC, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en las muestras de PM_{10} obtenidas entre enero de 2015 y agosto de 2017 en Bailén.

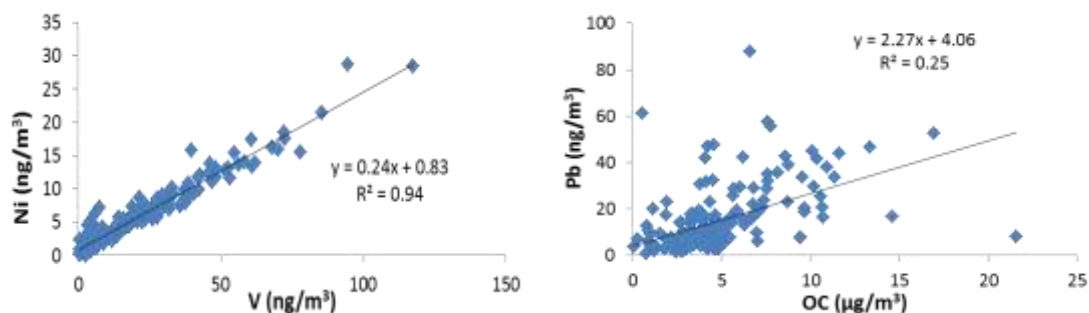


Figura 18. Correlación entre los niveles medios diarios de concentración de V y Ni, y de Pb y OC en 2015-2017 en Bailén.

5.4. Composición de PM₁₀: compuestos orgánicos

En la Tabla 3 se presentan las concentraciones medias, la desviación standard (Stdev.) y las concentraciones máximas y mínimas de los compuestos orgánicos analizados correspondientes a las muestras de PM₁₀ recogidas en Bailén en el periodo febrero a agosto de 2017.

La mayoría de los compuestos analizados son trazadores de la combustión de biomasa (levoglucosan, retene, benz[a]anthracene, chrysene, benzo[b+j+k]fluoranthene, benzo[e]pyrene, benzo[a]pyrene, indeno[123cd]pyrene, benzo[ghi]perylene), (Gonçalves et al., 2011). En general las concentraciones de todos los elementos analizados pueden considerarse bastante bajas. No obstante, la concentración media diaria de levoglucosan (278 ng/m³), con valores máximos diarios de hasta 2060 ng/m³, indica la contribución significativa de fuentes de combustión de biomasa. Entre todos los compuestos analizados, el benzo(a)pireno (BaP) es el único con valor objetivo, establecido en 1 ng/m³ como promedio anual. Aunque los resultados que se presentan en este informe no cubren una anualidad completa, según los datos recogidos entre febrero y agosto no se superaría el valor objetivo (establecido para el promedio anual) con un promedio inferior a 0.1 ng/m³ (Tabla.3).

Tabla 3. Concentraciones medias, máximas y mínimas y desviación estándar (Stdev.) (ng/m³) de los compuestos orgánicos analizados en las muestras de PM₁₀ en Bailén entre febrero y agosto de 2017.

	Promedio	Stdev.	Min.	Max.
Levoglucosan	278	418	19	2060
Retene	0.02	0.01	0.00	0.06
Benz[a]anthracene	0.05	0.08	0.00	0.40
Chrysene	0.09	0.14	0.00	0.69
Benzo[b+j+k]fluoranthene	0.15	0.23	0.00	0.83
Benzo[e]pyrene	0.13	0.19	0.00	0.70
Benzo[a]pyrene	0.08	0.14	0.00	0.59
Indeno[123cd]pyrene	0.14	0.19	0.00	0.63
Benzo[ghi]perylene	0.12	0.17	0.00	0.66

La evolución temporal de los niveles diarios de carbono orgánico (OC) y de alguno de los compuestos orgánicos analizados, trazadores de combustión, se muestra en la Figura 19. Tal

como se muestra, tanto los niveles de OC, como los de levoglucosan, criseno y BaP maximizan en invierno, lo cual podría resultar tanto de su mayor tasa de emisión en este periodo como consecuencia del uso de la biomasa como combustible residencial, como de la acumulación de estos contaminantes emitidos por todo tipo de fuentes (residenciales, industriales, etc.) en la atmósfera debido a condiciones meteorológicas adversas (principalmente, inversiones térmicas). Durante el periodo invernal (considerado de febrero a marzo), el promedio de trazadores de la combustión de biomasa como BaP o levoglucosan es de 0.26 ng/m^3 y 824 ng/m^3 , respectivamente, frente a promedios de 0.02 ng/m^3 y 92 ng/m^3 , respectivamente entre abril y agosto. Estas diferencias confirman la clara diferencia en los patrones de emisión y/o acumulación en la atmósfera de los trazadores de biomasa entre invierno y verano.

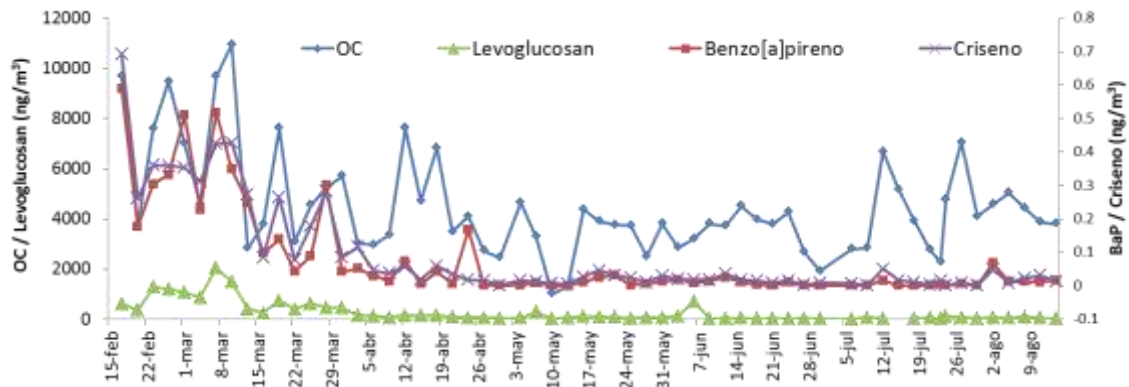


Figura 19. Niveles medios diarios de concentración de OC, Levoglucosan, Criseno y BaP, en PM_{10} en Bailén en el periodo febrero a agosto de 2017.

En la Figura 20 se muestra la correlación entre los promedios diarios de levoglucosan y BaP y de otros trazadores de la combustión de biomasa, como OC y Kbb. La correlación entre el carbono orgánico (OC) y levoglucosan y BaP es moderada ($R^2=0.5$), siendo inferior con el Kbb ($R^2=0.3$). Si sólo el periodo invernal, la correlación OC/levoglucosan mejora notablemente (Figura 21, $R^2=0.8$), lo cual sugiere que la combustión de biomasa es una fuente mayoritaria de OC en Bailén en este periodo. Los resultados demuestran una buena correlación entre levoglucosan y BaP, con un coeficiente de correlación $R^2=0.66$. Se deduce por tanto que la contribución de combustión de biomasa a los niveles de OC puede ser muy significativa en invierno en Bailén.

Finalmente, se presenta también una evaluación conjunta de la evolución temporal y las tendencias de los trazadores orgánicos y algunos de los trazadores inorgánicos analizados. Se han seleccionado V y Pb ya que, como se ha comentado anteriormente, las concentraciones de estos elementos son muy elevadas en la zona de estudio, comparadas con otras áreas urbanas de España. Además, el V es un trazador de combustión fuel-oil, coque de petróleo o de ciertos tipos de aceites industriales, y el Pb presentaba cierta correlación con el OC en el periodo 2013-2015. La Figura 22 muestra la evolución temporal de BaP, levoglucosan, V, y Pb. Se evidencian dos tendencias diferentes; una para los trazadores inorgánicos y otra para los orgánicos, por lo que sus fuentes de emisión son diferentes.

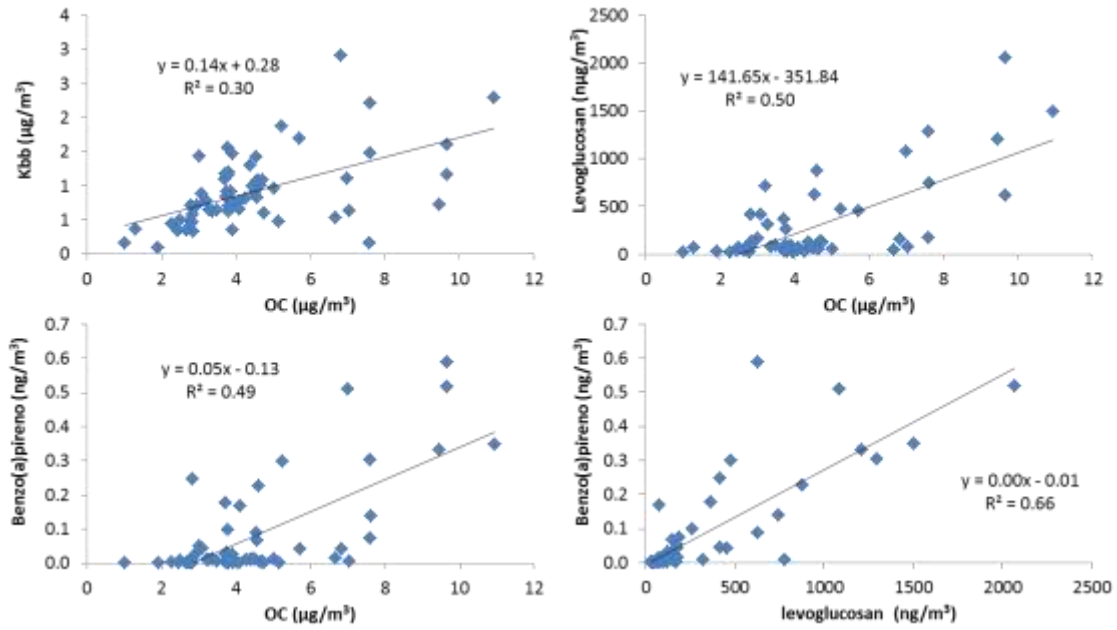


Figura 20. Correlación entre los niveles medios diarios de concentración de carbono orgánico (OC) y los de Benzo[a]pireno y levoglucosan y Kbb, y entre las concentraciones de levoglucosan y Benzo[a]pireno en el periodo febrero - agosto de 2017 en Bailén.

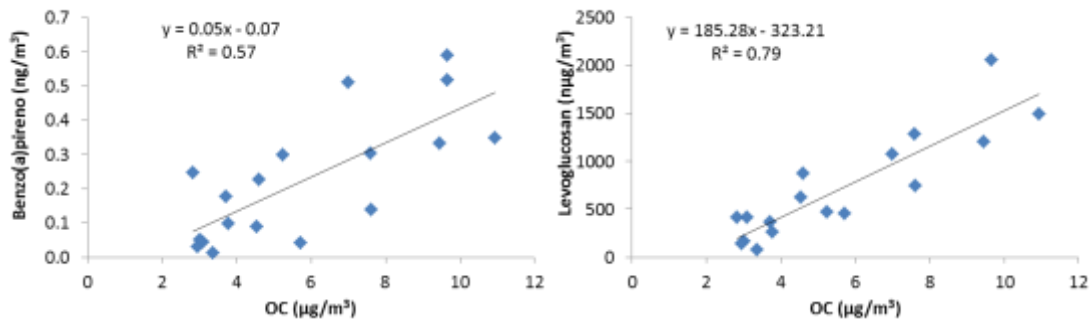


Figura 21. Correlación entre los niveles medios diarios de concentración de Benzo[a]pireno con carbono orgánico (OC) y levoglucosan en Bailén considerando el periodo 17 de febrero a 9 de abril de 2017.

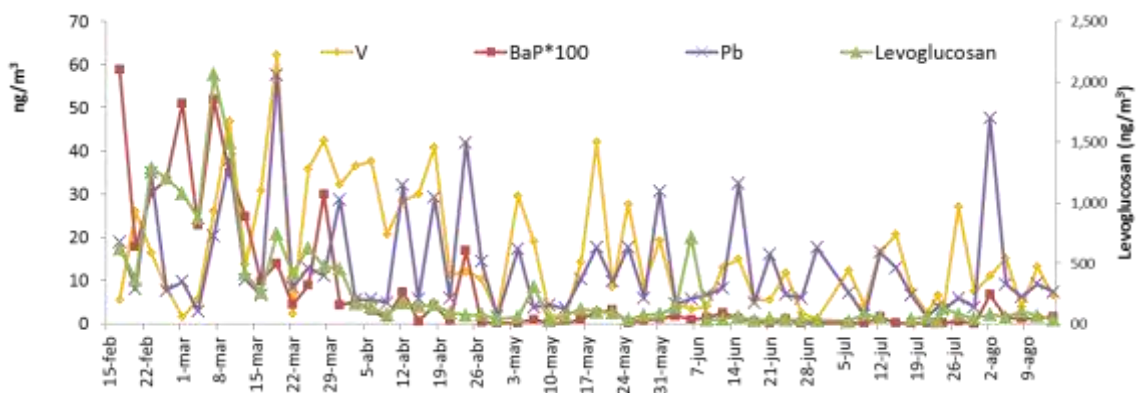


Figura 22. Evolución temporal de las concentraciones de V y Pb y de los trazadores de la combustión de biomasa benzo(a) pireno y levoglucosan (ng m^{-3}).

6. CONTRIBUCION DE FUENTES A PM₁₀

Tal como se ha señalado anteriormente, el objetivo de la Actuación 2 del AEG es realizar estudios de contribución de fuentes en PM₁₀ y/o PM_{2.5} y la obtención de nuevas series temporales de niveles de concentración de componentes traza en PM.

En este apartado se presentan los resultados relativos a la Tarea A2.4 “Interpretación de los resultados y ejecución de modelos receptores de contribución de fuentes, en base a la aplicación de modelos estadísticos para cuantificar la contribución de fuentes”. Este trabajo se ha realizado a partir de la serie de datos de composición química de PM presentada en la sección 5. Este apartado se corresponde con el informe A2-4.

6.1. Metodología

En el presente estudio se ha aplicado el modelo receptor PMF (Positive Matrix Factorization, Paatero y Tapper, 1994), para la identificación de las principales fuentes de PM existentes en el entorno de Bailén y para la estimación de las contribuciones de dichas fuentes a las concentraciones diarias registradas de PM. Este modelo organiza los datos experimentales mediante el método de mínimos cuadrados y los agrupa en factores, asimilables a fuentes o procesos de formación de partículas, calculando el peso de cada dato analizado en función del grado asociado de incertidumbre. La estimación de la incertidumbre de los datos se ha llevado a cabo según el método desarrollado por Polissar et al. (1998) modificado para incluir también la incertidumbre asociada al uso de los filtros blancos (Amato et al., 2009). Los resultados de la aplicación del modelo PMF a la base de datos de niveles y composición química de PM₁₀ obtenidos en Bailén durante la campaña de muestreo han permitido identificar una serie de fuentes, caracterizadas por componentes químicos que son trazadores de fuentes específicas.

El estudio de contribución de fuentes se ha llevado a cabo mediante el modelo receptor EPA FAQ v5 (<http://www.epa.gov/heads/research/pmf.html>). El modelo PMF requiere un alto número de muestras para que el análisis sea suficientemente robusto. Se consideraron 60 muestras diarias de PM₁₀ y 35 variables (30 especies inorgánicas, EC, OC y 3 compuestos orgánicos).

6.2. Resultados

El análisis de contribución de fuentes ha permitido identificar 7 fuentes principales de contaminación por partículas en suspensión, según la composición química de los factores obtenidos (Figura 23):

- Emisiones de tráfico
- Materia mineral 1
- Materia mineral 2
- Combustión de biomasa
- Regional / Secundarios inorgánicos
- Hornos cerámicos
- Aerosol marino envejecido

La contribución media de cada una de estas fuentes en PM_{10} se presenta en la Figura 24. La Figura 25 presenta la contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de cada uno de los componentes de PM_{10} considerados en el análisis de PMF. La evolución temporal de las contribuciones diarias se presenta en la Figura 26.

1. La fuente de emisiones del tráfico se caracteriza por la presencia de EC, OC, Cu, Sb, Sn, Pb, NO_3^- . Supone el 13% ($4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) del PM_{10} . No presenta una evolución temporal marcada con máximos esporádicos más intensos en el periodo febrero-marzo, probablemente debido a las situaciones meteorológicas de inversión térmica. Llama la atención la presencia en este factor de Cd, Se y Pb, que no son trazadores usuales del tráfico. El origen de estos elementos en este factor puede estar relacionado con otras fuentes que hayan emitido partículas y estas sean resuspendidas por el tráfico.
2. Se distinguen dos fuentes minerales que juntas contribuyen al 52% del PM_{10} , siendo la fuente mineral la que más hace incrementar los niveles de PM_{10} en la zona :
 - 2.1. La fuente mineral 1, con un perfil químico (Al, Fe, Ti, Ca, Mn, Li, Sr, La...) muy similar y típico de la corteza terrestre, se interpreta como la contribución de aportes de materia mineral natural tanto de origen externo (intrusión de polvo del norte de África) como local (resuspensión de suelos). Hay que considerar también una posible aportación antropogénica de resuspensión de las materias primas (arcillas) utilizadas en la industria cerámica (tanto de acopios como durante el transporte). Su contribución al PM_{10} es muy elevada del 27% ($9.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$). No presenta una evolución temporal marcada con máximos esporádicos que suelen ser coincidentes con los episodios saharianos, la cual confirma la importancia de la contribución de estos aportes en esta fuente para días puntuales. Sin embargo la contribución media de polvo africano a la media anual de Andalucía es de $3-4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con lo cual se evidencia también que una gran parte de este polvo mineral no es africano.
 - 2.2. La fuente mineral 2, representada por la asociación de elementos típicamente minerales (Al, Fe, Ti, Ca, Mn, Li, Sr, La). A diferencia del factor Mineral 1, se identifica una mayor contribución del Ca respecto a Al. Además, este factor incluye OC, EC y otros elementos típicamente antropogénicos como Sn, Sb, Cu, Zn (trazadores de emisiones del desgaste de frenos y neumáticos, resuspendidos por el tráfico). Este factor corresponde al aporte local de materia mineral mayoritariamente antropogénica (industrial directa y resuspendida por el tráfico). Su contribución media es muy elevada, del 26% de PM_{10} ($9.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La contribución incrementa en verano, con picos esporádicos a lo largo del año.
3. Se han identificado una fuente relacionada con la combustión de biomasa se identifica por la asociación de levoglucosan, criseno, BaP, OC, EC, Cl^- y K. Supone el 9% de la masa de PM_{10} ($3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y maximiza claramente en invierno (febrero-marzo).
4. El aerosol secundario, regional, no representa una fuente específica sino el proceso fotoquímico de formación de partículas secundarias, principalmente inorgánicas, aunque también con aportes orgánicos. Se interpreta como un grupo de aerosoles (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ y partículas carbonosas) de origen regional aunque también con aporte local. La asociación de Na indica la presencia de SO_4^{2-} y/o nitratos sódicos gruesos. La presencia de As y Se parecen indicar la contribución de emisiones de combustión de carbón. La

contribución de este factor representa el 14% del PM_{10} con una contribución media absoluta de $4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Las mayores contribuciones se registran principalmente en verano.

5. La fuente Industrial "hornos cerámicos" se caracteriza por las altas concentraciones de SO_4^{2-} , V, Ni, OC, EC, y TI. La asociación SO_4^{2-} , V, Ni es trazadora de emisiones de combustión de coque de petróleo empleado como combustible en la fabricación de ladrillo por parte de algunas empresas. Su contribución es del 4% del PM_{10} , correspondiente a $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Las contribuciones de esta fuente son más elevadas en febrero-marzo, con picos esporádicos en todo el periodo.
6. Aerosol marino envejecido representado por la asociación Na, Cl^- , NO_3^- y Mg. Supone el 7% ($2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) del PM_{10} . Estos valores son anómalamente elevados, teniendo en cuenta la localización de Bailén, y son muy superiores a los estimados a partir de la suma de componentes ($0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2%). Probablemente parte del Na y Cl^- pueda estar relacionado con las emisiones de combustión de coque o de otros combustibles (biomasa) tal como han demostrado las medidas de emisiones de la Universidad de Huelva en la zona (Jesús de la Rosa, comunicación personal).

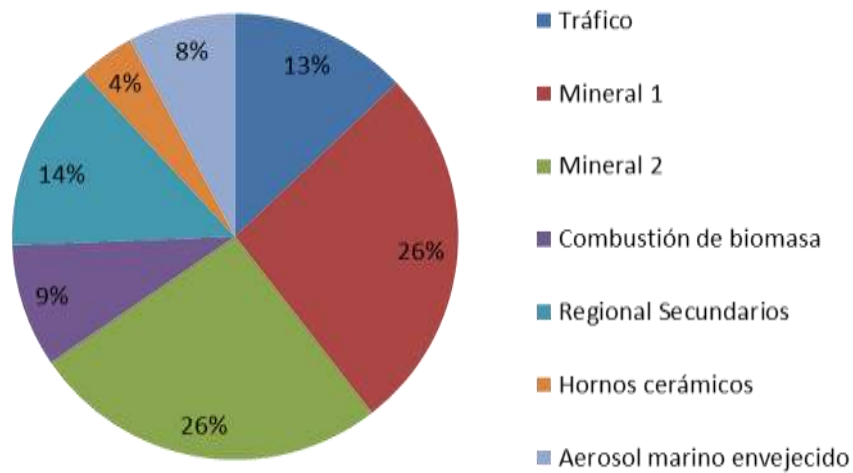


Figura 24. Contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de PM_{10} en Bailén durante el periodo febrero – agosto 2017.

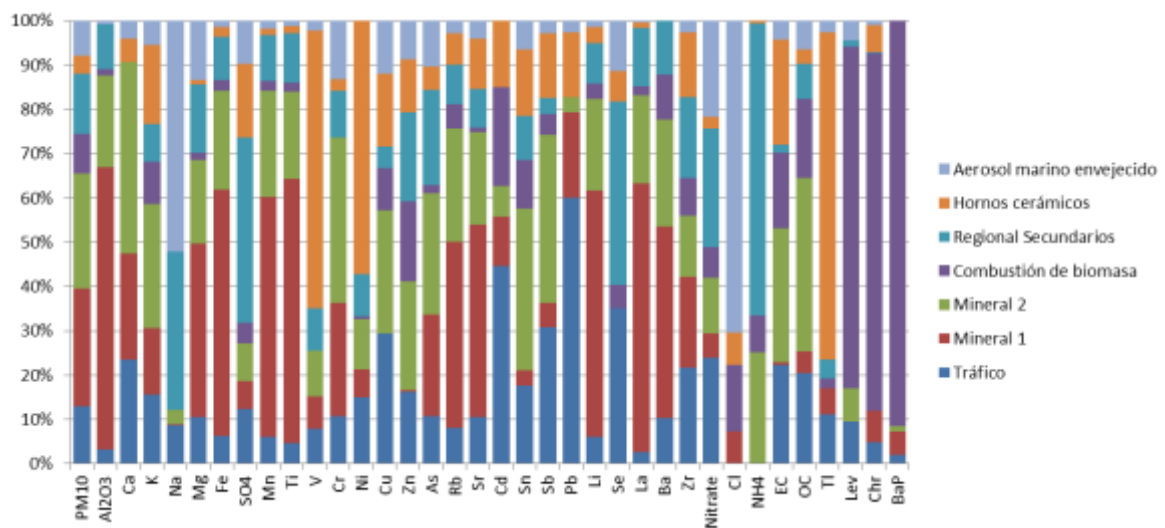


Figura 25. Contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de cada uno de los componentes de PM_{10} considerados en el análisis de PMF en Bailén durante el periodo febrero – agosto 2017.

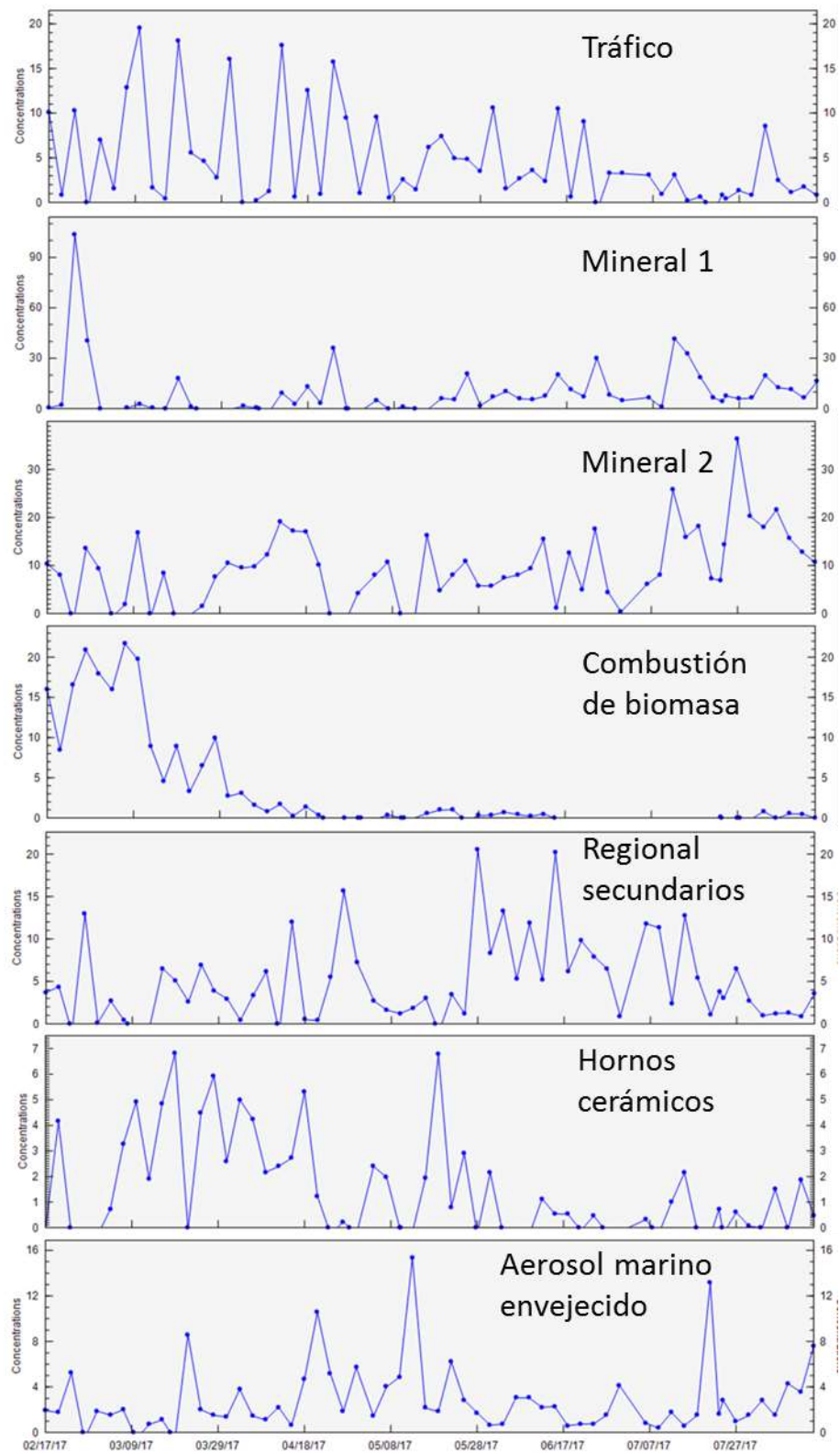


Figura 26. Evolución temporal de las contribuciones de las fuentes identificadas a la concentraciones medias diarias de PM₁₀ en Bailén en el periodo febrero – agosto 2017.

7. CONCLUSIONES

A partir del análisis de los datos de calidad del aire de la cabina de la Red de Calidad del Aire de Andalucía en Bailén y de la caracterización de las muestras de PM₁₀ recogidas durante el período enero 2015 a agosto de 2017 en el marco del convenio establecido entre el CSIC y el MAPAMA (febrero a agosto de 2017), así como a las analizadas por la UHU en el marco del convenio entre UHU, y AMAyA y Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio (período 2015-2016) podemos obtener las siguientes conclusiones:

El valor promedio de PM₁₀ para el periodo 2014-2016 es de 36 µg/m³, siendo todos los años inferior al valor límite anual de 40 µg/m³, establecido por la Directiva 2008/50/CE y el Real Decreto 102/2011, pero relativamente elevado si lo comparamos con otras zonas urbanas e industriales de España.

Todos los años se excede el número de superaciones permitido (35 días) por las citadas directivas del VLD de PM₁₀ (50 µg/m³), con un promedio anual de 67 superaciones/año del VLD).

Una vez descontadas las superaciones naturales el número total medio de superaciones es de 41 superaciones por año, variando desde 27 superaciones en 2014 (inferior al valor límite anual de 35 superaciones anuales) a 52 en 2015 y 43 en 2016 (incumpliendo el valor límite).

En 2017 el componente mayoritario en PM₁₀ es la materia mineral (42% de PM₁₀ equivalente a 16 µg/m³ para el periodo de estudio) seguido de la materia orgánica (22%, 8 µg/m³). Los siguientes componentes por orden de abundancia son SO₄²⁻ (3 µg/m³, 8%), NO₃⁻ (1.8 µg/m³, 5%) y EC (1.3 µg/m³, 4%). El aerosol marino supone el 2% del PM₁₀ (0.7 µg/m³). El NH₄⁺, contribuye en 0.3 µg/m³ (1%) y al suma de metales en 0.2 µg/m³ (<1%).

La comparación con los valores medios obtenidos en 2015 y 2016, y en el periodo 2005-2006 (Sánchez de la Campa et al., 2010) demuestran un claro descenso de los componentes mayoritarios de PM₁₀, siendo más obvia en el caso de la materia crustal-mineral, relacionada con la composición de la materia cerámica y de las materias primas, y para el SO₄²⁻ y el EC, ambos relacionados con los combustibles de los hornos.

Las concentraciones de As, Cd y Ni (0.69, 0.08 y 4.2 ng/m³, respectivamente) son inferiores a los valores guía establecidos por la Directiva 2004/107/CE (6, 5 y 20 ng/m³, respectivamente). Los valores medios de Pb (13 ng/m³) son claramente inferiores al valor límite anual establecido por la Directiva 2008/50/CE (500 ng/m³).

La concentración promedio en el periodo de estudio de BaP es 0.1 ng/m³, muy inferior al valor límite de 1 ng/m³ como promedio anual establecido por la Directiva 2004/107/CE.

La comparación con el rango de concentraciones anuales determinado para estaciones de fondo urbano de España (Querol et al., 2007) demuestra que el área de estudio se caracteriza por valores elevados de concentración de OC, Al, Ca, S, K, Ti, V, Ni, Pb y Tl.

Durante los días de superación del VLD de PM₁₀ la materia mineral es el componente mayoritario del PM₁₀ con una concentración media de 37 µg/m³ que supone el 57% del PM₁₀ seguida OM+EC (12 µg/m³, 24% de PM₁₀). Cuando consideramos las superaciones durante eventos no coincidentes con episodios africano (NO NAF), registradas principalmente en

invierno, la materia cristal sigue siendo el componente mayoritario ($21 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 39%), con concentraciones muy elevadas, pero la contribución de OM+EC incrementa considerablemente ($18 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 38%).

La contribución del material cristal-mineral es mayor en verano, mientras que la de OM y del EC es mayor en invierno, lo cual requiere de dos aproximaciones diferentes para reducir sus niveles.

El análisis de contribución de fuentes ha permitido identificar 7 fuentes principales de contaminación por partículas en suspensión, según la composición química de los factores obtenidos: emisiones del tráfico (13%); fuentes de materia mineral 1 (27% del PM_{10}) materia mineral 2 (26% del PM_{10}); combustión de biomasa (9%); compuestos secundarios inorgánicos (14%); una fuente Industrial (hornos cerámicos; 4%); aerosol marino envejecido (7%).

La contribución de la materia mineral es muy importante en la zona ($19 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 52% del PM_{10}). La fuente mineral 1, y debido a su altos niveles, se interpreta como de origen fundamentalmente antropogénico (probablemente industrial), aunque puntualmente reciba aportes la contribución de aportes de materia mineral natural tanto de origen externo (intrusión de polvo del norte de África). La fuente mineral 2, corresponde al aporte local de materia mineral mayoritariamente antropogénico (industrial directo o industrial resuspendido por tráfico).

La contribución media de la combustión de biomasa en el periodo considerado ($3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 9%) es relativamente baja si comparamos con otras fuentes. No obstante, hay que tener en cuenta que esta fuente tiene una alta componente estacional. Así, considerando sólo febrero y marzo la contribución media de la combustión de biomasa es de $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Si se hubieran incluido los meses de noviembre a enero en el estudio cabe esperar un incremento de la contribución de esta fuente.

Cabe resaltar que en casi todas las fuentes identificadas se identifican trazadores específicos de la industria cerámica y de emisiones de combustión: Cd, Pb y Se en la fuente tráfico; As, Cd, y Pb en la fuente Mineral 1; As y Se en la fuente regional.

Recomendaciones

Así pues los resultados indican que la fuente que causa los problemas de superaciones del valor límite diario de PM_{10} es la manipulación y transporte de materia mineral asociados a la actividad industrial cerámica, con un 52% de contribución a los niveles medios de PM_{10} .

Es necesario pues minimizar las emisiones fugitivas de PM_{10} mineral derivada del transporte, acopio y manipulación de materia de las materias primas minerales. Recomendamos pues seguir las recomendaciones de AIRUSE-LIFE+ para: 1) Obtener inventarios de emisiones de PM_{10} de zonas industriales que incluyan emisiones fugitivas con las metodologías que allí se exponen; y 2) Aplicar MTD que allí se exponen para reducir estas emisiones. En todo caso el Instituto de Tecnología Cerámica (ITC-UJI) ha realizado estudios en interés general, y particular para Bailén, sobre estas MTDs.

http://airuse.eu/wp-content/uploads/2013/11/R26_AIRUSE-TechGuide-industrial-emissions-reduction.pdf

8. REFERENCIAS

- AIRUSE-LIFE+, 2015. Emission Factors for Biomass Burning, AIRUSE-LIFE+ Report B4-09, 30 pp. http://airuse.eu/wp-content/uploads/2013/11/R09_AIRUSE-Emission-factors-for-biomass-burning.pdf
- AIRUSE-LIFE+, 2015. Emission Factors for Biomass Burning, AIRUSE-LIFE+ Report B26, 30 pp. http://airuse.eu/wp-content/uploads/2013/11/R26_AIRUSE-TechGuide-industrial-emissions-reduction.pdf
- Alastuey A., Querol X., Aas W., Lucarelli F., Pérez N., Moreno T., Cavalli F., Areskoug H., Balan V., Catrambone M., Ceburnis D., Cerro J. C., Conil S., Gevorgyan L., Hueglin C., Imre K., Jaffrezo J.-L., Leeson S. R., Mihalopoulos N., Mitosinkova M., O'Dowd C. D., Pey J., Putaud J.-P., Riffault V., Ripoll A., Sciare J., Sellegri K., Spindler G., Yttri K. E. (2016). Geochemistry of PM10 over Europe during the EMEP intensive measurement periods in summer 2012 and winter 2013, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(10), 6107–6129, doi:doi:10.5194/acp-16-6107-2016.
- Amato F., Pandolfi M., Escrig A., Querol X., Alastuey A., Pey J., Perez N., Hopke P.K. (2009). Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmospheric Environment*, 43, 2770-2780.
- Carlaw D.C. (2015). The openair manual – open source tools for analyzing air pollution data. Manual for version 1.1-4, King's College London.
- Carlaw D.C. and K. Ropkins (2012). openair – an R package for air quality data analysis. *Environmental Modelling & Software*. Volume 27-28, pp 52-61.
- De La Rosa J.D., Sánchez de la Campa A.M., Alastuey A., Querol X., González-Castanedo Y., Fernández-Camacho R., Stein A.F., 2010. Using PM10 geochemical maps for defining the origin of atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain). *Atmospheric Environment*. 44, 4595-4605.
- Galán, E., González, I., Fabbri, B., 2002. Estimation of fluorine and chlorine emissions from Spanish structural ceramic industries. The case study of the Bailén area, Southern Spain. *Atmospheric Environment* 36, 5289–5298.
- Gonçalves C., Alves C., Patricia Fernandes A., Monteiro C., Tarelho L., Evtugina M., Pio C., 2011. Organic compounds in PM2.5 emitted from fireplace and woodstove combustion of typical Portuguese wood species. *Atmospheric Environment*, 45, 4533-4545.
- MAPAMA 2015. Evaluación de la calidad del aire en España 2014. Ministerio Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, 41 pp. http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/libroaire2015_tcm7-439338.pdf
- MAPAMA 2016. Evaluación de la calidad del aire en España 2015. Ministerio Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, 41 pp. http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/libroaire2015_tcm7-439338.pdf
- MAPAMA 2017. Evaluación de la calidad del aire en España 2016. Ministerio Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, 53 pp. http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/documentacion-oficial/informeevaluacioncalidadaireespana2016_tcm7-467179.pdf
- Paatero P., Tapper U. (1994) Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5, 111-126.
- Polissar A.V., Hopke P.K., Paatero P. (1998) Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition queroland sources. *Journal of Geophysical Research* (103), 19045-19057.
- Querol X., Alastuey A., Viana M.M., Rodriguez S., Artiñano B., Salvador P., Garcia do Santos S., Fernandez Patier R., Ruiz C. J., de la Rosa J., Sanchez de la Campa A., Menendez M. and Gil J.I., (2004). Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain. *Journal of Aerosol Science*, 35, 1151-1172.
- Querol X., Viana M.M., Alastuey A., Amato F., Moreno T., Castillo S., Pey J., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Artiñano B., Salvador P., Garcia do Santos S., Fernandez Patier R., Moreno-Grau S.,

Negral L., Minguillón M.C., Monfort E., Gil J.I., Inza A., Ortega L.A., Santamaría J.M., Zabalza J. (2007). Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*, 41, 7219-72311.

Sánchez de la Campa J.D., de la Rosa J., 2014. Implications for air quality and the impact of financial and economic crisis in South Spain: Geochemical evolution of atmospheric aerosol in the ceramic region of Bailén. *Atmospheric Environment* 98, 519-529

Sánchez De La Campa A.M., De La Rosa J.D, González-Castanedo, Fernández-Camacho R., Alastuey A., Querol X., Pio C. 2010. High concentrations of heavy metals in PM from ceramic factories of Southern Spain. *Atmospheric Research*. *Atmospheric Research* 96, 633–644.