

	INFORME TÉCNICO	Código: INF-METALAB-2016-03
GRUPO DE CARACTERIZACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA		Edición: 01
		Fecha: Octubre 2016

Caracterización de material particulado atmosférico en Villanueva del Arzobispo (Jaén): niveles, composición química y origen



ELABORADO:	REVISADO:	APROBADO:
Pedro Salvador Begoña Artíñano Marta Becerril Esther Coz Susana García Alonso Rosa Perez Pastor	Begoña Artíñano	Begoña Artíñano

ÍNDICE

1.	Introducción	P.1
2.	Antecedentes: situación normativa, fuentes de emisión y descripción de la zona de estudio	P.4
3.	Estación de medida de contaminantes atmosféricos	P.8
4.	Análisis de series temporales de datos disponibles en el área de estudio	P.10
4.1.	Niveles de contaminantes atmosféricos en 2013	P.11
4.2.	Patrones diarios y estacionales en 2013	P.14
4.3.	Análisis del origen de las masas de aire en 2013	P.15
4.4.	Niveles de contaminantes atmosféricos en 2014	P.21
4.5.	Patrones diarios y estacionales en 2014	P.23
4.6.	Análisis del origen de las masas de aire en 2014	P.25
5.	Caracterización de la composición química de PM₁₀ y PM_{2.5}: Campaña de medidas en Villanueva del Arzobispo	P.28
5.1.	Niveles de PM ₁₀ y PM _{2.5} registrados durante la campaña de medidas	P.30
5.2.	Relación entre los niveles de contaminantes atmosféricos y la dirección y velocidad del viento	P.43
6.	Composición de PM₁₀ y PM_{2.5}	P.48
6.1.	Valores medios de componentes mayoritarios y trazas	P.48
6.2.	Composición química durante episodios con altos niveles de PM	P.54
6.3.	Composición de PM: compuesto orgánicos	P.58
7.	Estudio de identificación y contribución de fuentes a los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5}	P.63
7.1.	Fuentes de PM ₁₀	P.64
7.2.	Fuentes de PM _{2.5}	P.75
7.3.	Relación entre las contribuciones de fuentes de PM ₁₀ y PM _{2.5} y la dirección y velocidad del viento	P.81
7.4.	Contribución de Fuentes de PM ₁₀ y PM _{2.5} durante días con superaciones del valor límite diario de PM ₁₀	P.85
8.	Estudio de la contribución de biomasa basado en medidas de propiedades ópticas del material particulado	P.88
8.1.	Metodología: instrumentación y medidas	P.88
8.2.	Valores medios, evolución y contribución de eBC, eBC _{bb} y eBC _{ff} en	

	PM ₁₀ y días de superación del valor límite diario	P.89
8.3	Relación de eBC con composición química en filtros	P.123
9.	Conclusiones	P.128
10.	Referencias	P.132

1. INTRODUCCIÓN

Este informe, elaborado por la Unidad de Caracterización de la Contaminación Atmosférica del Departamento de Medioambiente del CIEMAT, presenta los principales resultados correspondientes a los estudios realizados por este Grupo sobre material particulado atmosférico en Villanueva del Arzobispo (Jaén). Una gran parte del contenido de este Informe es objeto del convenio específico de colaboración entre el CSIC, a través del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua del CSIC (en lo sucesivo IDÆA) y el CIEMAT. Dicho Convenio fue firmado para la realización de trabajos relacionados con el estudio del Material Particulado Atmosférico (PM) en España y el impacto en la calidad del aire de las emisiones por combustión de biomasa en zonas de especial interés en Andalucía, concretándose en sus aspectos experimentales en la zona olivarera de Jaén y en el municipio de Villanueva del Arzobispo. Este acuerdo está vinculado, en sus aspectos de financiación, a una Encomienda de Gestión firmada entre el IDÆA, y el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA). El IDÆA, ha actuado como coordinador del Estudio, y ha sido responsable de la caracterización experimental del material particulado, que ha incluido el muestreo durante el periodo Junio 2014- Junio 2015, y todas las determinaciones analíticas de la composición química del aerosol, salvo las de compuestos orgánicos, que han sido realizadas en el Laboratorio de Cromatografía de Gases de la División de Química del CIEMAT. Asimismo, este Informe incluye algunos resultados obtenidos en el estudio realizado en el marco del Proyecto PARTICULAS (2015), que incluyó otros municipios de la zona olivarera además de Villanueva del Arzobispo, y fue financiado por la Fundación Biodiversidad (convocatoria 2013, MAGRAMA). Se incluye en este informe un re-análisis de dichos resultados, en especial los concernientes a la medida de *black carbon* en Villanueva del Arzobispo, gracias a una ampliación de la base de datos experimentales de este parámetro utilizada en dicho proyecto, y cuya obtención se prolongó hasta finales de 2015, por decisión y voluntad del CIEMAT, lo que ha dado lugar a los resultados y conclusiones vertidos en el presente informe.

El material particulado es uno de los contaminantes de mayor interés y preocupación en calidad del aire, y uno de los parámetros por los que está regulado es el denominado PM₁₀. 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 µm con una eficiencia de corte del 50%. Para el mismo se ha establecido un valor límite diario de 50 µg/m³, el cual no debe de superarse más de 35 días al año, y un valor límite anual de 40 µg/m³. 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 PM₁₀, 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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 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 objetivo anual de $\text{PM}_{2.5}$ (definido legalmente como la masa de partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 2.5 μm con una eficiencia de corte del 50%) de 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, aplicable en todo el territorio nacional desde 2010, el cual a partir de 2015 se ha convertido en valor límite.

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.

Además de los valores de concentración en masa del material particulado, algunos de sus componentes, como metales pesados (As, Ni, Cd y Pb) y algunos compuestos de algunas familias como los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) están también regulados por sus potenciales efectos nocivos sobre la salud. Entre estos últimos cabe citar el Benzo(a)pireno - B(a)P, un hidrocarburo aromático policíclico emitido principalmente por la combustión incompleta de distintos combustibles (carbón, biomasa,...) principalmente en sistemas de calefacción residencial, en actividades de quema de residuos, en procesos industriales de producción de acero y también en los gases de escape del tráfico rodado, sobre todo de los vehículos diésel. 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 un 21% entre 2003 y 2012 (EEA, 2014). 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 biomasa como combustibles. 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 (EEA, 2015). En el período 2011-2013, entre el 25% y el 28% de la población urbana de la UE estuvo expuesta a concentraciones de

B(a)P superiores al valor objetivo (1 ng/m³), y entre el 85 y el 91% de la misma vivía en áreas con concentraciones por encima del nivel de referencia estimado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) de 0.12 ng/m³ (EEA, 2015). La causa más probable de este incremento en los niveles de B(a)P tal como ha sido descrito para diversas zonas de Europa (EEA, 2013), se atribuye al incremento del uso de biomasa como combustible de calderas del sector residencial e industrial.

En los últimos años se han identificado una serie de zonas del territorio nacional, con incumplimientos normativos en los niveles de concentración de PM y de B(a)P y que se sospecha podrían estar relacionados con la utilización de biomasa como combustible.

En numerosas localidades de la provincia de Andalucía se ha favorecido la combustión de biomasa en calefacciones domésticas, utilizando los residuos derivadas tanto de la poda del olivo como de la producción del aceite de oliva durante la época de recolección de aceituna (noviembre a marzo). En las prensas o molinos denominados “almazaras”, se obtienen a través de procesos de centrifugación una serie de productos. Por un lado el aceite de oliva virgen y por otro el denominado “alperujo” u orujo húmedo, mezcla de la parte sólida (orujo) y del contenido de agua de la aceituna (alpechín). Este residuo tiene un elevado contenido de humedad, en torno al 60%. Una vez secado, es posible extraer a través de procesos químicos el 3% de aceite de orujo residual que contiene, usando habitualmente hexano como disolvente. Finalmente queda como residuo la materia seca y desengrasada procedente del alperujo, que es lo que se conoce como **orujillo**. Este material es utilizado por empresas del sector de la generación de energía ubicadas en la zona, como la Central Térmica de Biomasa La Loma con una potencia térmica de combustión superior a 50 MW, para la producción de energía eléctrica. Pese a que el poder calorífico del orujillo es entre 3 y 3.5 veces inferior al del gasóleo, su precio es mucho más reducido. De esta manera su uso como biomasa no sólo resulta económicamente rentable sino que además permite eliminar un residuo biológico, al que de otra manera habría que buscar una solución de tratamiento o almacenaje controlado, para que no supusiese un problema medioambiental. Conviene mencionar que la Agencia Andaluza de la Energía, dependiente de la Junta de Andalucía, ha estado subvencionando desde el año 2009 las instalaciones de calderas de biomasa para agua caliente sanitaria, calentamiento de piscinas cubiertas y calefacción, a través del denominado Programa PROSOL.

Por todo ello es muy posible que tanto las instalaciones residenciales de combustión de biomasa como las empresas que han decidido utilizar el orujillo como combustible para la generación de energía eléctrica, puedan tener un elevado grado de impacto en los niveles de concentración de PM y gases registrados en las zonas en las que se realizan este tipo de actividades.

En consecuencia el **objetivo de este estudio** ha sido la realización de estudios de contribución de fuentes en PM_{10} y $PM_{2.5}$ y la obtención de nuevas series temporales de niveles de concentración de componentes traza en PM en la estación de calidad del aire en Villanueva del Arzobispo (Jaén) en la que en los años 2012 y 2013 se han registrado incumplimientos normativos del valor límite diario anual de PM_{10} . La identificación de las fuentes y su contribución a estas superaciones podrá ser utilizada como apoyo en el diseño de futuros Planes de Mejora de la Calidad del aire en la zona.

La primera parte del estudio, que se inició en el año 2014, comprende el análisis de los niveles de contaminantes en la zona, principalmente a partir de la serie de contaminantes registrados en la estación de Villanueva del Arzobispo, perteneciente a la Rede de Vigilancia y Control de la Calidad del aire gestionada por la Junta de Andalucía. Comprende también este estudio un análisis meteorológico del área geográfica y de las situaciones y origen de masas de aire que dan lugar a superaciones de valores límite de PM referido al año 2013 en esta estación de medida. Se incluye también un análisis de las series de contaminantes medidos en la estación a lo largo del año 2014, de sus variaciones temporales y del cumplimiento de la normativa, así como un estudio del origen de las masas de aire en este periodo.

La segunda parte del estudio está enfocado a la identificación de las fuentes de PM y su contribución en los niveles observados. Este estudio está basado en la composición química del aerosol, para lo cual ha sido necesario realizar una campaña de medidas de recogida de muestras y análisis posteriores por diferentes técnicas analíticas. Se han obtenido un total de 129 muestras de PM_{10} y 128 de $PM_{2.5}$ y se han realizado más de 130 determinaciones analíticas en todas ellas, que han permitido aplicar un modelo de contribución de fuentes. Previamente se ha realizado un análisis de las nuevas series obtenidas de datos de concentraciones de PM_{10} y $PM_{2.5}$, así como de las situaciones que han dado lugar a superaciones del valor límite.

2. ANTECEDENTES: SITUACIÓN NORMATIVA, FUENTES DE EMISIÓN Y DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

Como se ha comentado en la sección anterior, uno de los parámetros de mayor interés y preocupación en calidad del aire es el PM_{10} . En los últimos años y según los Informes de Calidad del Aire publicados mensualmente y anualmente por la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio de la Junta de Andalucía, se han detectado superaciones de los valores límite de concentración de PM_{10} en el Municipio de **Villanueva del Arzobispo**, situado en la provincia de Jaén (Figura 2.1). En concreto, durante los años 2012 y 2013 ha sido el único

emplazamiento de medida de la Red de Calidad del Aire de Andalucía, en el que se superó el requerimiento relativo al valor límite diario de PM_{10} para la protección de la salud humana, no así el relativo al valor límite anual de PM_{10} ni al valor objetivo anual de $PM_{2.5}$. Dichos informes pueden consultarse en:

<http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/portalweb/menuitem.6ffc7f4a4459b86a1daa5c105510e1ca/?vgnnextoid=3b43de552afae310VgnVCM2000000624e50aRCRD&vgnnextchannel=e339a862d17d4310VgnVCM2000000624e50aRCRD>).

Es de esperar que estas superaciones sean causadas por la influencia de emisiones antropogénicas de PM primarias o de gases precursores de PM secundarias, ya que las superaciones se registran en áreas localizadas de Andalucía. Sin embargo, hay que considerar también que al estar localizada Andalucía en el tercio sur de la Península, muy cerca del continente Africano, se detectan con frecuencia aportes de polvo mineral africano durante los episodios denominados como “intrusiones de polvo africano”. Estos fenómenos de origen natural dan lugar al transporte a larga distancia de polvo mineral desde zonas áridas del Sáhara y el Sahel, hasta las distintas regiones de la Península Ibérica y de los archipiélagos Balear y Canario. Hay que tener en cuenta que las superaciones de los valores límite, tanto de PM_{10} como de $PM_{2.5}$, atribuibles a fuentes naturales no se considerarán como tales a efectos del cumplimiento de dichos valores límite. Por eso, la detección de la ocurrencia de intrusiones de polvo africano en una región concreta y la estimación de la carga neta de partículas transportada hasta la misma, es fundamental para poder atribuir las superaciones de los valores límite de concentración de partículas a estos fenómenos naturales.



Figura 2.1. Localización de Villanueva del Arzobispo. Fuente Google Earth.

La actividad industrial en Villanueva del Arzobispo está relacionada con la producción de aceite. En las cercanías del núcleo urbano existe un complejo industrial en el que se procesa el

alperujo y se extrae el aceite de orujo de oliva (San Miguel Arcángel S.A.). En paralelo funciona una planta de generación de energía eléctrica, formada por un lado por una planta de generación directa por combustión de biomasa de 16 MW (Energía de La Loma, S.A.) y por otro por una planta de cogeneración mediante turbina de combustión de gas natural de 25 MW (Compañía Energética de las Villas, S.A.). Los gases resultantes de la combustión de gas se utilizan para secar el alperujo que recibe de las almazaras, mientras que la planta de biomasa utiliza el orujillo resultante como combustible. Conviene señalar que **mientras que la actividad de secado del alperujo se restringe al periodo de recogida de la aceituna y de producción del aceite (noviembre - marzo), la de la planta de generación de energía por combustión de biomasa funciona de modo regular a lo largo de todo el año**. Estas instalaciones se encuentran a unos 3.8 km del centro del núcleo urbano de Villanueva del Arzobispo, en dirección NE (Figura 2.2). Aproximadamente están situadas a $38^{\circ}11'58''N$, $2^{\circ}59'25''O$ a unos 640 m SNM.

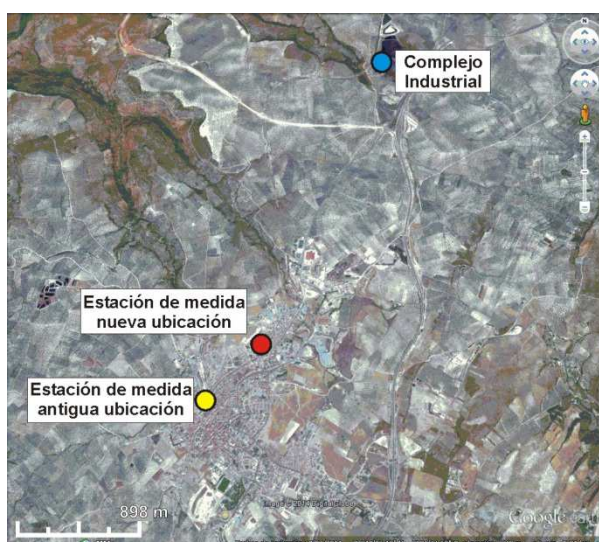


Figura 2.2. Localización del núcleo urbano de Villanueva del Arzobispo, de la estación de medida (en la ubicación anterior y posterior a Marzo de 2014 en amarillo y rojo, respectivamente) y del complejo industrial (en azul). Fuente Google Earth.

Villanueva del Arzobispo está localizada en el valle formado entre los ríos Guadalimar y Guadalquivir, con una altura media sobre el nivel del mar de 685 metros (m). Limita al norte con el valle del Guadalquivir y la Sierra de Cazorla, al este con las tierras que dan acceso a la Sierra de las Villas y al sur con la Loma de Úbeda. Como consecuencia de ello, la topografía de la zona determina cierto encajonamiento del núcleo urbano, ya que tanto al este como al sur y al oeste la altitud es mayor.

A grandes rasgos, se puede describir el clima del municipio de Villanueva del Arzobispo como mediterráneo continental. Los veranos son calurosos con temperaturas medias en torno a 20-23°C y los inviernos son fríos, con temperaturas medias que suelen situarse en el entorno de los

9-10°C y en los que las heladas son un acontecimiento frecuente. La media anual de temperaturas se sitúa en torno a los 15-16 °C. Las precipitaciones son del orden de los 400-500 mm, y con una distribución regular a lo largo del año. Las precipitaciones máximas suelen tener lugar a lo largo de la primavera si bien se registran lluvias incluso en los meses de julio y agosto.

Dada la disposición de la cuenca orográfica en la que se encuentra el municipio de Villanueva del Arzobispo, la dirección de viento predominante proviene del tercer cuadrante, con una frecuencia de ocurrencia cercana al 50% durante el año 2013 (Figura 2.3). La velocidad de viento presenta un perfil medio muy similar a lo largo de los días de la semana, con un máximo acusado en torno a las 15 h UTC. Las velocidades más bajas se registraron en los meses de otoño y las más elevadas en los de marzo y noviembre (Figura 2.3).

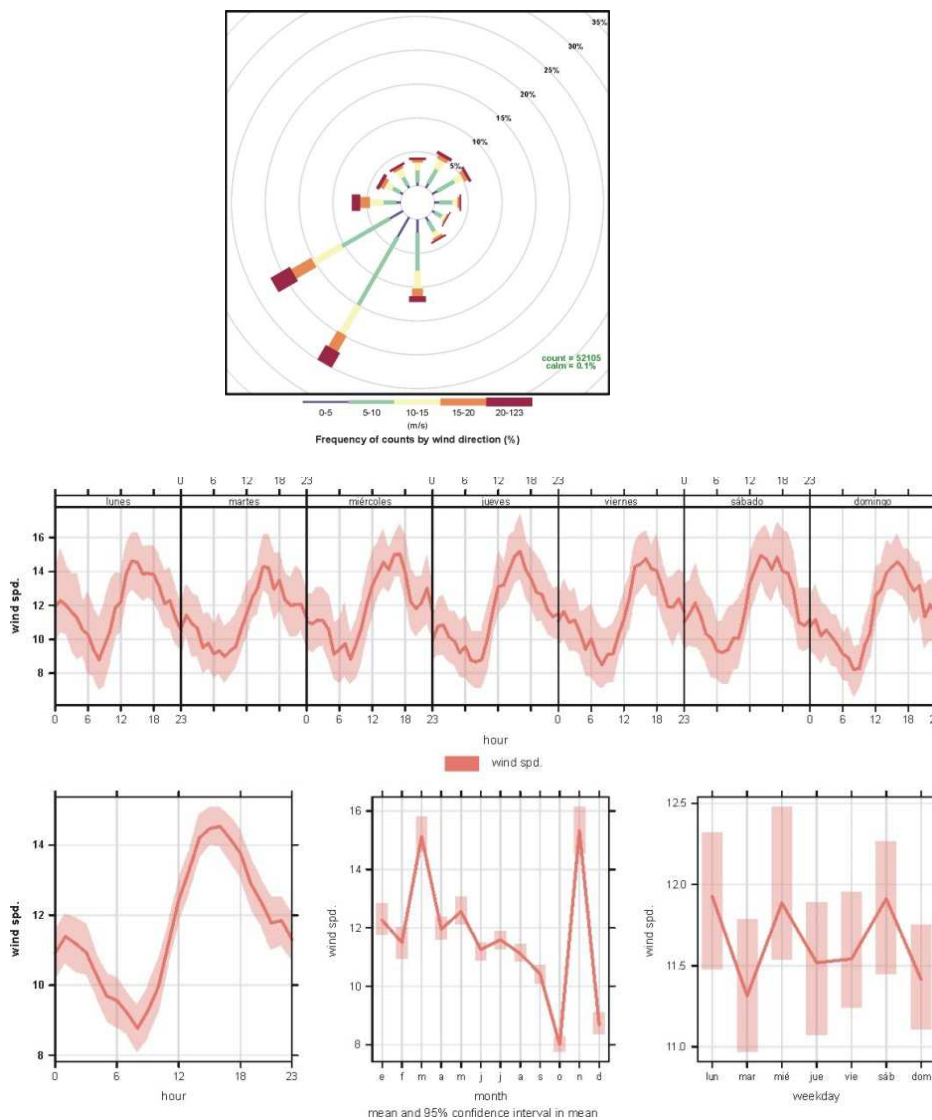


Figura 2.3: Diagrama de rosa de los vientos (arriba) y gráficos de ciclos diarios, semanales y mensuales de velocidad del viento en la estación de Villanueva del Arzobispo, correspondientes al año 2013.

3. ESTACIÓN DE MEDIDA DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

En este Municipio se encuentra ubicada una estación fija automática de la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de Andalucía, en el interior del casco urbano. En esta estación se miden mediante sensores automáticos los valores horarios de concentración de CO, O₃ y PM₁₀ (Figura 3.1). Para la determinación en continuo de los niveles de concentración de PM₁₀, utilizan un monitor de atenuación de la radiación beta modelo FH62IR. En esta estación también se registran en continuo los valores de diversos parámetros meteorológicos, como son la dirección y velocidad del viento y la precipitación con una resolución temporal de 10 minutos.

La ubicación de la estación de medida hasta el mes de marzo de 2014 (38°10'10"N, 3°00'37"O, 674 m SNM) ha sido la terraza del Ayuntamiento de esta localidad (Figuras 2.2 y 3.1). Al estar situada a la misma altura y muy cerca de numerosas chimeneas de instalaciones de combustión de biomasa residenciales (Figura 3.2), se decidió reubicarla en un emplazamiento más representativo de los niveles de contaminación de fondo de Villanueva del Arzobispo. Por este motivo esta estación se trasladó en el mes de Marzo de 2014 a una nueva ubicación muy cercana a la anterior (38°10'28"N, 3°00'17"O, 692 m SNM) en las instalaciones del Colegio Público Nuestra Señora de la Fuensanta (Figuras 2.2 y 3.3). El traslado se ha considerado como una micro-reubicación, manteniéndose la continuidad de las series históricas de datos así como el código oficial de la estación. A la nueva estación se le añadió un equipo de medida de NO_x y sensores de temperatura y humedad relativa. Sin embargo, debido a un fallo detectado en la configuración del sensor de dirección y velocidad de viento de la estación, acaecido en el proceso de reubicación de la misma estos datos no han estado disponibles desde la fecha del traslado de la estación hasta la primera semana de septiembre de 2016. Por ese motivo en este trabajo a partir de Marzo de 2014 se han utilizado los datos 10-minutales de dirección y velocidad de viento registrados en la estación meteorológica automática instalada en Villanueva del Arzobispo (38°10'30"N, 02°59'53"O, 680 m SNM) que pertenece a la red de la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET).



Figura 3.1. Equipos de medida de la estación de Villanueva del Arzobispo en su ubicación anterior a marzo de 2014.



Figura 3.2. Cabezales de aspiración de aire ambiente de los equipos de medida de partículas (gravimétrico y automático) de la estación de Villanueva del Arzobispo y localización de chimeneas de instalaciones residenciales que utilizan biomasa, principalmente leña o restos de poda.



Figura 3.3. Equipos de medida de la estación de Villanueva del Arzobispo en su ubicación posterior a marzo de 2014.

4. ANÁLISIS DE SERIES TEMPORALES DE DATOS DISPONIBLES EN EL ÁREA DE ESTUDIO

Se han analizado las series de datos de contaminantes atmosféricos y de variables meteorológicas de los años 2013 y 2014, proporcionadas por la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio de la Junta de Andalucía.

La Directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011 establecen que la determinación de los niveles de PM se ha de realizar o bien utilizando instrumentación de referencia (equipo manual de alto volumen), o bien utilizando equipos que puedan demostrar su equivalencia con un instrumento de referencia, normalmente equipos automáticos. En este último caso se debe de llevar a cabo la intercomparación entre un equipo de medida manual y uno automático de acuerdo con las pautas establecidas por el Grupo de Trabajo sobre Material Particulado en el documento *Guidance to Member States on PM₁₀ monitoring and Intercomparisons with the reference method* (<http://europa.eu.int/comm/environment/air/pdf/finalwgreporten.pdf>).

En el presente estudio se han analizado las series temporales de niveles de PM₁₀ de alta resolución temporal (10 minutos) obtenidos con el equipo automático basado en el método de atenuación de la radiación Beta instalado en la estación de Villanueva. Las series de datos han sido debidamente corregidas por factores obtenidos a partir de ejercicios de intercomparación llevados a cabo por la propia Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio de la Junta de Andalucía.

Conviene decir que en Villanueva del Arzobispo la evaluación del cumplimiento de los valores límite de concentración de PM_{10} , se realiza sobre la base de una serie de datos obtenida a partir de muestreos efectuados cada 6 días con equipos manuales (captadores gravimétricos), que es el método de referencia para la medida de PM_{10} . Al tratarse de mediciones aleatorias uniformemente distribuidas a lo largo del año, para evaluar los requisitos del valor límite de PM_{10} según establece el R.D. 102/2011 en el primer apartado del Anexo V, se calculará el percentil 90.4 de la serie de datos que deberá ser inferior o igual a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, una vez eliminados los aportes naturales atribuibles al polvo desértico transportado durante episodios de intrusión.

4.1. Niveles de contaminantes atmosféricos en 2013

A continuación se presenta una descripción de las series de valores medios diarios de PM_{10} , CO y O_3 registrados con los equipos automáticos en la estación de Villanueva del Arzobispo durante el año 2013. La cobertura de datos medios diarios fue muy elevada, entre el 94 y el 96%, en todos los casos. Las medias anuales obtenidas fueron de $31 \mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$, $508 \mu\text{g}CO/\text{m}^3$ y $66 \mu\text{g}O_3/\text{m}^3$. No se superó el valor límite anual establecido para ninguno de estos contaminantes atmosféricos.

En la Figura 4.1 puede apreciarse como los valores de concentración tanto de PM_{10} como de CO aumentaron bruscamente entre los meses de Enero-Marzo y Noviembre-Diciembre. El aumento respecto de los valores medios registrados durante los meses centrales del año fue especialmente acusado en el mes de Diciembre, en el que su cuadruplicaron los mismos. Conviene tener en cuenta que la recolección de las aceitunas se efectúa en los últimos meses del otoño y primeros del invierno, cuando las aceitunas están maduras y contienen la mayor cantidad de aceite posible. Puesto que es en este periodo en el que se realizan los procesos de producción de aceite de oliva y orujo es admisible pensar que las emisiones producidas como consecuencia de los mismos, han tenido una gran influencia en los niveles registrados de PM_{10} y CO. Los aportes atribuibles a las emisiones de combustión de biomasa en estufas y chimeneas a escala residencial durante el periodo de invierno, también han podido contribuir a la obtención de estos niveles.

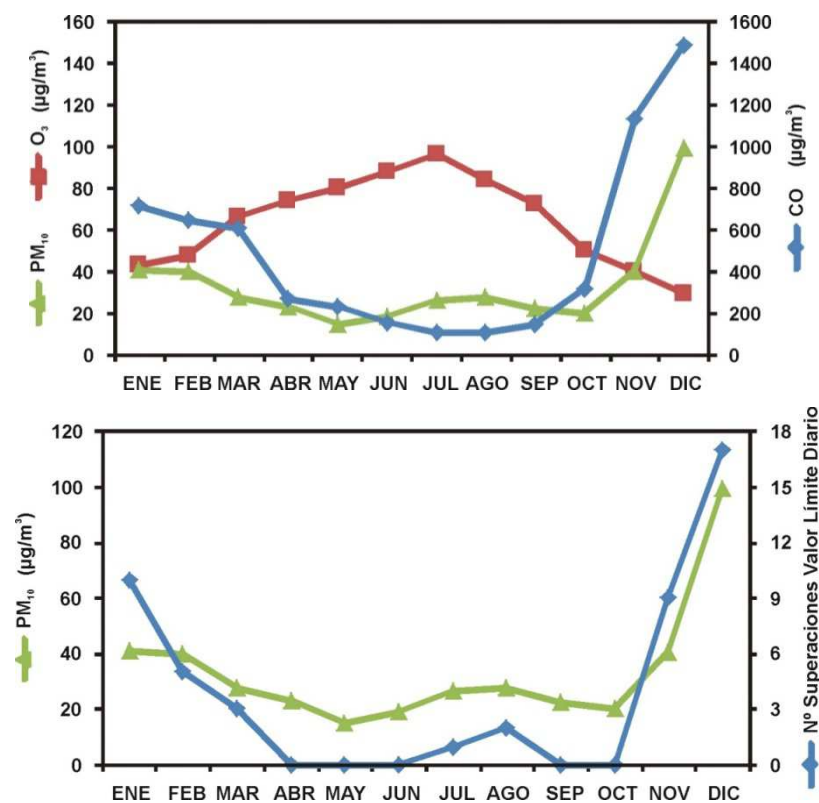


Figura 4.1. Niveles medios mensuales de concentración de O₃, PM₁₀ y CO en µg/m³, y número mensual de superaciones del valor límite diario de PM₁₀ (abajo) registrados en la estación de Villanueva del Arzobispo durante el año 2013.

La evolución de los niveles medios de concentración de O₃ muestra el perfil típico esperado para este contaminante gaseoso, con valores mínimos en los meses de invierno y máximos en los de verano.

En la estación de medida de Villanueva del Arzobispo se obtuvo un total de 47 superaciones del valor límite diario de PM₁₀ (50 µg/m³) durante el año 2013, a partir de las series de datos obtenidos con el monitor de atenuación de la radiación beta. Tal y como se aprecia en la Figura 5.1, la evolución a lo largo del año del número mensual de superaciones transcurre en paralelo a la de los valores medios mensuales de PM₁₀. En consecuencia, el mayor número de superaciones se registró entre los meses de enero-marzo y noviembre-diciembre. En concreto el 94% de las mismas. Diciembre fue el mes en el que se registró el mayor número de superaciones de todo el año (17). Las 3 superaciones restantes del valor límite de PM₁₀, se obtuvieron en el periodo julio-agosto. Hay que remarcar el elevado nivel medio mensual de concentración de PM₁₀ alcanzado en diciembre 2013, superando los 95 µg/m³, con 17 superaciones diarias sobre 31 posibles.

Para estimar el impacto que durante el año 2013 tuvieron los eventos de transporte de polvo africano, en el número de superaciones del valor límite de PM₁₀ registrado en Villanueva del

Arzobispo es necesario aplicar el "Procedimiento para identificación de episodios naturales africanos de PM₁₀ y PM_{2,5}, y la demostración de causa en lo referente a las superaciones del valor límite diario de PM₁₀". Este procedimiento está descrito en MAGRAMA (2013) y permite identificar los episodios de transporte de polvo africano que tuvieron incidencia sobre zonas concretas de la Península y los archipiélagos y estimar la concentración neta de polvo depositada sobre las mismas en los distintos eventos producidos. Esta metodología es la de referencia a nivel europeo para la cuantificación de este tipo de aportes.

En total durante 2013 se detectaron 21 eventos de transporte de polvo africano en la región sureste peninsular en la que está localizada Villanueva del Arzobispo, con una duración media de 5 días episódicos. El 44% de los 97 días episódicos se registró entre los meses de julio y agosto.

Utilizando como referencia para la estimación de los niveles de fondo regional de PM₁₀ existentes en esta zona, las series de datos obtenidos en la estación de Víznar (37°14'14"N, 03°32'03"O), la cual pertenece a la red EMEP para la detección de la contaminación transfronteriza, ha sido posible determinar que tanto las 3 superaciones registradas en julio y agosto como 1 de las 3 registradas en el mes de marzo, fueron atribuibles a los aportes de polvo mineral africano (Figura 4.2). Es decir que 43 de las 47 superaciones registradas en 2013 en Villanueva del Arzobispo fueron atribuibles a otras causas y que todas ellas se produjeron en los meses de invierno asociados a la producción de aceite en esta zona. En consecuencia durante el año 2013 no se cumplió el requerimiento establecido por la legislación vigente relativo al número permitido de superaciones del valor límite diario de PM₁₀, una vez eliminados los aportes naturales atribuibles al polvo desértico transportado durante episodios de intrusión.

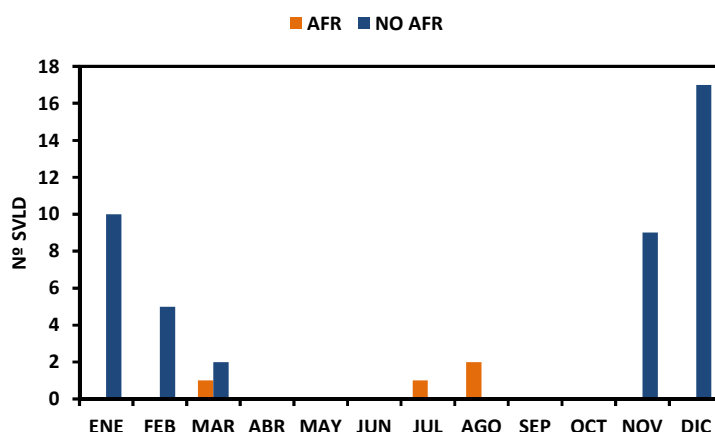


Figura 4.2. Número mensual de superaciones del valor límite diario de PM₁₀ (SVLD) atribuidas a aportes de polvo mineral africano (AFR) y a otras causas (NO AFR) registrados en la estación de Villanueva del Arzobispo durante el año 2013.

4.2. Patrones diarios y estacionales en 2013

Se ha realizado un estudio detallado de la variación de las concentraciones horarias de PM₁₀ y de los gases registrados en la estación de Villanueva del Arzobispo durante el año 2013. En la Figura 4.3 se aprecia claramente como a lo largo del día los niveles medios de PM₁₀ y CO presentaron 2 máximos relativos por la mañana, entre las 09 y las 10 h UTC y por la tarde entre las 21 y 22 h UTC, mientras que los de O₃ presentaron un único máximo en torno a las 16-17 h UTC. Este patrón se observó de manera generalizada durante todos los días de la semana, si bien los niveles medios diarios de CO y O₃ no mostraron un cambio significativo a lo largo de la semana mientras que los de PM₁₀ sí que disminuyeron bruscamente durante el fin de semana. Este hecho podría ser un indicador de una mayor influencia del tráfico (cuya intensidad suele disminuir durante el fin de semana) en los niveles de PM₁₀ que en los de CO. En este último caso, su origen se podría atribuir mayormente a la combustión de combustibles fósiles en instalaciones de calefacción residencial. El máximo relativo de PM₁₀ tendió a retrasarse una hora respecto del de CO. Ello podría deberse o bien a un transporte a escala regional de partículas de origen distinto al de la fuente de CO, por flujos de viento producidos en ese periodo o a la formación de partículas secundarias a partir de emisiones primarias generadas por la misma fuente de CO.

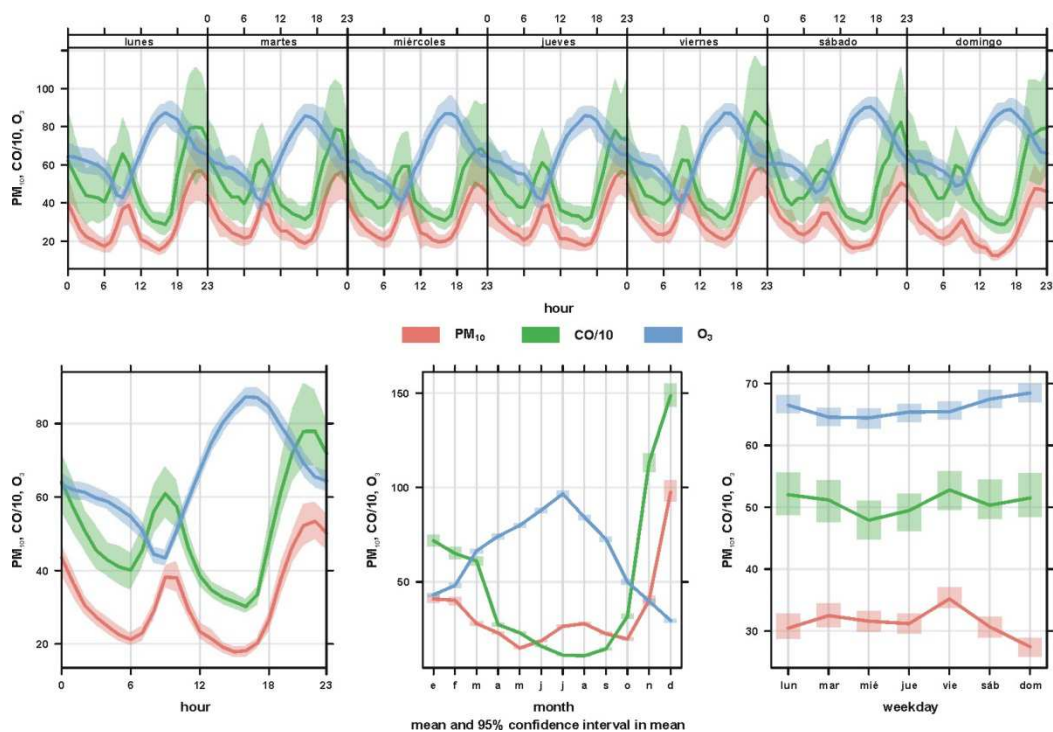


Figura 4.3. Variación horaria, diaria y mensual de las concentraciones de PM₁₀, CO y O₃ (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en la estación de Villanueva del Arzobispo en el año 2013. Las líneas sólidas indican el valor medio y la parte sombreada de la línea indica el intervalo de confianza del percentil 95. Los valores de CO se han dividido por 10 a efectos de poder ser comparados con los del resto de los contaminantes analizados.

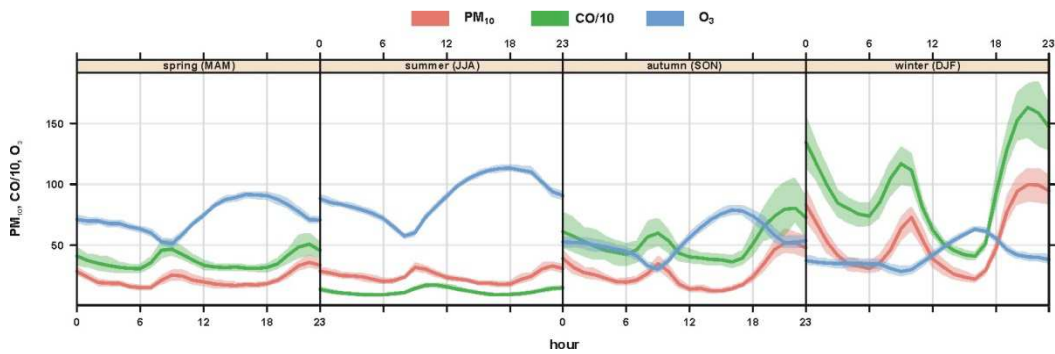


Figura 4.4. Variación diaria de las concentraciones horarias de PM_{10} , CO y O_3 (en $\mu g/m^3$) durante las cuatro estaciones del año por separado en la estación de Villanueva del Arzobispo en el año 2013. Las líneas sólidas indican el valor medio y la parte sombreada de la línea indica el intervalo de confianza del 95%. Los valores de CO se han dividido por 10 a efectos de poder ser comparados con los del resto de los contaminantes analizados.

El máximo relativo de O_3 en las horas centrales del día fue más elevado en el periodo de verano (mayores niveles de radiación solar incidente) mientras que los de PM_{10} y CO lo fueron en el de invierno en el que se produjeron mayores niveles de emisiones procedentes de instalaciones de calefacción residencial y menores desarrollos de la capa de mezcla (Figura 4.4). En las Figuras 4.3 y 4.4 también se aprecia que en promedio el máximo vespertino de CO y PM_{10} fue mayor que el matutino, durante todos los días de la semana y todas las estaciones. Ello podría ser debido a que los sistemas de calefacción residencial suelen entrar en funcionamiento a lo largo del día de tal manera que en las últimas horas de la tarde en las que la altura de la capa de mezcla disminuye, se produciría una acumulación de las emisiones de gases y partículas procedentes de esta fuente y por lo tanto un aumento en sus concentraciones.

4.3. Análisis del origen de las masas de aire en 2013

Se ha llevado a cabo un estudio meteorológico con el fin de determinar la influencia del origen de las masas de aire a escala sinóptica sobre los niveles de concentración de partículas y gases registrados en Villanueva del Arzobispo. Para ello se han calculado y analizado las retrotrayectorias de masas de aire con origen en Villanueva a mediodía (12 UTC) y a distintas alturas (750, 1500 y 2500 m sobre el nivel del suelo) durante todos los días del año 2013. Se ha utilizado el modelo HYSPLIT-Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (Figura 4.5) en su versión web: http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT_info.php. El análisis e interpretación de este tipo de trayectorias, permite estimar diariamente el origen y recorrido de las masas de aire a escala sinóptica, hasta su llegada a la zona de estudio. Se han tenido en cuenta como posibles regiones de origen de las masas de aire, los sectores definidos en la Figura 4.6.

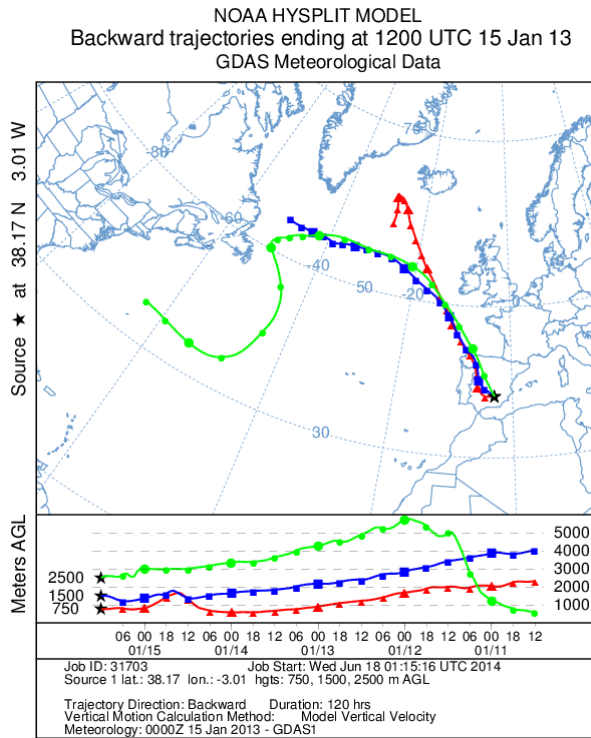


Figura 4.5. Ejemplo de retrotrayectorias de masas de aire calculadas a distintas alturas sobre Villanueva del Arzobispo, con el modelo HYSPLIT

Como resultado de la asignación de orígenes a las retrotrayectorias calculadas durante el año de 2013 con origen en Villanueva del Arzobispo, se ha obtenido la clasificación sinóptica representada en la Figura 4.7. Puede apreciarse como los sectores de origen más frecuentes durante el año 2013, han sido los correspondientes a las regiones Atlántico Noroeste y Oeste que en conjunto representan el 48% de los días. Si tenemos en cuenta el resto de los sectores que comprenden el arco Atlántico (Norte, Noroeste, Oeste y Suroeste) en conjunto han comprendido el 59% de los días del periodo de estudio.

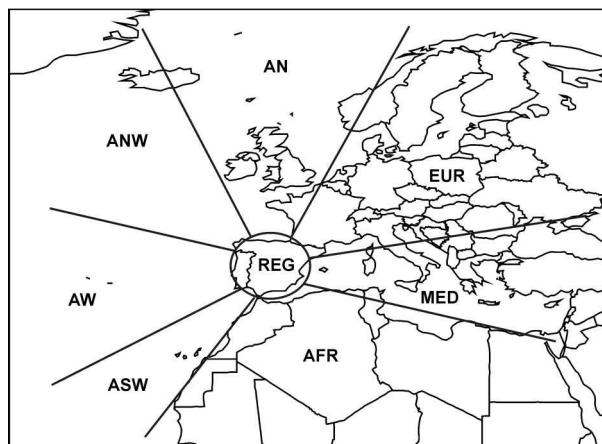


Figura 4.6. Sectores de origen de las masas de aire considerados en el estudio de retrotrayectorias: AN-Atlántico Norte, ANW-Atlántico Noroeste, AW-Atlántico Oeste, ASW – Atlántico Suroeste, AFR-Norte de África, MED- Cuenca Mediterránea, EUR- Continente Europeo, REG-Regional correspondiente a la Península Ibérica

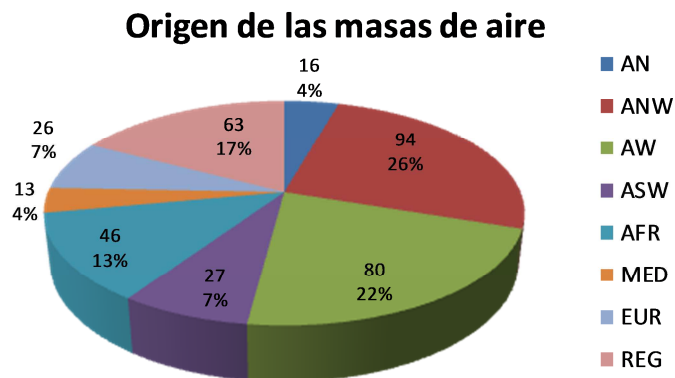


Figura 4.7. Clasificación sinóptica de origen de las masas de aire con destino en Villanueva del Arzobispo durante el año 2013 (número de días y frecuencia anual por sectores)

La predominancia de las advecciones de masas de aire atlánticas sobre la Península Ibérica, es habitual debido a la influencia a escala sinóptica de los centros de altas presiones de las Azores y del de bajas presiones de Islandia. Estos sistemas de presión considerados semipermanentes, sufren a lo largo del año ligeras variaciones con respecto a sus localizaciones geográficas en torno al archipiélago de las Islas Azores y a Islandia, respectivamente y generan un flujo de aire sobre el continente europeo de componente Oeste.

Tanto para el sector ANW como para el AW, el 60% de los días se han producido entre los meses de Enero a Marzo y de Octubre a Diciembre. Entre los meses de final de otoño y de invierno, es cuando el gradiente entre las altas presiones subtropicales (Azores) y las bajas presiones subpolares (Islandia) es más intenso, lo que genera el paso de frecuentes sistemas frontales sobre la Península Ibérica. Como se indica en la Tabla 4.1 la mayor cantidad de precipitación acumulada diaria promedio, corresponde con diferencia a estos sectores, junto al sector AN. En consecuencia y en relación con el material particulado atmosférico, los menores valores diarios medios de concentración de PM₁₀ están asociados a los sectores AN-ANW-AW.

A continuación los sectores de origen de masas de aire más frecuentes han correspondido a la propia Península Ibérica (sector REG-17% de los días del año) y al sector Norteafricano (AFR-13%). El sector regional se ha producido con mayor frecuencia durante los meses más cálidos del año, de tal manera que el 75% de las retro trayectorias de este tipo se han detectado entre los meses de Mayo y Septiembre. En este periodo predominan las circulaciones de viento a mesoescala o escala regional, debido a que el gradiente entre los grandes centros de presión atlánticos es mucho menos intenso y a que los mayores niveles de radiación solar incidente sobre la Península, favorecen la generación de brisas en las regiones costeras y de vientos de ladera en las regiones con mayores accidentes geográficos. Estas condiciones atmosféricas

favorecen por otro lado, la generación de contaminantes secundarios formados a partir de reacciones fotoquímicas, como el O₃. Por ello, los valores medios más elevados de O₃ registrados en Villanueva del Arzobispo (Tabla 4.1) han correspondido a los días en los que se produjeron circulaciones de viento regionales.

Tabla 4.1. Frecuencia anual y niveles medios diarios de precipitación (dl/m²), CO, O₃ y PM₁₀ (µg/m³) y número de superaciones del valor límite diario de PM₁₀ (SVLD) registrados para los diferentes escenarios de transporte atmosférico a escala sinóptica durante el año 2013

Origen	Nº Días	Precipitación	CO	O₃	PM₁₀	SVLD
AN	16	29.1	410	68	21	0
ANW	94	43.5	474	63	25	6
AW	80	44.9	459	62	24	4
ASW	27	3.5	255	70	34	4
AFR	46	6.3	632	65	45	11
MED	13	1.5	961	62	53	5
EUR	26	3.8	947	59	41	7
REG	63	2.3	380	77	32	10

El resto de las trayectorias regionales se produjeron en meses de invierno durante situaciones de alta estabilidad atmosférica asociadas a la presencia de altas presiones sobre la Península, las cuales inhiben la dispersión de contaminantes y la generación de episodios de altos niveles de contaminación de origen local. Prueba de ello es que en 10 de los 15 días en los que se registraron retrotrayectorias regionales entre los meses de Enero y Febrero y de Octubre a Diciembre, se produjeron superaciones del valor límite diario de PM₁₀ (Tabla 4.1). La Figura 4.8 muestra el campo promedio de presión a nivel de superficie correspondiente a los 10 días en los que se produjeron superaciones del valor límite diario de PM₁₀ bajo retrotrayectorias de transporte regional. Se puede apreciar claramente como la Península Ibérica se encuentra bajo la influencia de altas presiones y de un débil gradiente de las mismas. De hecho pese a que los mayores niveles medios de concentración de PM₁₀ se han obtenido asociados a retrotrayectorias de origen Mediterráneo, Africano y Europeo el mayor número de superaciones del valor límite diario ha correspondido a escenarios de transporte Africano (11 superaciones), Regional (10) y Atlántico NW y W (10).

Como se describió en el apartado 4.1 del presente informe, sólo 4 de las 47 superaciones registradas en 2013 en Villanueva del Arzobispo han podido ser atribuidas exclusivamente al aporte de polvo mineral africano producido por eventos de transporte a larga distancia. Es decir que pese a que un número mayor de superaciones de dicho valor límite, hayan tenido asociadas

retrotrayectorias norteafricanas, el origen de las mismas ha de atribuirse a otras causas de tipo antropogénico, aunque efectivamente se haya podido producir un aporte de polvo africano.

La Figura 4.9 muestra el campo promedio de presión a nivel de superficie correspondiente a todos los días en los que se produjeron superaciones del valor límite diario de PM_{10} en Villanueva del Arzobispo en 2013, no atribuibles al polvo africano. Es evidente que a nivel de superficie el escenario meteorológico promedio, que estuvo asociado a los días en los que se produjeron superaciones del valor límite diario de PM_{10} , estuvo caracterizado por las altas presiones sobre la Península Ibérica. Por lo tanto pese a que en altura se produjeran advecciones de masas de aire desde el continente africano o el europeo, en superficie dominaron las condiciones de alta estabilidad atmosférica. En consecuencia el origen de los elevados niveles de concentración de PM_{10} debería atribuirse a la acumulación de las emisiones antropogénicas de PM y precursores de origen local y regional, debido a la baja capacidad de dispersión de la atmósfera asociada a la generación de este tipo de eventos en los meses de invierno. Prueba de ello es que las 43 superaciones no atribuibles a polvo africano se registraron entre los meses de Enero-Marzo y Noviembre-Diciembre y que los mayores niveles medios de CO también se encuentran asociados a retrotrayectorias de origen Mediterráneos, Europeo y Africano (Tabla 4.1) como en el caso del PM_{10} . Las emisiones de CO en la zona de estudio, pueden tener su origen probablemente en los procesos de combustión de biomasa producidos tanto a escala residencial como en la planta de generación de energía eléctrica del complejo industrial cercano y en el tráfico rodado.

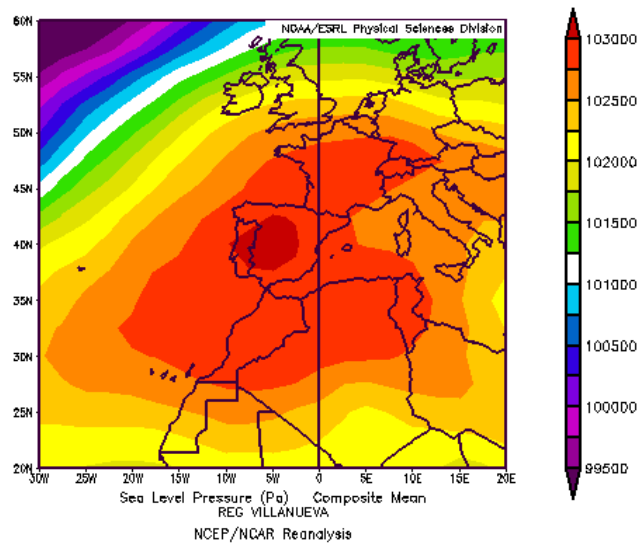


Figura 4.8. Campo promedio de presión a nivel de superficie (Pa) durante los días en que se produjeron superaciones del valor límite diario de PM_{10} asociados a retro trayectorias regionales. NOAA-CIRES Climate Diagnostics Center.

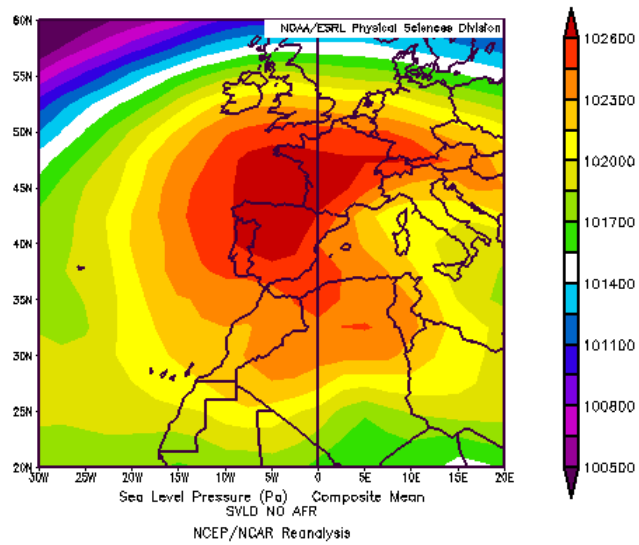


Figura 4.9. Campo promedio de presión a nivel de superficie (Pa) durante los 43 días en que se produjeron superaciones del valor límite diario de PM_{10} no atribuibles al polvo africano en Villanueva del Arzobispo en 2013. NOAA-CIRES Climate Diagnostics Center.

4.4. Niveles de contaminantes atmosféricos en 2014

Se han analizado también las series de datos de contaminantes atmosféricos y de variables meteorológicas del año 2014, registrados en la estación de Villanueva. Hay que tener en cuenta que en el mes de marzo de 2014 se produjo la reubicación de esta estación, desde el interior del casco urbano hasta un emplazamiento más alejado de las chimeneas de instalaciones de combustión residenciales del casco urbano (Figura 2.2). Este proceso ha dado lugar a que se hayan producido una serie de lagunas en las series temporales de datos de las estaciones que fueron cubiertos con la instalación por parte de la Junta de Andalucía de una Unidad Móvil en el nuevo emplazamiento durante unos meses. Las series de datos de CO y O₃ de la estación en el nuevo emplazamiento, han tenido una cobertura anual de datos medios diarios del 71% y el 75%, respectivamente mientras que las de NO_x la han tenido algo más reducida (67%) al comenzar a registrarse estos parámetros de manera continua en el mes de mayo de 2014. En el caso particular del parámetro PM₁₀, la cobertura anual de datos medios diarios válidos ha sido del 73% en el nuevo emplazamiento.

En el caso de la serie temporal de datos diarios de PM₁₀, y puesto que por las razones comentadas anteriormente la cobertura de datos medios diarios válidos ha sido inferior al 86%, se ha podido constatar que el Percentil 90.4 de la serie de datos medios diarios de PM₁₀ ha sido superior a 50 µg/m³ (en concreto 57.4 µg/m³). El valor medio anual durante 2014 ha sido de 30.7 µg/m³, inferior al valor límite anual de 40 µg/m³. De las 32 superaciones registradas del valor límite diario de 50 µg/m³ de PM₁₀, el 78% se registraron entre los meses de noviembre y diciembre (Figura 4.10). Las 3 superaciones restantes se registraron en los meses de junio, julio, septiembre y octubre.

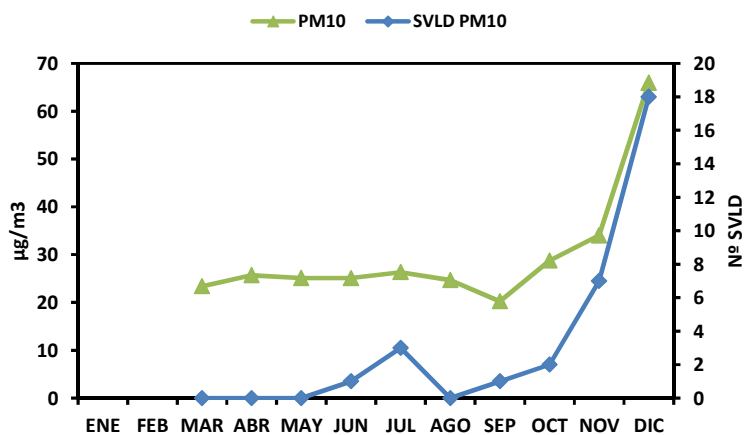


Figura 4.10. Niveles medios mensuales de concentración de PM₁₀ en µg/m³ y número mensual de superaciones del valor límite diario de PM₁₀ (SVLD) registrados en la estación de Villanueva del Arzobispo desde el mes de marzo del año 2014.

En relación con el impacto de los eventos de transporte de polvo africano en los niveles de PM, en total durante 2014 se detectaron 21 eventos de transporte de polvo africano en la región sureste peninsular en la que está localizada Villanueva del Arzobispo, con una duración media de 5 días episódicos. El 41% de los 111 días episódicos se registró entre los meses de junio y agosto. Aplicando el procedimiento descrito en MAGRAMA (2013) y las series de datos obtenidos en la estación de fondo regional de Víznar, ha sido posible estimar que 11 de las 32 superaciones son atribuibles a los aportes de polvo mineral africano (Figura 4.11). Es decir que 21 superaciones registradas en 2014 en Villanueva del Arzobispo han de ser atribuibles a otras causas y que la mayoría de ellas (20 de las 21) se produjeron en los meses de invierno (Figura 4.11). Si no se consideraran los días en que se produjeron superaciones del valor límite diario por aportes africanos, en la serie temporal de datos diarios de 2014, se obtendría un valor del percentil 90.4 de $42.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y un valor medio anual de $29.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Es definitiva, **durante 2014 se cumplirían los requerimientos establecidos por la legislación vigente relativos a los valores límites de concentración de PM₁₀, diario y anual, una vez eliminados los aportes naturales atribuibles al polvo desértico transportado durante episodios de intrusión.** En este sentido conviene mencionar que estos resultados coinciden con los aportados por la administración competente, la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio de la Junta de Andalucía, en su informe de calidad del aire correspondiente al año 2014 (http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/atmosfera/informes_siva/meses14/IMA1412.pdf).

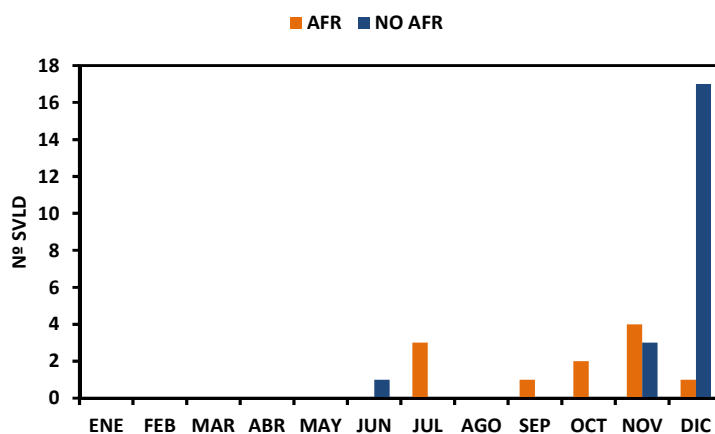


Figura 4.11. Número mensual de superaciones del valor límite diario de PM₁₀ (SVLD) atribuidas a aportes de polvo mineral africano (AFR) y a otras causas (NO AFR) registrados en la estación de Villanueva del Arzobispo desde el mes de marzo del año 2014

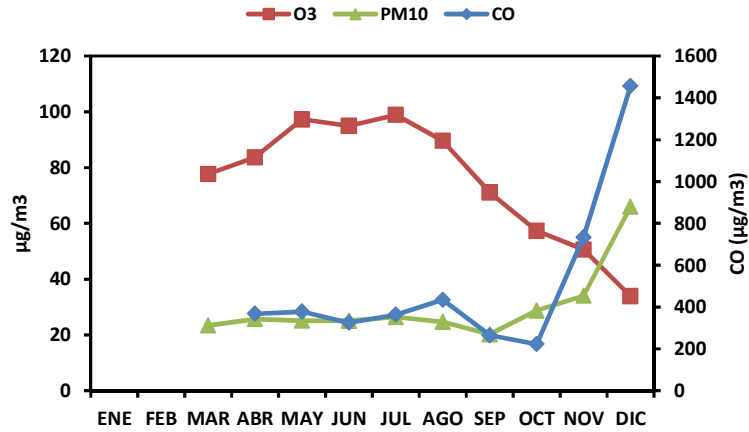


Figura 4.12. Niveles medios mensuales de concentración de O₃, PM₁₀ y CO en µg/m³ registrados en la estación de Villanueva del Arzobispo desde el mes de marzo del año 2014

Pese a tratarse de series anuales de datos con una cierta discontinuidad es evidente que se sigue el mismo patrón que el identificado en años anteriores. Es decir máximas concentraciones medias de CO, PM₁₀ y del número de superaciones del valor límite diario de PM₁₀ en los meses de invierno en los que se produce la recolección de la aceituna y mayores emisiones procedentes de instalaciones de calefacción residencial (Figura 4.10 y 5.10). En este caso en el que se ha dispuesto también de series de datos de NO_x desde el mes de mayo, se puede apreciar también el aumento significativo de los niveles medios mensuales correspondientes al periodo octubre-diciembre (Figura 4.13).

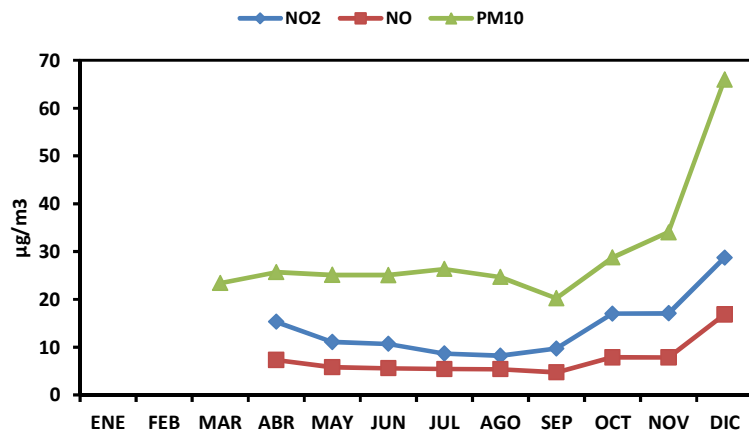


Figura 4.13. Niveles medios mensuales de concentración de NO₂, NO y PM₁₀ en µg/m³ registrados en la estación de Villanueva del Arzobispo desde el mes de marzo del año 2014

4.5. Patrones diarios y estacionales en 2014

Se ha realizado el mismo tipo de estudio sobre la variación de las concentraciones horarias de los gases registrados en la estación de Villanueva del Arzobispo durante el periodo de marzo-

diciembre de 2014. Durante el mismo hay que recordar que en comparación con el año 2013, se había producido la reubicación de la estación y se habían añadido monitores para la medida de NO_x . Los resultados se muestran en las Figuras 4.14 y 4.15.

En relación con los niveles medios de PM_{10} , CO y O_3 se observan los mismos patrones de evolución que los descritos para el año 2013, si bien parece haber disminuido en todos los casos el intervalo de confianza. Es decir, la variabilidad en las concentraciones de gases y partículas registradas a las mismas horas parece haberse reducido.

En cuanto a la evolución de las concentraciones de NO_x , presentan los 2 máximos, matutino y vespertino, y a las mismas horas que los de CO. Los niveles medios de NO_2 son casi siempre más elevados que los de NO y a diferencia de la evolución del CO y el PM_{10} , el máximo vespertino suele ser más reducido que el matutino, especialmente en el caso del NO. Esto es probablemente debido a los altos niveles de O_3 generados a lo largo del día, que reaccionan con NO para formar NO_2 lo que a última hora de la tarde produce un máximo relativo de NO_2 de mayor duración que el de NO.

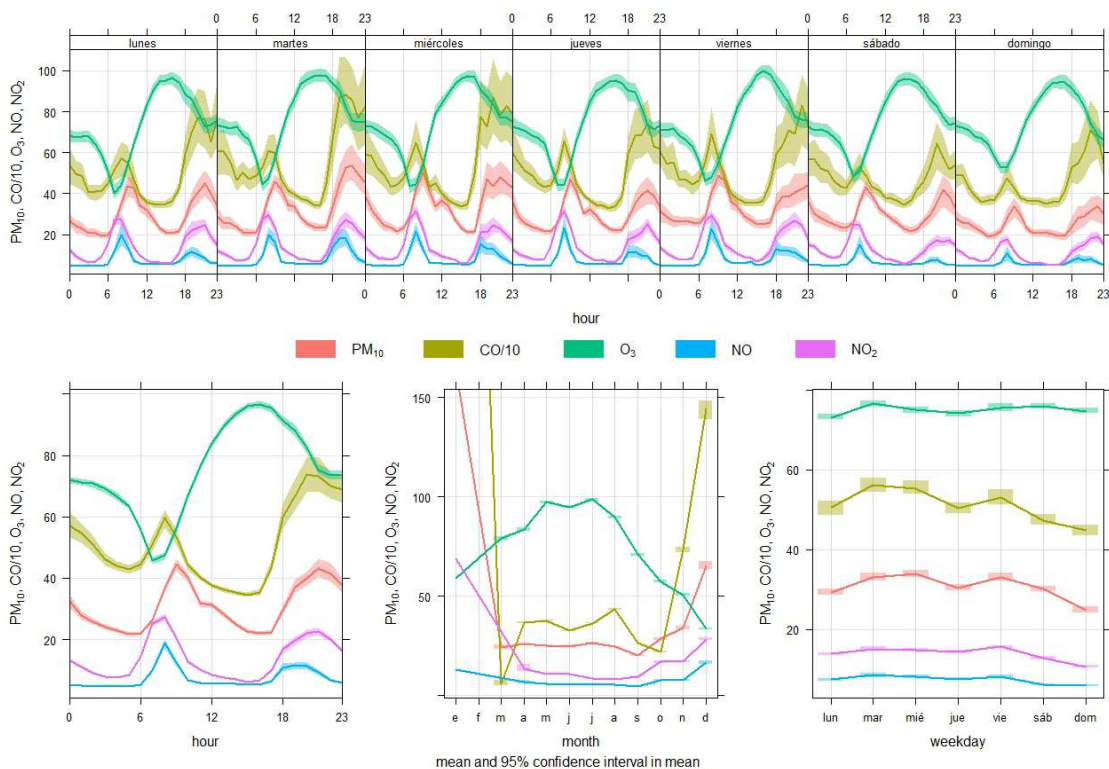


Figura 4.14. Variación horaria, diaria y mensual de las concentraciones de PM_{10} , CO, NO_x y O_3 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en la estación de Villanueva del Arzobispo en el periodo marzo - diciembre 2014. Las líneas sólidas indican el valor medio y la parte sombreada de la línea indica el intervalo de confianza del 95%. Los valores de CO se han dividido por 10 a efectos de poder ser comparados con los del resto de los contaminantes analizados.

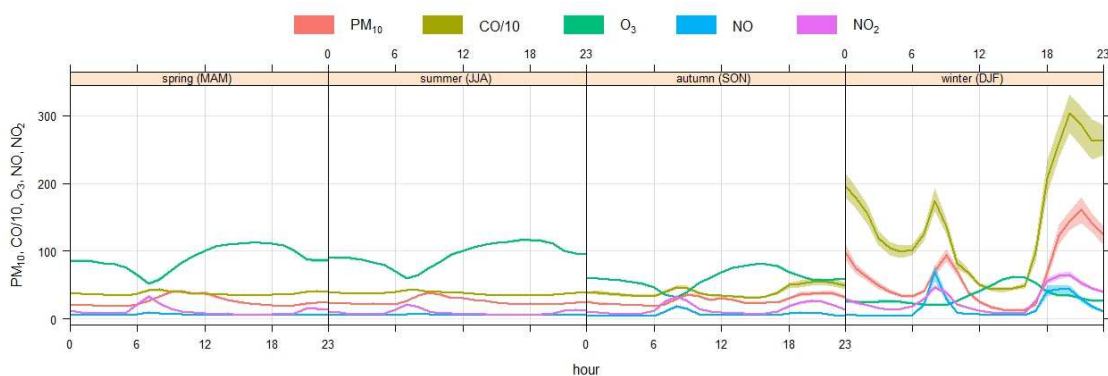


Figura 4.15. Variación diaria de las concentraciones horarias de PM₁₀, CO, NO_x y O₃ (en µg/m³) durante las cuatro estaciones del año por separado en la estación de Villanueva del Arzobispo en el periodo marzo - diciembre 2014. Las líneas sólidas indican el valor medio y la parte sombreada de la línea indica el intervalo de confianza del 95%. Los valores de CO se han dividido por 10 a efectos de poder ser comparados con los del resto de los contaminantes analizados.

4.6. Análisis del origen de las masas de aire en 2014

Durante el año 2014 se ha obtenido también una clasificación del origen diario a escala sinóptica de las masas de aire que han afectado a Villanueva del Arzobispo, en base al cálculo y análisis de retrotrayectorias y boletines meteorológicos sinópticos. El resultado se muestra en la Figura 4.16.

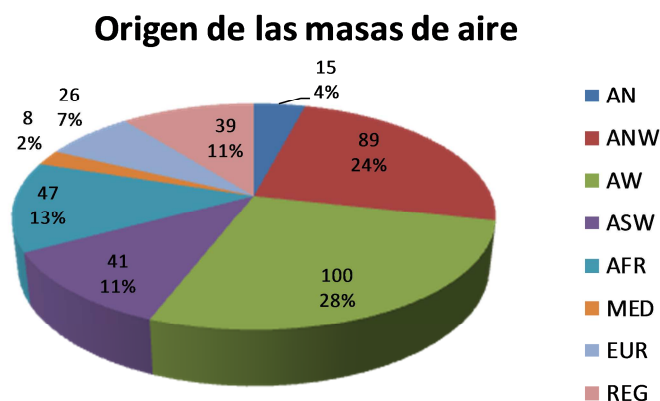


Figura 4.16. Clasificación sinóptica de origen de las masas de aire con destino en Villanueva del Arzobispo durante el año 2014 (número de días y frecuencia anual por sectores)

Como puede apreciarse al comparar con los valores obtenidos para el año 2013, los resultados son muy parecidos. Los sectores de origen más frecuentes han sido los correspondientes a las regiones Atlántico Noroeste y Oeste. En conjunto han representado el 52% de los días del año. El 72% de los días ANW y el 39% de los AW, han tenido lugar durante los meses de final de Otoño y de Invierno. El conjunto de los sectores en los que se ha dividido al Océano Atlántico

(AN-ANW-AW-ASW) han constituido en total el 67% de los días. El sector de origen Africano y el correspondiente al continente europeo, han tenido la misma frecuencia de ocurrencia. Por otro lado, el sector de origen de la Península Ibérica y su entorno más próximo (el Regional) ha sufrido un descenso de ocurrencia (11% de los días de 2014 frente al 17% de los de 2013) en beneficio de los sectores AW y ASW. El sector de origen de la cuenca Mediterránea ha sido de nuevo el menos frecuente de todos los considerados (2% de los días del año). Pese a ello, también se ha llevado a cabo un análisis de la influencia del origen de las masas de aire sobre los niveles de concentración de contaminantes atmosféricos, registrados en el nuevo emplazamiento de la estación de Villanueva del Arzobispo desde el mes de marzo del año 2014. Los resultados se muestran en la Tabla 4.2.

Los mayores niveles medios de concentración de PM₁₀, así como del número de superaciones del valor límite diario, han correspondido a días bajo condiciones de transportes de masas de origen africano. Por otro lado los mayores niveles medios diarios de gases CO, NO y NO₂ se han producido durante periodos de advección de masas de aire europeas. En estos periodos los niveles medios de PM₁₀ también han sido relativamente elevados, si bien no dieron lugar a un número elevado de superaciones del valor límite diario. En estas situaciones se produce normalmente el transporte de masas de aire muy frías de origen continental, hasta la Península. Se generan olas de frío y situaciones de alta estabilidad atmosférica. En consecuencia, los elevados niveles relativos de concentración de CO, NO_x y PM₁₀ asociados a las retro trayectorias de origen europeo, se deben asociar a la acumulación de las emisiones de gases y partículas procedentes de fuentes locales, más que a un posible transporte transfronterizo a larga distancia.

Tabla 4.2. Frecuencia anual, niveles medios diarios de precipitación (dl/m²), CO, O₃ y PM₁₀ (µg/m³) y número de superaciones del valor límite diario de PM₁₀ (SVLD) registrados para los diferentes escenarios de transporte atmosférico a escala sinóptica desde el mes de marzo del año 2014

Origen	Nº Días	Precip.	CO	O ₃	NO	NO ₂	PM ₁₀	SVLD
AN	15	0.0	340	98	6	11	19	0
ANW	89	39.8	579	76	7	14	24	2
AW	100	10.9	493	76	8	13	28	7
ASW	41	3.0	346	75	6	11	26	2
AFR	47	16.7	525	69	8	16	47	14
MED	8	23.3	315	71	5	12	24	0
EUR	26	3.4	826	73	10	18	39	3
REG	39	5.7	570	71	9	16	37	4

Prueba de ello es que los mapas promedio de presión a nivel de superficie y de altura geopotencial a 850 hPa, correspondientes a los días en los que se superó el valor límite diario de PM_{10} , excluyendo los días de transporte de masas de aire africano, estaban caracterizados por la presencia de altas presiones sobre la Península tanto en superficie como en altura (Figura 4.17). Este tipo de situaciones meteorológicas sinópticas suelen generar retrotrayectorias regionales o de origen AW de corto recorrido. Por ello, se registraron 11 superaciones del valor límite diario durante periodos con trayectorias de origen REG y AW (Tabla 4.2).

En contraste, las superaciones del valor límite diario de PM_{10} producidas durante advecciones de masas de aire africanas, presentan un patrón meteorológico sinóptico medio caracterizado por una profunda vaguada situada en altura sobre la costa occidental marroquí y por altas presiones localizadas sobre el este de Argelia, Túnez y Libia (Figura 4.18). Esta situación sinóptica concreta da lugar a flujos de aire del N y el NE desde el continente africano hasta la Península y por lo tanto al transporte de polvo mineral de origen desértico.

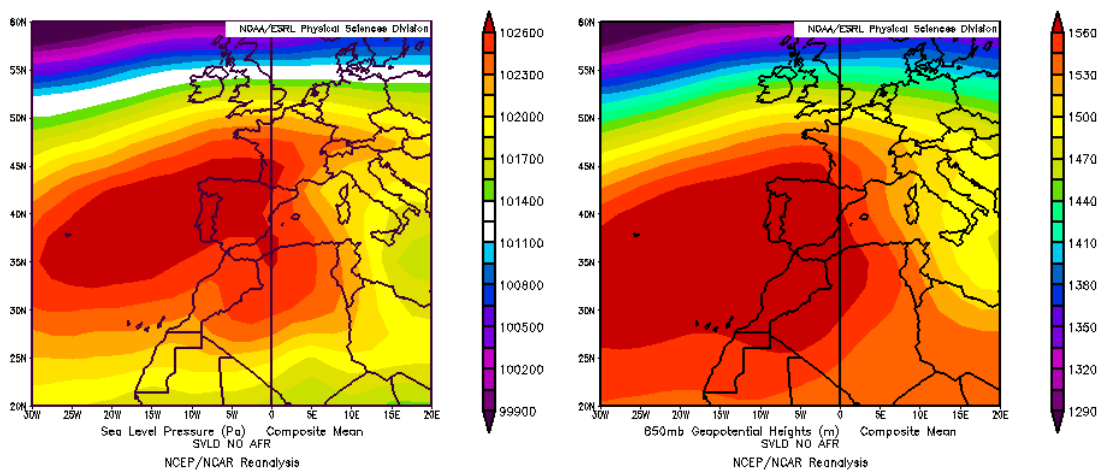


Figura 4.17. Campo promedio de presión a nivel de superficie (Pa, izquierda) y de altura geopotencial a 850 hPa (m, derecha) durante los días en que se produjeron superaciones del valor límite diario de PM_{10} no atribuibles al transporte de polvo africano en Villanueva del Arzobispo en 2014. NOAA-CIRES Climate Diagnostics Center

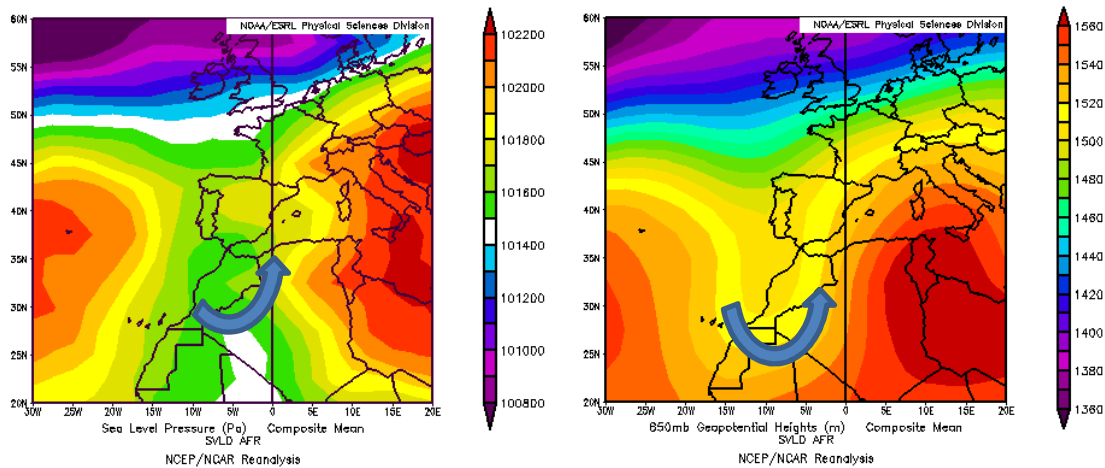


Figura 4.18. Campo promedio de presión a nivel de superficie (Pa, izquierda) y de altura geopotencial a 850 hPa (m, derecha) durante los días en que se produjeron superaciones del valor límite diario de PM_{10} atribuibles al transporte de polvo africano en Villanueva del Arzobispo en 2014. NOAA-CIRES Climate Diagnostics Center

5. CARACTERIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE PM_{10} Y $PM_{2.5}$: CAMPAÑA DE MEDIDAS EN VILLANUEVA DEL ARZOBISPO

Para llevar a cabo la caracterización química de PM_{10} y $PM_{2.5}$ que permitiera la aplicación de un modelo receptor de identificación y contribución de fuentes en Villanueva del Arzobispo, ha sido necesario llevar a cabo una campaña de medidas de 13 meses de duración, con captadores gravimétricos de alto volumen para el muestreo de PM_{10} y $PM_{2.5}$ con resolución diaria (24h).

El objetivo ha sido por una parte determinar valores diarios de concentración de PM_{10} y $PM_{2.5}$ según el método de referencia establecido en la UE y además obtener muestras de PM recogidas en filtros, que pudieran ser analizadas mediante diferentes técnicas analíticas para la determinación de la concentración de numerosos componentes químicos. La base de datos que se podido obtener, tanto de valores de concentración como de composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$ para un elevado número de días, ha permitido realizar minuciosos estudios de identificación y contribución de fuentes.

Para ello la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía proporcionó 2 captadores secuenciales de alto volumen, marca Digitel, modelo DHA-80 para los muestreos de PM_{10} y $PM_{2.5}$ (Figura 5.1).



Figura 5.1. Captador secuencial Digitel (izquierda) con cabezal de punto de corte específico para PM_{10} y portafiltras (derecha) utilizado en el muestreo de Villanueva del Arzobispo

Los captadores se situaron junto a la estación de medida automática de Villanueva del Arzobispo para disponer de la información con alta resolución temporal que proporcionan los monitores automáticos tanto de especies contaminantes (valores horarios de concentración de PM_{10} , CO, O_3 y NO_x) como de variables meteorológicas (valores cada 10 minutos de velocidad y dirección de viento, precipitación, temperatura y humedad relativa).

La campaña de medidas se inició el día 01/Jun/2014 y finalizó el 29/Jun/2015. Se realizó un muestreo diario de ambas fracciones de PM cada 3 días. La recogida y retirada de las muestras o filtros, se realizó por la empresa que realiza el mantenimiento a la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de Andalucía (TELVENT ENERGIA, S.A.). Los filtros utilizados en el muestreo fueron adquiridos por IDAEA - CSIC, quien los remitía periódicamente al Área de Contaminación Atmosférica del Centro Nacional de Sanidad Ambiental del Instituto de Salud Carlos III (ISCIII), dónde se realizaba el acondicionamiento y tarado de los filtros. Posteriormente, el ISCIII remitía los filtros al personal encargado de efectuar los muestreos. Una vez realizados, los filtros se devolvían al ISCIII donde se realizaban las pesadas de los mismos en condiciones normalizadas, para la determinación de la concentración diaria de PM_{10} y $PM_{2.5}$. Antes de cada pesada, y para evitar la interferencia de la humedad, el filtro se acondicionaba durante 48h a temperatura y humedad relativa controladas (50 % y 22°C).

Una vez determinada la concentración de PM, diferentes porciones de los filtros se sometieron a distintos procesos de análisis para la determinación de sus componentes químicos.

Así, las concentraciones de los compuestos mayores y trazas (Ca, Al, Na, K, Mg, Mn, Sr, Ba, Zn, V, Cr, Ni, Cu, Ti, P, Fe, Pb, As, Co, Li, Be, Sc, Ga, Ge, Se, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Bi, Th y U) se determinaron mediante Espectroscopía de Emisión Atómica con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-AES) y Espectroscopía de Masas con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-MS). El análisis de las fases solubles inorgánicas secundarias se llevaba a cabo mediante cromatografía iónica (SO_4^{2-} , Cl^- y NO_3^-) y por la técnica de electrodo específico (NH_4^+). El contenido de carbono orgánico (OC) y elemental (EC) se ha determinado por un método termooptico (Sunset TOT OC-EC analyzer). Todas estas determinaciones químicas se llevaron a cabo en los laboratorios de Geoquímica Atmosférica del IDAEA-CSIC (Querol et al., 2008).

Además de estas determinaciones directas, se obtuvo la determinación indirecta de SiO_2 y CO_3^{2-} a partir de ecuaciones experimentales obtenidas en trabajos anteriores por el grupo de investigación (Querol et al., 2004): $3\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{SiO}_2$ y $1.5\text{Ca} = \text{CO}_3^{2-}$. Las concentraciones de $\text{C}_{\text{no mineral}}$ se determinaron mediante la sustracción de los niveles de C como CO_3^{2-} del C_{total} (obtenido como la suma de EC y OC). El contenido en materia orgánica (OM) se determinó aplicando un factor de 1.4 al contenido en OC. Como última aproximación, el K asociado a la materia mineral (K_{dust}) que se ha estimado a partir del Al ($\text{Al} \cdot 0.22$, Alastuey et al., 2016) y el K asociado a emisiones de combustión de biomasa ($\text{K}_{\text{bb}} = \text{K} - \text{K}_{\text{dust}}$).

Por último se determinó el contenido en las muestras de numerosos de compuestos orgánicos con fraccionamiento en alifáticos, Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)s, alcoholes y ácidos grasos. Estos análisis se realizaron en el Laboratorio de Cromatografía de gases de la División de Química Analítica del CIEMAT. El método analítico utilizado se basó en el utilizado por Alier et al. (2013).

5.1. Niveles de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ registrados durante la campaña de medidas

En el periodo de muestreo comprendido entre el 01/Jun/2014 y el 29/Jun/2015, se realizaron 132 muestreos simultáneos de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, siguiendo el calendario previsto. De los 264 filtros utilizados únicamente se produjeron incidencias en 10 de ellos. Ocho fueron declaradas "Muestras No Validas", mientras que las 2 restantes fueron una pareja de filtros de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en los que se produjo algún tipo de error de tal manera que la concentración obtenida de PM_{10} fue inferior a la de $\text{PM}_{2.5}$. En este caso, como se pudieron conservar las muestras se procedió a su análisis químico y se estimó aproximadamente la concentración de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ asociada a las mismas, considerando que la masa total de los componentes analizados representaba el 80% de la total (Querol et al., 2004).

Finalmente se obtuvieron 129 y 128 muestras válidas para PM_{10} y $PM_{2.5}$ respectivamente (96% de las previstas inicialmente). De esta manera se ha podido generar una base de datos con un número altamente representativo de muestras para la determinación de los niveles de ambos parámetros por gravimetría, las cuales posteriormente han permitido la caracterización química del PM recogido en las mismas.

En conjunto se registraron niveles medios de 36 y 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} y $PM_{2.5}$, respectivamente (Tabla 5.1). Las desviaciones estándares asociadas han sido muy elevadas, 28 y 23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} y $PM_{2.5}$, respectivamente lo que indica que ha existido una alta variabilidad en ambas series de datos de concentración. Teniendo en cuenta los rangos de variación de concentración de partículas en distintos entornos y regiones de España presentados en Querol et al. (2012) los niveles medios de PM_{10} y $PM_{2.5}$ obtenidos en el entorno de Villanueva del Arzobispo corresponderían a estaciones de fondo urbano (28-42 $\mu\text{g}PM_{10}/\text{m}^3$ y 18-28 $\mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$).

Los máximos valores medios diarios de concentración de PM, por encima de 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ tanto en muestras de PM_{10} como de $PM_{2.5}$ se registraron en los meses de invierno (7 casos en PM_{10} en el periodo noviembre 2014 - enero 2015 y 5 en $PM_{2.5}$ durante los meses de diciembre 2014 y enero 2015, Figura 5.2). Por otro lado, un 27% y un 60% de los datos de concentración registrados de PM_{10} y $PM_{2.5}$ respectivamente, fueron inferiores a 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Estos datos correspondieron principalmente a muestras obtenidas en el periodo de otoño de 2014 y de primavera de 2015 (Figura 5.2).

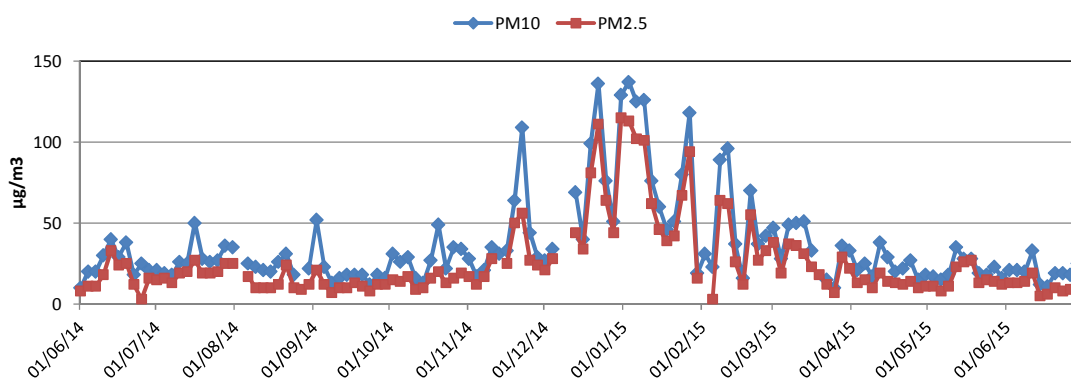


Figura 5.2. Series temporales de valores de concentración de PM_{10} y $PM_{2.5}$ obtenidos por el método gravimétrico a partir de los muestreos realizados en Villanueva del Arzobispo.

Tabla 5.1. Número de filtros (N) y niveles medios totales y mensuales de PM₁₀ y PM_{2.5} y del ratio PM_{2.5}/PM₁₀ registrados en la estación de Villanueva del Arzobispo con dos captadores gravimétricos. n>50: número de superaciones del valor límite diario establecido desde 2005 por la directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011 (50 µgPM₁₀/m³). n>50 Afr: número de estas superaciones debidas a la intrusión de masas de aire de origen africano

	N PM ₁₀	N PM _{2.5}	PM ₁₀ Grav.	PM _{2.5} Grav.	PM _{2.5} /PM ₁₀	n>50 Grav.	n>50 Afr Grav.
Jun 14	10	10	25	16	64%	0	0
Jul 14	11	11	28	20	70%	0	0
Ago 14	10	10	23	13	54%	0	0
Sep 14	10	10	20	12	57%	1	1
Oct 14	10	10	28	15	53%	0	0
Nov 14	10	9	41	28	69%	2	1
Dic 14	9	9	73	60	82%	6	1
Ene 15	10	10	84	68	81%	8	0
Feb 15	9	8	49	35	72%	3	0
Mar 15	10	11	35	25	70%	1	0
Abr 15	10	10	23	13	56%	0	0
May 15	10	10	22	16	74%	0	0
Jun 15	10	10	20	11	55%	0	0
Total	129	128	36	25	70%	21	3

Los máximos valores medios mensuales se obtuvieron también en los meses de diciembre 2014 y de enero 2015 en los que se superó el valor de 70 µgPM₁₀/m³ y de 50 µgPM_{2.5}/m³ (Tabla 5.1). El mayor contenido de partículas finas se registró en estos mismos meses (82% y 81% de valor medio mensual, respectivamente), en los que superó ampliamente el ratio PM_{2.5}/PM₁₀ promedio de todo el periodo de medida (70%). Esto hecho es indicativo de un predominio de las emisiones asociadas a procesos de combustión, entre otras posibles fuentes de partículas finas, durante el periodo de invierno. Los menores valores medios mensuales del ratio PM_{2.5}/PM₁₀ (53% - 57%) se registraron indistintamente en meses de verano, otoño y primavera. Esto podría interpretarse como la ausencia de emisiones de partículas finas procedentes de las fuentes que dan lugar a un aumento de las mismas en los meses de invierno y/o a un aumento en los aportes de PM_{2.5-10} durante el resto de las estaciones del año.

De los 129 valores medios diarios de concentración de PM₁₀ obtenidos durante el periodo de muestreo, se produjeron superaciones del valor límite diario de PM₁₀ (50 µg/m³) en 21 ocasiones (Tabla 5.1). La mayor parte de las mismas, el 67% del total, se registraron de nuevo en los meses de diciembre de 2014 y enero de 2015. De todas ellas, 5 superaciones se produjeron durante eventos de intrusión de polvo africano, los días 02/Sep/2014, 22/Nov/2014, 13/Dic/2014, 28/Dic/2014 y 11/Feb/2015 (Figuras 5.3 y 5.4).

Aplicando el procedimiento descrito en MAGRAMA (2013) y las series de datos obtenidos en la estación de fondo regional de Víznar, ha sido posible determinar que las superaciones

producidas los días 02/Sep/2014, 22/Nov/2014 y 28/Dic/2014, son atribuibles a los aportes de polvo africano. Las superaciones registradas el resto de los días mencionados (13/Dic/2014 y 11/Feb/2015) de intrusión de polvo Africano hubieran producido igualmente, aunque no hubiera habido aportes de polvo africano ya que al restar la carga neta de polvo transportada, los valores resultantes de concentración de PM₁₀ resultaron ser todavía superiores al valor límite diario de 50 µg/m³ (Figura 5.4).

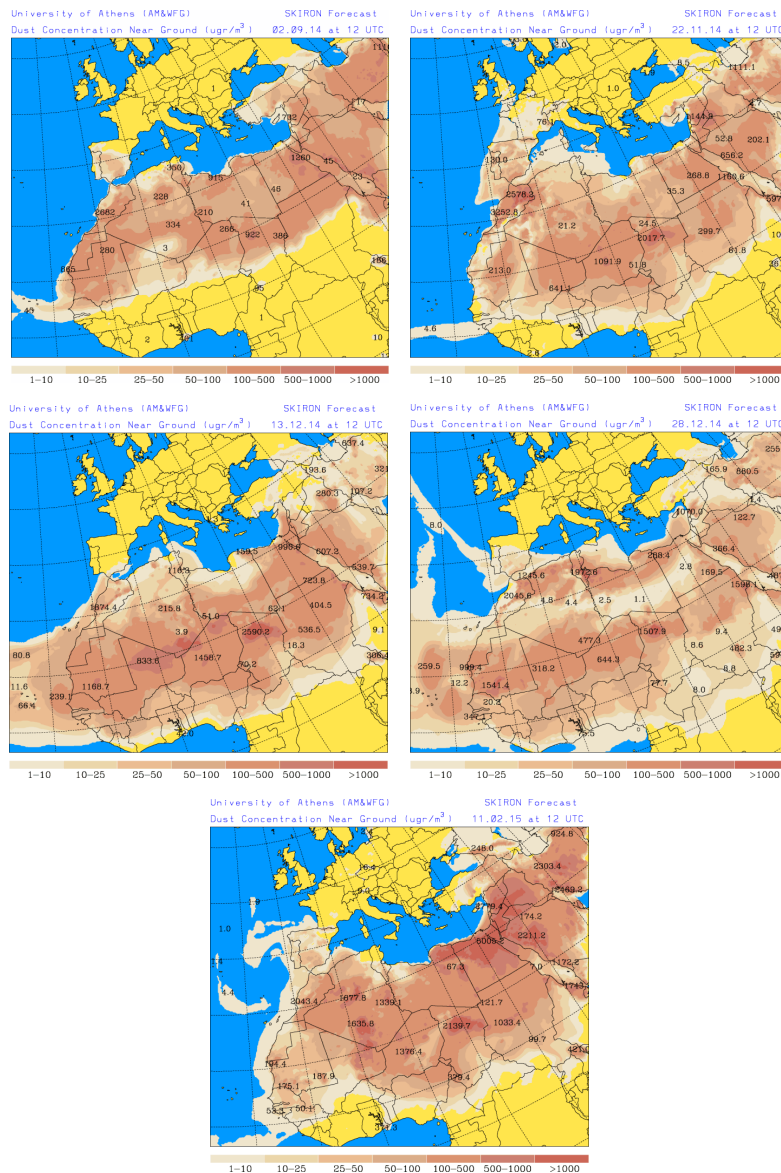


Figura 5.3. Concentración de polvo (µg/m³) predicha por el modelo Skiron para los días 02/Sep/2014, 22/Nov/2014, 13/Dic/2014, 28/Dic/2014 y 11/Feb/2015 a las 12 UTC. © Universidad de Atenas.

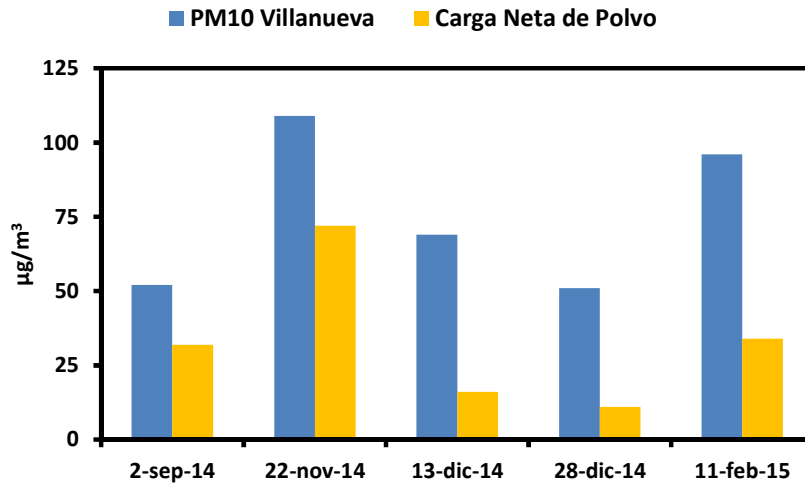


Figura 5.4. Valores medios diarios de concentración de PM₁₀ registrados en Villanueva del Arzobispo durante eventos de intrusión de polvo Africano en los que se superó el valor límite diario de 50 µg/m³ y carga neta de polvo Africano estimada a partir de los datos de la estación de fondo rural de Víznar

Con respecto a los niveles de contaminantes atmosféricos registrados en la estación de medida durante el periodo en el que se desarrolló la campaña de medida, el porcentaje de datos 10-minutales válidos disponibles durante el mismo superó el 98% para todos los parámetros monitorizados. Los niveles medios mensuales obtenidos durante el periodo de medida se muestran en la Tabla 5.2 y en las Figuras 5.5 y 5.6.

Al analizar las series de datos diarios de PM₁₀ de toda la campaña registradas con el monitor automático de atenuación de la radiación beta de la estación, se ha podido determinar que el valor límite diario de PM₁₀ se superó en 63 ocasiones (el 16% de los días de todo el periodo junio 2014 - junio 2015). La mayor parte de las superaciones (>80%) se registraron entre los meses de noviembre 2014 y marzo 2015 (Tabla 5.2). Es decir en el periodo frío, durante el cual las emisiones procedentes de fuentes antropogénicas, como el tráfico o los sistemas de calefacción residencial, son generalmente más elevadas. De hecho durante los meses de diciembre de 2014 y enero de 2015 se registraron niveles medios mensuales de CO por encima de los 1400 ng/m³ y de NO_x por encima de los del resto de meses (Tabla 5.2).

Aplicando de nuevo el procedimiento descrito en MAGRAMA (2013) y las series de datos obtenidos en la estación de fondo rural de Víznar ha sido posible determinar que 11 de las superaciones registradas entre junio de 2014 y junio de 2015, fueron atribuibles a los aportes de polvo mineral africano (Tabla 5.2). Es decir que 52 de las 63 superaciones registradas en este periodo en Villanueva del Arzobispo han de ser atribuibles a otras causas y que la mayoría de ellas (90%) se produjeron entre noviembre de 2014 y marzo de 2015.

Tabla 5.2. Niveles medios anuales y mensuales de NO, NO₂, CO, O₃ y PM₁₀ en µg/m³ registrados en la estación de Villanueva del Arzobispo con monitores automáticos. n>50: número de superaciones del valor límite diario establecido desde 2005 por la directiva 2008/50/CE y el R.D. 102/2011 (50 µgPM₁₀/m³). n>50 Afr: número de estas superaciones debidas a la intrusión de masas de aire de origen africano

	CO	NO ₂	NO	O ₃	PM ₁₀ Aut.	n>50 Aut.	n>50 Afr Aut.
Jun 14	326	11	6	95	25	1	0
Jul 14	364	9	5	99	26	3	0
Ago 14	435	8	5	90	25	0	0
Sep 14	265	10	5	71	20	1	1
Oct 14	222	17	8	57	29	2	2
Nov 14	734	17	8	51	34	7	4
Dic 14	1457	29	17	34	66	18	1
Ene 15	1525	31	14	40	71	21	0
Feb 15	681	17	6	59	32	5	0
Mar 15	358	19	6	70	31	1	0
Abr 15	193	11	5	82	20	1	1
May 15	197	9	5	93	23	2	2
Jun 15	224	8	5	101	26	1	0
Total	536	15	7	72	33	63	11

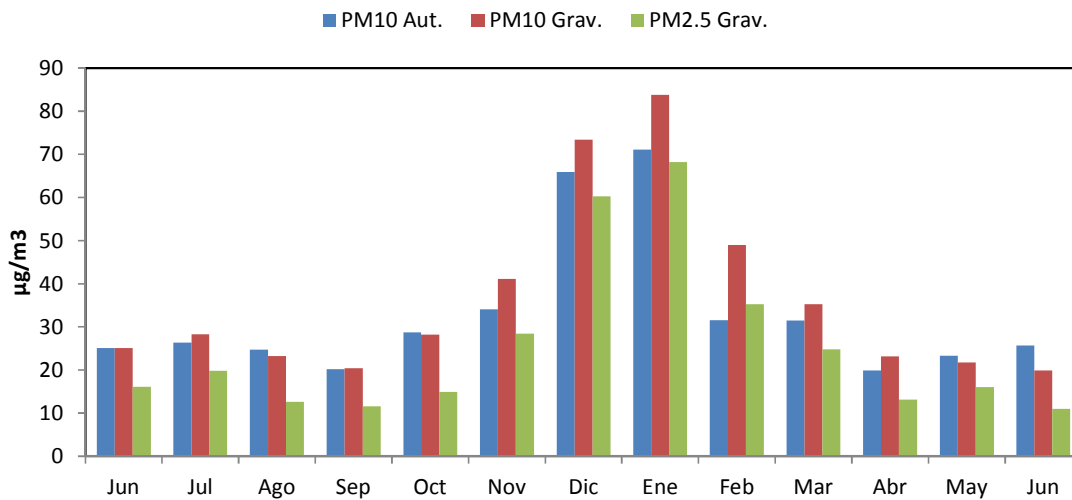


Figura 5.5. Niveles medios mensuales de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidos a partir de medidas con captadores gravimétricos y con un equipo automático de PM₁₀ en Villanueva del Arzobispo entre junio de 2014 y junio de 2015

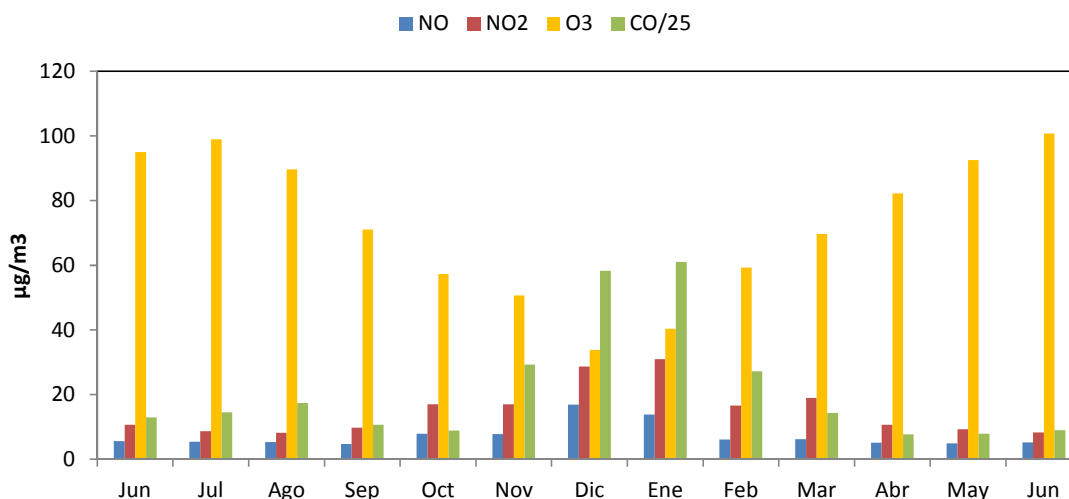


Figura 5.6. Niveles medios mensuales de concentración de gases en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a partir de monitores automáticos, en Villanueva del Arzobispo entre junio de 2014 y junio de 2015

Puede apreciarse claramente en las Figuras 5.5 y 5.6 la existencia de un patrón tanto para PM como para gases asociados a procesos de combustión (NO_x y CO), caracterizado por presentar valores máximos entre los meses de noviembre y marzo y mucho más reducidos durante el resto de los meses del año.

A lo largo del periodo de medida se ha llevado a cabo también un análisis de los niveles diarios de PM_{10} , en función de su correlación con los niveles simultáneos de contaminantes gaseosos propios de fuentes antropogénicas (NO , NO_2 , CO, O_3 ,...), del escenario meteorológico dominante y de la existencia de posibles aportes externos de PM, procedentes tanto del continente africano como del europeo. Teniendo en cuenta todas estas fuentes de información analizadas, se ha interpretado mes a mes el origen antrópico o natural de los episodios con altos y bajos niveles de partículas. Los resultados de este análisis para cada mes del periodo junio 2014 - junio 2015 en Villanueva, se muestran en la Figura 5.7. En la misma se han representado las series mensuales de valores 10-minutales de PM_{10} , especificando los periodos en los que se produjeron cada uno de los episodios identificados.

En la Tabla 5.3 se presentan los niveles medios, máximos y mínimos de concentración de PM_{10} y de gases contaminantes de cada tipo de evento, mientras que en la Figura 5.8 se muestra la evolución estacional de los niveles medios diarios de PM_{10} a lo largo del periodo de medida de los distintos episodios identificados.

Las intrusiones de masas de aire con elevada carga de polvo mineral de origen desértico norteafricano, fueron eventos de altos niveles relativos de concentración de PM que con mucha

frecuencia tuvieron lugar a lo largo del periodo de estudio (19% de los días del mismo). Se produjeron con mayor frecuencia en los meses de verano (32 días durante los meses de junio a agosto) y con menor frecuencia en los de invierno (5 días). Durante las estaciones de primavera y otoño, los aportes de polvo desértico también fueron bastante frecuentes (entre 22 y 27 días). Los niveles medios asociados de PM₁₀ fueron relativamente elevados (35 µg/m³) y los de gases producto de procesos de combustión fueron más reducidos de lo normal (263 µgCO/m³ y 6 µgNO/m³).

En los meses de verano se detectaron además altos niveles relativos de concentración de PM₁₀ (25 µg/m³ en promedio) en condiciones de circulación regional de las masas de aire (8% de los días). Este tipo de episodio estuvo asociado en general a altos niveles de O₃, los más altos en promedio según el tipo de episodio (93 µg/m³), apenas se ha detectado en los periodos de primavera y otoño (6 días en total) y nunca en los de invierno.

También se detectaron con una elevada frecuencia de ocurrencia, episodios de altos niveles relativos de concentración de PM₁₀ con origen en las fuentes antropogénicas locales (19% de los días). En estos casos los aumentos en la concentración de PM estuvieron asociados simultáneamente a altos niveles relativos de CO, NO y NO₂. Estos episodios tuvieron una mayor incidencia durante los meses de invierno, especialmente en diciembre y enero y se asociaron principalmente a situaciones de estancamiento anticiclónico. En promedio tuvieron asociados niveles muy elevados de PM₁₀ (66 µg/m³) y los más altos de CO (1265 µg/m³) y NO_x (30 µgNO/m³ y 14 µgNO₂/m³) registrados para todos los tipos de episodios.

Algunos episodios antropogénicos locales se produjeron en periodos caracterizados por un patrón de transporte sinóptico de masas de aire del continente europeo (9 de los 84 días caracterizados como episodios antropogénicos locales). Estas masas de aire se caracterizan por ser frías y secas, dado su carácter continental.

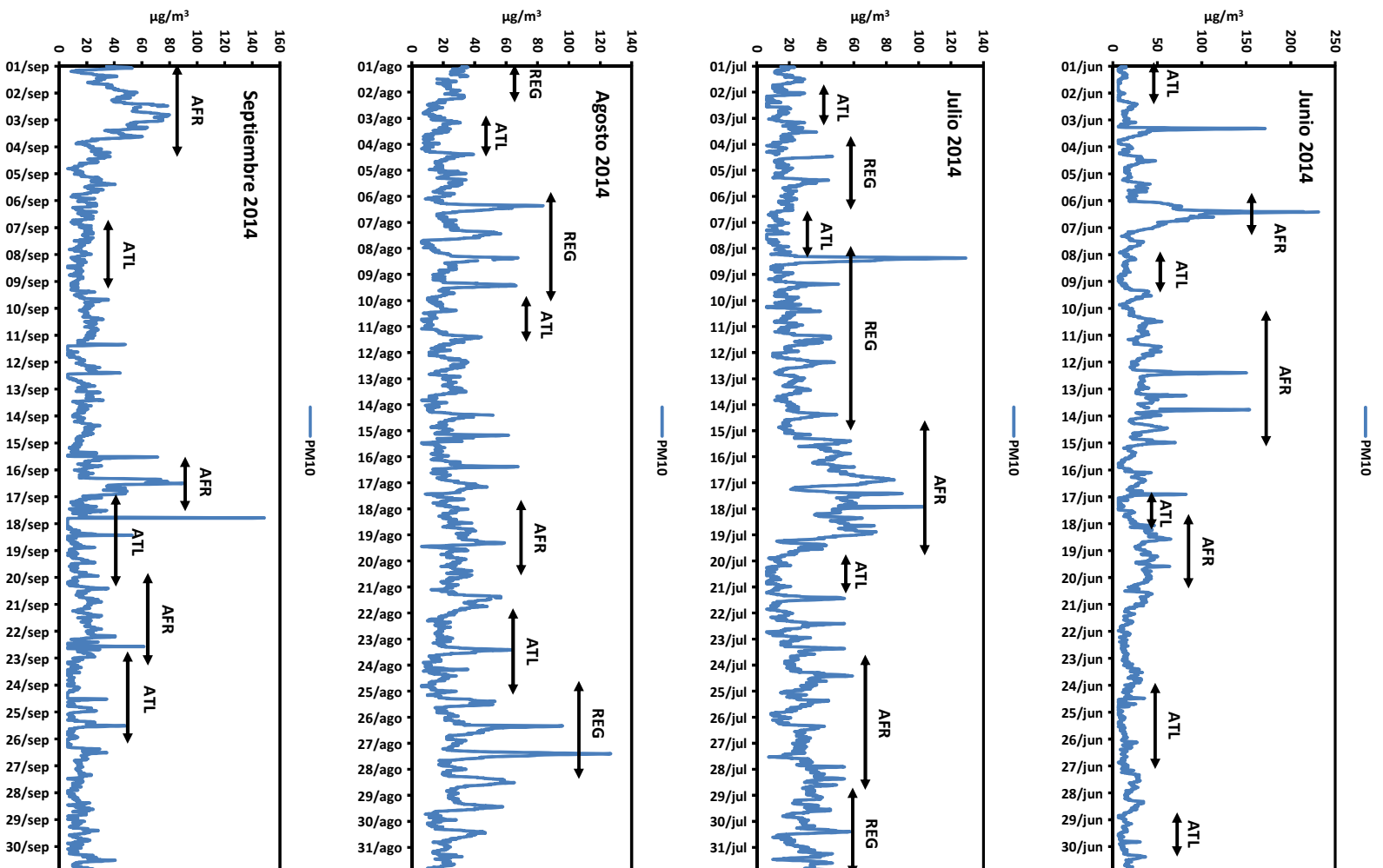


Figura 5.7. Series temporales mensuales de valores 10-minutales de PM_{10} correspondientes al periodo junio 2014 - junio 2015 en la estación de Villanueva del Arzobispo. Se indican los episodios intensos de contaminación antropogénica de origen local (ANT), de recirculación regional de masas de aire (REG), de intrusión de masas de aire africano (AFR) y de advección de masas de aire de origen atlántico (ATL)

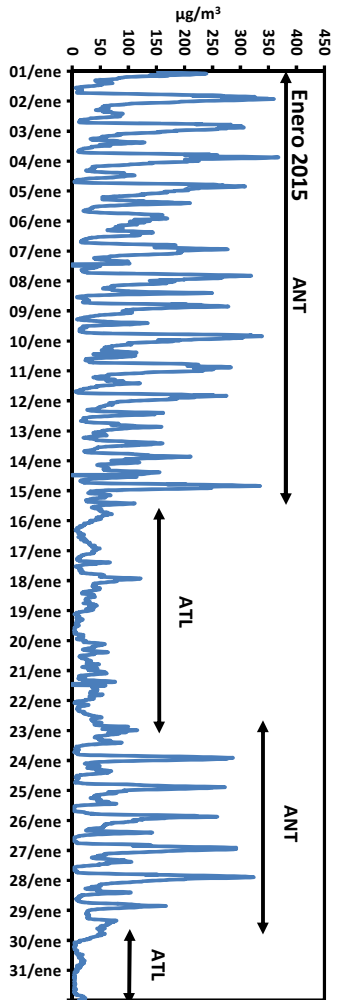
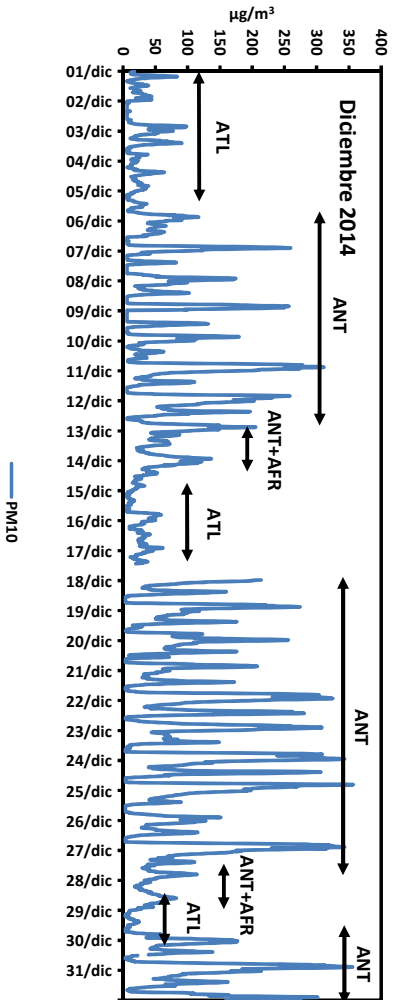
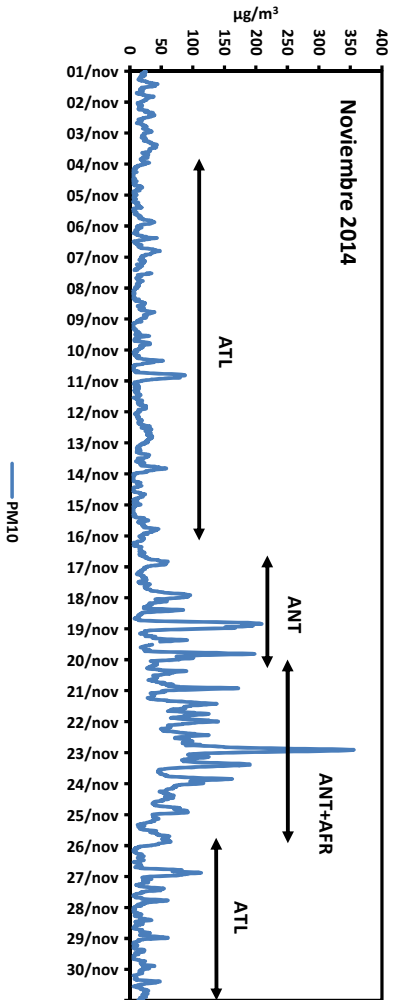
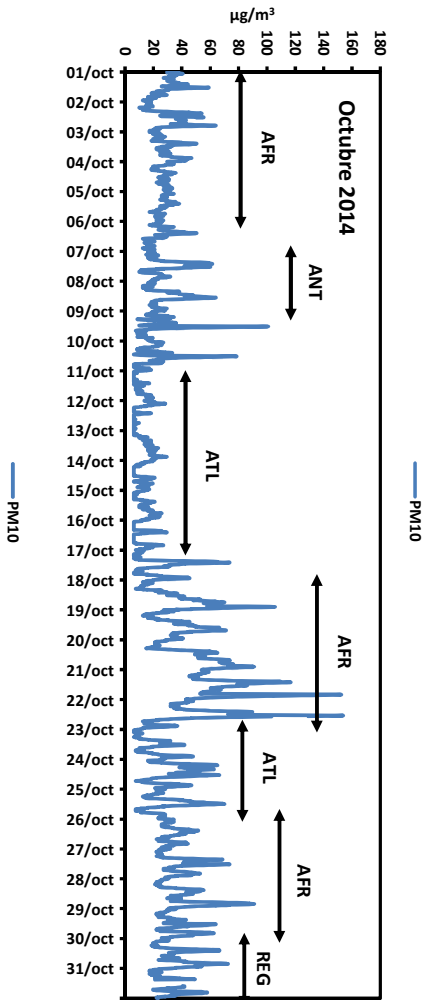


Figura 5.7. Continuación

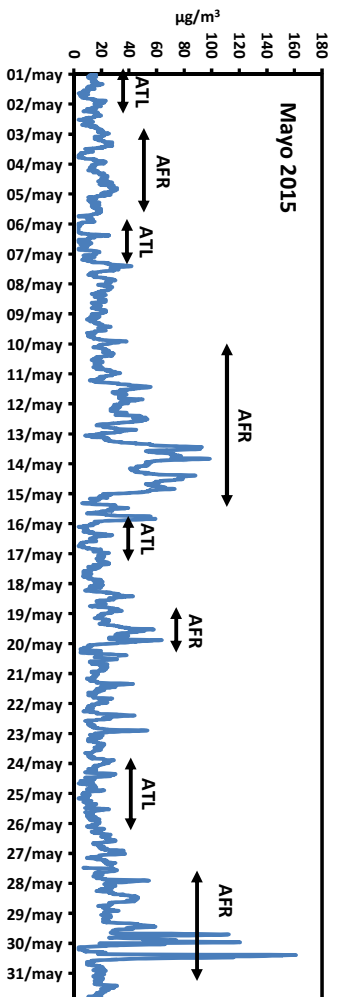
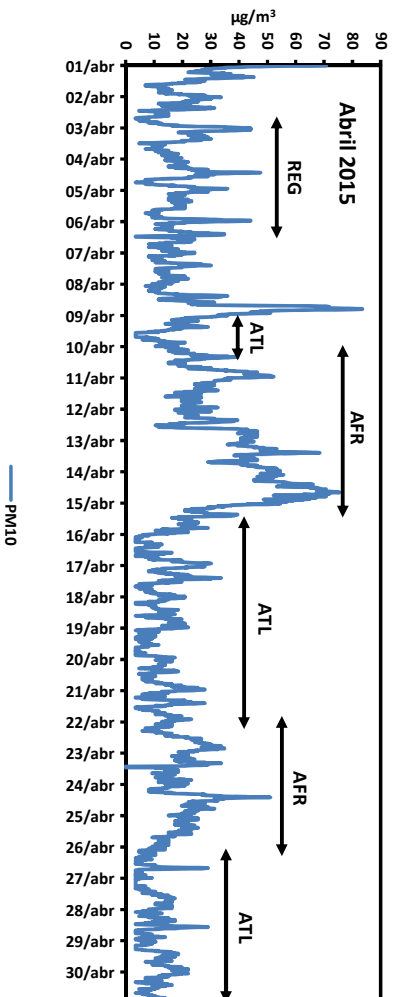
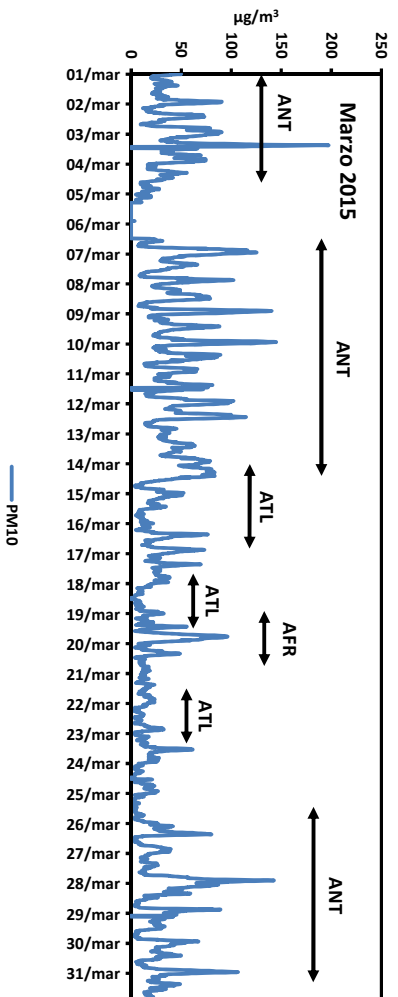
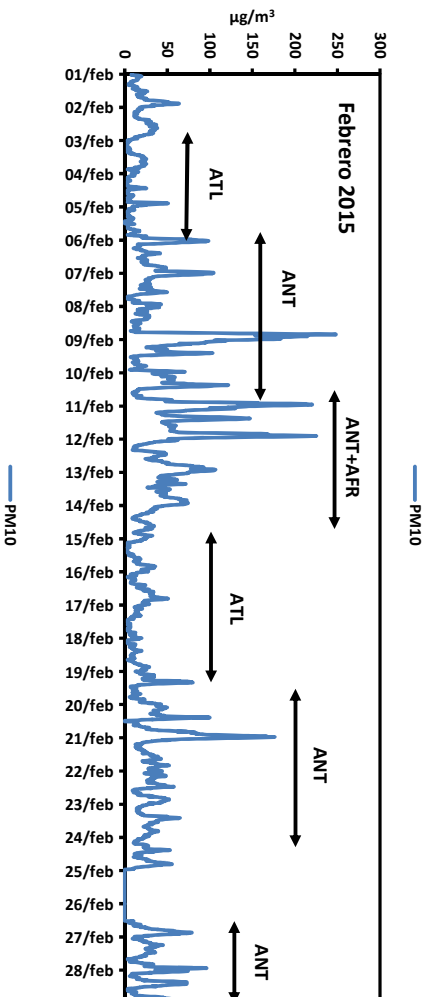


Figura 5.7. Continuación

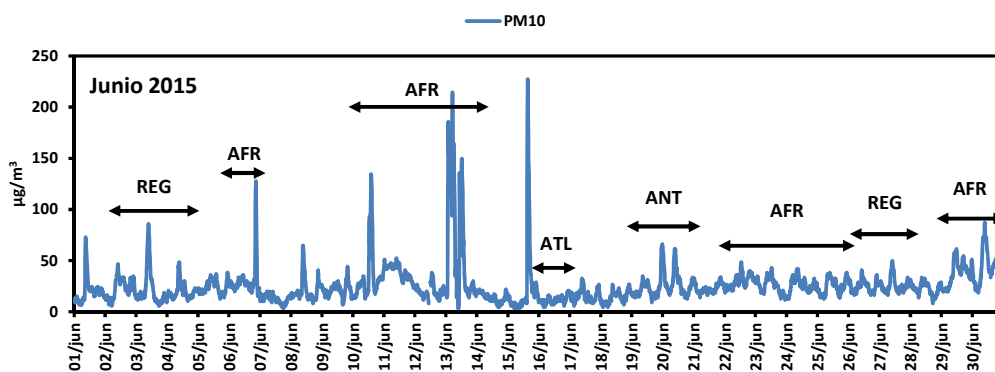


Figura 5.7. Continuación

Tabla 5.3. Niveles medios (Med.), máximos (Max.) y mínimos (Min.) diarios de PM₁₀ y medios de gases contaminantes en µg/m³ calculados para los principales episodios de partículas identificados. n: número de días en el año

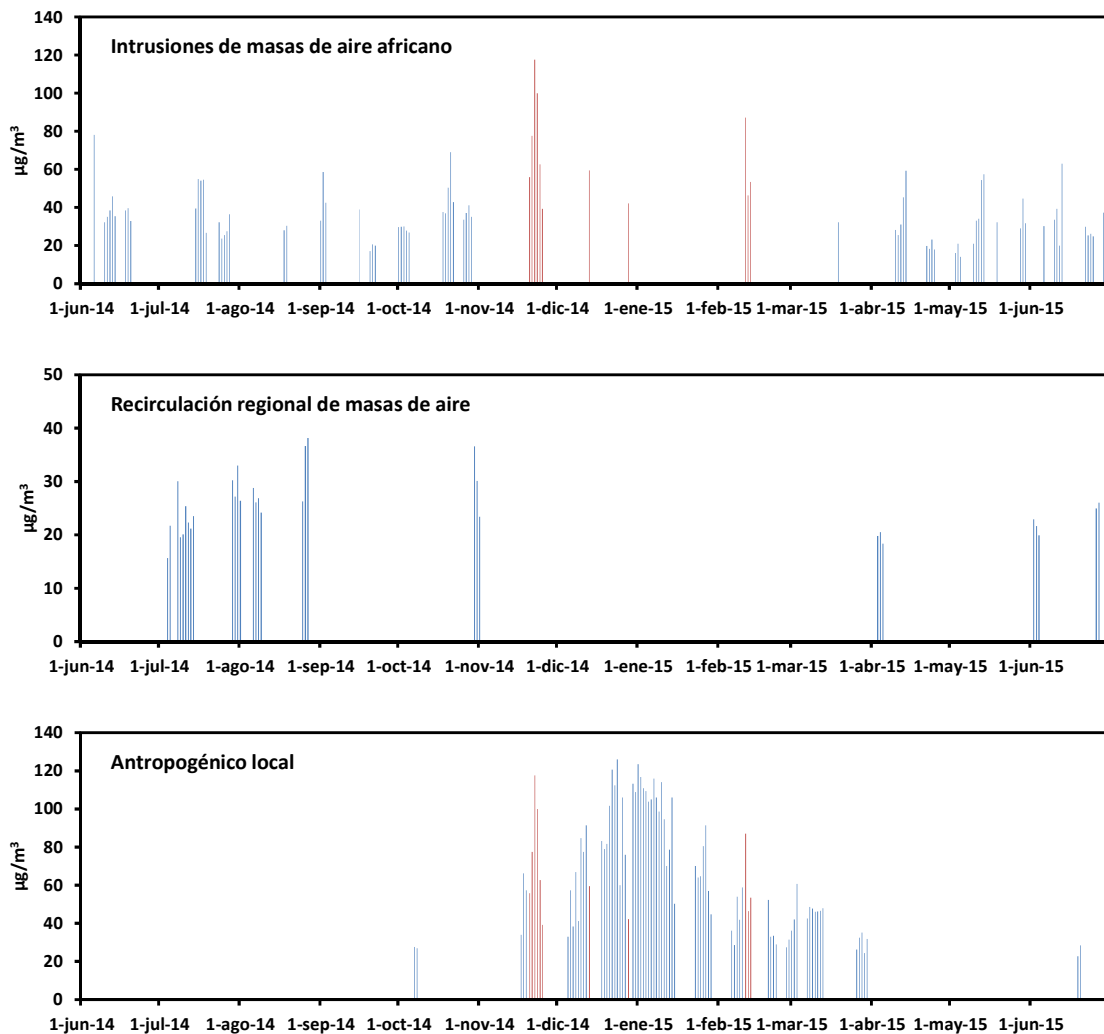
Junio 2014 - Junio 2015		PM ₁₀			CO	NO	NO ₂	O ₃
	n	Med.	Max.	Min.	Med.	Med.	Med.	Med.
Intrusión africana	75	35	78	14	263	12	6	88
Recirculación regional	31	25	38	16	328	11	6	93
Antropogénico local	75	66	126	23	1265	30	14	46
Antropogénico + Intrusión	11	67	118	39	919	23	9	40
Advección atlántica	93	17	46	7	444	11	6	67

Normalmente en aquellos periodos de varios días en los que se produce advección de masas de aire europeas, no suele producirse precipitación y ocasionalmente si los flujos de viento no son muy intensos se dan las condiciones para que los niveles de PM en superficie aumenten por las emisiones de fuentes locales. El estudio de las ejecuciones del modelo NAAPS, no permitió identificar aumentos en los niveles de sulfato en PM₁₀ por transporte a larga distancia desde el interior del continente, por lo que en estos casos las principales fuentes emisoras de partículas fueron mayoritariamente de origen local.

Por otro lado durante algunos eventos concretos del periodo invernal, 20-25/Nov/2014, 13/Dic/2014, 28/Dic/2014 y 11 - 13/Feb/2015, se produjo un solapamiento de las altas emisiones de fuentes locales de partículas con aportes externos de polvo africano (3% de los días). Durante estos eventos, denominados como "Antropogénico+Intrusión" los niveles medios de PM₁₀ fueron los más altos detectados para todos los tipos de episodios identificados (67 µg/m³), debido a la contribución simultánea de 2 importantes fuentes de PM. Los niveles medios de CO y NO_x tuvieron valores intermedios entre los episodios antropogénicos locales puros y los de intrusión africana o recirculación regional.

Los periodos en los que predominó la advección de masas de aire de origen atlántico (23% de los días), con vientos moderados e intensos y precipitación asociada en algunos casos, se

caracterizaron por presentar reducidos niveles medios de concentración de PM_{10} ($17 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y de NO_x ($11 \mu\text{gNO}/\text{m}^3$ y $6 \mu\text{gNO}_2/\text{m}^3$) al favorecerse por este medio la depuración de la atmósfera. Estos episodios se produjeron con mayor frecuencia entre octubre y diciembre (28 días) y en el mes de abril (14 días). Por el contrario tuvieron una menor incidencia entre los meses de julio y agosto de 2014 (7 días) y de mayo y junio de 2015 (6 días). Es necesario destacar que durante algunos eventos de advección de masas de aire atlánticas con precipitación asociada ocurridos en el periodo de invierno, como el acaecido entre el 16/Ene/2015 y el 22/Ene/2015, se registraron valores medios diarios por encima de $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} y de $1200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de CO, lo que da una idea de la intensidad de las emisiones locales producidas en esta época del año.



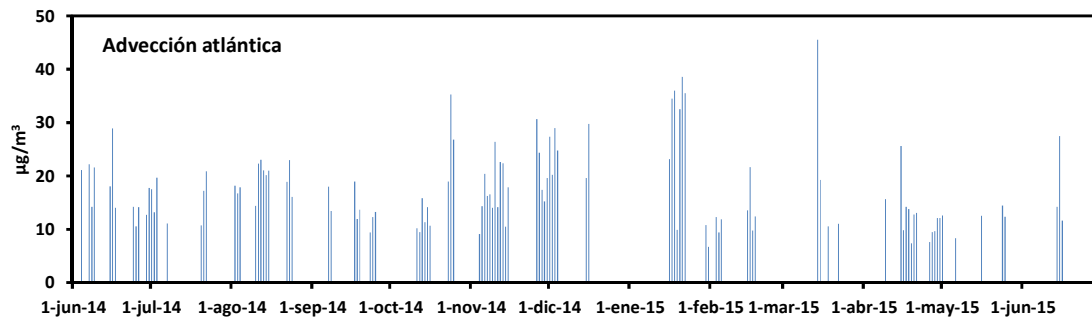


Figura 5.8. Evolución estacional de los niveles medios diarios de PM₁₀ en la estación de Villanueva del Arzobispo en función de los principales tipos de episodio de partículas. Los niveles en rojo indican los episodios ANT+AFR con aportes simultáneos de fuentes locales y de polvo africano

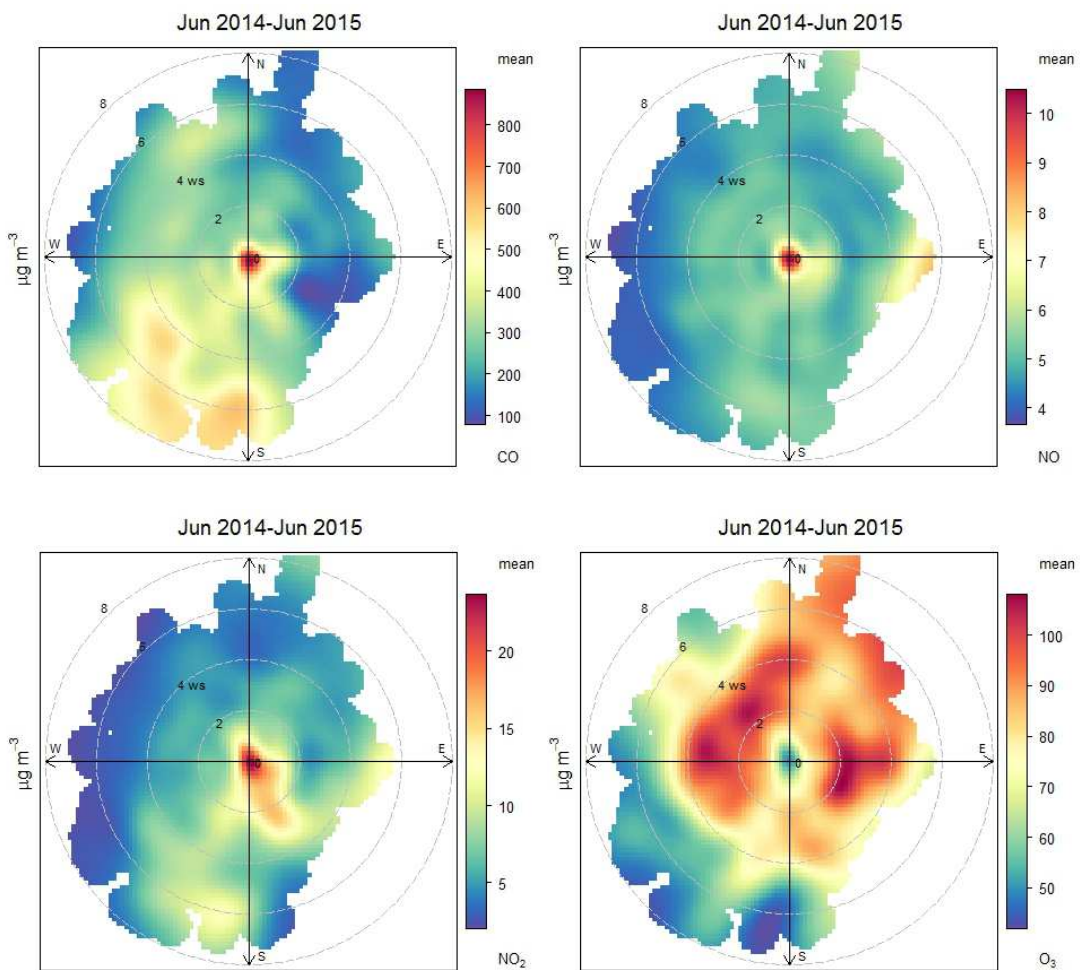
5.2. Relación entre los niveles de contaminantes atmosféricos y la dirección y velocidad del viento

La relación entre los niveles de contaminantes particulados y gaseosos registrados en la estación de muestreo y la dirección y velocidad del viento obtenidos en la estación de la AEMET, se muestra en la Figura 5.9. En ella se han representado los valores 10-minutales de PM₁₀ y CO, NO, NO₂ y O₃ frente a la dirección y a la velocidad del viento durante el periodo junio 2014 - junio 2015, a partir del software de análisis de datos “openair”.

La interpretación de este tipo de representaciones gráficas permite evaluar el grado de asociación existente entre los valores de concentración de un contaminante y los correspondientes de dirección del viento con una elevada resolución temporal (10 minutos). Esto evita tener que calcular promedios vectoriales diarios de la dirección del viento, que en ocasiones pueden no ser representativos. Además, esta representación gráfica también tiene en cuenta a la velocidad del viento.

Como se puede apreciar los valores máximos de CO y NO_x, aparecieron en el entorno más próximo de la estación de medida y para velocidades de viento muy reducidas (1 m/s), lo que indica que su origen es totalmente local. Se puede atribuir a procesos de combustión asociados a fuentes antropogénicas locales. En el caso del O₃, los máximos niveles se registraron para velocidades de viento medias-altas (entre 1 y 6 m/s) y prácticamente desde todas las direcciones posibles. Eso indica que los niveles más elevados se formaron a lo largo del día fuera del área urbana de Villanueva y que posteriormente fueron transportados hasta ella por los flujos de viento a escala regional. Por último los máximos valores de PM₁₀ han aparecido asociados a velocidades elevadas (>4 m/s) y direcciones de viento del S-SSW. Este resultado parece indicar que el origen de los mismos sería debido a fuentes regionales o localizadas a larga distancia, como los aportes de polvo africano producidos durante eventos de intrusión.

Para poder realizar una mejor interpretación del origen de los altos niveles de PM_{10} se han calculado el mismo tipo de representaciones polares para los días en que se superaba el valor límite diario de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} (SVLD) bajo distintos tipos de eventos, según se caracterizaron en el apartado 6 del presente informe. Durante el periodo de medida las SVLD se registraron durante eventos antropogénico locales ANT (44 casos), de intrusión de polvo africano AFR (12 casos) y de eventos antropogénico con intrusión ANT+AFR (7 casos). Los resultados se muestran en la Figura 5.10.



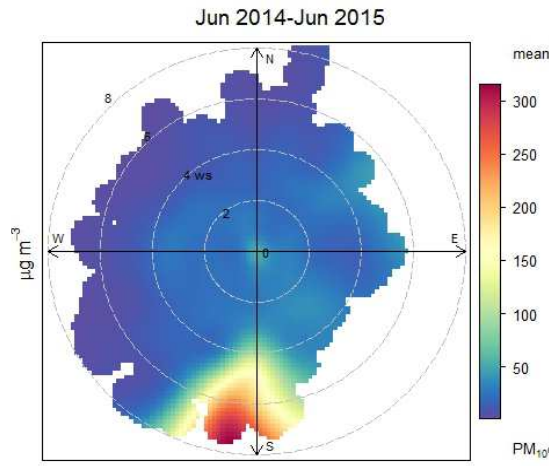


Figura 5.9. Correlación entre los niveles 10-minutales de gases y PM₁₀ y los dirección y velocidad del viento (ws) registrados en Villanueva del Arzobispo durante la campaña de medida

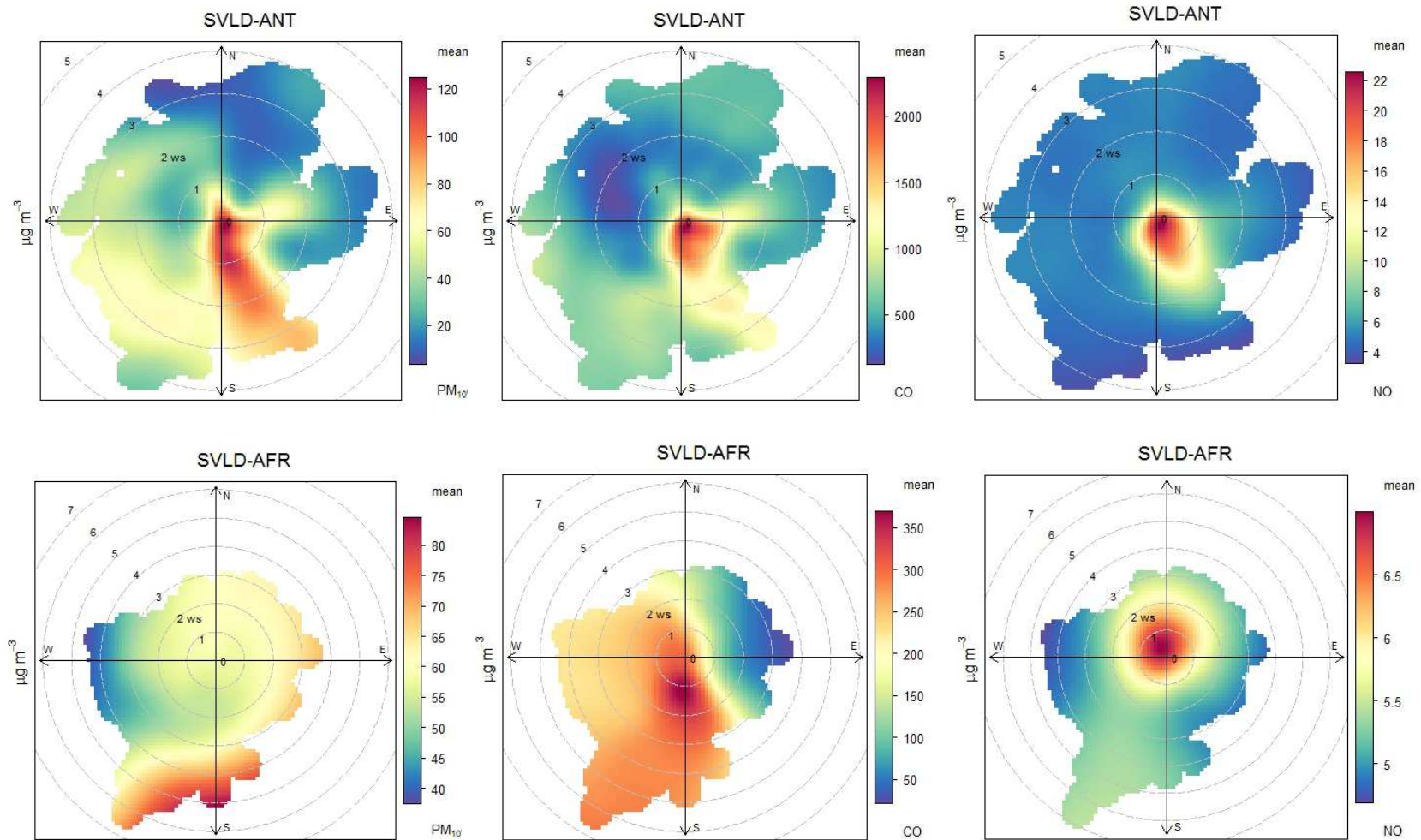


Figura 5.10. Correlación entre los niveles 10-minutales de PM_{10} , CO y NO y la dirección y velocidad del viento (ws) durante días de superación del valor límite diario de PM_{10} (SVLD) ocurridos en situaciones de episodio antropogénico local (ANT), intrusión de polvo africano (AFR) y episodios antropogénico con intrusión (ANT+AFR) en Villanueva del Arzobispo durante la campaña de medida

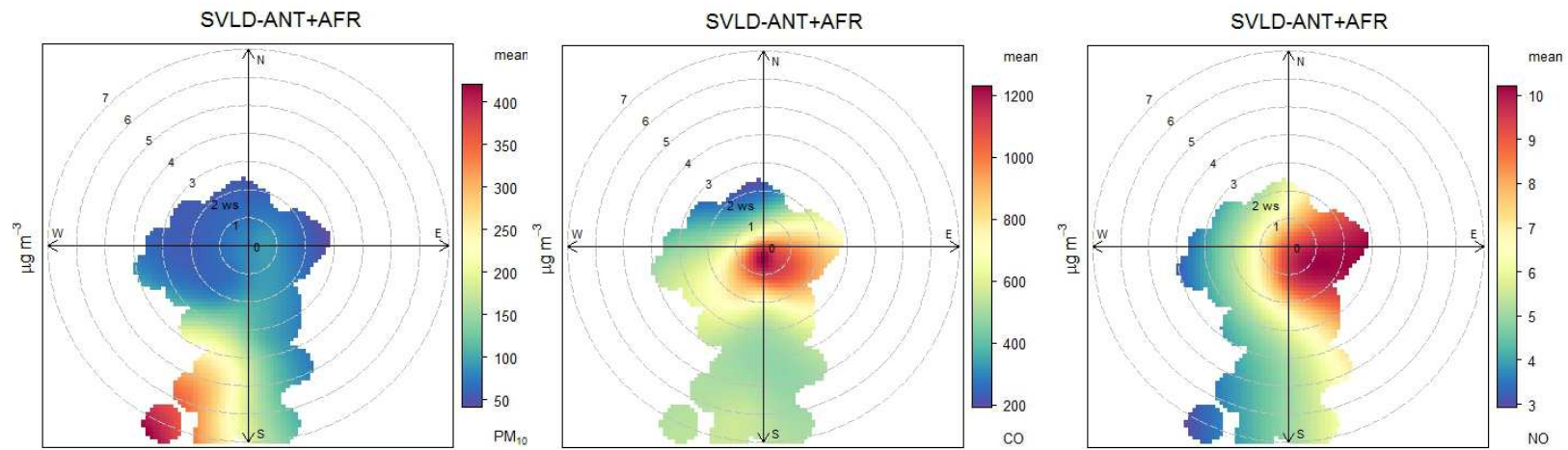


Figura 5.10. Continuación

En el caso de los eventos antropogénicos locales puros, se aprecia que las máximas concentraciones de PM_{10} , CO y NO se asocian a velocidades inferiores a 1 m/s y direcciones indefinidas en el entorno de la estación, es decir de nuevo las fuentes locales. También se aprecian aportes relativamente elevados con direcciones de viento del SE. En el caso de los niveles de PM_{10} es aún más claro que en el de CO y NO y para velocidades de viento superiores a 1 m/s. Podría tratarse de aportes de tráfico originados en la carretera A-32 que circunvala el casco urbano de Villanueva desde el S hasta el NE y/o de aportes de polvo mineral originadas en las áreas rurales del entorno de Villanueva. Durante eventos de transporte de polvo africano (Figura 5.10), los máximos valores de CO y NO indican un origen local, con claros aportes de las emisiones de CO originadas en el casco urbano de Villanueva, situado al SW y S de la estación de medida (Figura 2.2) para todo el rango de velocidades de viento.

Sin embargo los máximos valores de PM_{10} están asociados a elevadas velocidades (>4 m/s) y direcciones del S y SW como en la Figura 5.9. Este resultado podría ser indicativo de que los altos niveles de PM_{10} se deben a los aportes de polvo mineral africano transportados por flujos de viento de componente S.

Durante los eventos mixtos de aportes antropogénicos locales y de transporte de polvo africano ANT+AFR los resultados son muy parecidos a los obtenidos para los eventos ANT (Figura 5.10). Es decir, por un lado máximos valores de CO y NO con origen local, en este caso con aportes procedentes del E-SE para velocidades de viento moderadas, lo que se podría deber a aportes del tráfico producidos en este sector. Y por el otro máximos valores de PM_{10} asociados a elevadas velocidades (>4 m/s) y direcciones del S y SW.

En consecuencia parece evidente que cuando hay aportes intensos de polvo mineral africano, los niveles de PM_{10} en Villanueva se asocian a flujos de viento de componente S-SW y velocidades moderadamente elevadas.

6. COMPOSICIÓN DE PM_{10} Y $PM_{2.5}$

6.1. Valores medios de componentes mayoritarios y trazas

En la Tabla 6.1 se presentan los valores medios de concentración de elementos mayores (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y traza (en ng/m^3) determinados en Villanueva del Arzobispo en las muestras de PM_{10} y $PM_{2.5}$ recogidas en el periodo 01/Jun/2014 - 29/Jun/2015. En promedio, la suma de los componentes analizados ha representado el 79% de la masa de PM_{10} y el 80% de la de $PM_{2.5}$. La composición por grupos de componentes de PM_{10} y $PM_{2.5}$ se resume en la Figura 6.1.

Tal como se observa en la Tabla 6.1 y en la Figura 6.1 el componente mayoritario en PM_{10} , en el periodo considerado, ha sido la materia orgánica ($OM=OC*1.4$) que ha supuesto el 36% de la masa determinada en PM_{10} ($13.1 \mu\text{g m}^{-3}$). La OM está formada por partículas primarias y secundarias formadas a partir de la oxidación de compuestos orgánicos volátiles antropogénicos y biogénicos y por polen y fragmentos vegetales y de insectos. Después del de OM, el contenido de materia mineral o cristal ha sido el más abundante en promedio ($8.8 \mu\text{g/m}^3$, 24% de la masa determinada de PM_{10}). El carbono elemental (EC) a diferencia del OC es mayoritariamente primario y se origina fundamentalmente a través de procesos de combustión de combustibles fósiles. La contribución a la masa de PM_{10} del EC (4%), así como la de los compuestos inorgánicos secundarios (CIS) analizados (1-6%) y la suma de metales (3%) ha sido mucho más reducida que la de OM y la de materia cristal. El CIS más abundante ha sido el SO_4^{2-} ($2.0 \mu\text{g/m}^3$), seguido del NO_3^- ($1.5 \mu\text{g/m}^3$) y el NH_4^+ ($0.4 \mu\text{g/m}^3$).

En $PM_{2.5}$ la situación ha sido muy similar. La mayor contribución a la masa determinada ha sido de nuevo la de OM ($11.4 \mu\text{g/m}^3$, 46% de la masa determinada de $PM_{2.5}$) y con una contribución mucho menor de EC (6% de la masa de $PM_{2.5}$) y de CIS (3-7%). Conviene destacar que entre el 85% y el 100% del contenido de OM, EC, SO_4^{2-} y NH_4^+ determinado en PM_{10} ha estado constituido por partículas finas ($PM_{2.5}$). El contenido de NO_3^- ha estado más distribuido entre las fracciones fina y gruesa (40% del contenido cristal como $PM_{2.5-10}$). La concentración de materia mineral ha sido de nuevo la siguiente en abundancia a la de OM ($3.2 \mu\text{g m}^{-3}$, 12% de la masa determinada de $PM_{2.5}$) si bien ha sido menor a la obtenida en PM_{10} , debido a su granulometría preferentemente gruesa (59% del contenido cristal como $PM_{2.5-10}$).

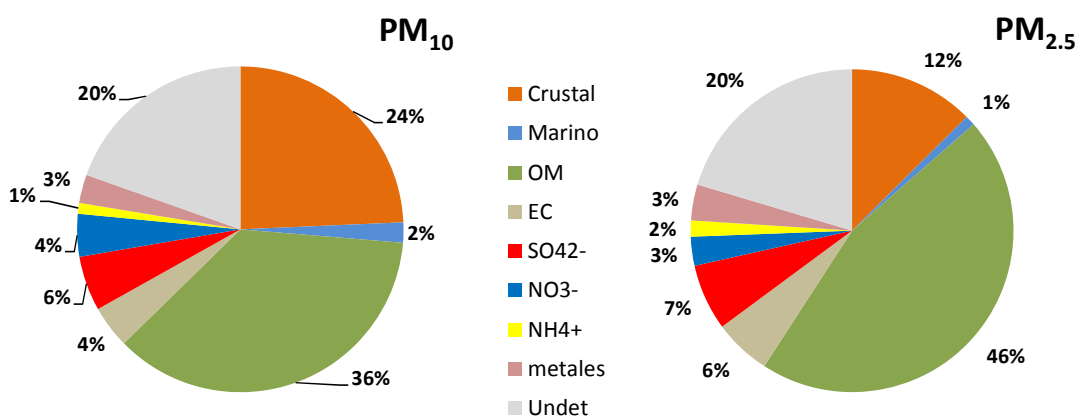


Figura 6.1. Composición media de PM_{10} y $PM_{2.5}$ (en %) en Villanueva del Arzobispo. Materia mineral: suma de Al_2O_3 , SiO_2 , Ca, Fe, K dust, Mg; Aerosol marino; OM: materia orgánica ($OC*1.4$)

En relación con los rangos medios de variación de los niveles de aerosol carbonoso (EC y OC) en España determinados por Querol et al. (2013), a partir de series de datos obtenidos en 78 emplazamientos de medida de distintas características (remotos, rurales, urbanos e industriales) se han podido extraer las siguientes conclusiones:

- Los valores medios de EC ($1.4 - 1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) se encuentran dentro del rango típico de variación de estaciones de fondo urbano situadas en ciudades de gran tamaño o de tamaño pequeño y mediano, bajo la influencia de intensas fuentes de emisión como el tráfico marino (Melilla): $1.3 - 1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Los valores medios de OC ($8.2 - 9.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) exceden a los encontrados dentro de los rangos típicos de variación de estaciones industriales ($2.3 - 5.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y de tráfico ($3.6 - 5.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$).
- Los valores medios del ratio OC/EC han sido de 6.2 y 5.9 para PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, respectivamente. Estos valores se encuentran dentro del rango de variación de emplazamientos rurales-industriales (5-8) caracterizados por presentar bajos niveles relativos de EC (influencia baja-moderada de tráfico) y altos niveles relativos de OC debido a la influencia de fuentes de emisión específicas como puede ser la producción de ladrillos o cerámicas o la combustión de biomasa (Sánchez de la Campa, 2010; Pio et al., 2011).

Destacar que tanto en PM_{10} como en $\text{PM}_{2.5}$ la concentración media estimada para K_{bb} ha sido prácticamente del mismo orden ($0.8 - 0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y en ambos casos muy superior que la de K_{dust} . 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.

La suma del conjunto de elementos traza analizados ha alcanzado un valor medio de 0.12 y $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ respectivamente. Del conjunto de elementos traza, el único para el que se ha establecido un nivel límite anual es el Pb ($500 \text{ ng}/\text{m}^3$ en PM_{10} desde el año 2005). Por otra parte, se han establecido niveles objetivo del contenido en PM_{10} de Cd ($5 \text{ ng}/\text{m}^3$), As ($6 \text{ ng}/\text{m}^3$) y Ni ($20 \text{ ng}/\text{m}^3$) en vigor desde 2013 según la directiva 2004/107/CE. Los niveles medios de estos elementos detectados en Villanueva han sido: $2.7 \text{ ngPb}/\text{m}^3$, $0.1 \text{ ngCd}/\text{m}^3$, $0.3 \text{ ngAs}/\text{m}^3$ y $0.9 \text{ ngNi}/\text{m}^3$ en PM_{10} y $2.0 \text{ ngPb}/\text{m}^3$, $<0.1 \text{ ngCd}/\text{m}^3$, $0.2 \text{ ngAs}/\text{m}^3$ y $0.6 \text{ ngNi}/\text{m}^3$ en $\text{PM}_{2.5}$. Son valores muy reducidos si se comparan con dichos valores normativos.

Los valores medios de concentración obtenidos en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, en el periodo analizado se han comparado con el rango de concentraciones anuales determinado para estaciones de fondo urbano de España (Figura 6.2, modificado de Querol et al., 2007). Tal como se observa en la

Figura 6.2, los valores de concentración de elementos mayores relacionados con procesos de combustión de biomasa como OC, EC y K tanto en PM_{10} como en $PM_{2.5}$ se encuentran en el límite superior, y en ocasiones por encima, del rango usual de concentraciones para estaciones de fondo urbano de España.

Tabla 6.1. Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y en ng/m^3 de elementos mayores y traza determinadas en las muestras de PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ en Villanueva del Arzobispo

N	PM_{10}	$\text{PM}_{2.5}$		PM_{10}	$\text{PM}_{2.5}$
	129	128		129	128
$\mu\text{g}/\text{m}^3$			ng/m^3		
PM	36.0	25.1	Li	0.3	0.1
OC	9.3	8.2	Sc	0.1	<0.1
EC	1.5	1.4	Ti	31.5	10.5
OM	13.1	11.4	V	2.1	1.3
CO_3^{2-}	2.4	0.9	Cr	1.9	1.1
SiO_2	2.9	1.0	Mn	7.1	2.7
Al_2O_3	1.0	0.3	Co	7.4	2.9
Ca	1.6	0.6	Ni	0.9	0.6
K	1.1	0.9	Cu	5.0	2.1
K_{dust}	0.2	0.1	Zn	12.9	10.3
K_{bb}	0.9	0.8	Ga	0.1	<0.1
Na	0.3	<0.1	As	0.3	0.2
Mg	0.3	0.1	Se	0.2	0.1
Fe	0.3	0.1	Rb	1.1	0.7
P_2O_5	0.06	0.03	Sr	3.8	1.3
SO_4^{2-}	2.0	1.7	Y	0.2	0.1
NO_3^-	1.5	0.9	Zr	5.8	4.6
Cl^-	0.5	0.2	Nb	0.3	0.1
NH_4^+	0.4	0.4	Mo	<0.1	<0.1
Crustal	8.8	3.2	Cd	0.1	<0.1
Marine	0.7	0.2	Sn	0.5	0.3
CIS	3.9	2.8	Sb	0.4	0.2
OM+EC	14.6	12.9	Ba	6.6	3.4
Metales	1.0	0.9	La	0.3	0.1
Total	28.9	20.0	Ce	0.6	0.2
Det %	80.4	79.6	Pr	0.1	<0.1
			Nd	0.3	0.1
			Pb	2.7	2.0
			Bi	<0.1	<0.1
			Th	0.1	<0.1
			U	0.1	<0.1

CIS: compuestos inorgánicos secundarios ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$); OM: materia orgánica; OC: carbono orgánico; EC: carbono elemental.

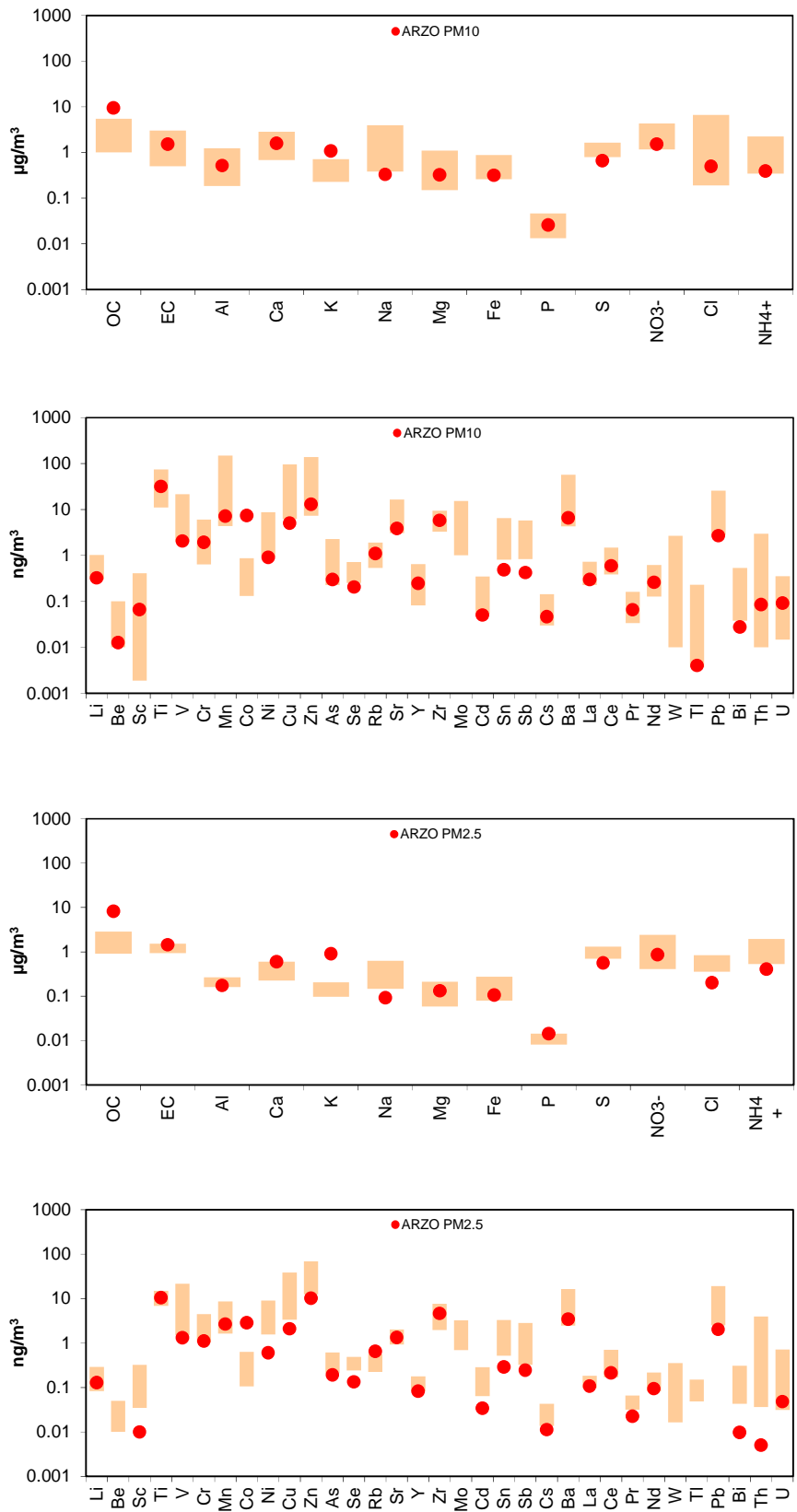


Figura 6.2. Concentraciones de elementos mayores y traza determinadas en Villanueva del Arzobispo en PM₁₀ y PM_{2.5} comparadas con rango medio de concentraciones medias anuales en estaciones de fondo urbano en España (modificado de Querol et al. 2007)

Por el contrario los niveles medios de elementos mayores asociados con el aerosol marino (Na y Cl) y con CIS (S , NO_3^- y NH_4^+) y la mayor parte de los elementos traza, asociados a la combustión de carbón (As y Se), de fuel-oil (V y Ni), a los procesos de abrasión de frenos (Cu y Sb) y neumáticos (Zn y Ba) y de diferentes procesos industriales (Cr, Sn y Pb) se encuentran por debajo del rango típico de concentraciones registradas en estaciones de fondo urbano del territorio nacional. Los niveles medios de elementos crustales (Al, Ca, Mg, Fe, Ti y Sr) se encuentran en general dentro de los rangos típicos de variación para este tipo de estaciones.

6.2. Composición química durante episodios con altos niveles de PM

En la Figura 6.3 se puede apreciar como con excepción del periodo de invierno, los niveles de concentración de PM_{10} transcurrieron de manera simultánea a los de material crustal (suma de compuestos minerales: Al_2O_3 , SiO_2 , Ca, Fe, CO_3^{2-} , K_{dust} , Li, Ti, Mn, Co, Sr,...). Se detectaron máximos relativos simultáneos de concentración de PM_{10} y de contenido crustal durante la ocurrencia de eventos de intrusión de polvo africano. Las series temporales de valores de $PM_{2.5}$ y de su contenido crustal, también mostraron en ocasiones máximos relativos simultáneos de cierta consideración durante la ocurrencia de estos eventos, si bien en general no fueron tan intensos como en el caso de las series de PM_{10} y además muchos de los eventos de transporte de polvo africano identificados no tuvieron apenas impacto en los niveles de $PM_{2.5}$ registrados en Villanueva.

Los niveles de OC por otro lado, resultaron ser muy reducidos durante el periodo de verano. A partir del mes de noviembre de 2014 se produjo de manera simultánea un aumento brusco de los niveles de PM_{10} y de los de OC que se mantuvo hasta el mes de marzo de 2015, mientras que los de materia crustal fueron bastante más reducidos, excepto en algunos eventos (especialmente las intrusiones que tuvieron lugar durante los días 22/Nov/2014 y 11/Feb/2015).

Las Figuras 6.4 a y b, confirman que en los meses de verano y de principio de otoño los niveles de PM_{10} y en menor medida los de $PM_{2.5}$, en Villanueva del Arzobispo estuvieron modulados principalmente por los aportes de materia crustal (principalmente los aportes de polvo africano pero también las emisiones fugitivas y aportes de resuspensión de polvo terrestre por procesos de origen natural y por transporte rodado). La influencia de los aportes crustales en los niveles registrados de $PM_{2.5}$ en Villanueva fue menor que en PM_{10} , debido a su granulometría mayoritariamente gruesa. El reducido valor del coeficiente de determinación obtenido en el periodo noviembre 2014 - marzo 2015 ($R^2=0.25$) entre los niveles de PM_{10} y los del contenido de material crustal, indica que en este periodo del año el impacto de los aportes minerales en la

masa de PM_{10} fue mucho menor. Por lo tanto otras fuentes debieron de estar involucradas. En este caso y tal y como se puede deducir del análisis de la Figura 6.4b, el material carbonoso orgánico (OC) fue el principal aporte a los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$.

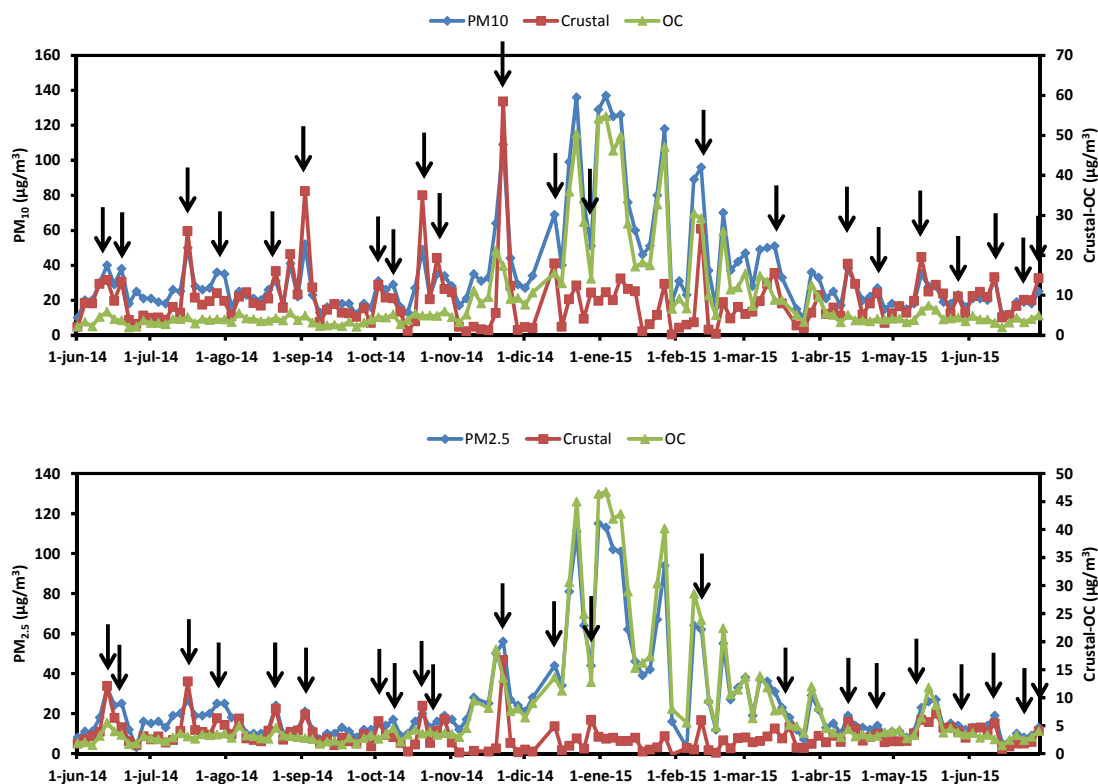


Figura 6.3. Niveles medios diarios de concentración de PM_{10} (superior) y $PM_{2.5}$ (inferior) y del contenido de materia crustal en las muestras obtenidas en Villanueva. Las flechas indican los episodios identificados de intrusión de polvo africano

En la Figura 6.5 se resume la composición química media de PM_{10} y $PM_{2.5}$ durante los días con niveles más elevados de PM_{10} y $PM_{2.5}$. Es decir, durante aquellos días en los que se superó el valor límite diario de PM_{10} ($PM_{10} > 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y el valor límite anual de $PM_{2.5}$ ($PM_{2.5} > 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$) establecido por la Directiva 2008/50/CE ($25 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Conviene mencionar que el valor límite anual de $25 \mu\text{g}PM_{2.5}/\text{m}^3$, coincide con el valor guía diario de $PM_{2.5}$ establecido por la OMS que no se debe superar más de 3 días al año. En la Figura 6.5 también se ha representado la composición química media de PM_{10} y $PM_{2.5}$ durante días episódicos de altos niveles de concentración de PM (Figura 5.7) por aportes africanos (AFR), aportes de fuentes antropogénicas locales (ANT) y aportes combinados antropogénicos y africanos (ANT+AFR).

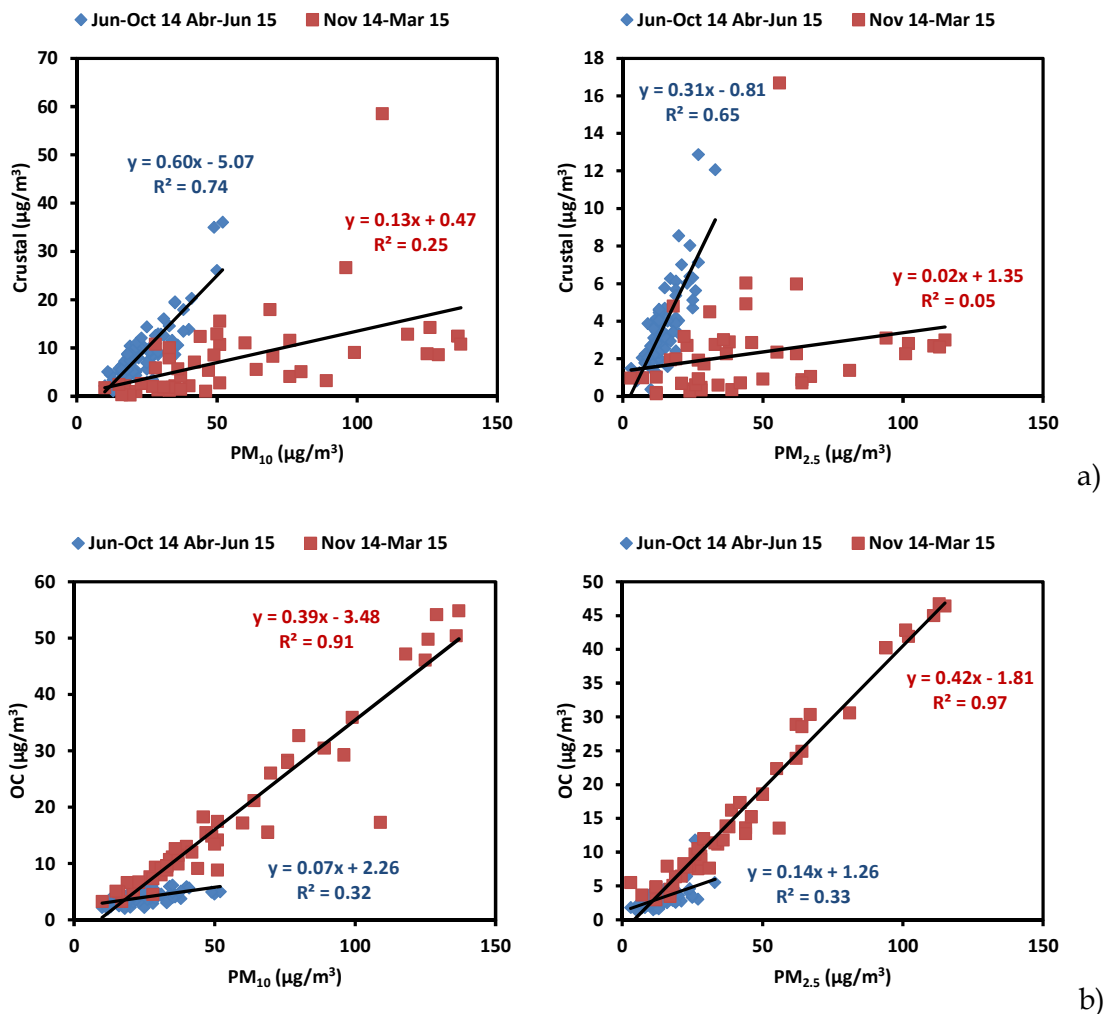


Figura 6.4. Correlación entre los niveles medios diarios de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} y los del contenido de material crustal (a) y de OC (b) en los periodos junio - octubre de 2014 y abril - junio 2015 (rombo azul) y noviembre 2014 - febrero 2015 (cuadrado rojo)

En el caso de PM₁₀, se obtuvieron 21 muestras durante días en los que se alcanzaron niveles de PM₁₀ > 50 µg/m³, 5 de los cuales coincidieron con eventos de intrusión de polvo Africano (Tabla 5.1). En los 21 días en los que se superó el valor límite diario de PM₁₀, la mayor contribución se atribuyó a la OM (47% de la masa de total de PM₁₀), que alcanzó por si sola un valor superior a los 40 µg/m³. La contribución de la materia mineral fue la siguiente en importancia, aunque con valores asociados mucho más reducidos (16% de la masa de PM₁₀). Las contribuciones de EC y CIS fueron similares (6-7% de la masa de PM₁₀) y mucho más reducidas que las de OM y materia mineral (Figura 6.5).

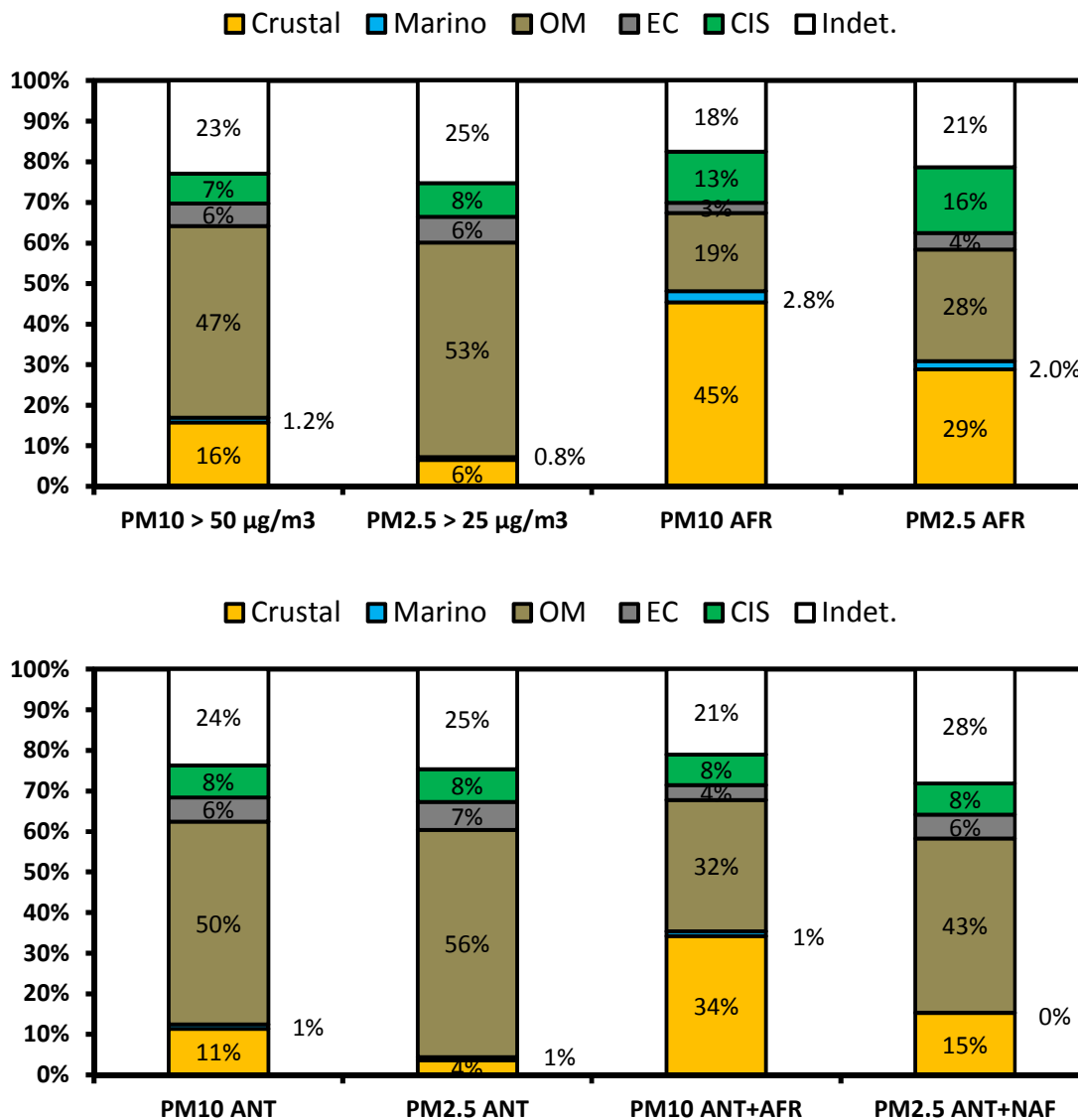


Figura 6.5. Composición media de PM₁₀ y PM_{2.5} en Villanueva del Arzobispo durante: días con superación del valor límite diario de PM₁₀ (50 µg/m³), días con superación del valor límite anual de PM_{2.5} (25 µg/m³), y días de intrusión de polvo africano (AFR), de episodio antropogénico local (ANT) y de episodios antropogénico con intrusión (ANT+AFR)

Para la fracción PM_{2.5} se obtuvieron 36 muestras durante días con valores por encima del valor límite anual 25 µgPM_{2.5}/m³ (Figura 6.5). Al igual que con la fracción PM₁₀ la mayor contribución a la concentración de PM_{2.5} en los días en que se superó el valor límite anual, fue la correspondiente a OM (53%), seguida de la contribución de los CIS (8%).

En promedio, la contribución de materia mineral a la concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} durante los días con aportes africanos AFR (23 muestras de PM₁₀ y 24 de PM_{2.5}), fue bastante superior en términos relativos a la obtenida en los días de superaciones de los valores límite (45% y 29%, respectivamente). Sin embargo en términos absolutos las concentraciones fueron bastante parecidas (14.0-14.4 µg/m³ en PM₁₀ y 3.4-5.2 µg/m³ en PM_{2.5}). Es destacable que durante los

eventos africanos, las contribuciones de OM, EC y de CIS, mayoritariamente antropogénicas, fueron mucho más reducidas ($<7.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en todos los casos).

Durante los días de episodio antropogénico local ANT (22 muestras de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$) la mayor contribución para ambas fracciones de tamaño fue la de OM, que superó los $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figura 6.5). Durante eventos simultáneos de aportes de fuentes antropogénicas locales y de polvo africano (ANT+AFR, 5 muestras de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$) la contribución de materia mineral fue la mayoritaria en PM_{10} (34%) seguida de la de OM (32%) mientras que en $\text{PM}_{2.5}$ fue la de OM (43%) con una contribución de materia mineral bastante más reducida que en PM_{10} (15%).

En consecuencia parece claro que los días en que se registraron niveles relativamente elevados de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ fue producto principalmente de los aportes de OM, especialmente durante eventos asociados a aportes de fuentes locales antropogénicas. Puesto que la mayor parte de las superaciones se produjeron entre los meses de noviembre de 2014 y febrero de 2015, el origen de las altas contribuciones de OM debió de deberse a emisiones de origen local y regional fundamentalmente antrópicas. En los días en que se identificó la existencia de aportes africanos de origen natural, la contribución de materia mineral en términos relativos fue mucho más elevada, siendo la predominante en el caso del PM de mayor tamaño o PM_{10} , incluso en los días en los que también se produjeron importantes aportes de fuentes antropogénicas locales.

6.3 Composición de PM: compuesto orgánicos

En la Tabla 6.2 se presentan las concentraciones medias y la desviación estándar de los compuestos orgánicos analizados correspondientes a las muestras de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ recogidas en Villanueva del Arzobispo en el periodo de medida.

La mayoría de los compuestos orgánicos analizados se pueden distribuir en grupos de trazadores de fuentes y/o procesos atmosféricos de formación de PM característicos, tal y como han descrito Alier et al. (2013).

1. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs). Se trata de componentes tóxicos primarios, procedentes principalmente de la combustión incompleta de combustibles fósiles y de biomasa (Abdel-Shafy and Mansour, 2016). El único HAP que tiene establecidos niveles límite de concentración en aire ambiente es el benzo[a]pireno - B(a)P, debido a que está considerado un potente carcinógeno. La Directiva 2004/107/CE y el R.D.107/2011 establecen un valor límite anual de $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ para el contenido de B(a)P en PM_{10} . El nivel medio de B(a)P obtenido en Villanueva del Arzobispo ha sido netamente superior a este

valor límite, 2.1 ng/m³. Hay que destacar que en 9 de las muestras de PM₁₀ obtenidas entre diciembre de 2014 y febrero de 2015 se obtuvieron valores medios diarios de concentración de B(a)P por encima de 10 ng/m³, hasta un valor máximo de 26.9 ng/m³ el día 03/Ene/2015.

2. Hopanos (C29-norhopano y C30-hopano). Son marcadores moleculares de aceites minerales y su presencia se asocia a las emisiones primarias de aceites lubricantes inquemados procedentes del tráfico rodado.
3. Nicotina. Es un alcaloide presente en la atmósfera principalmente por el humo del tabaco.
4. Anhídridos monosacáridos (levoglucosán, manosán y galactosán). Se generan en grandes cantidades por la combustión de biomasa debido a la alteración térmica de las celulosas presentes en la misma. El levoglucosán ha sido el compuesto orgánico más abundante en promedio, tanto en las muestras de PM₁₀ como en las de PM_{2.5} con valores que han superado los 500 ng/m³ (Tabla 6.2).
5. Ácidos dicarboxílicos (ADCs). Se asocian principalmente a procesos fotoquímicos de formación de aerosoles a partir de precursores emitidos por fuentes antropogénicas (tráfico rodado, cocinas,...).
6. Ácidos asociados a los procesos de oxidación de compuestos volátiles biogénicos de la familia de los monoterpenos (α -pineno...): ácidos cis-pinónico, 3-hidroxiglutarico y 3-metil-1,2,3-butano tricarboxílico (MBTCA).
7. Compuestos asociados con los procesos de oxidación del isopreno: ácido 2-metilglicérico, C5-alcanotrioles, 2-metiltreitol y 2-metileritritol.
8. Hidrocarburos alifáticos - n-alcános. Compuestos primarios originados principalmente por procesos de combustión incompleta de combustibles fósiles y biomasa, por el uso de aceites lubricantes asociados al tráfico rodado y por fuentes biogénicas como pueden ser las ceras epicuticulares presentes en las superficies de las hojas (Alves et al., 2012).

Tabla 6.2. Concentraciones medias (ng/m³) de los compuestos orgánicos analizados en las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} en Villanueva del Arzobispo

ng/m ³	PM ₁₀		PM _{2.5}	
	Media	stdv	Media	Stdv
HAPs				
Fenantreno	0.35	0.87	0.20	0.39
Antraceno	0.05	0.16	0.03	0.08
Fluoranteno	2.19	7.22	1.46	4.74
Pireno	2.76	8.95	1.94	6.31
Benzo(a)Antraceno	1.54	3.57	1.45	3.56
Criseno	2.14	4.82	2.05	4.79
Benzo(b+j)Fluorantenos	4.13	8.28	3.80	7.61
Benzo(e)Pireno	1.55	2.91	1.55	3.03
Benzo(a)Pireno	2.11	4.73	2.08	4.74
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno	2.47	5.94	2.25	4.83
Dibenzo(a,h)Antraceno	0.40	1.19	0.38	0.96
Benzo(g,h,i)Perileno	2.41	5.56	2.16	4.57
Coroneno	1.84	4.97	1.78	4.75
Derivados oxigenados de HAPs				
9-fluorenona	0.45	1.50	0.22	0.71
Reteno	0.43	1.68	0.35	1.37
Antraquinona	1.39	4.52	1.11	3.54
B(a)fluorenona	1.19	2.96	1.06	2.77
B(b)fluorenona	0.88	2.10	0.79	1.90
Benzantraquinona	0.92	2.16	0.86	1.98
Hopanos				
C29-norhopano	0.09	0.08	0.18	1.14
C30-hopano	0.07	0.06	0.20	1.60
Anhidrozúcares				
Galactosán	32.3	65.2	29.2	61.5
Manosán	41.0	80.2	39.3	77.8
Levoglucosán	527	1080	509	1017
Alcaloides				
Nicotina	7.40	13.25	7.41	14.82
Ácidos Dicarboxílicos - ADCs				
Succínico	22.3	32.9	14.6	29.1
Glicérico	8.10	9.78	5.55	9.20
Glutárico	5.77	9.32	4.14	7.80
Málico	7.52	6.30	9.45	9.44
Adípico	3.08	2.80	2.78	2.81
Pimélico	1.82	2.08	1.59	2.11
Pínico	6.46	7.63	5.50	4.28
Pthálico	6.94	24.40	6.22	15.80
Subérico	3.72	2.77	3.70	2.91
Azelaico	23.5	18.8	23.3	20.7

Tabla 6.2 (Continuación)

ng/ m ³	PM ₁₀		PM _{2.5}	
	Media	stdv	Media	stdv
Ácidos n-alcanoicos				
n-C14	7.66	4.99	6.90	3.83
n-C15	5.20	3.83	5.46	6.03
n-C16	86.3	99.3	78.3	84.9
n-C17	8.88	6.38	8.58	6.34
n-C18	47.58	43.56	44.83	38.33
n-C19	5.23	4.68	5.25	4.53
n-C20	11.04	17.41	10.13	15.99
n-C21	7.40	8.68	6.65	8.15
n-alcanos				
C20	1.40	1.52	1.37	1.23
C21	1.65	2.22	1.38	1.38
C22	2.15	2.66	1.87	1.89
C23	3.61	5.38	3.02	3.99
C24	2.81	3.33	2.55	2.74
C25	4.43	6.05	3.87	4.90
C26	2.34	2.74	2.04	2.08
C27	4.26	5.73	3.41	4.16
C28	2.01	2.94	1.64	2.08
C29	3.80	3.19	2.66	2.15
C30	1.13	1.20	0.94	0.86
C31	3.31	2.69	2.27	1.90
C32	0.65	0.54	0.62	0.44
C33	1.54	1.43	1.19	1.08
C34	0.71	0.96	0.72	1.02
Otros compuestos polares				
Ácido 2metil-glicérico	5.78	4.38	1.93	1.85
2-metiltreitol	3.85	3.42	2.26	2.50
2-metileritritol	9.97	8.58	5.46	5.67
C5-alcanotriol1	0.38	0.46	0.43	0.54
C5-alcanotriol2	0.38	0.39	0.36	0.37
C5-alcanotriol3	0.96	1.26	1.04	1.18
Ácido cis-pinónico	6.33	6.31	6.00	5.26
Ácido 3-hidroxi-glutámico	4.93	5.19	4.96	5.46
MBTCA	4.22	5.17	4.89	5.31
Xilitol	26.2	42.2	23.7	36.8
Manitol	75.8	81.6	46.2	61.6
Ácido tereftálico	17.6	27.3	16.0	26.7
Ácido linoleico	6.11	12.02	5.19	8.99
Ácido oleico	20.06	42.14	18.54	32.71
Ácido palmitoleico	0.66	1.72	0.45	0.96
Ácido dehidrabiético	31.2	64.4	27.5	49.3
a-glucosa	8.10	5.90	5.03	4.19
b-glucosa	8.32	6.14	5.18	4.47
Sucrosa	6.74	8.79	9.11	17.14
Trehalosa	2.79	2.24	0.95	0.87

El levoglucosán está considerado como un trazador exclusivo y específico de los procesos de combustión de biomasa (Goncalves et al., 2011). La correlación entre los niveles de levoglucosán y los de OC y K_{bb} en el periodo de invierno, fue como puede apreciarse en la Figura 6.6, muy elevada en ambas fracciones de tamaño. Por su parte la correlación entre los niveles de OC y los de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en este mismo periodo fue también muy alta (Figura 6.4b). Como consecuencia de este análisis, parece evidente que se produjeron importantes contribuciones de procesos de combustión de biomasa a los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en Villanueva del Arzobispo, durante el periodo de muestreo.

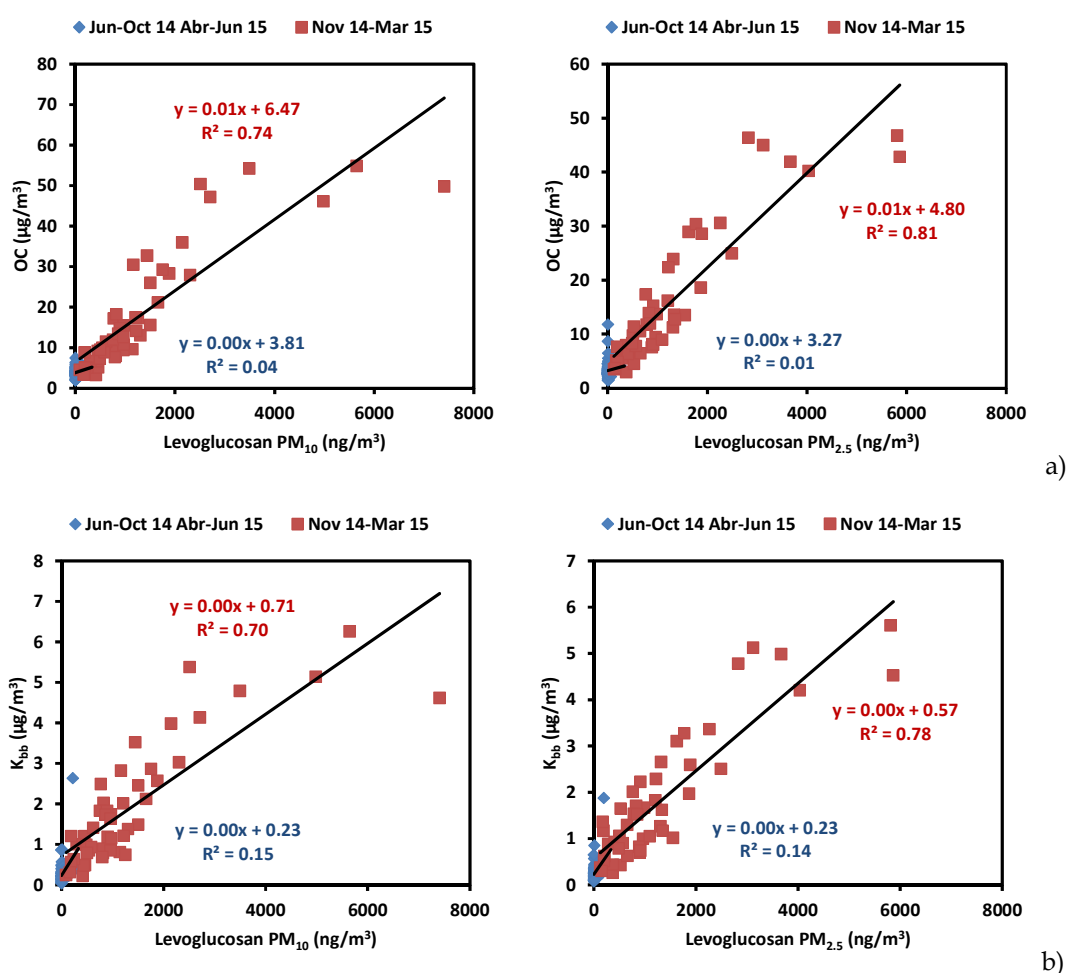


Figura 6.6. Correlación entre los niveles medios diarios de concentración de OC (a) y K_{bb} (b) y los del contenido de levoglucosán en PM_{10} y $PM_{2.5}$ en los periodos junio - octubre y noviembre - diciembre de 2014

Las altas concentraciones registradas de levoglucosan en relación con las de manosán y galactosán (aproximadamente un 88% de la suma de los 3 compuestos es levoglucosán) es un indicador de la predominancia de la combustión de maderas duras (hardwood - aquellas que proceden de árboles de un crecimiento lento como hayas, castaños o robles) frente a maderas blandas (softwood - madera de los árboles pertenecientes al orden de las coníferas y otros de crecimiento rápido como pinos, balsos y olmos, Alves et al., 2012). El ratio levoglucosan/(manosán+galactosán) ha resultado ser de 8.3, el cual está dentro del rango de valores del mismo obtenido por Goncalves et al. (2010) para la combustión de maderas duras en Portugal (7.9 - 22.6). Puesto que el olivo está dentro de la categoría de las maderas duras, este resultado puede ser un indicador del alto impacto de la combustión de los restos de poda de los olivos en las instalaciones de calefacción residencial de Villanueva.

7. ESTUDIO DE IDENTIFICACIÓN Y CONTRIBUCIÓN DE FUENTES A LOS NIVELES DE PM₁₀ Y PM_{2.5}

En el presente estudio se ha aplicado el modelo receptor PMF (Positive Matrix Factorization, Paatero y Tapper, 1994) de la EPA (United States Environmental Protection Agency) en su versión 5.0.14, para la identificación de las principales fuentes de PM existentes en el entorno de Villanueva del Arzobispo 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 las bases de datos de niveles y composición química de PM₁₀ y PM_{2.5} obtenidos en Villanueva del Arzobispo durante la campaña de muestreo han permitido identificar una serie de fuentes, caracterizadas por componentes químicos que son trazadores de fuentes específicas.

En el caso de Villanueva, se utilizó una matriz compuesta por 129 muestras y 53 variables en PM₁₀ y de 128 muestras y 51 variables en PM_{2.5}. Se eliminaron variables bien porque presentaran un alto porcentaje de valores por debajo del límite de detección o porque no aportaran información relevante para detectar nuevas fuentes al incluirlas en el modelo.

Los resultados de esta modelización se muestran a continuación. La precisión de los resultados del modelo puede ser comprobada al reconstruir la masa de PM_{10} por medio de la suma de las contribuciones individuales de los factores, y comparándola con la masa de PM_{10} y $PM_{2.5}$ determinada por gravimetría. La Figura 7.1 muestra el elevado grado de correlación entre ambos parámetros y la proximidad de la pendiente de la recta a la unidad en ambos casos. Los resultados del análisis son así altamente satisfactorios, con una dispersión de los datos R^2 de 0.96 y de 0.93 para las fracciones PM_{10} y $PM_{2.5}$, respectivamente en Villanueva.

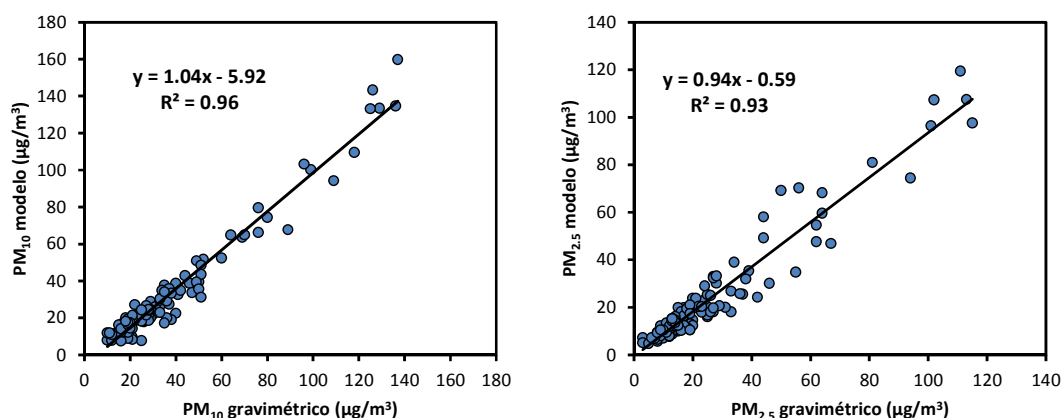


Figura 7.1. Correlación entre los valores de PM_{10} y $PM_{2.5}$ obtenidos por gravimetría y los determinados a partir de la suma de las contribuciones de las fuentes identificadas con PMF en Villanueva del Arzobispo.

7.1. Fuentes de PM_{10}

Después de varias pruebas variando el número de factores posibles, los resultados de la aplicación del modelo PMF a los datos de PM_{10} en Villanueva del Arzobispo han permitido identificar de forma sistemática 7 factores, en función de los componentes trazadores que han tenido una mayor contribución a la masa atribuida a cada fuente y del análisis de la evolución estacional de las series temporales de las contribuciones de cada fuente a los niveles de PM_{10} .

Los perfiles químicos de los factores obtenidos en la solución de 7 factores, así como su contribución a la masa de PM_{10} , se resumen en la Figura 7.2. En esta figura se representa por un lado la masa de cada componente asociada a la de cada fuente (barras) y por el otro el porcentaje de la masa total de cada componente asociada a cada una de las fuentes (cuadrados). La contribución media de cada factor a la masa total de PM_{10} durante todo el periodo de medida y durante cada estación del año se muestra en las Figuras 7.3 y 7.4, respectivamente. La Figura 7.5 muestra la

evolución temporal de las contribuciones diarias estimadas para cada uno de los factores durante todo el periodo de muestreo.

A continuación se describen con detalle el proceso de interpretación de los factores obtenidos con el modelo.

Crustal 1: Ca, Mg, Cu, Zn, Sr, Sn, Sb, EC, C29-norhopano, C30-hopano,... Este factor contiene una mezcla de trazadores de fuentes de polvo mineral, como Ca, Mg, Sr, y de emisiones de tráfico como Cu, Sb y Zn (frenos y neumáticos), EC (emisiones carbonosas primarias de productos de combustión del motor) y hopanos como C29-norhopano y C30-hopano (Figura 7.2) que son compuestos orgánicos presentes en aceites lubricantes, por lo que se les asocia a las emisiones del tráfico rodado (van Drooge et al., 2012). En consecuencia este factor se ha interpretado como **“road dust” o polvo mineral terrestre local**, que ha incorporado a su composición los aportes del tráfico local asociadas al desgaste de componentes y a las emisiones procedentes del motor, (Amato et al., 2009). Estos aportes una vez emitidos han sido depositados sobre el firme de rodadura y el resto de superficies del entorno y se han mezclado con los aportes de polvo mineral local presentes en el mismo. Representa un 15% de la masa total de PM₁₀ (5.3 µg/m³, Figura 7.3) y su contribución media estacional ha sido relativamente constante a lo largo del periodo de medida, variando entre 4.5 µg/m³ en invierno y 6.4 µg/m³ en primavera (Figura 7.4). En promedio, la contribución de este factor ha sido más reducida durante los fines de semana (4.3 µg/m³) que durante los días laborables (5.7 µg/m³). Este es un hecho característico de las emisiones de PM producidas por el tráfico rodado, que se ha identificado con anterioridad en otros emplazamientos urbanos y de fondo urbano del territorio nacional (Querol et al., 2008).

Crustal 2: Al, Ti, Fe, Li, Sr, Rb, V, Mg, Ca,... Este factor se ha identificado como una fuente de polvo mineral, con elevados aportes de elementos crustales trazadores de arcillas y silicatos, como es el caso de Al, Ti, Fe y V y de calcitas y dolomitas, como son Sr, Mg y Ca (Figura 7.2). La ausencia de trazadores de fuentes antropogénicas, refuerza la suposición de que se trata de **aportes minerales puros**, sin contribuciones de “road dust” el cual estaría representado por el factor Crustal 1. Representa un 17% de la masa total de PM₁₀ (6.0 µg/m³, Figura 7.3) y su evolución estacional muestra una mayor contribución media en los meses de verano y otoño, 7.0 y 8.0 µg/m³, respectivamente (Figura 7.4) que es cuando en la Península Ibérica tienden a producirse mayores aportes regionales de polvo mineral por procesos naturales de resuspensión y transporte, asociados a procesos turbulentos y un número mayor de eventos de intrusión de polvo africano (Querol et al., 2008).

La Figura 7.6 muestra como la ocurrencia e intensidad de estos episodios en la estación de fondo regional de referencia de Víznar, se corresponde con máximos relativos en la serie temporal de las contribuciones de esta fuente. Además se ha calculado el grado de ajuste entre dichos valores y los datos estimados de carga de polvo africano transportado, calculados a partir de la metodología descrita en MAGRAMA (2013) y las series de datos obtenidos en la estación de fondo regional de Víznar. Tal y como se aprecia en la Figura 7.6 existe un alto grado de correlación entre los dos grupos de datos ($R^2=0.84$).

Tráfico: C29-norhopano, C30-hopano, n-alcanos, EC, NO_3 , Cr, Cu,... Este factor incluye trazadores orgánicos como hopanos y n-alcanos (Figura 7.2), relacionados con las **emisiones del tráfico rodado** (van Drooge et al., 2012; Allier et al., 2013). La presencia de C29-norhopano y C30-hopano se relaciona con emisiones primarias del tráfico vehicular. Más específicamente con residuos inquemados de aceites lubricantes del motor. Los n-alcanos de menor peso molecular (C21 a C25) se relacionan con emisiones de procesos de combustión de combustibles fósiles y los impares de mayor peso (C27, C29 y C31) al proceder en gran medida de ceras epicuticulares presentes en las superficies de las plantas, se relacionan con restos vegetales depositados en la superficie terrestre y que son resuspendidos al paso de los vehículos (Alves et al., 2012). También incluye a trazadores de las emisiones de aerosol carbonoso y de óxidos de nitrógeno del motor, como EC y NO_3 , respectivamente y a elementos típicamente relacionados con las emisiones del desgaste de frenos, ruedas, tubo de escape, etc. (Amato et al., 2009). En promedio ha contribuido en un 12% a la masa total de PM_{10} (Figura 7.3). La contribución media estacional de este factor (Figura 7.4) ha sido algo más elevada en el periodo de primavera ($6.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$), muy similar en invierno y otoño ($4.2\text{-}4.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y más reducida en verano ($2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En promedio, la contribución de este factor ha sido más reducida durante los fines de semana ($3.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) que durante los días laborables ($4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) al igual que en el caso de las contribuciones del factor Crustal 1, representativo de los aportes de "road dust". Este es un hecho característico de las emisiones de PM producidas por el tráfico rodado, que se ha identificado con anterioridad en otros emplazamientos urbanos y de fondo urbano del territorio nacional (Querol et al., 2008) y que se relaciona con los mayores flujos de tráfico que se producen durante los días laborables en comparación con los de los fines de semana.

Biomasa 1: anhidroazúcares, OC, EC,... El perfil químico de esta fuente incluye la presencia de trazadores específicos de la **combustión de biomasa**, como es el caso de los anhidroazúcares: (galactosan, manosan, levoglucosan), del K, de compuestos de carbono (OC y EC) y de HAPs

(B(a)P, pireno, reteno, coroneno) y n-alcanos (C21-C25) asociados a las emisiones primarias de procesos de combustión incompleta de biomasa (Goncalves et al., 2010; van Drooge et al., 2012; Alier et al., 2013). Probablemente este factor representa a los **aportes de aerosol orgánico primario con origen en las fuentes antrópicas (POA_{Ant})** y constituye un 16% de la masa total de PM₁₀ (5.8 µg/m³, Figura 7.2). La evolución estacional de sus contribuciones es muy característica (Figura 7.3), puesto que presenta valores muy elevados entre los meses de diciembre y febrero (28.2 µg/m³ de media en el periodo de invierno) y mínimos en el resto de los meses del periodo de medida (0.0-0.4 µg/m³ de media en los periodos de verano, otoño y primavera). En el mes de enero de 2015 se han estimado contribuciones de esta fuente a las muestras diarias de PM₁₀, superiores a los 70 µg/m³.

Biomasa 2: El perfil químico de esta fuente incluye también la presencia de trazadores específicos de la combustión de biomasa (K y anhidroazúcares: levoglucosan, galactosan, manosan) y del aerosol carbonoso (EC y OC), además de la de ácidos dicarboxílicos (succínico, glutárico, adípico) los cuales son trazadores de la formación de aerosol orgánico secundario a partir de emisiones antropogénicas - SOA_{Ant} (Alier et al., 2013) y del Benzo[a]Antraceno, un HAP trazador de la combustión de combustibles fósiles y biomasa en condiciones de alta humedad relativa (Abdel-Shafy and Mansour, 2016). Representa un 21% de la masa total de PM₁₀ (7.5 µg/m³) y la contribución media de este factor ha sido la más elevada de todas las estimadas (Figura 7.3). Este factor se relaciona claramente con el de Biomasa 1, puesto que además de trazadores comunes presenta el mismo tipo de evolución estacional (Figuras 7.4 y 7.5). Es decir, máximos niveles en el periodo noviembre - febrero (26.6 y 7.0 µg/m³ de promedio en invierno y otoño, respectivamente) y muy reducidos durante los meses más cálidos del año (0.0 y 2.0 µg/m³ de media en los periodos de verano y primavera, respectivamente). Las máximas contribuciones diarias (>50 µg/m³) se registraron en los meses de diciembre de 2014 y enero de 2015, concretamente en el periodo navideño y coincidiendo con días festivos como el 31/Dic/2014 (aporte estimado de 77.9 µg/m³) o el 06/Ene/2015 (aporte estimado de 57.9 µg/m³). Este factor probablemente representa las contribuciones de **SOA_{Ant} ligado principalmente a las emisiones procedentes de la combustión de biomasa**. En invierno y en condiciones de estabilidad atmosférica en las que la capa de mezcla no alcanza alturas considerables, las emisiones de gases y PM de fuentes locales tienden a alcanzar concentraciones elevadas. Si además hay niveles relativamente elevados de humedad relativa, aumentan las reacciones en fase acuosa que favorecen la formación de SOA por procesos de oxidación (Ervens et al., 2011). En promedio, los valores medios diarios de humedad relativa alcanzaron un valor del 75.5% en el periodo comprendido entre los meses de noviembre de 2014 y febrero de 2015, muy superior al valor registrado durante el resto del periodo de medida (46.9% de

media diaria en junio - octubre 2014 y marzo - junio 2015). Además los niveles medios de humedad relativa diaria fueron más elevados en el periodo noviembre - diciembre 2014 (77.9%) en el que la contribución media estimada de Biomasa 2 ($29.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) fue más elevada que la de Biomasa 1 ($7.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$), que en enero - febrero 2015 (72.8%) en el que la situación fue la opuesta ($34.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de contribución media estimada de la fuente Biomasa 1 frente a $20.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de Biomasa 2). Hay que tener también en cuenta, que la madera para uso de calefacciones domésticas se almacena frecuentemente al aire libre, por lo que es susceptible de acumular elevados niveles de humedad durante el periodo de invierno.

Las contribuciones de los factores Biomasa 1 y Biomasa 2 pueden tener su origen principalmente en las emisiones producidas por los sistemas de calefacción residencial de Villanueva en los que es frecuente el uso de los restos de la poda de olivos, como bio-combustible. Puesto que la planta de Energía de la Loma, S.A. que genera energía por combustión de biomasa y utiliza el orujillo, residuo resultante de la producción del aceite de oliva y posteriormente de la de orujo, como combustible, funciona de manera regular a lo largo de todo el año y ha estado en funcionamiento durante todo el periodo de muestreo, no parece probable que haya contribuido a las aportes estimados de los factores Biomasa 1 y Biomasa 2, puesto que éstos sólo han tenido lugar entre los meses de noviembre y marzo.

Aerosol Orgánico Secundario Biogénico - SOA_{Bio}: 2-metiltreitol, 2-metileritritol, ácido 2-metilglicérico,... Estos componentes son trazadores del SOA que se origina principalmente **a partir de la fotooxidación de las emisiones biogénicas de COVs asociadas al isopreno** (Alier et al., 2013). Representa en promedio un 7% de la masa de PM₁₀ ($2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Figura 7.3). La evolución de los niveles estimados de SOA_{Bio} (Figuras 7.4 y 7.5) parece indicar que las emisiones de precursores biogénicos, que maximizan en los meses de verano (Legrand et al., 2007) fueron la principal fuente del SOA_{Bio} registrado en Villanueva puesto que es cuando se registraron los mayores niveles medios a escala estacional ($5.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La predominancia de las contribuciones de SOA_{Bio} en los meses de verano frente a los de SOA producido por el uso de combustibles fósiles, se ha confirmado en numerosos emplazamientos rurales europeos (Gelencsér et al., 2007), si bien en Villanueva también se ha detectado un máximo relativo de concentración en el periodo de invierno, durante situaciones de estabilidad atmosférica y elevados niveles relativos para este periodo del año de radiación solar incidente.

Compuestos Inorgánicos Secundarios - CIS: NH_4^+ , SO_4^{2-} , Na, Ni, Pb, V, Cd, NO_3^- , MBTCA,.... Este factor representa probablemente el aerosol secundario inorgánico regional compuesto sobre todo por partículas de sulfato amónico y sódico y en menor medida por nitrato amónico y sódico.

El sulfato amónico - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ es la forma más abundante de sulfato en la fracción fina y probablemente es el compuesto secundario inorgánico más abundante y estable presente en la atmósfera. El 100% del NH_4^+ y el 85% del SO_4^{2-} registrado en la fracción PM_{10} en Villanueva estuvo contenido en la fracción fina (Tabla 6.1). En contraste, el contenido de NO_3^- en $\text{PM}_{2.5}$ respecto de PM_{10} fue más reducido, de un 57%, lo que indica la presencia de nitrato grueso, en forma de NaNO_3 o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. El hecho de que en el perfil químico aparezcan aportes significativos de V y Ni, y de otros metales pesados como Pb y Cd, sugiere que en la emisión del SO_2 en fase gas, precursor del SO_4^{2-} , tuvieron una cierta influencia los procesos de combustión de fuel-oil. Representa en promedio un 10% de la masa de PM_{10} ($3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Figura 7.3). La mayor contribución media a nivel estacional se produjo en verano ($4.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Figura 7.3) que es el periodo en el que las reacciones fotoquímicas que dan lugar a la oxidación del SO_2 para formar SO_4^{2-} , se ven favorecidas por los elevados niveles de radiación solar incidente.

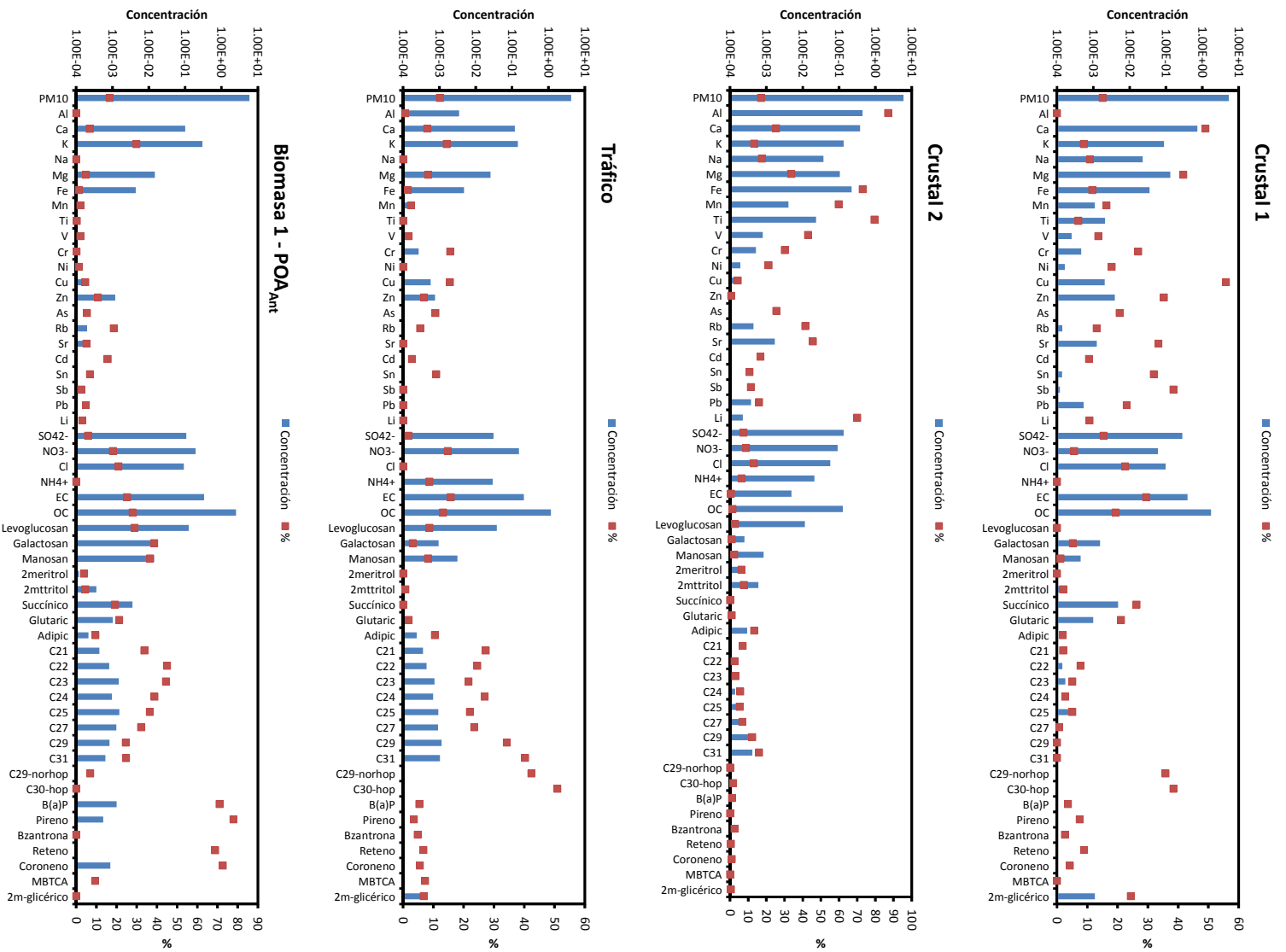


Figura 7.2. Perfiles químicos de los 7 factores identificados como fuentes de PM₁₀ en Villanueva del Arzobispo tras el análisis con PMF.

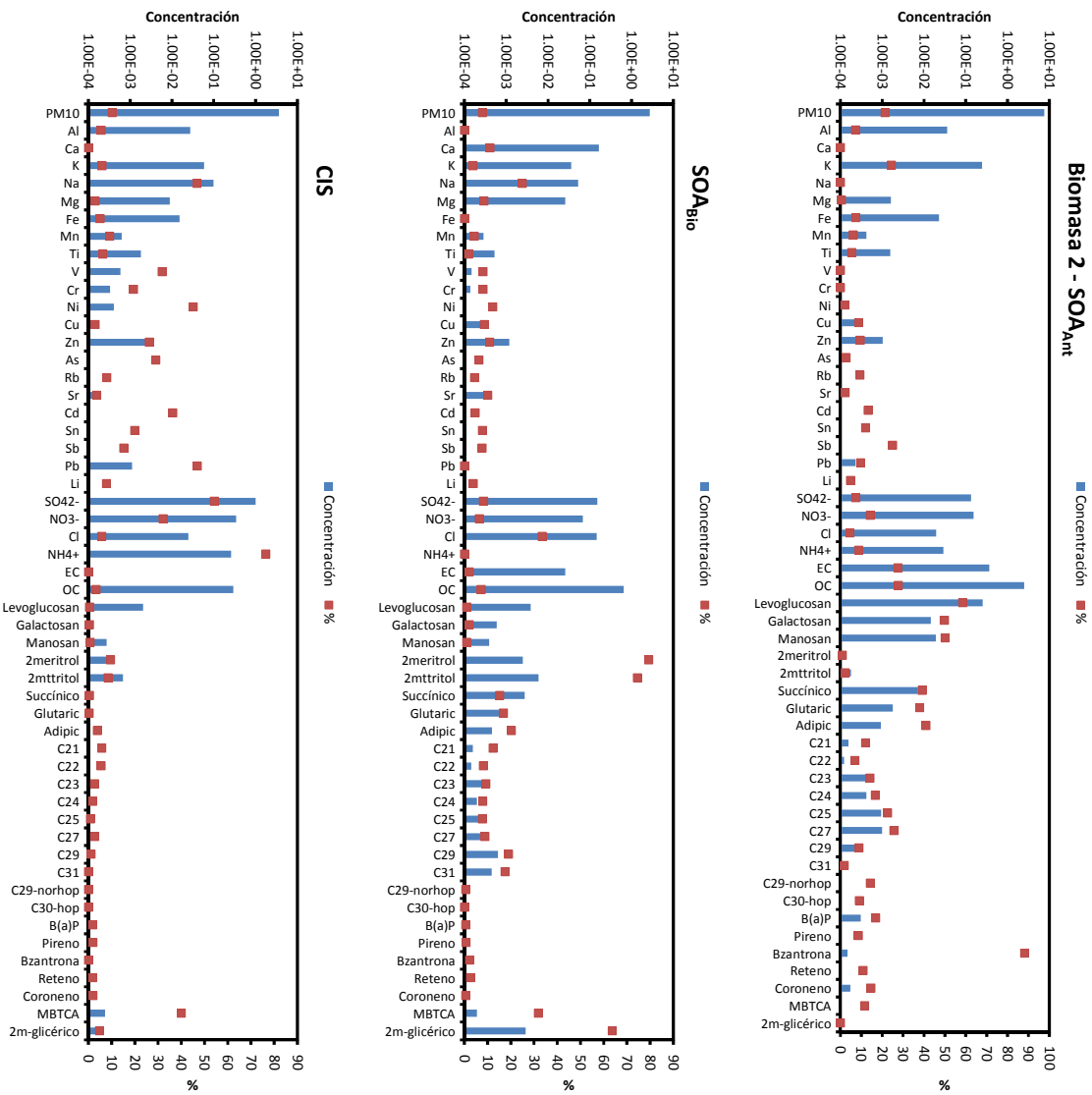


Figura 7.2 (continuación).

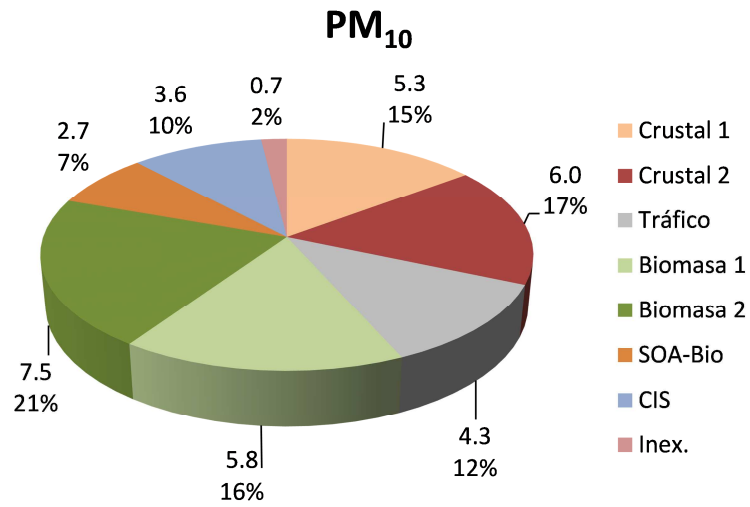


Figura 7.3. Contribución porcentual y en masa ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de las 7 fuentes identificadas con PMF al promedio de los niveles de PM_{10} obtenidos en Villanueva del Arzobispo

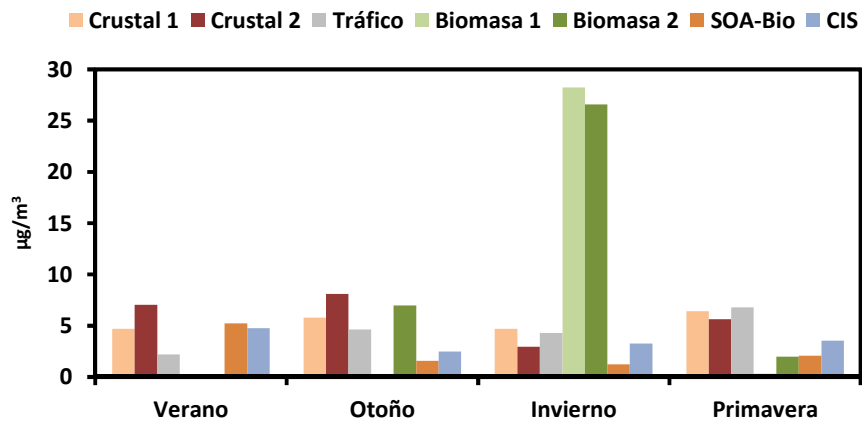


Figura 7.4. Contribución estacional media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de las 7 fuentes identificadas con PMF a los niveles de PM_{10} obtenidos en Villanueva del Arzobispo

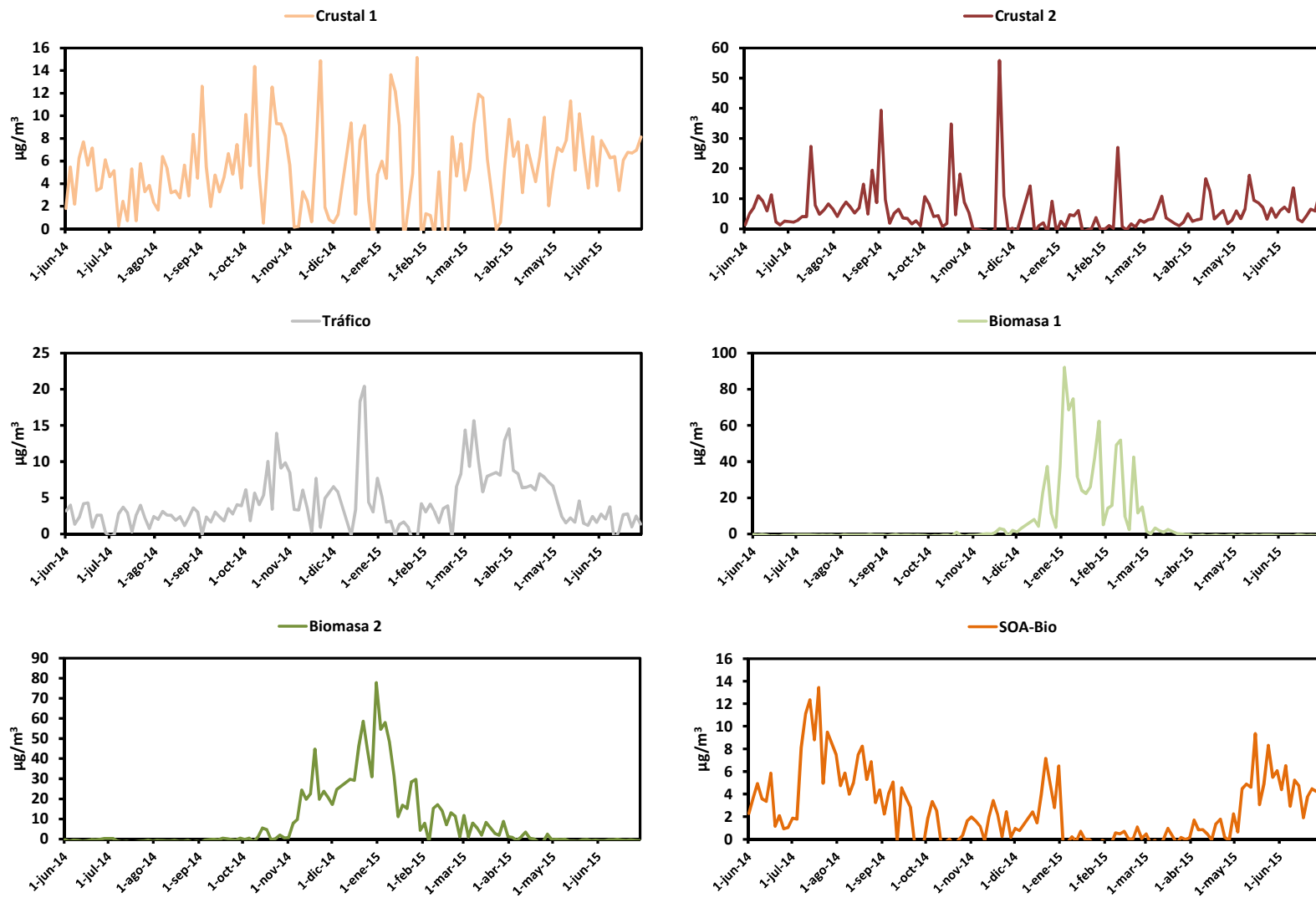


Figura 7.5. Evolución temporal de las contribuciones de las 7 fuentes de PM_{10} identificadas con PMF en Villanueva del Arzobispo.

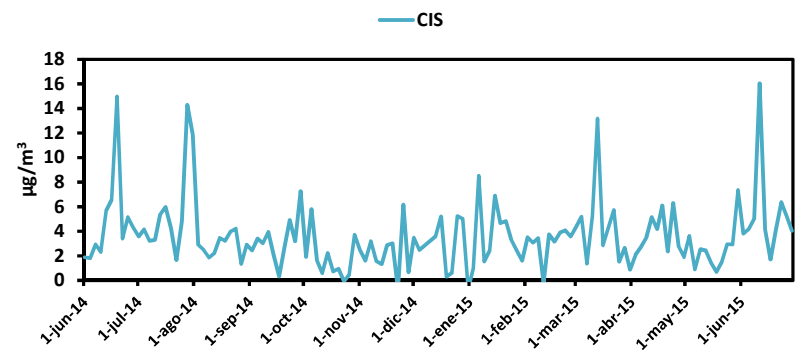
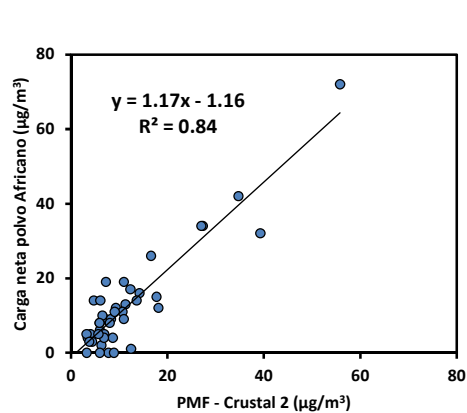
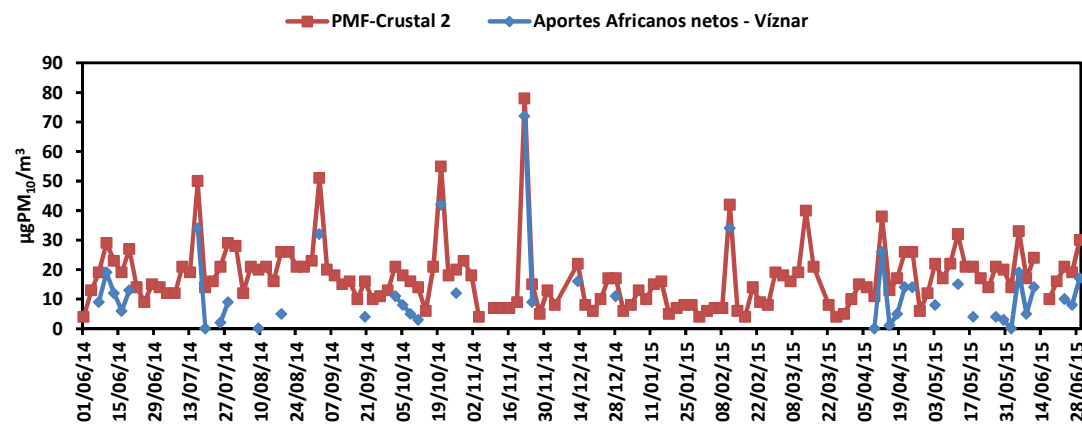


Figura 7.5. (continuación).



a)



b)

Figura 7.6. a): Correlación entre la contribución diaria del factor Crustal 2 en PM_{10} y la carga neta africana en el área sureste peninsular calculada según la metodología descrita en MAGRAMA (2013); estación de fondo rural de referencia: Víznar. b): serie temporal de contribuciones diarias del factor Crustal 2 en PM_{10} y la carga neta africana para el mismo periodo (junio 2014 - junio 2015)

7.2. Fuentes de PM_{2.5}

Los resultados de la aplicación del modelo *Positive Matrix Factorization* a los datos de PM_{2.5} en Villanueva del Arzobispo han permitido identificar 6 factores, como fuentes o procesos de formación independientes. Los perfiles químicos de los factores obtenidos, así como su contribución a la masa de PM_{2.5}, se resumen en la Figura 7.7. La contribución media de cada factor a la masa total de PM_{2.5} durante todo el periodo de medida y durante cada estación del año se muestra en las Figuras 7.8 y 7.9, respectivamente. La Figura 7.10 muestra la evolución temporal de las contribuciones diarias estimadas para cada uno de los factores de PM_{2.5} durante el periodo de medida.

A continuación se describen con detalle el proceso de interpretación de los factores obtenidos con el modelo.

Crustal: Al, Ti, Fe, Mn, Sr, Li, Mg, Ca,... Este factor contiene exclusivamente trazadores del aerosol crustal, sin aportes relevantes ligados a fuentes antropogénicas. Al comparar con los aportes de las fuentes Crustal 1 y Crustal 2 obtenidas en el análisis de la base de datos de PM₁₀ (Figura 7.11), se observa que mientras que con la primera no se ha podido determinar la existencia de una relación lineal significativa ($R^2=0.17$) con la segunda sí que existe una elevada correlación entre los aportes diarios simultáneos de ambas fuentes ($R^2=0.69$). Por ello es muy posible que este factor represente los aportes de **partículas minerales naturales** altamente desagregadas, procedentes tanto de fuentes locales (resuspensión de polvo terrestre) como los producidos por procesos de transporte a media y larga distancia (aportes regionales y de polvo africano).

Representa en promedio un 24% de la masa de PM_{2.5} ($5.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Figura 7.8) con mayores contribuciones medias en los periodos de verano y otoño (8.3 y $6.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Figura 7.9) que en los de invierno y primavera (2.2 y $5.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Figura 7.9).

Tráfico: C29-norhopano, C30-hopano, EC,... La interpretación de este factor es la misma que en PM₁₀. Representa en promedio un 12% de la masa de PM_{2.5} ($3.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Figura 7.8) con una contribución media mayor en el periodo de primavera ($4.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Figura 7.9) y en días laborables ($3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) con respecto a los de fin de semana ($2.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Biomasa 1: HAPs (BaP, Pireno, Reteno, Coroneno), n-Alcanos (C22-C27), anhidroazúcares (Galactosan, Manosan, Levoglucosan), OC,... La interpretación de este factor es la misma que en PM₁₀. Representa un 23% de la masa total de PM_{2.5}, siendo muy similar a la obtenida en PM₁₀ en términos absolutos (5.7 - 5.8 µg/m³, Figuras 7.3 y 7.8) aunque en términos relativos ha sido más elevada. Al igual que en PM₁₀, la contribución de esta fuente ha sido máxima en el periodo de invierno (25.5 µg/m³ de promedio, Figura 7.9) y mínima el resto del año (<1 µg/m³, Figuras 7.9 y 7.10).

Biomasa 2: Benzo[a]Antraceno, anhidroazúcares (Levoglucosan, Galactosan, Manosan), ácidos dicarboxílicos (glutárico, adípico)... La interpretación de este factor es la misma que en PM₁₀. Representa un 28% de la masa total de PM_{2.5} (7.2 µg/m³, Figura 7.8) con mayores aportes medios en invierno y otoño (22.2 y 7.9 µg/m³, respectivamente Figuras 7.9 y 7.10). Al igual que en PM₁₀ ha sido el factor que en promedio ha tenido una contribución mayor durante el periodo de medida.

Aerosol Orgánico Secundario Biogénico - SOA_{Bio}: 2-metiltreitol, 2-metileritritol, MBTCA, ácido 2-metil-glicérico,... La interpretación de este factor es la misma que en PM₁₀ y representa en promedio al igual que en esta fracción un 7% de la masa de PM_{2.5} (1.9 µg/m³, Figura 7.8) con mayores contribuciones medias en los periodos de primavera y verano (1.9 y 3.1 µg/m³, Figura 7.9) que en los de invierno y otoño (1.4 y 0.5 µg/m³, Figura 7.9). En PM_{2.5} también se detecta el máximo relativo de invierno, al igual que en PM₁₀, aunque se trata únicamente de 3 valores puntuales muy elevados.

Compuestos Inorgánicos Secundarios - CIS: NH₄⁺, SO₄²⁻, V, Ni, Pb, Na,... Este factor representa principalmente los aportes de sulfato amónico ((NH₄)₂SO₄) a los niveles de PM_{2.5} en Villanueva. La contribución de este factor en PM_{2.5} se ha reducido considerablemente al compararla con la de PM₁₀. Ello ha sido debido probablemente a que los aportes de partículas de sulfato y nitrato sódico han estado contenidos prácticamente en su totalidad en la fracción PM_{2.5-10} y por eso formaban parte de la contribución estimada de CIS en PM₁₀ pero no en PM_{2.5}. Representa en promedio un 3% de la masa de PM_{2.5} (0.7 µg/m³, Figura 7.8) con una mayor contribución media en el periodo de verano en comparación con los más fríos del año (1.0 y 0.4 µg/m³ en promedio durante verano e invierno, respectivamente, Figura 7.9).

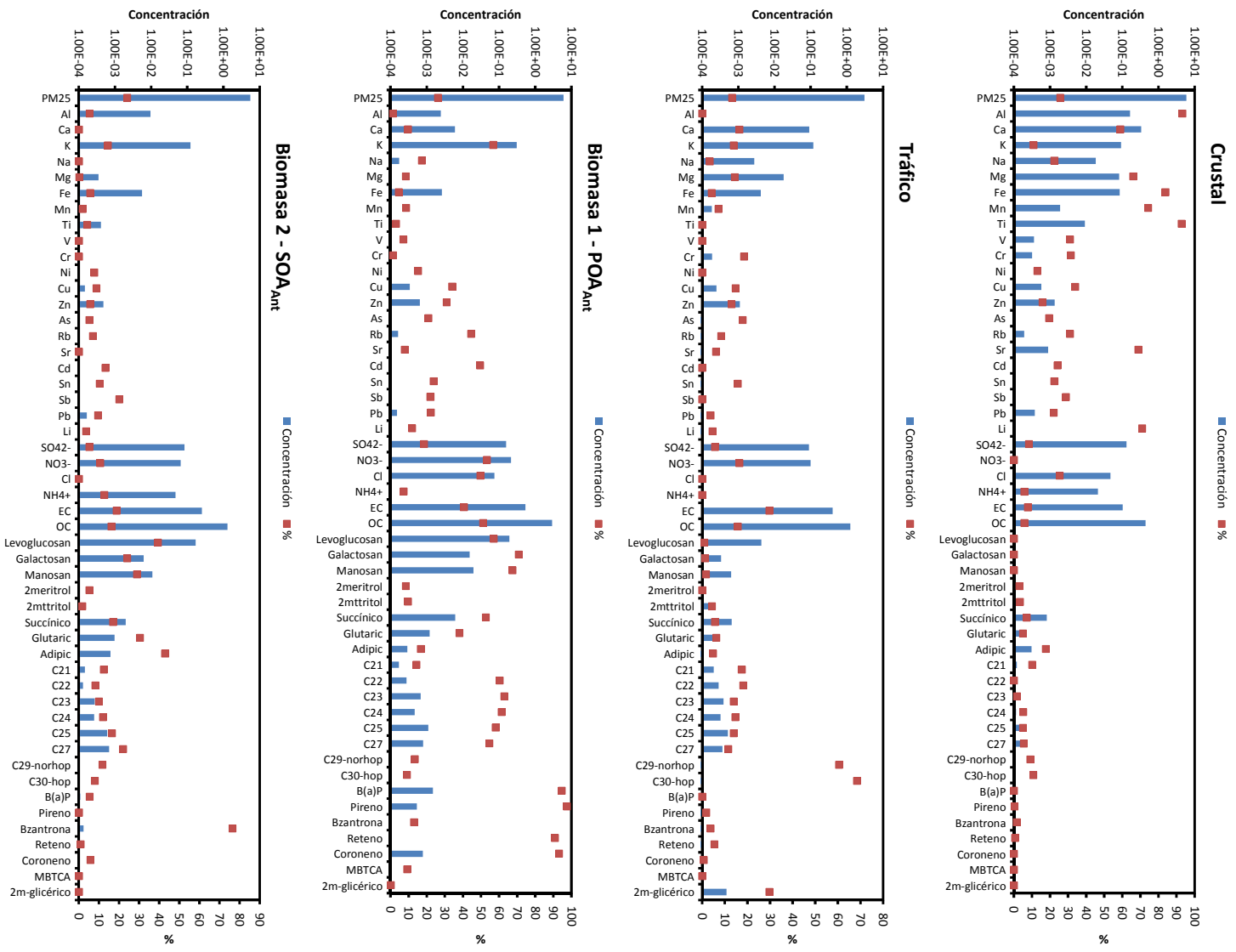


Figura 7.7. Perfiles químicos de los 6 factores identificados como fuentes de PM_{2.5} en Villanueva del Arzobispo tras el análisis con PMF

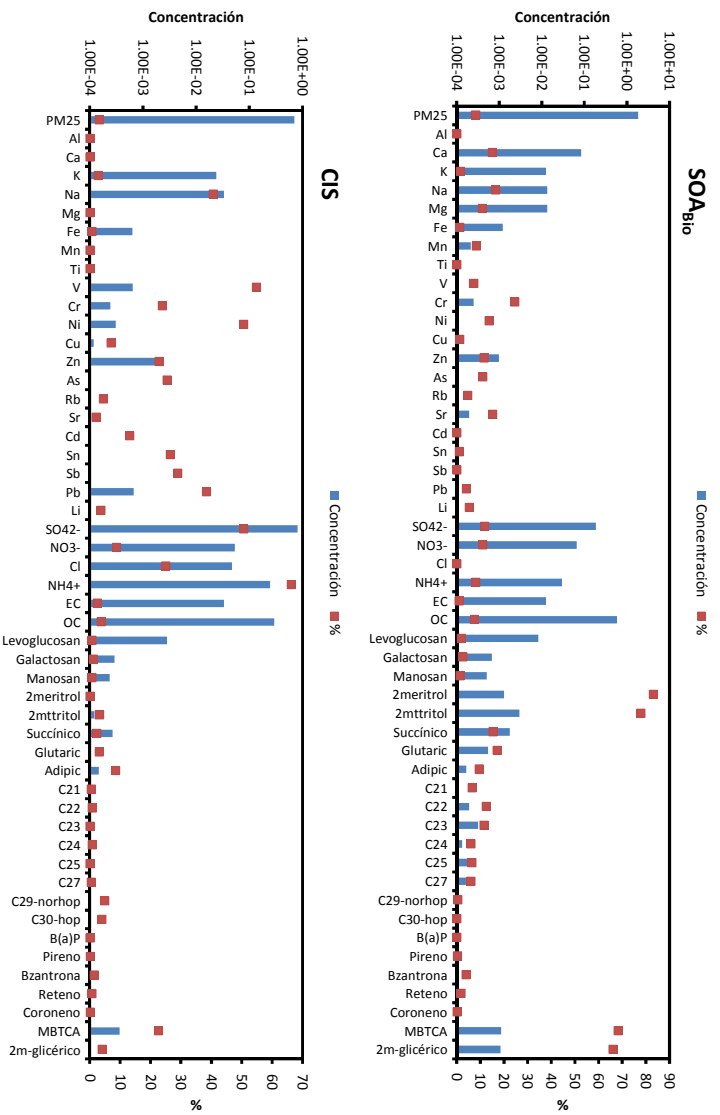


Figura 7.7. (continuación)

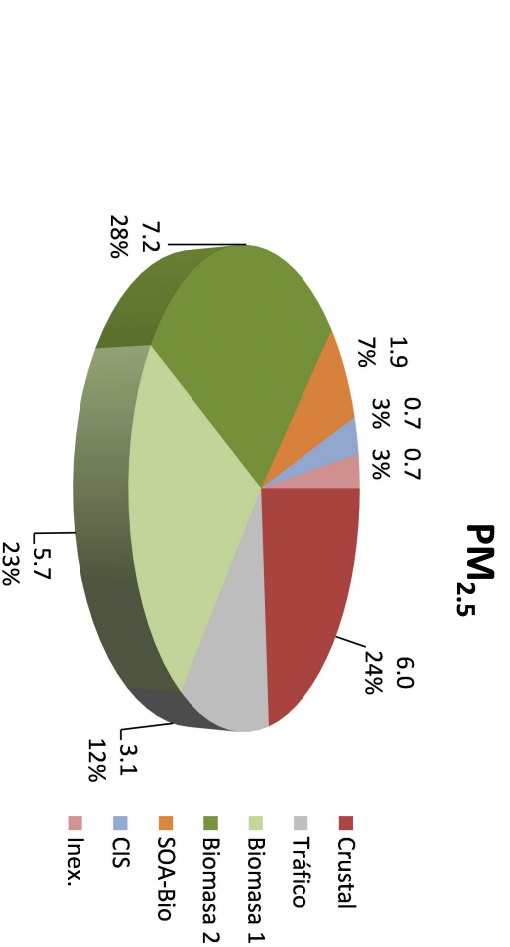


Figura 7.8. Contribución porcentual y en masa ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de las 6 fuentes identificadas con PMF al promedio de los niveles de $\text{PM}_{2.5}$ obtenidos en Villanueva del Arzobispo

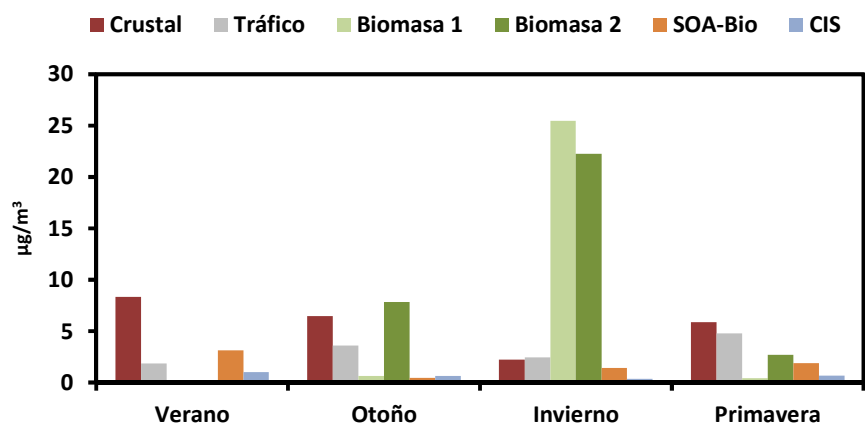


Figura 7.9. Contribución estacional media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de las 6 fuentes identificadas con PMF a los niveles de $\text{PM}_{2.5}$ obtenidos en Villanueva del Arzobispo

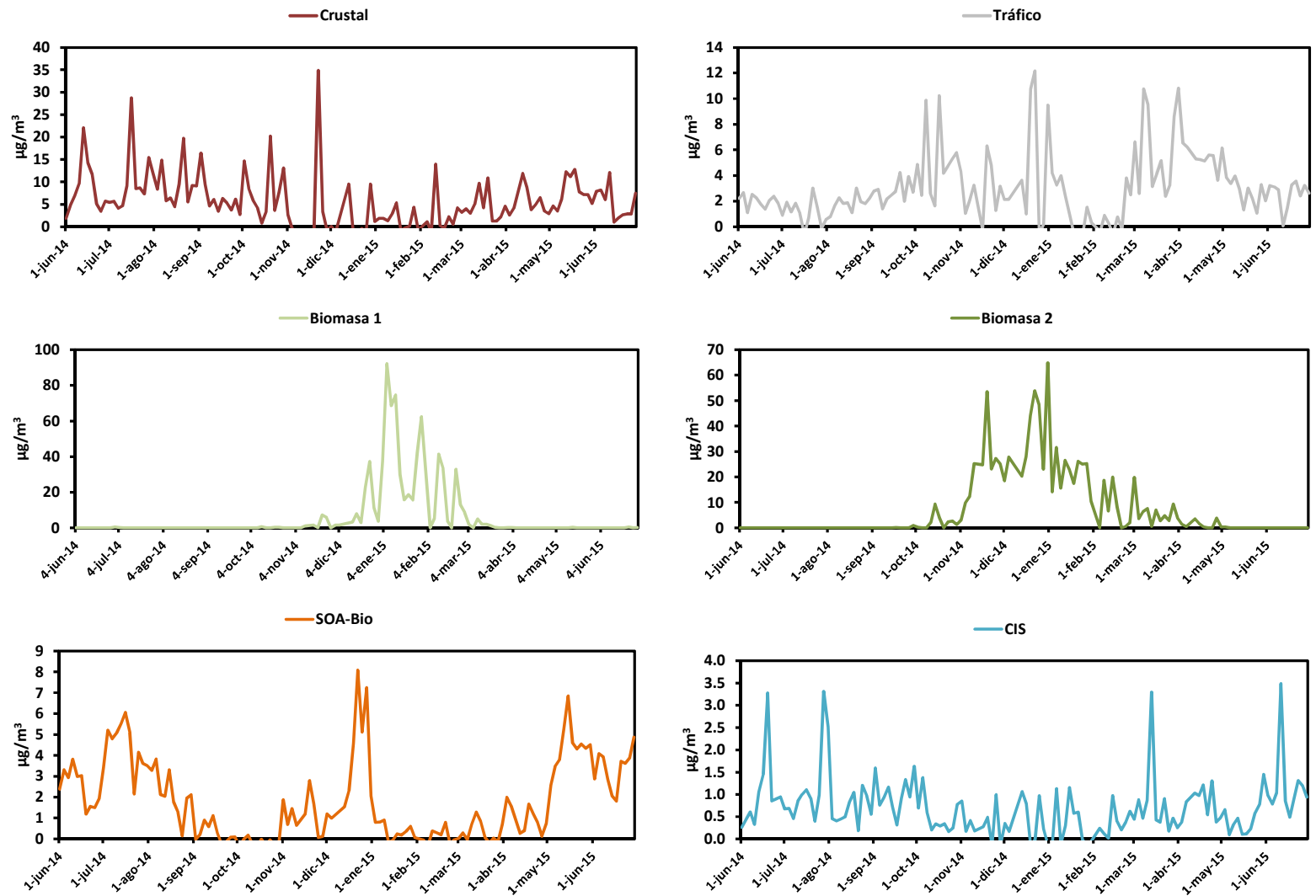


Figura 7.10. Evolución temporal de las contribuciones de las 6 fuentes de PM_{2.5} identificadas con PMF en Villanueva del Arzobispo

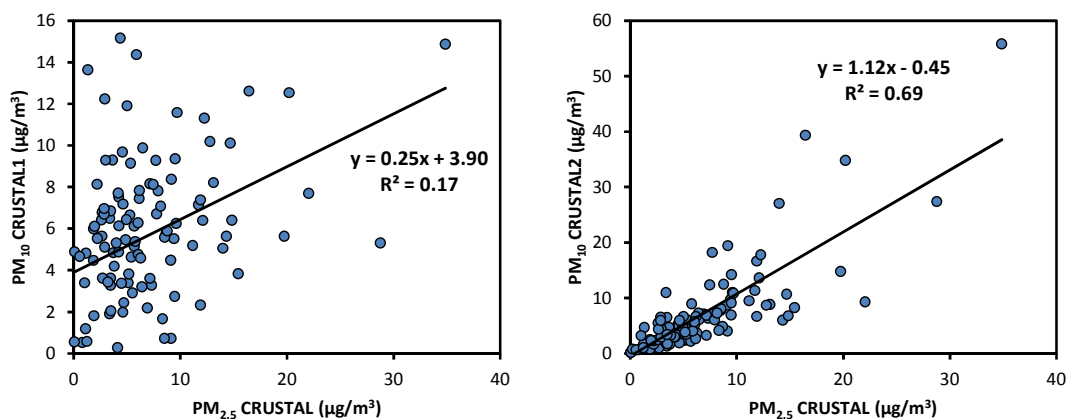


Figura 7.11. Intercomparación entre las contribuciones estimadas de la fuente Crustal en $PM_{2.5}$ con las de las fuentes Crustal 1 (izquierda) y Crustal 2 (derecha) en PM_{10}

7.3. Relación entre las contribuciones de fuentes de PM_{10} y $PM_{2.5}$ y la dirección y velocidad del viento.

Con objeto de evaluar la relación existente entre los niveles estimados de las contribuciones de las fuentes de PM_{10} y $PM_{2.5}$ identificadas con el modelo PMF y los flujos de viento a escala local-regional en el entorno de Villanueva del Arzobispo, se ha llevado a cabo un análisis a partir de la correlación existente entre los valores medios diarios de concentración de estos aportes y de velocidad del viento y las medias vectoriales diarias de la dirección del viento, calculadas a partir de los datos 10-minutales registrados en la estación meteorológica de la AEMET. Para ello se han calculado gráficos “polarPlot” con el software “openair”. Los resultados se muestran en las Figuras 7.12 y 7.13.

Según puede apreciarse en las Figuras 7.12 y 7.13, los valores más elevados de concentración de PM_{10} y $PM_{2.5}$ y de las fuentes de Biomasa 1 y Biomasa 2 en ambas fracciones de tamaño, estuvieron asociados a velocidades de viento muy bajas sin importar la dirección. Esto refleja la elevada influencia en los niveles de PM de las emisiones de las fuentes locales relacionadas con la combustión de biomasa (estufas y calderas residenciales) durante situaciones de estancamiento atmosférico típicas de los meses de invierno, como las descritas en las Figuras 4.8, 4.9 y 4.17. En este tipo de situaciones, las condiciones atmosféricas altamente estables, favorecen la acumulación de las emisiones de contaminantes atmosféricos de origen local y el aumento de sus concentraciones. Además, la situación geográfica de Villanueva del Arzobispo al estar localizada en el interior de un valle, favorece el estancamiento y acumulación de las emisiones de contaminantes atmosféricos producidas por fuentes locales.

Las contribuciones asociadas al tráfico rodado en PM_{10} y $PM_{2.5}$ y a la fuente Crustal 1 en PM_{10} , que incluye los aportes de “road dust”, también tienen sus valores máximos asociados a

velocidades bajas y sin dirección de viento definitiva, aunque en este caso también aparecen asociados a velocidades moderadamente altas. Este hecho se puede interpretar como la demostración de que se trata de aportes de tráfico local, cuyas contribuciones han sido más regulares a lo largo del año que las de las fuentes asociadas a la combustión de biomasa y por lo tanto se han producido en condiciones atmosféricas con velocidades de viento variables. La fuente de Tráfico también presenta contribuciones elevadas asociadas a velocidades moderadamente altas y dirección de viento del NE y del E. En este caso podría tratarse de aportes de tráfico originados en la carretera A-32 que circunvala el casco urbano de Villanueva desde el S hasta el NE.

Los aportes de la fuente Crustal 2 en PM_{10} y Crustal en $PM_{2.5}$ aparecen asociados a velocidades de viento medias y altas y direcciones procedentes del tercer sector de la rosa de vientos, principalmente del SW. La situación es similar para las fuentes SOA_{Bio} y CIS en PM_{10} y $PM_{2.5}$, pero en este caso con direcciones de viento del SW-W. Ello indica que las mayores contribuciones de estas fuentes a los niveles registrados en Villanueva se producen por efecto de ciclos de transporte a escala regional, desde el entorno rural de esta localidad asociados a las direcciones de viento dominantes (tercer cuadrante, Figura 2.3). Es decir, que tienen un origen preferentemente regional y no local.

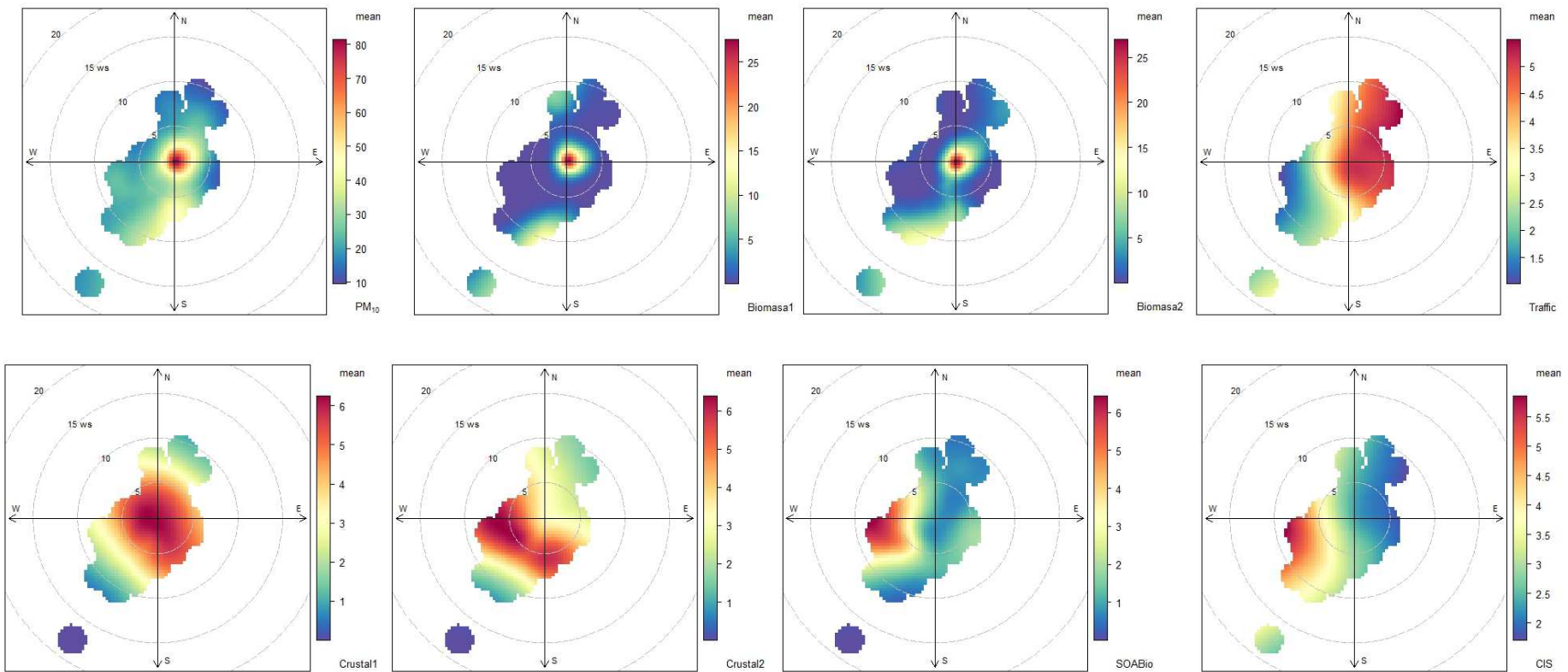


Figura 7.12. Distribución espacial en función de la dirección y velocidad del viento (ws) de las concentraciones estimadas de las contribuciones diarias de las fuentes de PM_{10} identificadas con el modelo PMF en Villanueva del Arzobispo. Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dirección de viento en grados y velocidad de viento en km/h

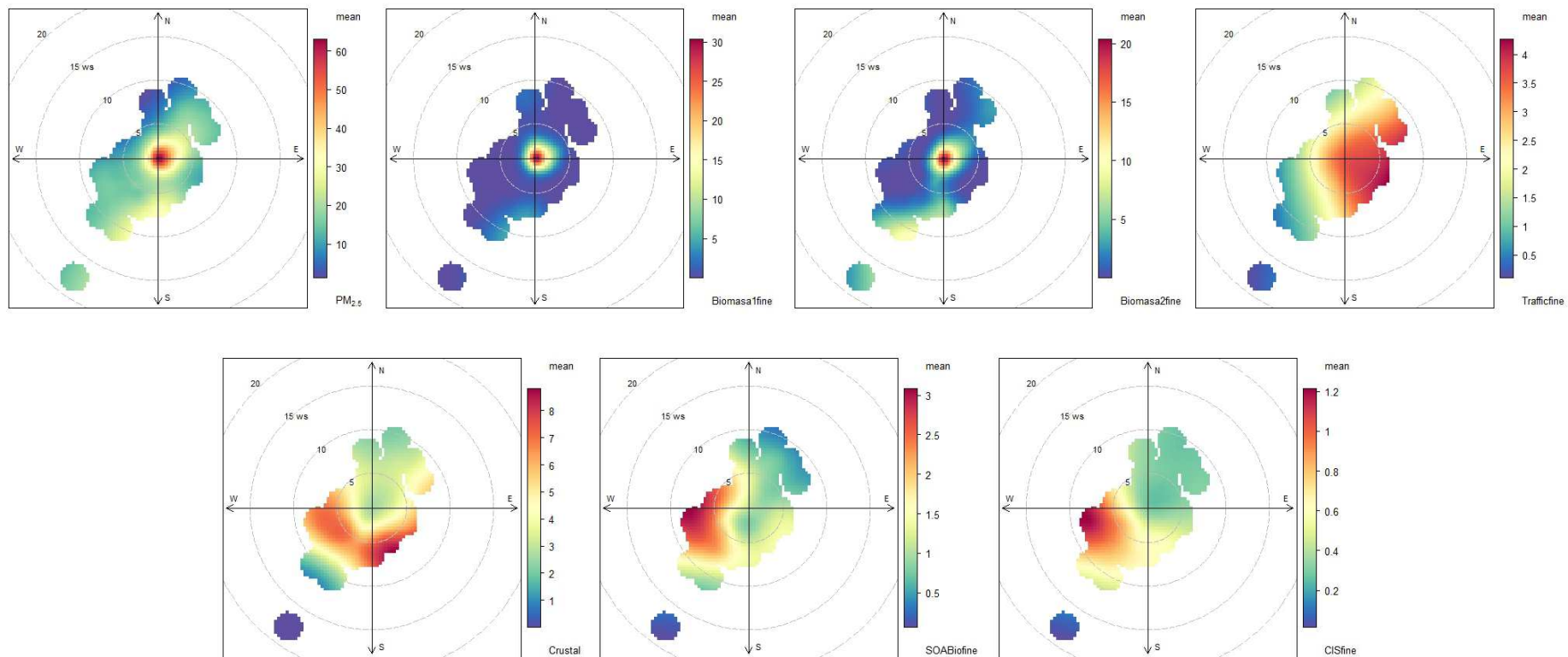


Figura 7.13. Distribución espacial en función de la dirección y velocidad del viento (ws) de las concentraciones estimadas de las contribuciones diarias de las fuentes de PM_{2.5} identificadas con el modelo PMF en Villanueva del Arzobispo. Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dirección de viento en grados y velocidad de viento en km/h

7.4. Contribución de Fuentes de PM₁₀ y PM_{2.5} durante días con superaciones del valor límite diario de PM₁₀

En 21 de las 129 muestras de PM₁₀ obtenidas en Villanueva del Arzobispo, se obtuvieron concentraciones superiores al valor límite diario de PM₁₀ (50 µg/m³) establecido por la Directiva 2008/50/CE (Tabla 5.1 y Figura 7.14). En promedio se obtuvo un nivel de 89 µg/m³ de PM₁₀ durante estos 21 días. Las muestras simultáneas de PM_{2.5} obtenidas en estos días, también presentaron niveles de concentración muy elevados en general, con un valor medio de concentración de 68 µg/m³ de PM_{2.5} (Figura 7.14). De hecho 16 de las 21 muestras de PM_{2.5} también registraron concentraciones por encima de los 50 µg/m³.

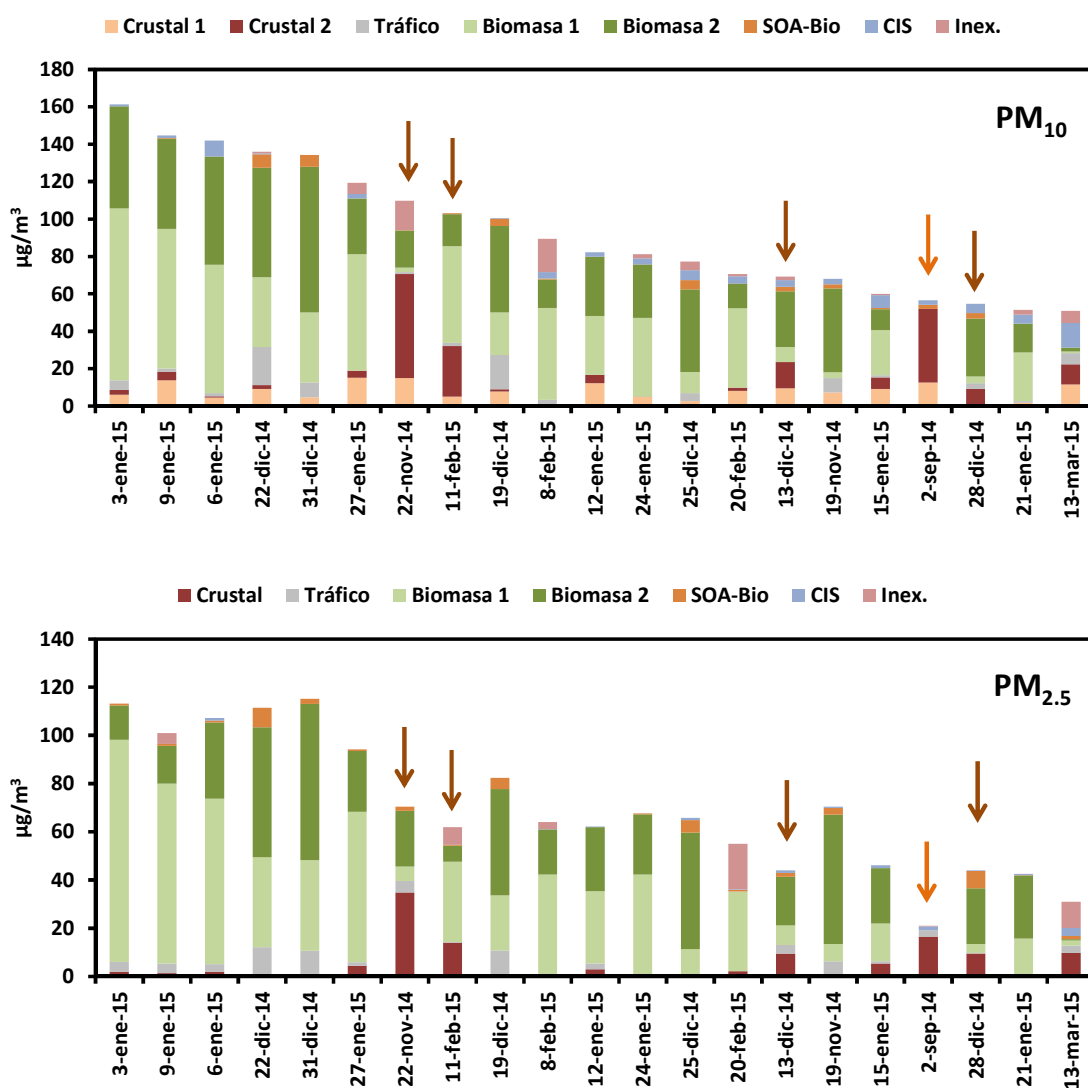


Figura 7.14. Contribuciones estimadas de la fuentes de PM₁₀ y PM_{2.5} identificadas con PMF en los días en que se produjeron superaciones del Valor Límite Diario de PM₁₀ (>50 µg/m³) durante el periodo de muestreo. Las flechas marrones indican los eventos antropogénicos y africanos simultáneos y las naranjas los eventos de intrusión de polvo africano

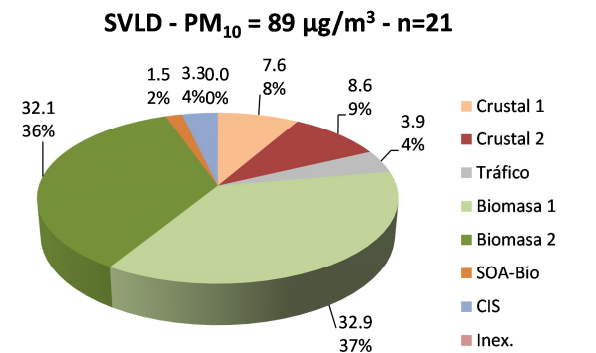
Con excepción de una superación registrada en el mes de Septiembre durante un evento de intrusión de polvo Africano (02/Sep/2014), el resto de las superaciones se registraron entre los meses de noviembre y marzo, la mayoría durante eventos episódicos antropogénicos locales. En este periodo también se han producido eventos de polvo Africano identificados durante cuatro días (22/Nov/2014, 13/Dic/2014, 28/Dic/2014 y 11/Feb/2015) cuyos aportes se sumaron a los de las fuentes antropogénicas locales (eventos ANT+AFR).

En promedio las mayores contribuciones a los niveles de PM_{10} durante los días de superación del valor límite diario han provenido de los aportes de los dos factores asociados a la combustión de biomasa (Biomasa 1 y Biomasa 2), los cuales han superado en los dos casos los $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (>35% de la masa de PM_{10} , Figura 7.15a). La contribución del resto de las fuentes fue mucho más reducida, no superando los $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en promedio ninguno de los casos (Figura 7.15a).

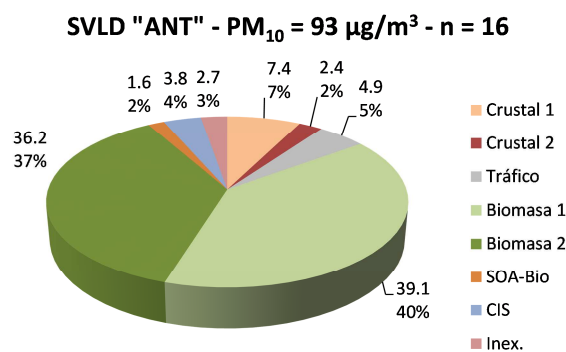
En los días de superación del valor límite diario de PM_{10} durante eventos antropogénicos locales (ANT, Figura 7.15b), la contribución de las fuentes de biomasa fue superior en términos tanto absolutos como relativos (Figura 7.15b). Por el contrario en los días en que se produjeron superaciones del valor límite diario de PM_{10} en condiciones de evento antropogénico con intrusión de polvo Africano (ANT+AFR, Figura 7.15c), la principal contribución se atribuyó a la fuente Crustal 2 (31% de la masa de PM_{10}), la cual cómo ya se comentó representaba a los aportes de polvo mineral natural, seguida de la de la fuente Biomasa 2 (29%) y en menor medida de la de la Biomasa 1 (20%).

Por último en el único caso en que se produjo superación durante un evento de intrusión de polvo africano sin aportes relevantes antropogénicos (AFR, Figura 7.15d), la mayor contribución media se atribuyó de nuevo a la fuente Crustal 2 (39% de la masa de PM_{10}), seguida de la fuente Crustal 1 (21%). Las contribuciones de las fuentes de biomasa fueron inexistentes, puesto que esta superación se produjo el día 02/Sep/2014 (Figura 7.14).

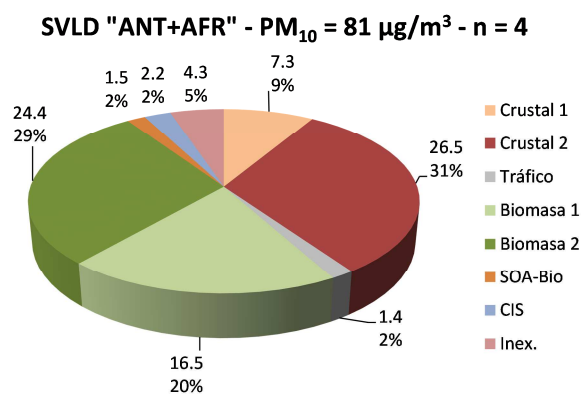
Es interesante resaltar que coincidiendo con los resultados obtenidos anteriormente (apartado 5.1), al aplicar la metodología descrita en MAGRAMA (2013), al sustraer la contribución de la fuente Crustal 2 a los niveles de PM_{10} durante los 5 días en los que se produjeron aportes de polvo africano (los 4 casos ANT+AFR y el único AFR), los valores resultantes de concentración de PM_{10} de los días 02/Sep/2014, 22/Nov/2014 y 28/Dic/2014, resultaron ser inferiores al valor límite diario de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Es decir, que fueron superaciones atribuibles a los aportes de polvo africano.



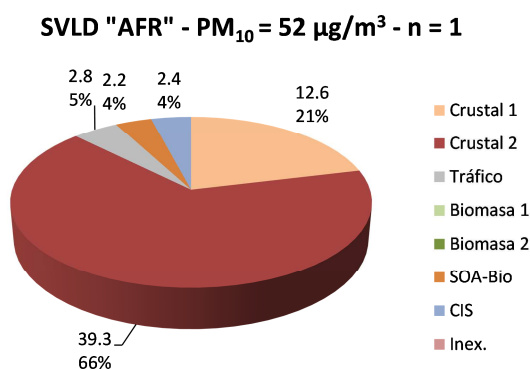
a)



b)



c)



d)

Figura 7.15. Contribuciones medias estimadas de la fuentes de PM₁₀ identificadas con PMF en los días en que se produjeron superaciones del valor límite diario de PM₁₀ (>50 µg/m³) – SVLD durante el periodo de muestreo (a), diferenciando las producidas durante eventos específicos (ANT, (b), ANT+AFR, (c) y AFR, (d)), n = número de muestras diarias

8. ESTUDIO DE LA CONTRIBUCIÓN DE BIOMASA BASADO EN MEDIDAS DE PROPIEDADES ÓPTICAS DEL MATERIAL PARTICULADO

8.1. Metodología: instrumentación y medidas

En el periodo comprendido desde el 19/Nov/2014 hasta el 04/Feb/2016 se instaló un Aethalómetro® modelo AE33 (Magee Sci. Co., Aerosol d.o.o, Slovenia) en la estación de medida de calidad del aire de Villanueva del Arzobispo, Jaén. El objeto de estas medidas era conocer en tiempo real la concentración másica del contenido de *Black Carbon* (carbono negro) en el material particulado (PM).

El carbono negro es el componente más oscuro del PM, principalmente debido a sus características ópticas. Es producto de la combustión incompleta en distintos procesos de generación de energía y aunque aún no está legislado, una buena parte de la comunidad científica apuesta por el establecimiento de límites específicos, ya que existen evidencias claras de su importante papel en el forzamiento radiativo y potenciales daños sobre la salud (UNEP/WHO, 2011; WHO, 2012). A pesar de que aún no existen unos valores definidos en cuanto a efectos sobre la salud humana, se sabe que un incremento de $10 \mu\text{m}^3$ en exposición de black carbon es muchísimo más dañina que sobre el PM_{10} , especialmente en cuanto a mortalidad y altas en los hospitales por enfermedades cardiovasculares estudios (WHO, 2012). Además, las partículas de carbono negro sirven de vía de transporte de otros contaminantes altamente tóxicos, como las dioxinas o los Hidrocarburos Aromáticos Persistentes (HAP), que quedan adsorbidas sobre la superficie de éstas durante su formación y que, gracias a su tamaño nanométrico, son capaces de penetrar eficientemente en el sistema respiratorio, o en la sangre, o a través de la piel.

Dada la diversidad de métodos de medida, basados en diferentes propiedades de este material carbonoso (Briggs and Long, 2016), se utilizará en este estudio el término denominado *black carbon equivalente* (eBC), que es el que se suele aplicar en la comunidad científica al parámetro obtenido mediante técnicas ópticas. Este instrumento se basa en la medida del coeficiente de absorción de luz (b_{abs}) de las partículas de aerosol atmosférico menores a $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) en siete longitudes de onda ($\lambda = 370, 470, 520, 590, 660, 880$ y 95 nm). A partir de estas medidas espectrales, se puede distinguir qué parte de esta absorción se debe a partículas de eBC incluidas en el aerosol atmosférico como resultado de la quema de combustibles fósiles (eBC_{ff}) o biomasa (eBC_{bb}) utilizando el llamado Modelo del Aethalómetro® (Sandradewi et al., 2008). Los

exponentes que describen esta dependencia espectral son los exponentes de Ångström de absorción de combustible fósil (AAE_{ff}) y quema de biomasa (AAE_{bb}). Por lo que,

$$b_{abs} \propto \lambda^{-AAE} \quad (1)$$

La dependencia de eBC debido a combustible fósil con respecto a la longitud de onda es débil, es decir, $AAE \sim 1$. Mientras que eBC por quema de biomasa presenta una dependencia espectral de absorción más fuerte y muestra una mayor absorción en longitudes de onda más cortas, es decir, $AAE > 1$. (Kirchstetter et al., 2004; Russell et al., 2010). Esto se debe principalmente a las distintas características de los compuestos orgánicos co-emitidos junto con el carbono elemental en los dos tipos de combustión.

Las características principales del equipo utilizado se resumen en la siguiente tabla (Tabla 8.1). Una información más detallada sobre las características técnicas y funcionamiento del equipo puede encontrarse en el manual de usuario del fabricante.

Tabla 8.1. Características principales del Aethalómetro® AE33, equipo de medida de black carbon equivalente

Medidas de <i>black carbon equivalente</i> (eBC)	Periodo de medida	Tamaño de corte del cabezal (μm)	Flujo de muestreo (lpm)	Resolución temporal (min)	Unidad de medida de eBC
Aethalómetro® (AE33, Magee Sci. Co., Aerosol d.o.o, Slovenia)	19/Nov/2014 – 04/Feb/2016	PM ₁₀	5	1	ng/m ³

8.2. Valores medios, evolución y contribución de eBC, eBC_{bb} y eBC_{ff} en PM₁₀ y días de superación del valor límite diario

En la Tabla 8.2 se muestran los valores promedio de eBC y los mínimos y máximos, junto con sus correspondientes desviaciones estándar, obtenidos a partir del promedio horario de los datos minutales medidos con el Aethalómetro®, tanto para todo el periodo como para cada estación del año. Además se incluyen las contribuciones de eBC asociadas a quema de biomasa (eBC_{bb}) y combustible fósil (eBC_{ff}) obtenidos mediante el *Modelo del Aethalómetro*.

Tabla 8.2. Valores medios, mínimos y máximos con sus correspondientes desviaciones estándar de eBC obtenidos a partir del promedio horario en el periodo de medida del Aethalómetro®, así como la contribución de combustión de biomasa y combustible fósil

	eBC Promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	eBC Mínimo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	eBC Máximo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	eBC _{bb} (%)	eBC _{ff} (%)
19/Nov/2014 - 04/Ene/2016	2.57 ± 4.88	0.01 ± 2.55	54.98 ± 10.15	42	58
Invierno 2014 - 2015	4.35 ± 6.78	0.06 ± 0.09	54.98 ± 10.15	58	42
Primavera 2015	1.10 ± 1.42	0.05 ± 0.05	22.63 ± 10.52	21	79
Verano 2015	1.02 ± 1.14	0.03 ± 0.11	13.74 ± 5.41	9	91
Otoño 2015	3.86 ± 6.24	0.01 ± 2.55	47.90 ± 13.43	39	61

Como se puede observar en la Tabla 8.2, durante el periodo de medidas en el que estuvo operativo el Aethalómetro®, los valores medios de eBC estuvieron alrededor de 2.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aunque con una dispersión alta como refleja su desviación estándar. Se alcanzaron máximos horarios en torno a 55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ que tuvieron lugar en el invierno de 2014 a 2015. En esta estación del año se registró el valor medio más alto, seguido por el promedio de otoño 2015, siendo estas estaciones aquellas en las que hay un mayor consumo de biomasa para calefacción doméstica.

Estos valores superan los encontrados en zonas rurales en España como los que aparecen en Querol et al., 2013 en el emplazamiento rural de Montseny para el periodo de estudio 2002 - 2010, con un valor promedio de eBC = 0.46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, obtenido utilizando un instrumento MAAP (model 5012 Thermo Scientific). Valores similares se han obtenido en otras zonas rurales de Europa (Gadhavi et al., 2015) como en una zona a 10 km al Sur Edinburgh (UK), para un periodo de estudio de dos meses de Febrero - Abril 2009. El valor promedio fue en este caso de eBC = 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Diffusion Systems Ltd. EEL MD43 reflectometer).

Sin embargo en zonas del Sudeste Asiático, como la India (Guha et al., 2015), con gran influencia de quema de biomasa, los valores son significativamente mayores (promedio anual de 9.35 ± 4.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y sometidos a una gran variación estacional, llegando a un valor medio de eBC de 17.8 ± 9.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en el periodo de invierno en el que se alcanzan los máximos.

En áreas urbanas, a modo de referencia las concentraciones pueden variar entre 1.0 y 8.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aunque puede llegar a decenas de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en áreas muy contaminadas bajo condiciones meteorológicas desfavorables (Cheng et al., 2014), como es el caso de las medidas registradas en estaciones de tráfico en Madrid que bajo condiciones episódicas de alta contaminación pueden alcanzar máximos horarios cercanos a los 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Becerril et al., 2014).

El porcentaje de la contribución relativa a la combustión de biomasa (eBC_{bb}) y de combustible fósil (eBC_{ff}) al total de eBC que aparece indicado en la Tabla 8.2, obtenido a partir del modelo

del Aethalómetro® (Sandradewi et al., 2008), confirma en términos generales una contribución ligeramente superior de este último, cuando se estudia el periodo completo, si bien este comportamiento tiene variaciones estacionales claras. Así las mayores contribuciones de eBC_{ff} se registraron en primavera y verano, estaciones en la casi exclusivamente el eBC tiene un origen fósil, principalmente asociado a la actividad de tráfico en la zona, mientras que la contribución de biomasa se incrementa notablemente en los meses de otoño e invierno, llegando en este caso incluso a superar la contribución de combustible fósil.

En la Tabla 8.3 se muestran los valores promedio de PM₁₀ y los mínimos y máximos obtenidos a partir del promedio horario de los datos diezminutales medidos con el analizador automático de partículas (atenuación a la radiación beta, Thermo Eberline modelo FH62-IR), y corregidos frente al método de referencia que indica la normativa (R.D. 102/2011) con los factores obtenidos según la norma EN 12341 (JA, 2014, 2015), tanto para el periodo completo como para cada estación del año. Se presenta además el ratio de eBC y PM₁₀. En el periodo de medidas 01/06/2014 - 31/12/2015 se registraron en el emplazamiento unas concentraciones promedio de PM₁₀ de 35.6 µg/m³, con máximos horarios significativos muy elevados que se registraron en agosto de 2015 (máximo horario de 522.58 µg/m³ el día 06/08/2016) y que se asocian al impacto directo de la intrusión de polvo africano. Sin embargo los valores promedios estacionales más altos fueron en los meses de otoño e invierno de 2015 principalmente, en los que se alcanzaron máximos horarios en torno a 350 µg/m³. Los ratios eBC/PM₁₀ fueron también más altos durante estas estaciones del año alcanzando el valor más alto de 0.12 como valor promedio en el otoño de 2015. Este comportamiento estacional se observa claramente en las gráficas de la serie temporal de promedios diarios (Figuras 8.1, 8.8, 8.9, 8.10) de PM₁₀, eBC_{bb} y eBC_{ff} en la que se aprecia la mayor contribución de biomasa en los periodos de noviembre y diciembre y la prácticamente nula contribución en los meses de mayo a octubre.

Tabla 8.3. Valores medios, mínimos y máximos con sus correspondientes desviaciones estándar de PM₁₀ obtenidos a partir del promedio horario, así como el ratio de eBC y PM₁₀

	PM ₁₀ Promedio (µg/m ³)	PM ₁₀ Mínimo (µg/m ³)	PM ₁₀ Máximo (µg/m ³)	eBC/PM ₁₀
01/Jun/2014 - 31/Dic/2015	35.59 ± 39.84	3.48 ± 0.00	522.58 ± 27.88	
Verano 2014	23.92 ± 13.55	6.15 ± 0.00	111.52 ± 15.34	
Otoño 2014	35.00 ± 38.96	3.69 ± 0.00	323.49 ± 29.99	
Invierno 2014 - 2015	53.55 ± 59.36	3.48 ± 0.00	343.58 ± 12.37	0.10 ± 0.10
Primavera 2015	22.25 ± 17.03	3.48 ± 0.00	197.01 ± 38.41	0.06 ± 0.06
Verano 2015	34.64 ± 34.28	3.48 ± 0.00	522.58 ± 27.88	0.04 ± 0.05
Otoño 2015	42.35 ± 47.01	3.48 ± 0.00	328.47 ± 17.02	0.12 ± 0.15

El total de días de superación del valor límite diario de PM₁₀ establecido (50 µg/m³) entre el 1 de junio de 2014 (fecha de inicio del muestreo manual de PM₁₀ y PM_{2.5} considerado como periodo de estudio en este informe) y el 31 de diciembre de 2015, fue de 120 días (sin descontar los días de aporte de polvo africano) con el siguiente desglose por años:

- ❖ 1 de junio de 2014 – 31 de diciembre de 2014: 32 días
- ❖ 1 de enero de 2015 – 31 de diciembre de 2015: 88 días

En la Tabla 8.4, se indican los días en los que se ha superado el valor límite diario de PM₁₀, la concentración correspondiente de PM₁₀ y la de eBC debida a quema de biomasa y combustible fósil. Además se incluye una columna en la que se especifica si el día corresponde a fin de semana (FDS) y si ha habido un episodio africano (intrusión de polvo proveniente del desierto del Sáhara, SDI).

Tabla 8.4. Valores de PM₁₀ en los días de superación del valor límite diario, así como la concentración de eBC debida a quema de biomasa y combustible fósil en el periodo 01/06/2014-30/12/2015

Fecha superación del valor límite diario de PM ₁₀ (VLD = 50µg/m ³)	Concentración PM ₁₀ Beta (µg/m ³)	eBC _{bb} (µg/m ³) (bb = quema biomasa)	eBC _{ff} (µg/m ³) (ff = combustible fósil)	Incidencias*
06/06/2014	78.61			SDI
16/07/2014	56.48			SDI
17/07/2014	52.69			SDI
18/07/2014	54.91			SDI
02/09/2014	59.98			SDI
20/10/2014	52.81			SDI
21/10/2014	68.21			SDI
18/11/2014	66.79			
19/11/2014	56.27			
20/11/2014	55.91	2.65	3.43	SDI
21/11/2014	80.04	2.30	3.87	SDI
22/11/2014	118.11	1.95	2.13	FDS + SDI
23/11/2014	98.66	1.04	0.94	FDS + SDI
24/11/2014	60.23	1.15	2.24	SDI
06/12/2014	57.48	2.80	0.46	
08/12/2014	63.96	2.10	1.34	
10/12/2014	87.82	1.30	1.16	
11/12/2014	79.10			
12/12/2014	87.05			SDI
13/12/2014	60.75			FDS + SDI
18/12/2014	80.73	5.05	3.75	
19/12/2014	81.91	5.03	3.77	
20/12/2014	76.88	4.49	2.42	FDS
21/12/2014	105.76	6.72	3.09	FDS

22/12/2014	117.87	6.44	5.43	
23/12/2014	116.17	7.11	4.20	
24/12/2014	125.89	7.29	3.21	
25/12/2014	57.55	3.21	1.40	
26/12/2014	108.34	6.52	3.19	
27/12/2014	70.11	3.27	2.33	FDS + SDI
30/12/2014	114.70	3.06	2.40	
31/12/2014	107.28			
01/01/2015	124.95			
02/01/2015	115.30			
03/01/2015	112.64			FDS
04/01/2015	108.07			FDS
05/01/2015	101.89			
06/01/2015	107.99			
07/01/2015	115.42	6.75	6.39	
08/01/2015	102.43	5.43	3.66	
09/01/2015	101.80	5.86	4.78	
10/01/2015	115.50	6.79	3.97	FDS
11/01/2015	90.08	5.30	3.01	FDS
12/01/2015	68.32	3.32	3.12	
13/01/2015	80.85	3.97	3.44	
14/01/2015	103.00	5.17	4.38	
15/01/2015	50.10	1.59	1.97	
23/01/2015	70.93	3.92	1.87	
24/01/2015	63.61	3.97	1.53	FDS
25/01/2015	65.64	2.28	1.47	FDS
26/01/2015	83.34			
27/01/2015	89.51			
28/01/2015	52.57			
08/02/2015	57.43	4.97	0.48	FDS
10/02/2015	63.26	4.69	2.05	SDI
11/02/2015	83.78	4.05	1.48	SDI
13/02/2015	52.18	1.95	0.99	
20/02/2015	54.98	3.45	1.75	
03/03/2015	57.98	1.95	2.02	
06/03/2015	52.01	2.88	2.08	
14/04/2015	58.73	0.26	1.02	SDI
13/05/2015	57.73	0.14	1.97	SDI
14/05/2015	54.84	0.13	1.22	SDI
13/06/2015	60.74	0.02	0.40	FDS + SDI
04/07/2015	50.90	0.14	1.05	FDS + SDI
06/07/2015	63.71	0.36	2.42	SDI
07/07/2015	59.93	0.58	1.67	SDI
08/07/2015	55.28	0.19	1.03	SDI
09/07/2015	62.91	0.16	1.01	SDI

05/08/2015	53.55	0.11	1.16	SDI
06/08/2015	178.40	0.35	1.15	SDI
07/08/2015	171.62	0.33	0.81	SDI
08/08/2015	98.83	0.21	1.36	FDS + SDI
09/08/2015	59.55	0.22	0.57	FDS + SDI
10/08/2015	59.22	0.13	1.07	SDI
11/08/2015	76.92	0.17	0.90	SDI
12/08/2015	54.08	0.12	0.77	SDI
30/08/2015	50.42	0.10	0.77	FDS + SDI
31/08/2015	70.26	0.13	0.84	SDI
11/11/2015	57.46	2.10	5.23	
14/11/2015	54.29	2.59	3.18	FDS
15/11/2015	50.36	2.31	2.57	FDS
16/11/2015	52.64	2.01	3.82	
17/11/2015	58.06	2.52	2.95	
18/11/2015	63.59	2.80	4.00	
19/11/2015	64.44	3.21	3.84	
24/11/2015	62.03	3.84	2.44	
26/11/2015	65.48	3.39	3.83	
27/11/2015	61.58	4.06	3.12	
28/11/2015	55.71	2.94	1.42	FDS
29/11/2015	87.00	6.25	2.34	FDS
30/11/2015	98.00	5.73	4.60	
01/12/2015	84.85	4.37	3.15	
02/12/2015	105.99	6.89	3.26	
03/12/2015	96.11	2.52	5.62	
04/12/2015	73.33			
05/12/2015	97.38			FDS + SDI
06/12/2015	105.91			FDS + SDI
07/12/2015	86.90			
08/12/2015	70.53			
11/12/2015	82.84	3.80	3.91	
12/12/2015	82.99	5.00	3.39	FDS + SDI
13/12/2015	59.14	2.42	2.36	SDI
14/12/2015	79.05	3.63	3.14	SDI
15/12/2015	125.32	5.67	4.44	SDI
16/12/2015	120.29	3.17	4.62	SDI
17/12/2015	90.68			SDI
18/12/2015	123.47	4.31	5.73	SDI
19/12/2015	97.42			FDS + SDI
20/12/2015	86.67			FDS + SDI
21/12/2015	118.52	1.35	2.12	SDI
22/12/2015	108.81			SDI
23/12/2015	86.56			SDI
24/12/2015	98.48			SDI

25/12/2015	94.16	SDI
26/12/2015	111.09	FDS
27/12/2015	100.91	FDS + SDI
28/12/2015	81.62	SDI
29/12/2015	65.68	SDI
30/12/2015	51.53	SDI

* FDS: Fin de semana. SDI: Intrusión polvo sahariano

Nota 1: Promedio diario de PM_{10} del equipo Beta desde las 00:00 UTC hasta las 23:50 UTC.

Nota 2: Promedio contribución diaria de eBC_{bb} y eBC_{ff} desde las 00:00 UTC hasta las 23:59 UTC.

- Factor de corrección 2014 = 1.23 (proporcionados por la Junta de Andalucía para 2014)

- Factor de corrección 2015 = 1.16 (proporcionados por la Junta de Anadalucía para 2015)

Se incluyen a continuación las gráficas de evolución diaria basada en promedios diarios (Figura 8.1) y promedios horarios (Figura 8.2 a Figura 8.25) de PM_{10} , eBC_{bb} y eBC_{ff} . En la parte superior de las Figuras 8.2 – 8.25 (excepto Figura 8.7) se representan los datos meteorológicos relativos a la velocidad (m/s) y dirección (grados) de viento. Para el período comprendido entre el 1 de junio de 2014 y el 8 de septiembre de 2015 se han utilizado los datos facilitados por la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) pertenecientes a la estación meteorológica de dicho organismo. A partir del 9 de septiembre de 2015 se han empleado los datos medidos en la estación de calidad del aire de la Junta de Andalucía en Villanueva del Arzobispo.

Las contribuciones de eBC debidas a combustible fósil (eBC_{ff}) y quema de biomasa (eBC_{bb}) se representan en las figuras mediante las áreas sombreadas de gris y marrón, respectivamente. La suma de las dos contribuciones corresponde a la concentración total de black carbon equivalente (eBC).

En las gráficas de las Figuras (Figura 8.2 a Figura 8.25) siguientes se aprecia la evolución diaria de la concentración de PM_{10} , y las variables meteorológicas dirección y velocidad de viento, así como las claves sobre la presencia de intrusión de polvo, fin de semana o ambas condiciones. En la evolución de la concentración de PM_{10} se observa en general en los días laborables, dos máximos relativos centrados en la mañana y en la tarde, asociados a periodos de máxima actividad antropogénica.

En algunos casos, se registraron situaciones de aportes de polvo africano que afectaron a los niveles de concentración de PM_{10} . Por ejemplo, los días 22/Nov/2014 y 23/Nov/2014 (Figura 8.6) se registró con un viento de procedencia Sur y velocidad del viento relativamente alta. Este

fenómeno dio lugar a la ventilación y limpieza (niveles de eBC bajos) de la masa de aire con características locales y un aporte externo de masa cargada de polvo que elevó las concentraciones alcanzándose máximos horarios de PM₁₀ superiores a 320 µg/m³ y 180 µg/m³ ambos días respectivamente (Figura 8.6). La confirmación del origen africano se muestra en la Figura 8.7 que representa las retrotrayectorias de masas de aire calculadas con el modelo de la NOAA HYSPLIT que confirman la procedencia Norte Africana de la masa de aire para esos días.

En general en los fines de semana y festivos se produjo un incremento de la contribución de biomasa (eBC_{bb}) (Figuras 8.8, 8.9, 8.10, 8.11) que dio lugar a concentraciones elevadas de PM₁₀ (Figura 8.8), como el periodo de tres días seguidos festivos del 6 - 8/Dic/2014, y en las que también se observa el efecto de sábado tarde-noche, período en el que se suele registrar el máximo del fin de semana, aunque lógicamente todo ello modulado por las condiciones meteorológicas de estabilidad y viento que favorecen o inhiben la dispersión de contaminantes. De hecho en el ejemplo anterior de la Figura 8.8, aunque no se dispone de datos del Aethalómetro® por haber quedado inoperativo por saturación de los filtros, se observa en esta gráfica los altos valores observados de PM₁₀ en los días laborables debidos principalmente a las condiciones de fuerte estabilidad atmosférica, con velocidades del viento muy bajas, lo que produjo una acumulación de contaminantes durante toda esa semana.

En la Tabla 8.5 se muestran las diferencias en la contribución de biomasa y combustible fósil en el eBC según los tipos de días de la semana. Se observa en general una mayor contribución de eBC_{ff} con respecto a eBC_{bb}, salvo los domingos y festivos en los que el cese o la reducción de un gran número de actividades antropogénicas que incluirían al tráfico cede el protagonismo a la combustión de biomasa que domina la fracción de eBC en estos días.

Tabla 8.5. Contribución relativa de eBC_{bb} y eBC_{ff} al total de eBC según días laborables fines de semana y festivos

20/Nov/2014 - 31/Dic/2015	eBC _{bb} (%)	eBC _{ff} (%)
Días Laborables	40	60
Sábados	44	56
Domingos	51	49
Festivos	54	46
Domingos + Festivos	52	48
Fin de semana + Festivos	45	55

El perfil típico de comportamiento en un día laborable de invierno sería el que se muestra en la Figura 8.13, con dos máximos relativos diarios, el primero con mayor contribución de eBC_{ff} y el segundo, que alcanza mayores concentraciones de PM₁₀ con mayor contribución de eBC_{bb} asociado a combustión de biomasa. Este perfil no obstante, va variando progresivamente con el

tiempo a lo largo del año, y en el mes de marzo, dependiendo de las condiciones ambientales y meteorológicas, va disminuyendo progresivamente la contribución relativa de eBC_{bb} y aumentando la de eBC_{ff} (Figura 8.14 y siguientes). Bajo determinadas situaciones de viento muy débil o prácticamente en calma, se registra a partir de esta época un máximo relativo mayor durante la mañana, principalmente asociado a eBC_{ff} , y según se ha comprobado con valores de otros contaminantes medidos en la estación de Villanueva, asociados a incrementos en NO_2 , lo que demuestra un origen antrópico vinculado a otro tipo de actividad (Figuras 8.14, 8.16, 8.17, 8.18) que se repite durante los meses de verano.

Al comenzar el otoño, los máximos relativos de PM_{10} y la contribución de eBC_{ff} vuelven a incrementarse a última hora de la tarde (Figura 8.22, 8.23), mientras que a finales de noviembre comienza a ser claramente mayor la contribución de eBC_{bb} (Figuras 8.24, 8.25) respecto a la de eBC_{ff} y los máximos diarios suelen ser también a esta hora.

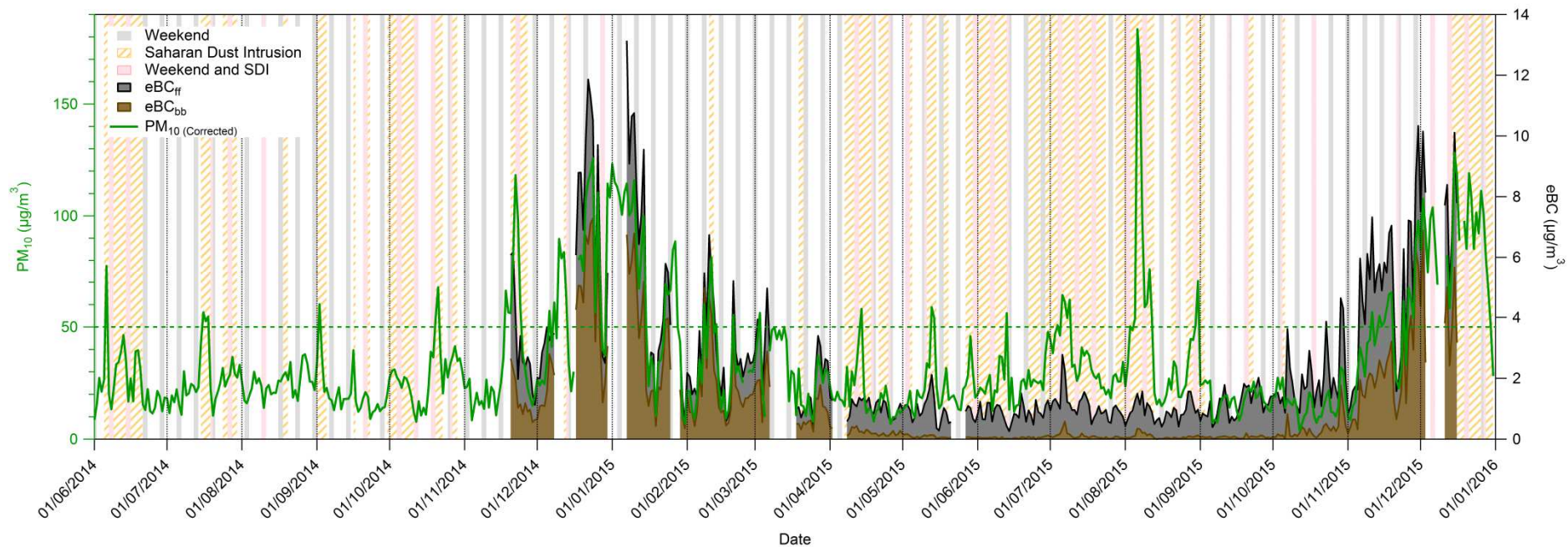


Figura 8.1. Serie temporal: Promedio diario de PM₁₀, eBC_{bb} y eBC_{ff}

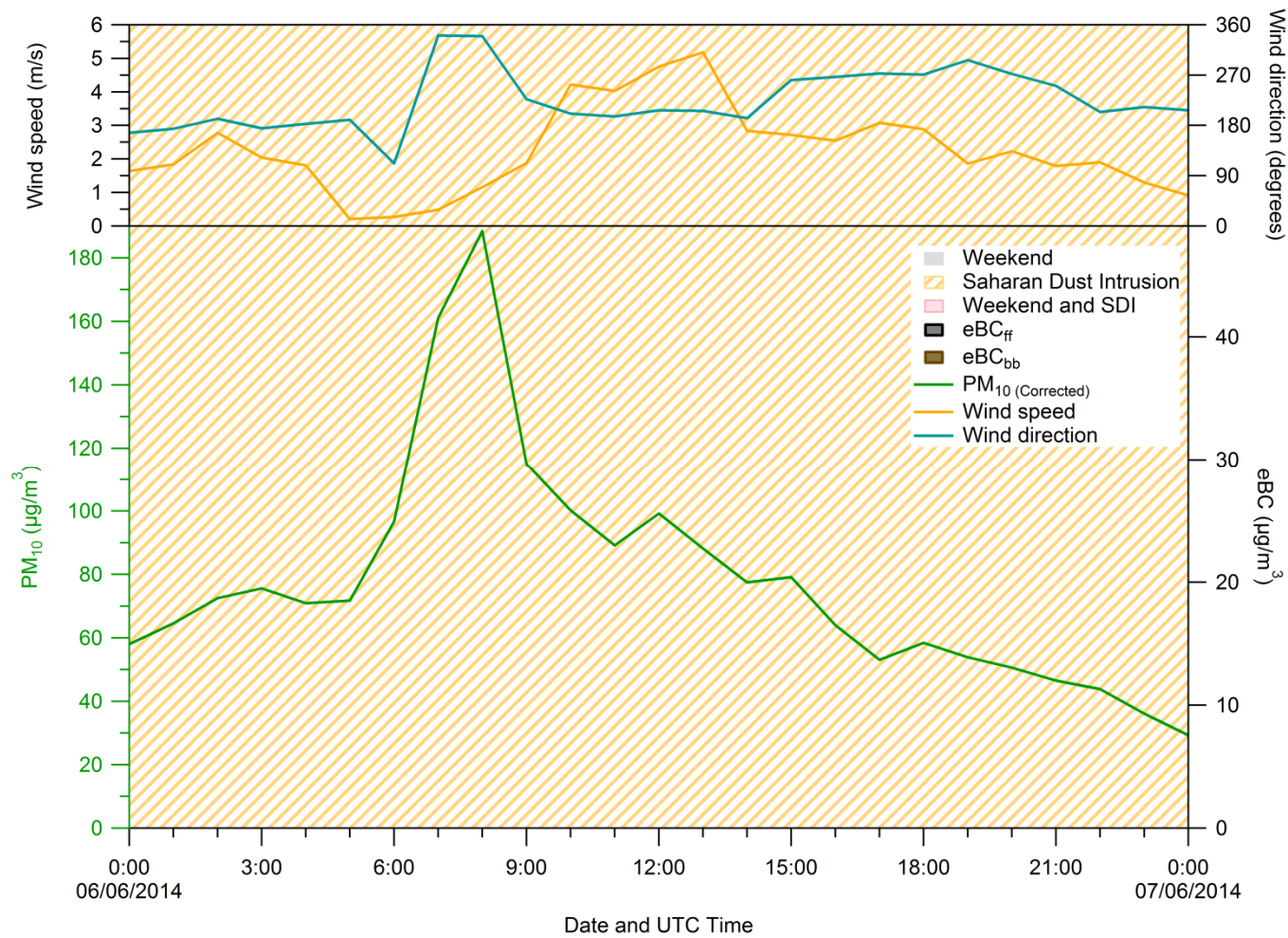


Figura 8.2. Día 6 de junio de 2014 (promedio horario)

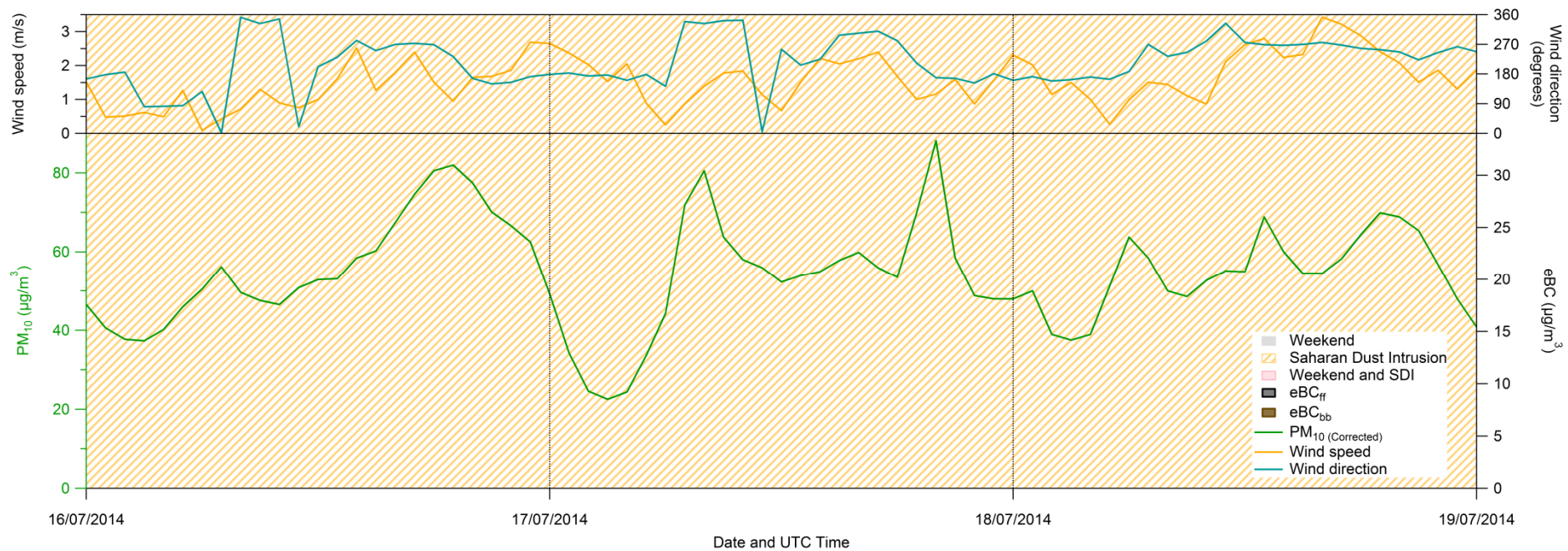


Figura 8.3. Días 16 de julio de 2014 - 18 de julio de 2014 (promedio horario)

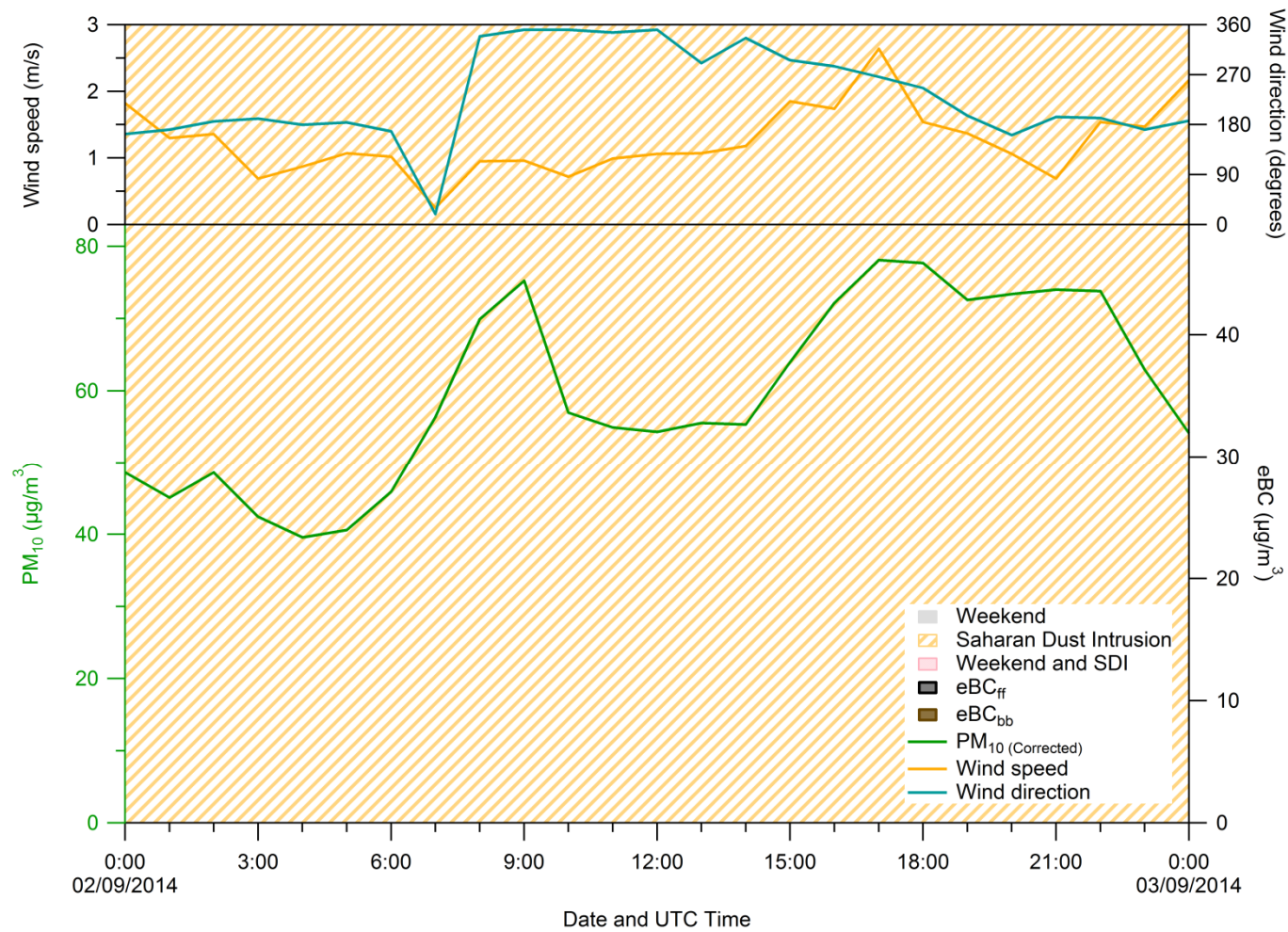


Figura 8.4. Día 2 de septiembre de 2014 (promedio horario)

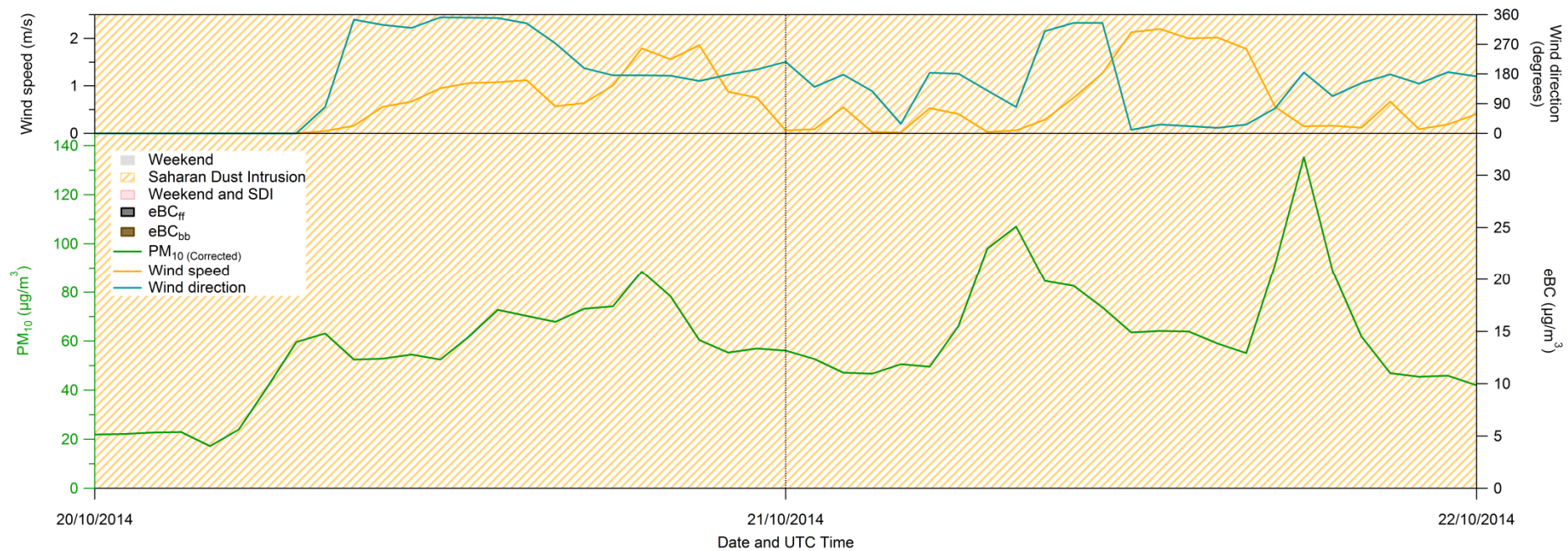


Figura 8.5. Días 20 de octubre de 2014 - 21 de octubre de 2014 (promedio horario)

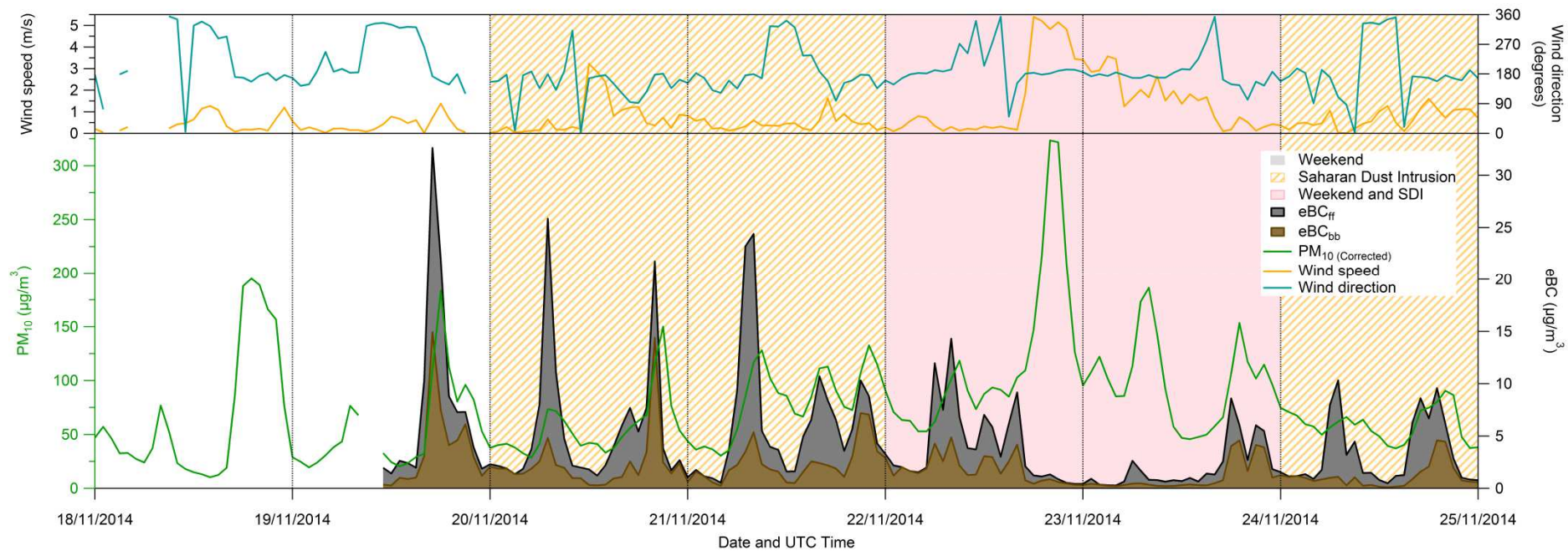


Figura 8.6. Días 18 de noviembre de 2014 - 24 de noviembre de 2014 (promedio horario)

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectories ending at 0000 UTC 24 Nov 14
 GDAS Meteorological Data

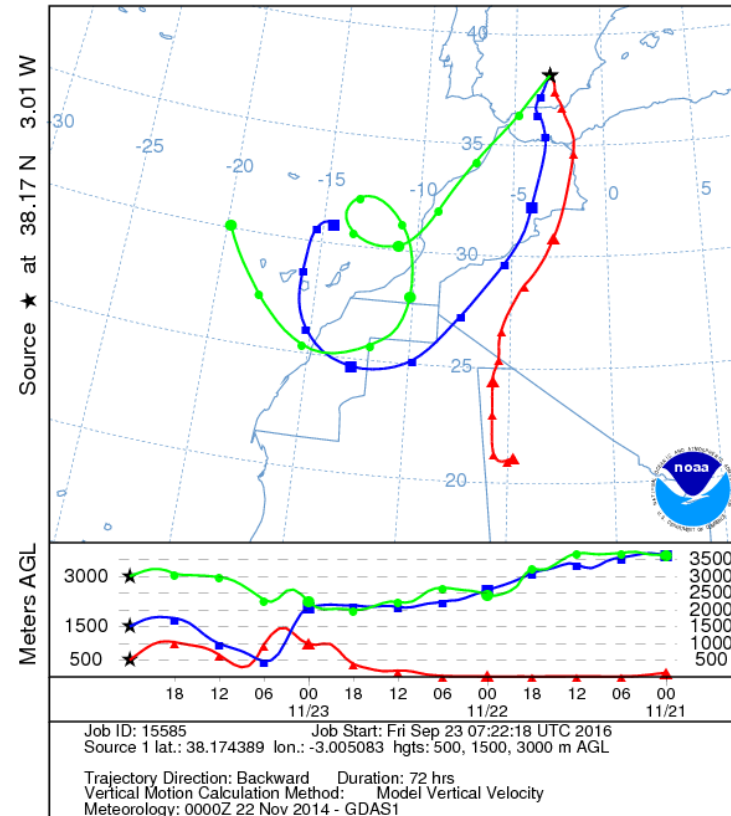


Figura 8.7. Retrotayectorias de masa de aire días 21 de noviembre de 2014 – 23 de noviembre de 2014

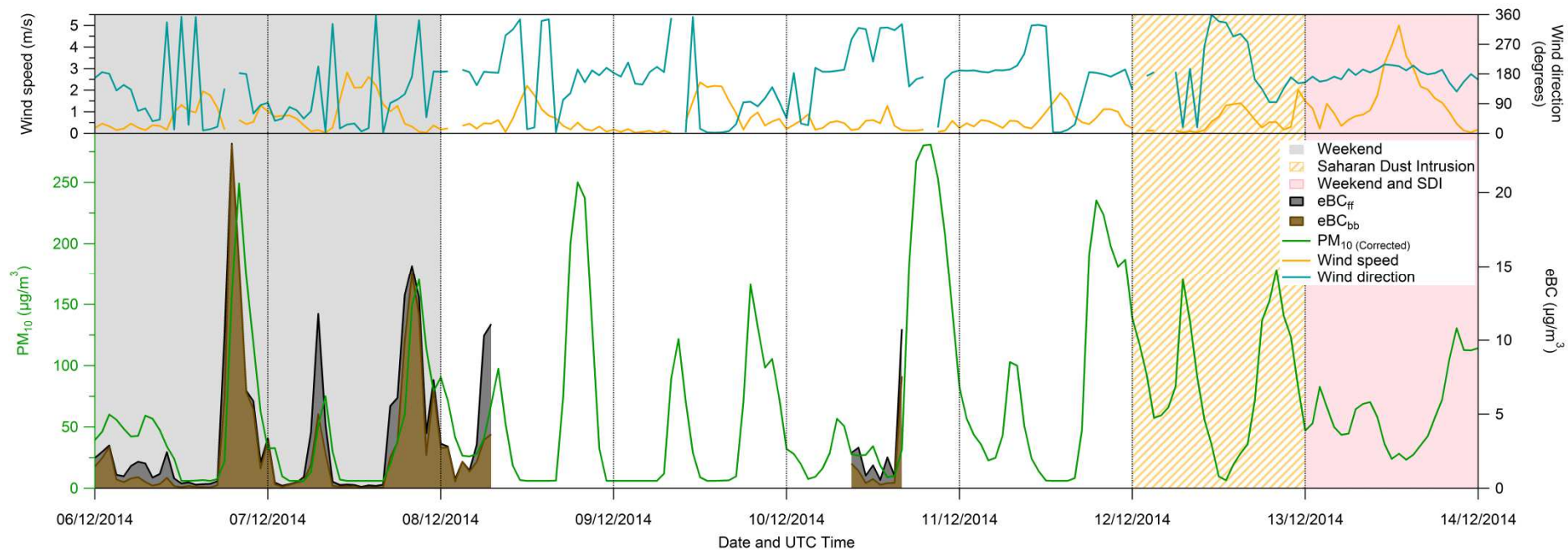


Figura 8.8. Días 6 de diciembre de 2014 – 13 de diciembre de 2014 (promedio horario)

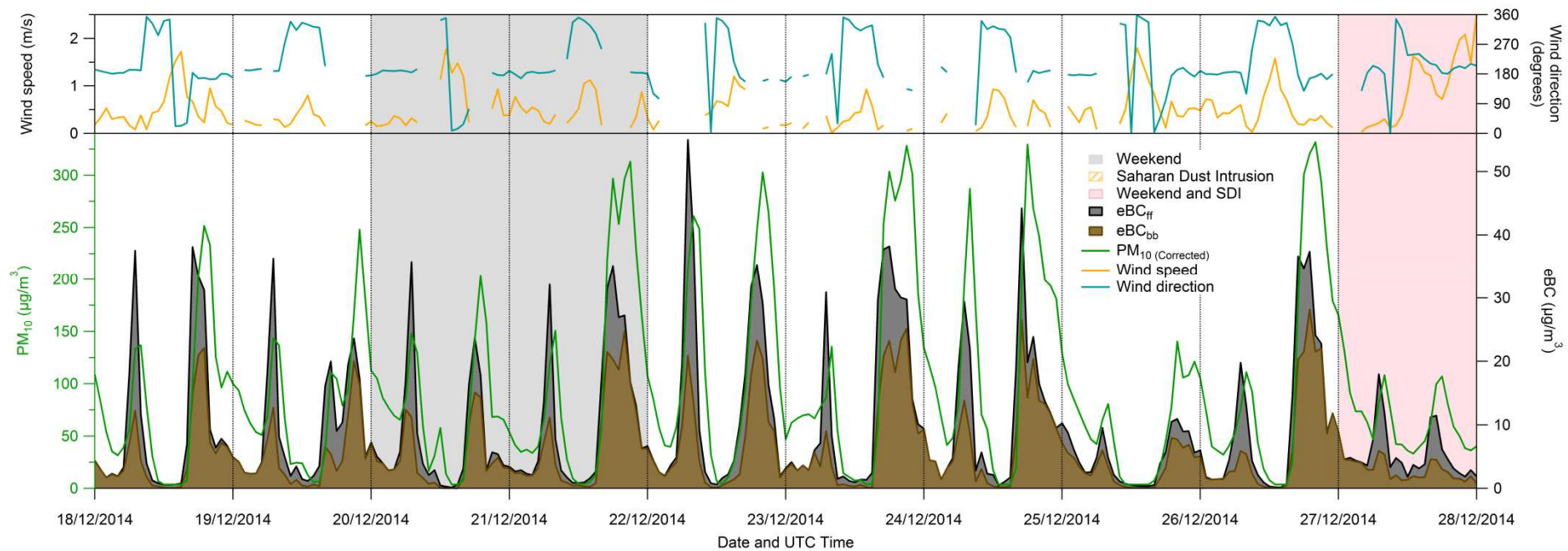


Figura 8.9. Días 18 de diciembre de 2014 – 27 de diciembre de 2014 (promedio horario)

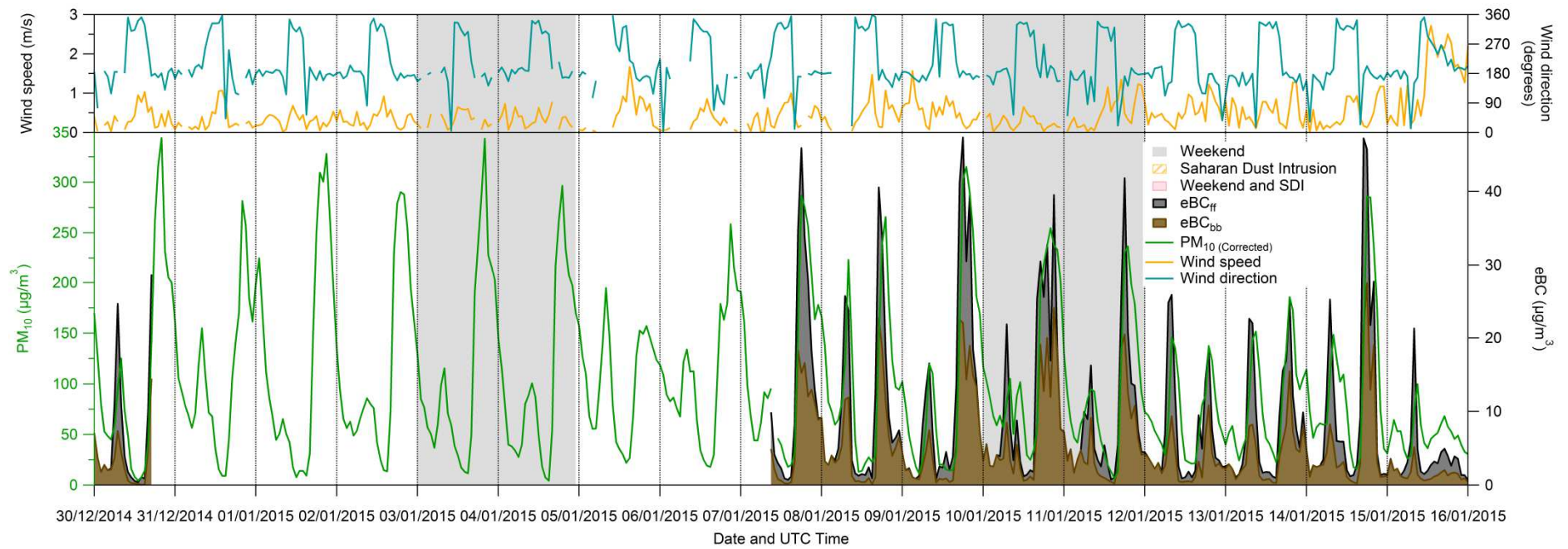


Figura 8.10. Días 30 de diciembre de 2014 - 15 de enero de 2015 (promedio horario)

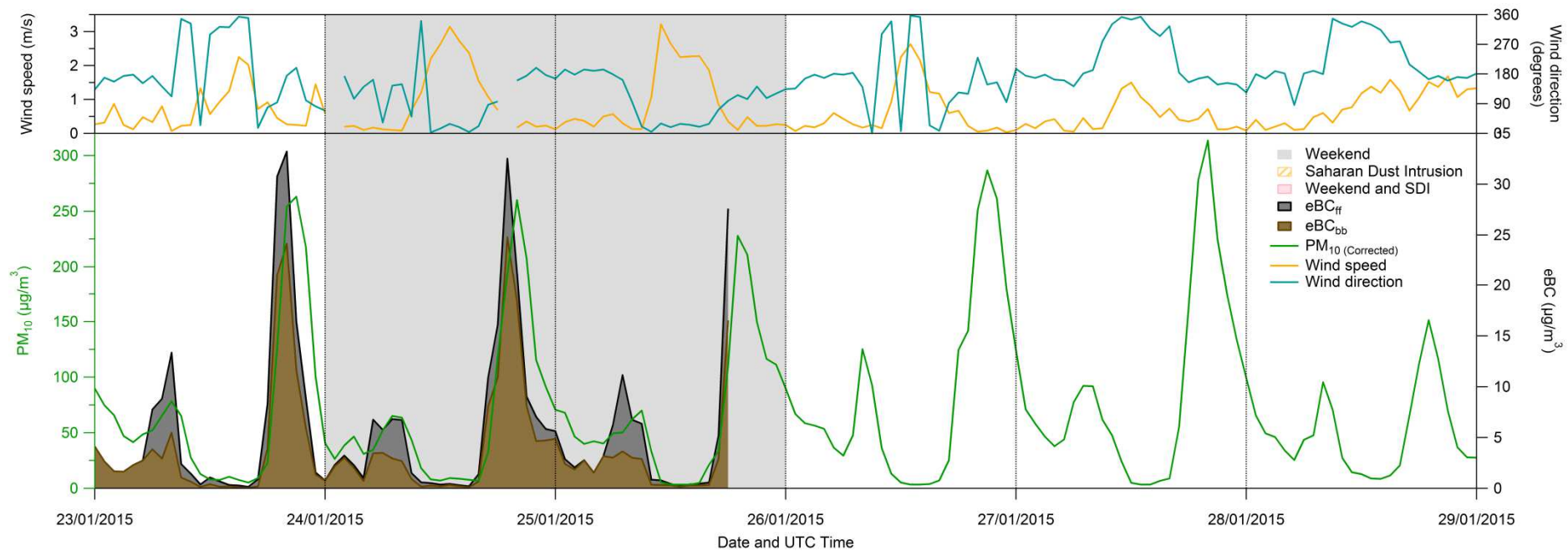


Figura 8.11. Días 23 de enero de 2015 – 28 de enero de 2015 (promedio horario)

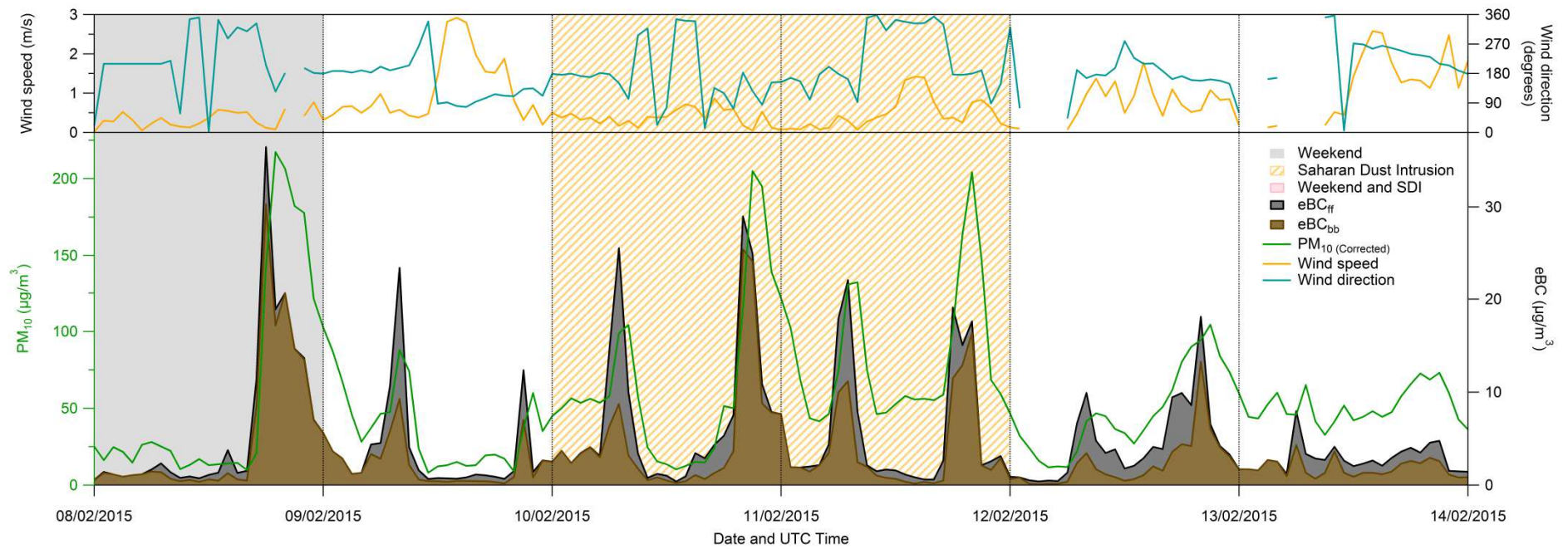


Figura 8.12. Días 8 de febrero de 2015 - 13 de febrero de 2015 (promedio horario)

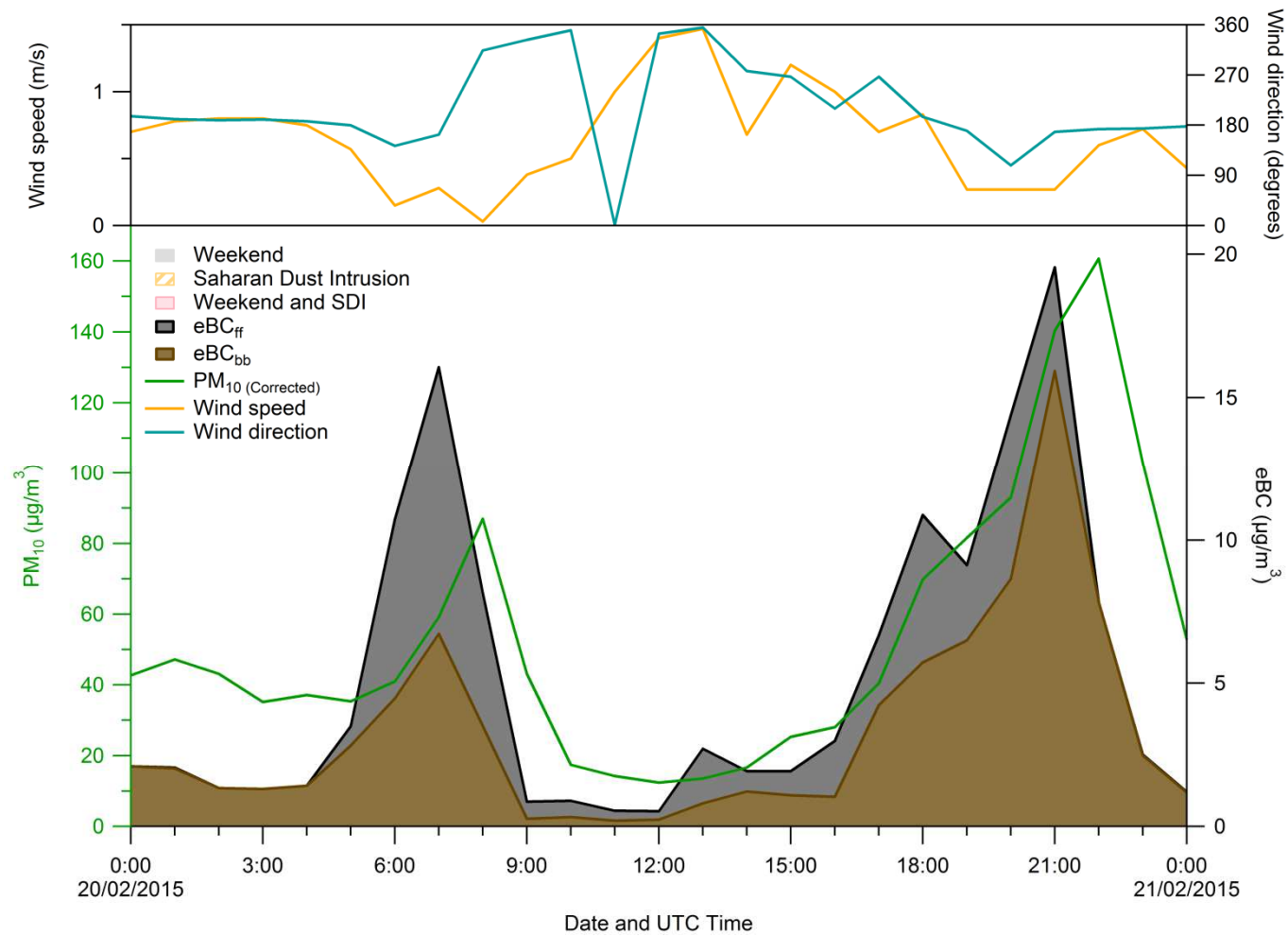


Figura 8.13. Día 20 de febrero de 2015 (promedio horario)

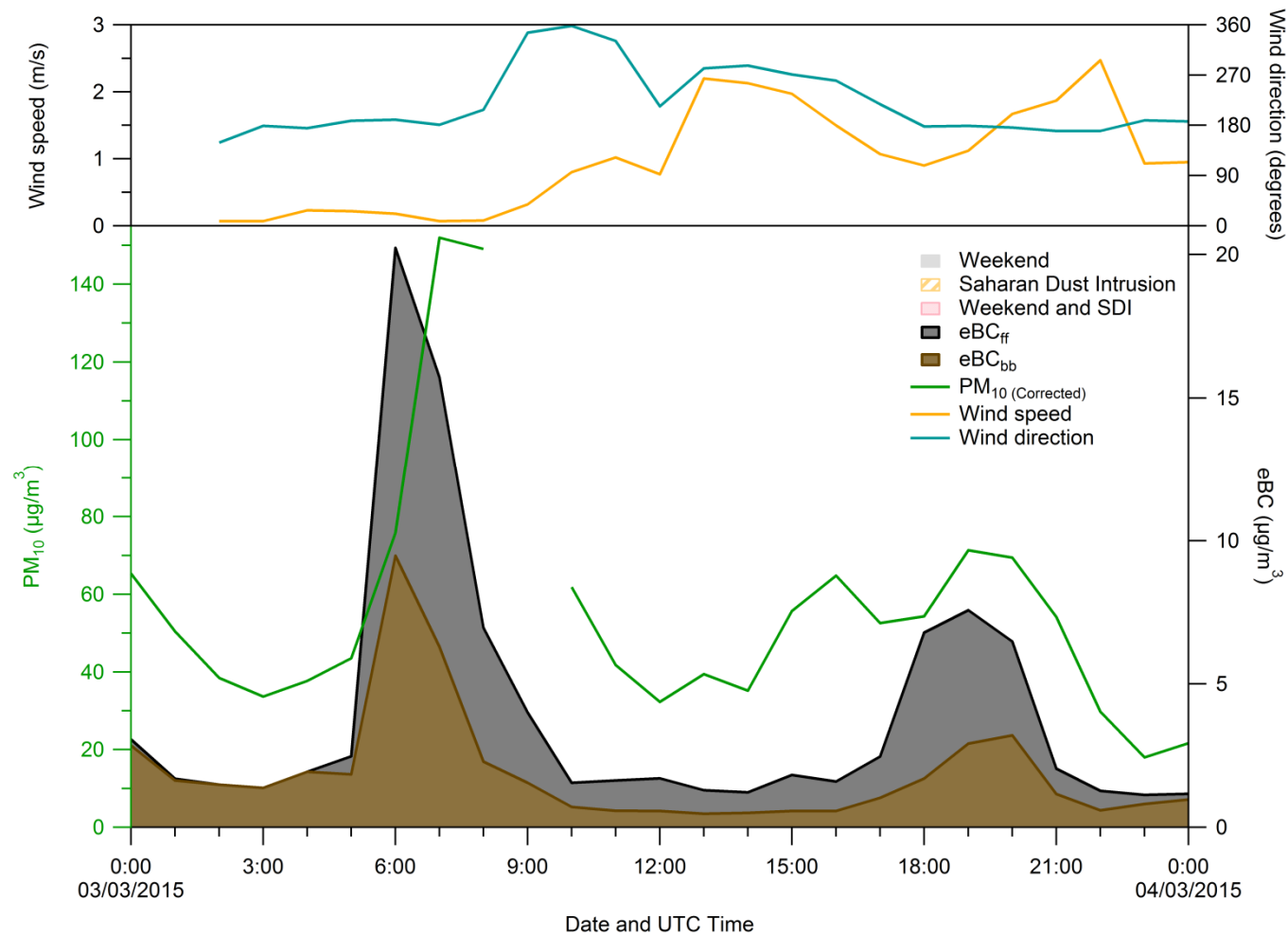


Figura 8.14. Día 3 de marzo de 2015 (promedio horario)

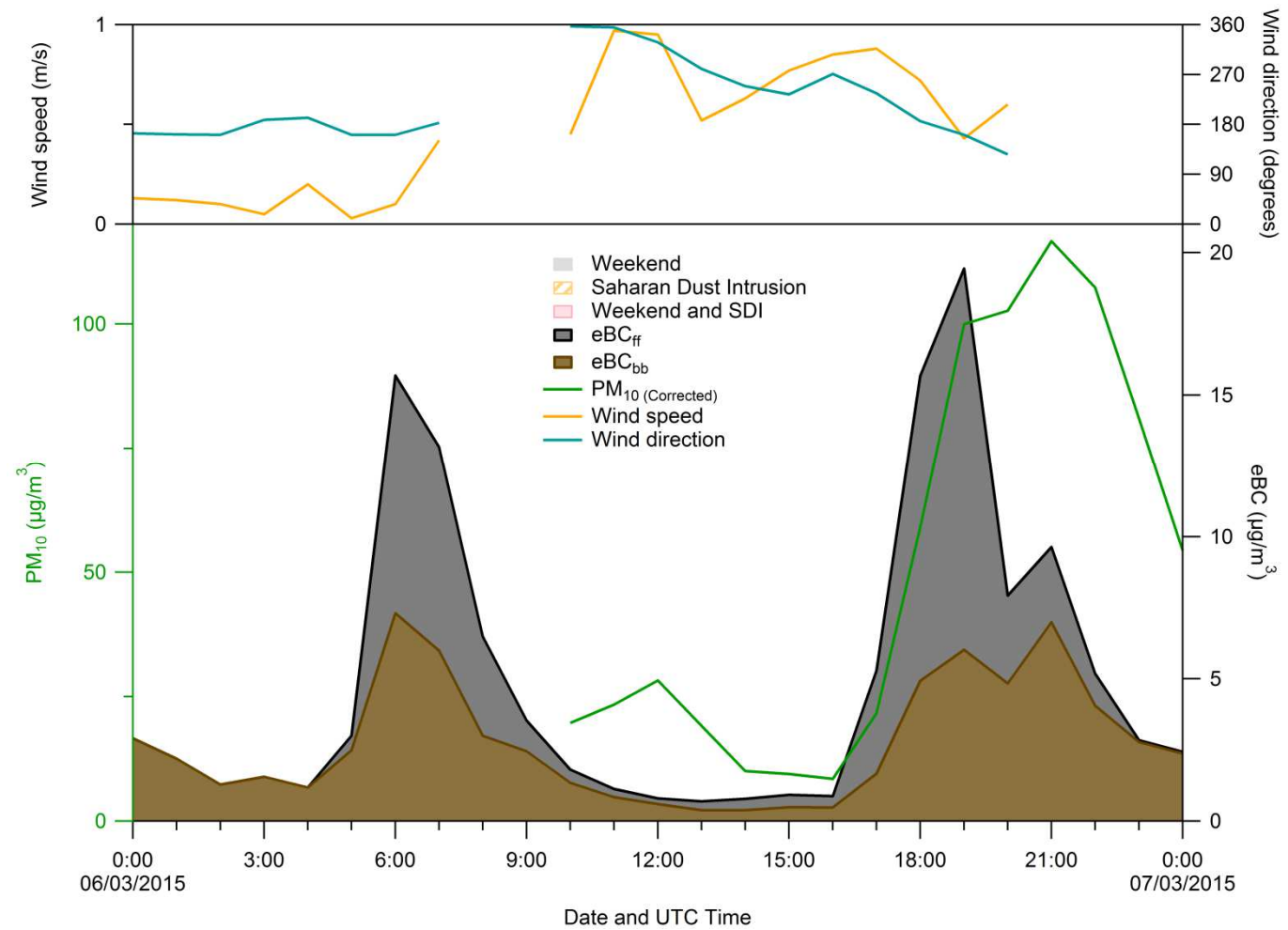


Figura 8.15. Día 6 de marzo de 2015 (promedio horario)

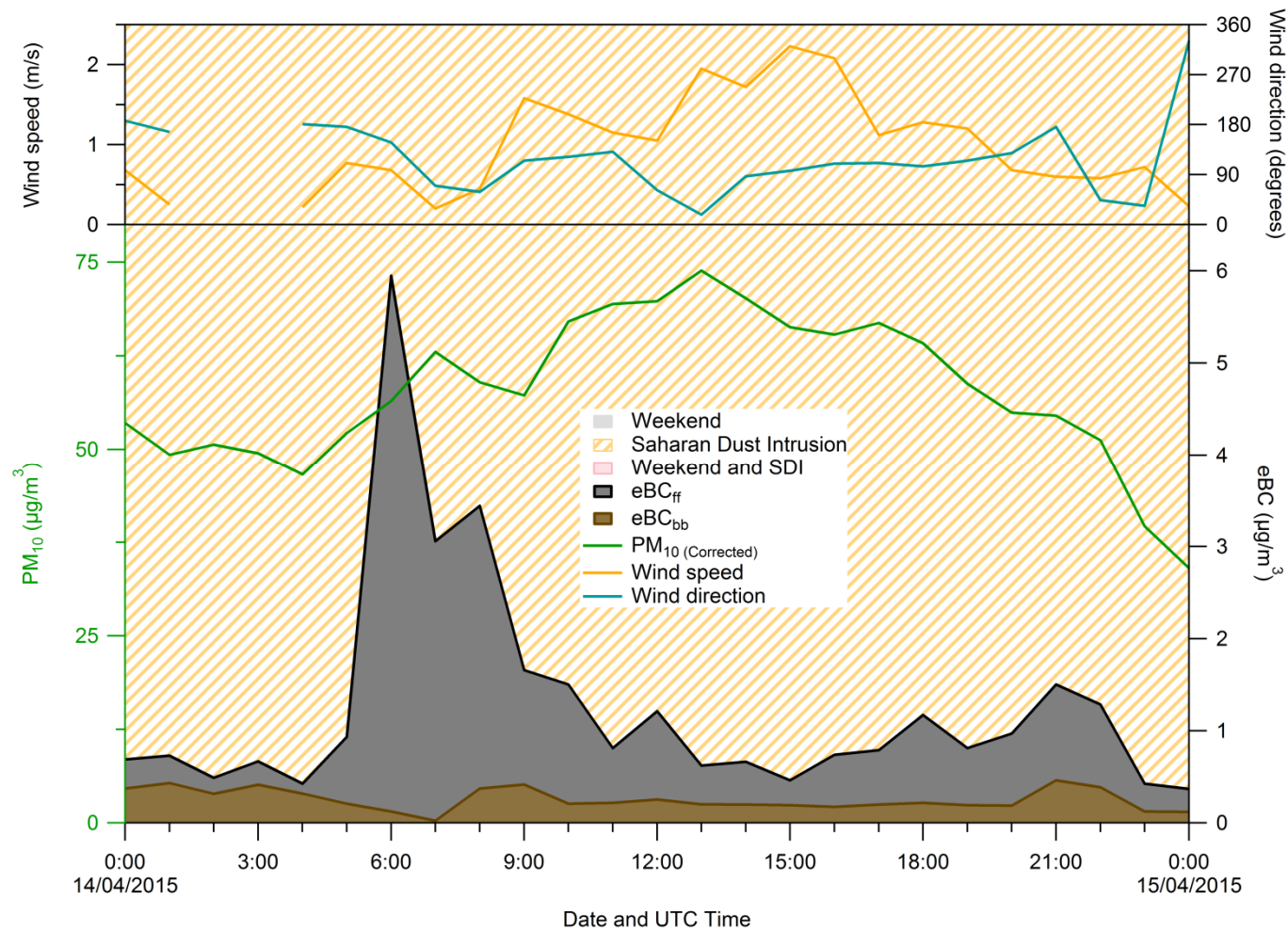


Figura 8.16. Día 14 de abril de 2015 (promedio horario)

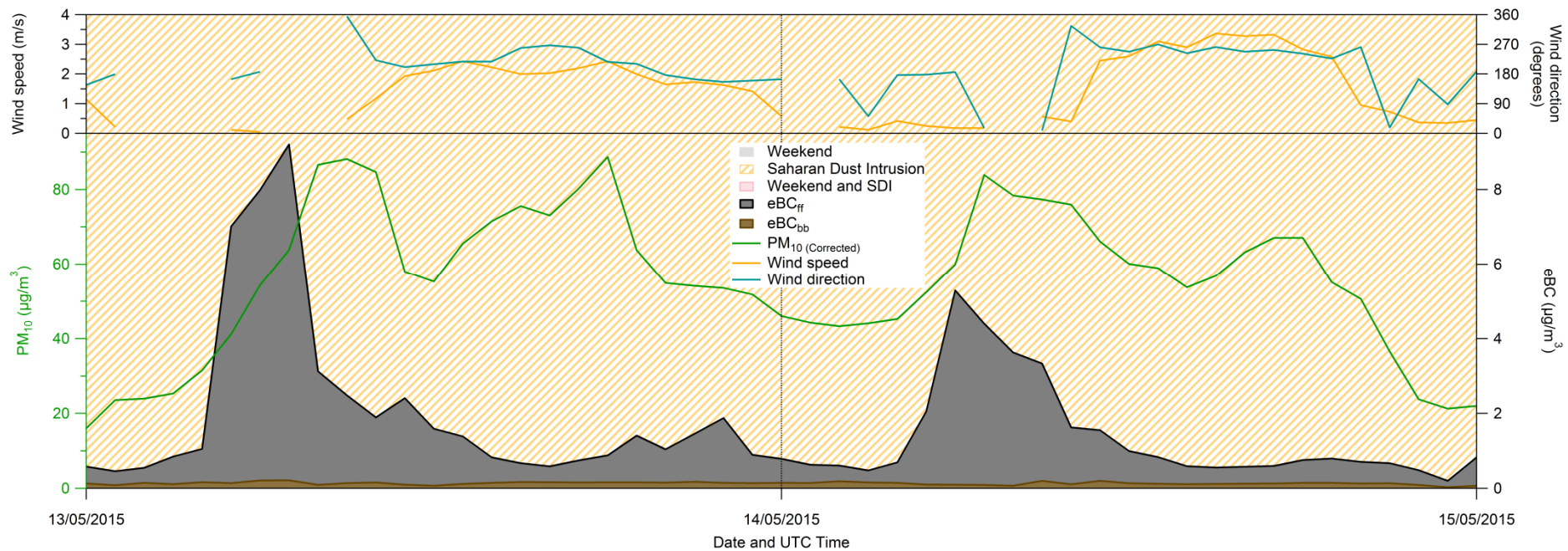


Figura 8.17. Días 13 de mayo de 2015 – 14 de mayo de 2015 (promedio horario)

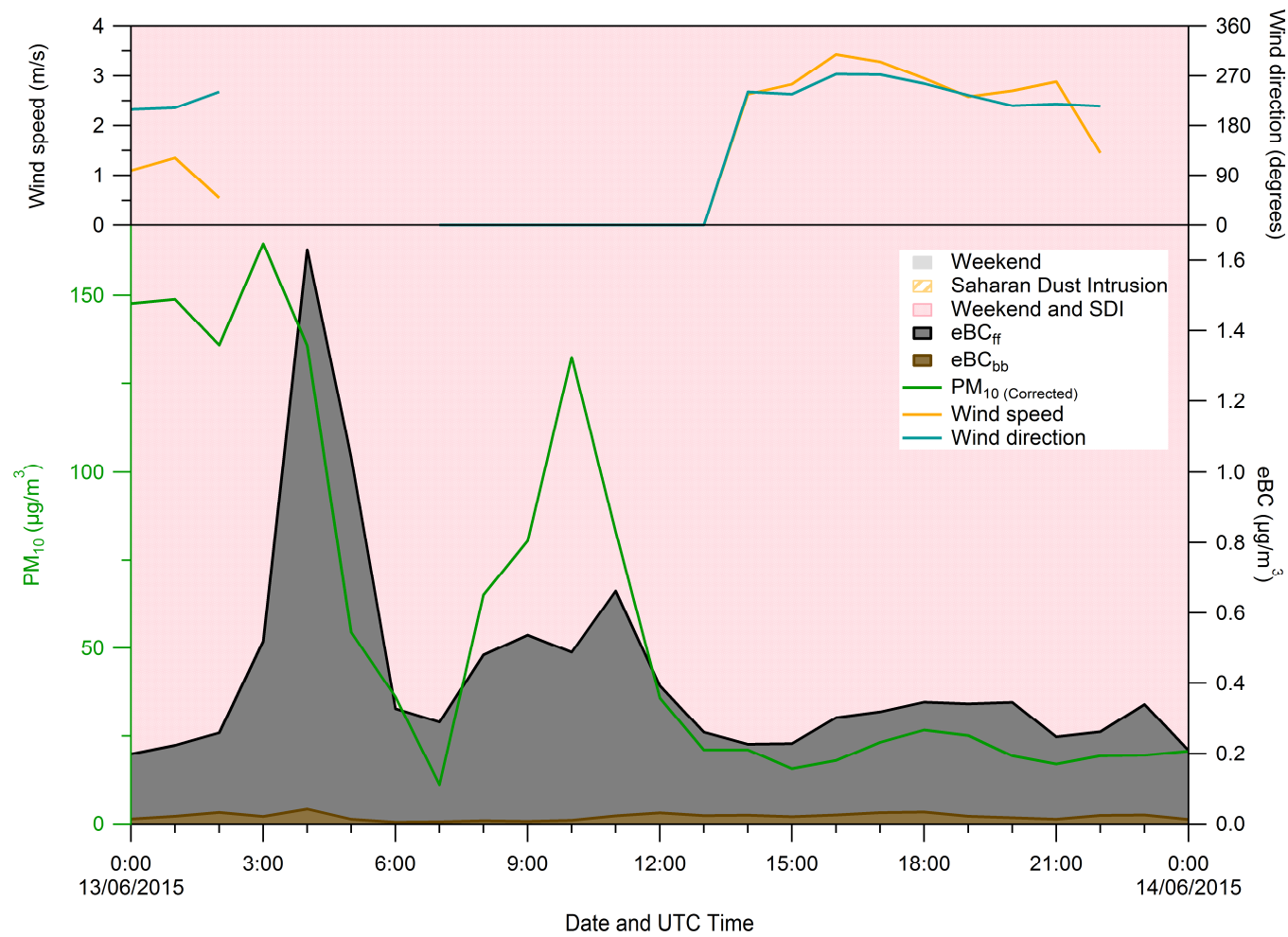


Figura 8.18. Día 13 de junio de 2015 (promedio horario)

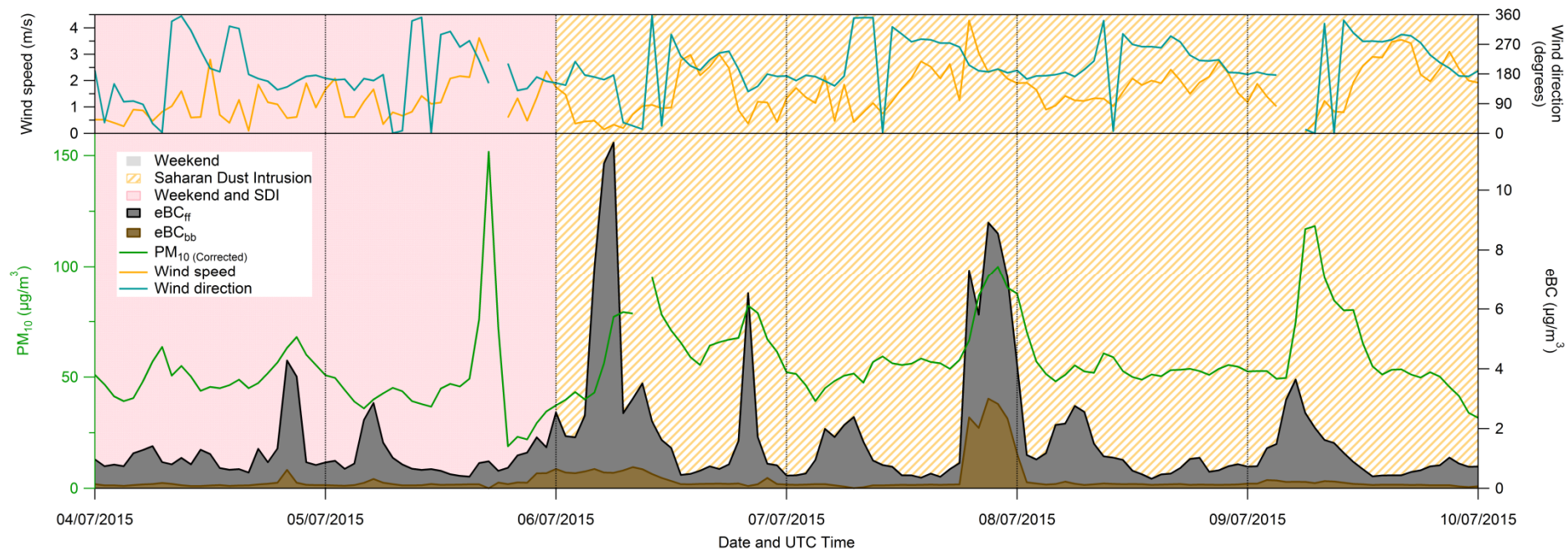


Figura 8.19. Días 4 de julio de 2015 – 9 de julio de 2015 (promedio horario)

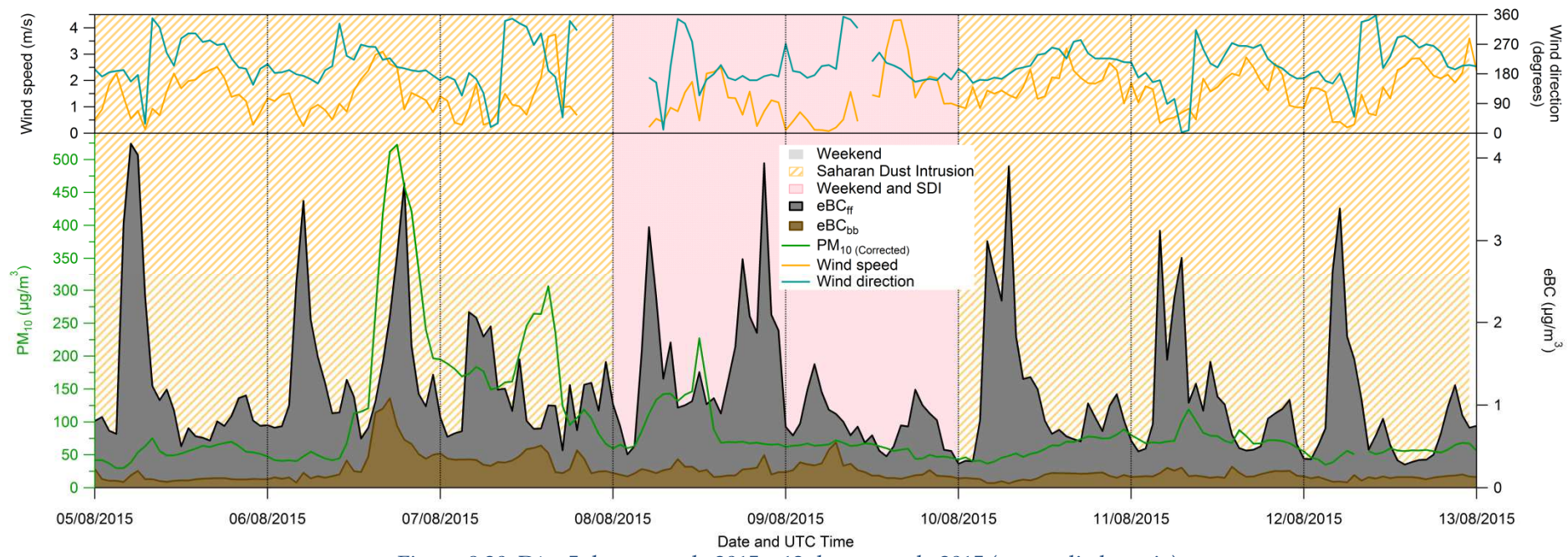


Figura 8.20. Días 5 de agosto de 2015 - 12 de agosto de 2015 (promedio horario)

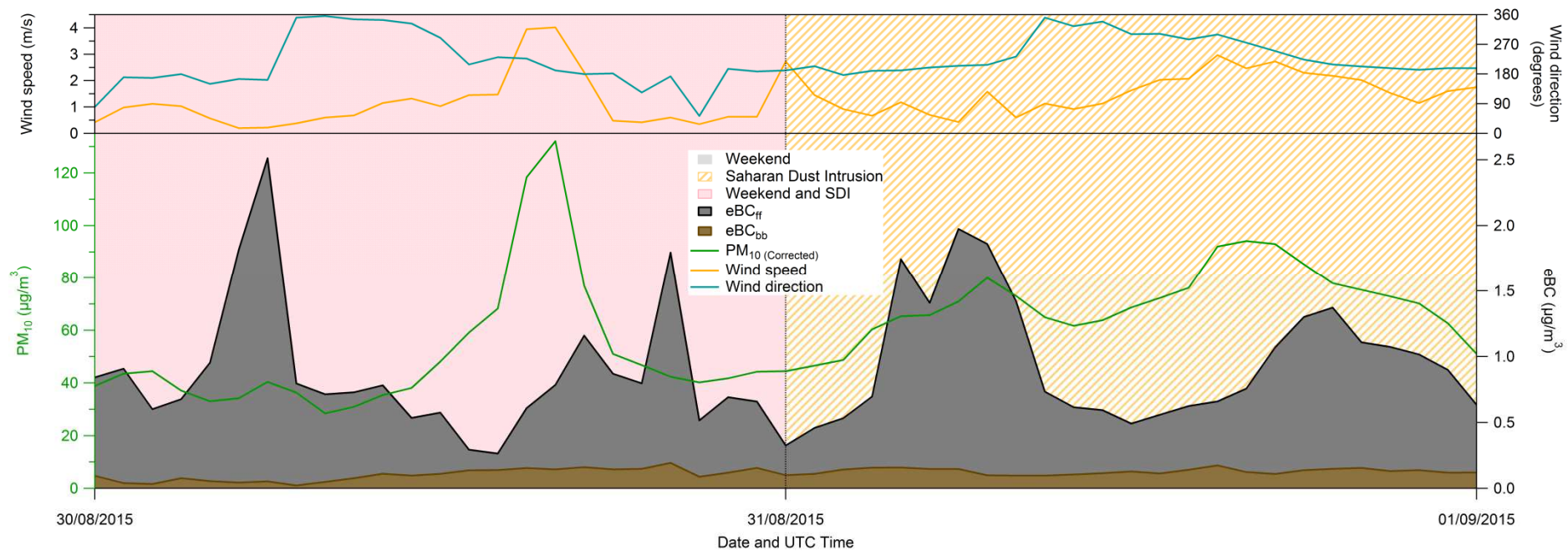


Figura 8.21. Días 30 de agosto de 2015 – 31 de agosto de 2015 (promedio horario)

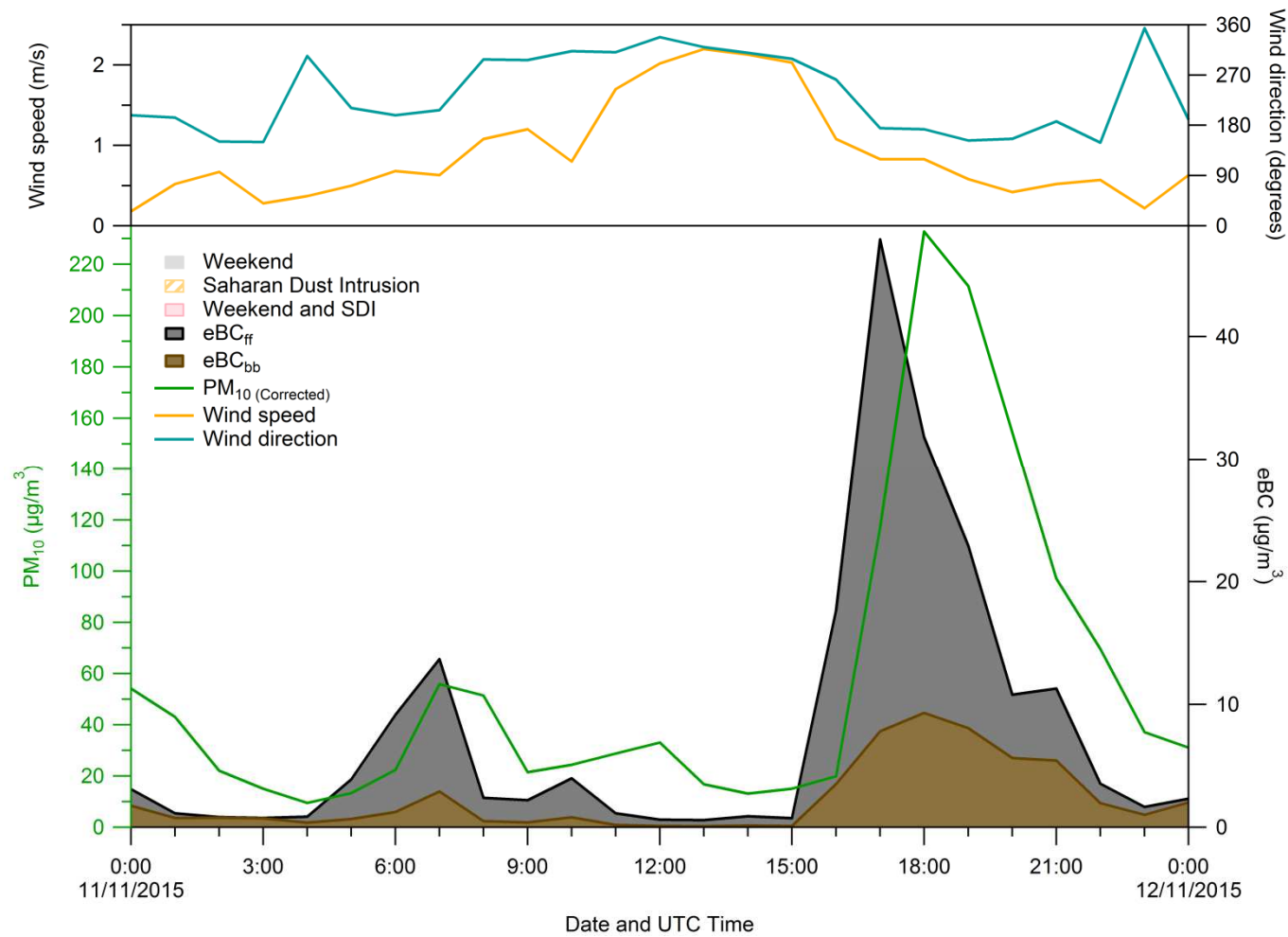


Figura 8.22. Día 11 de noviembre de 2015 (promedio horario)

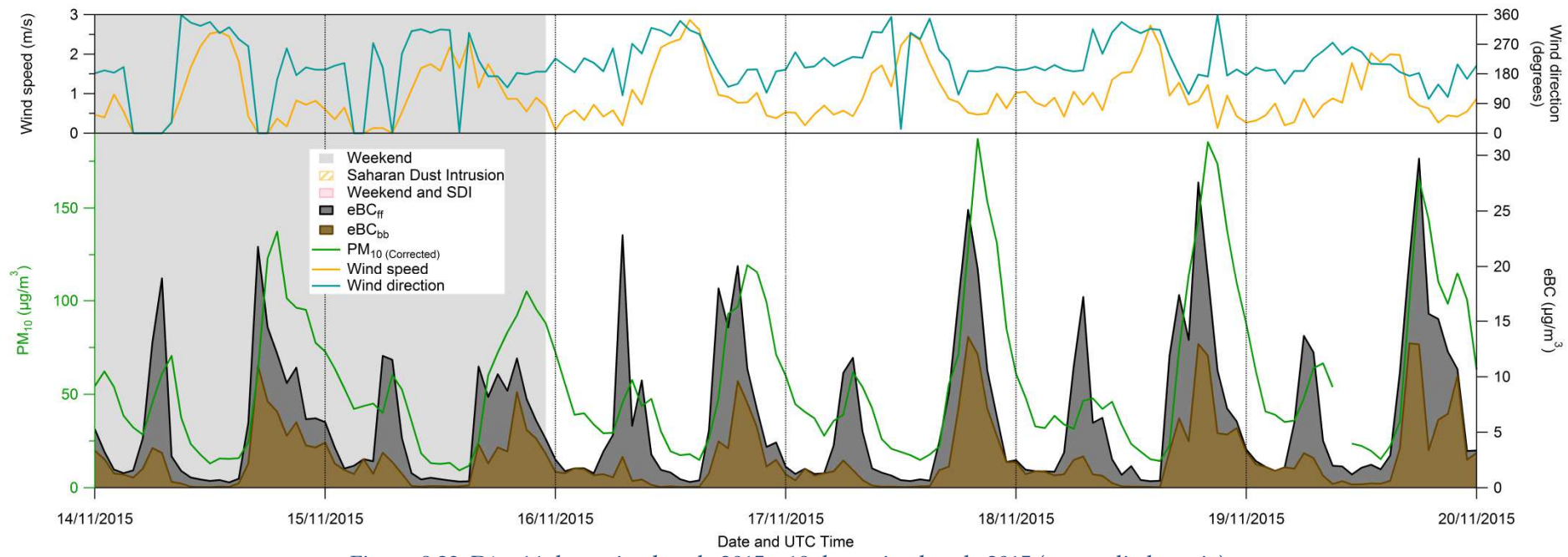


Figura 8.23. Días 14 de noviembre de 2015 – 19 de noviembre de 2015 (promedio horario)

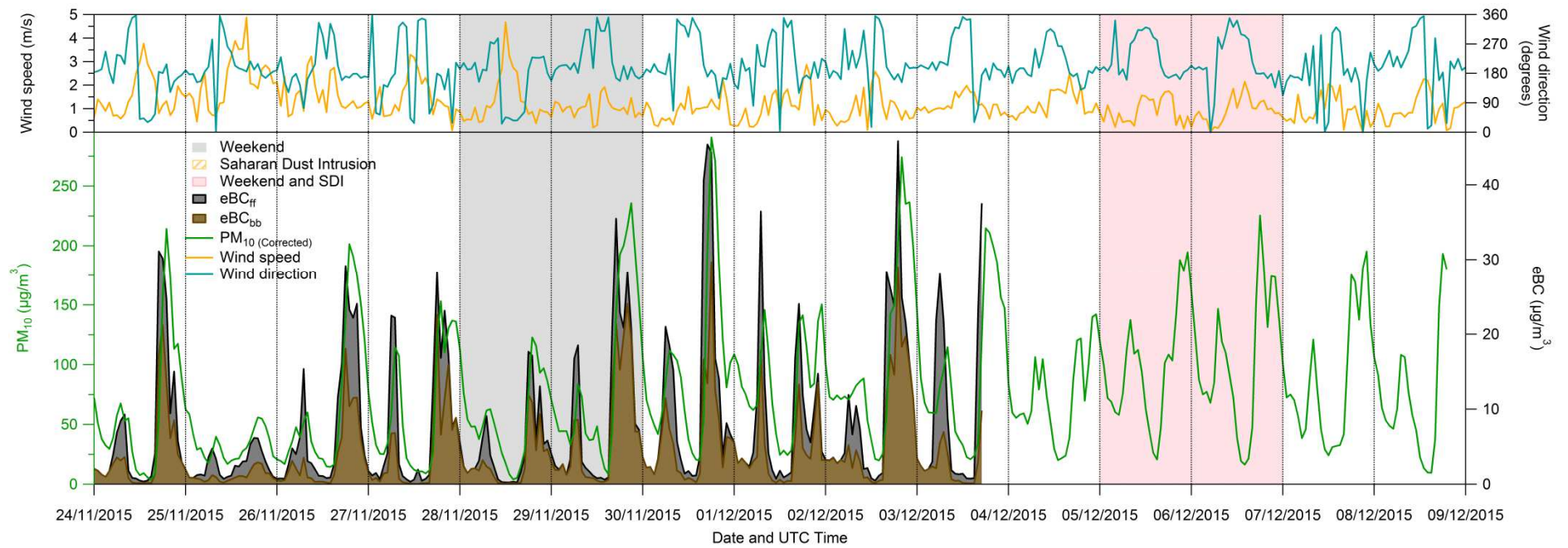


Figura 8.24. Días 24 de noviembre de 2015 – 8 de diciembre de 2015 (promedio horario)

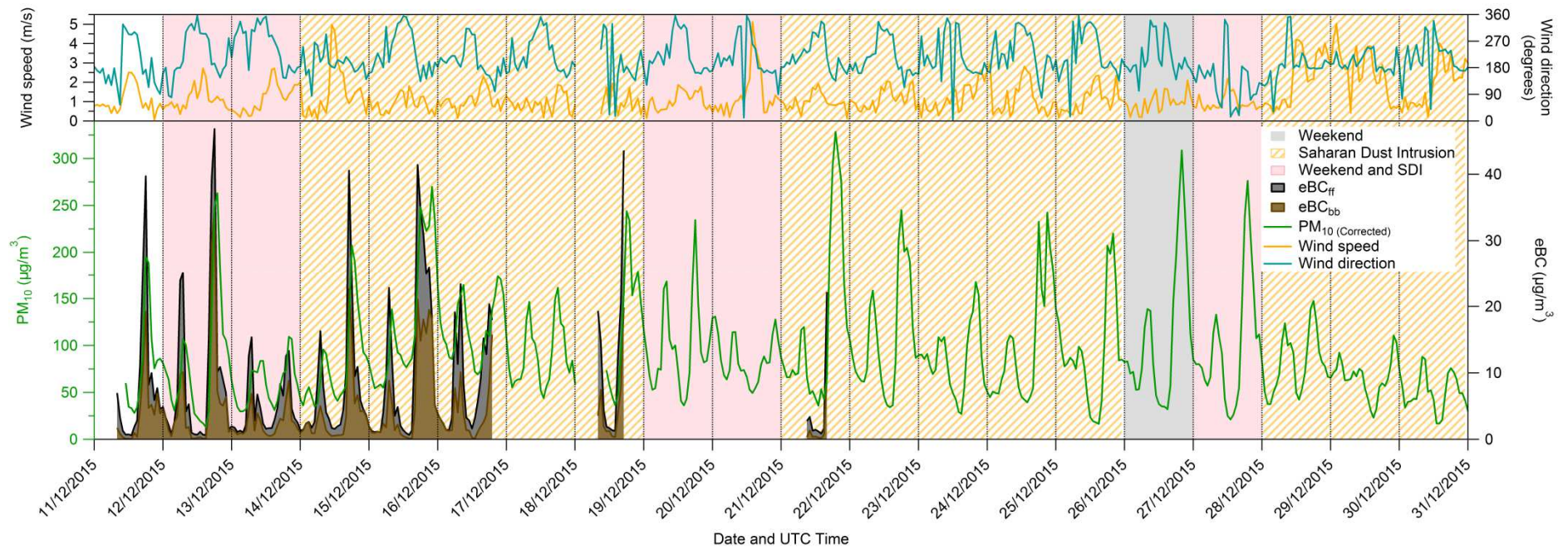


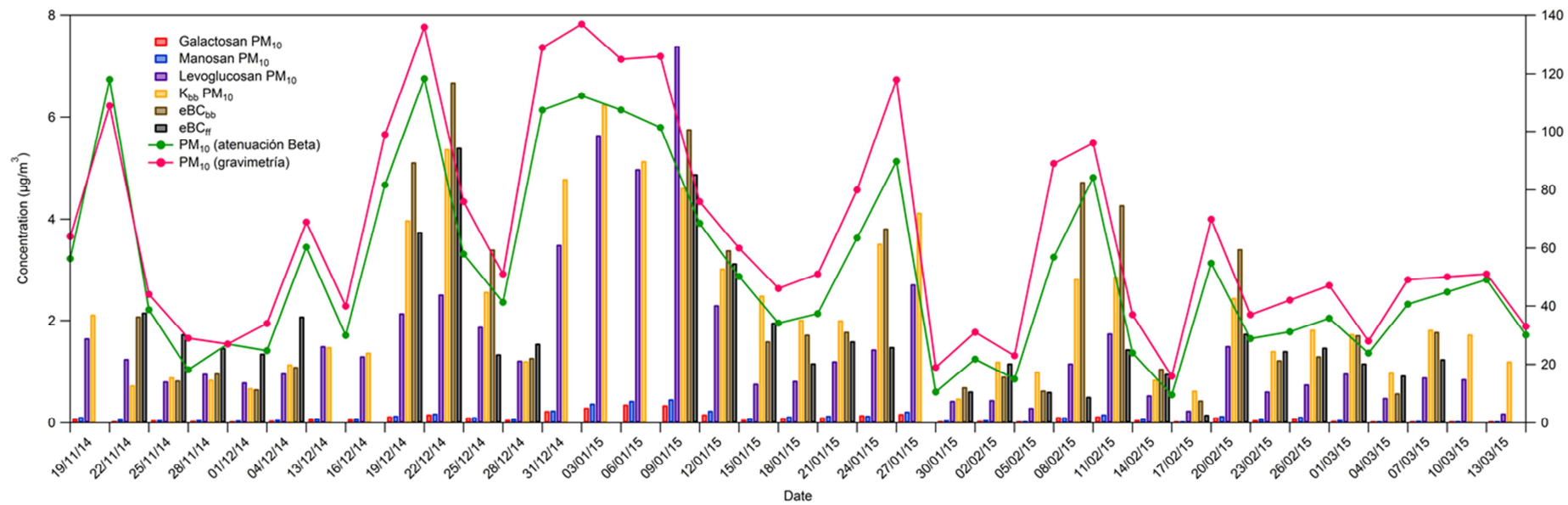
Figura 8.25. Días 11 de diciembre de 2015 – 30 de diciembre de 2015 (promedio horario)

8.3. Relación de eBC con composición química en filtros

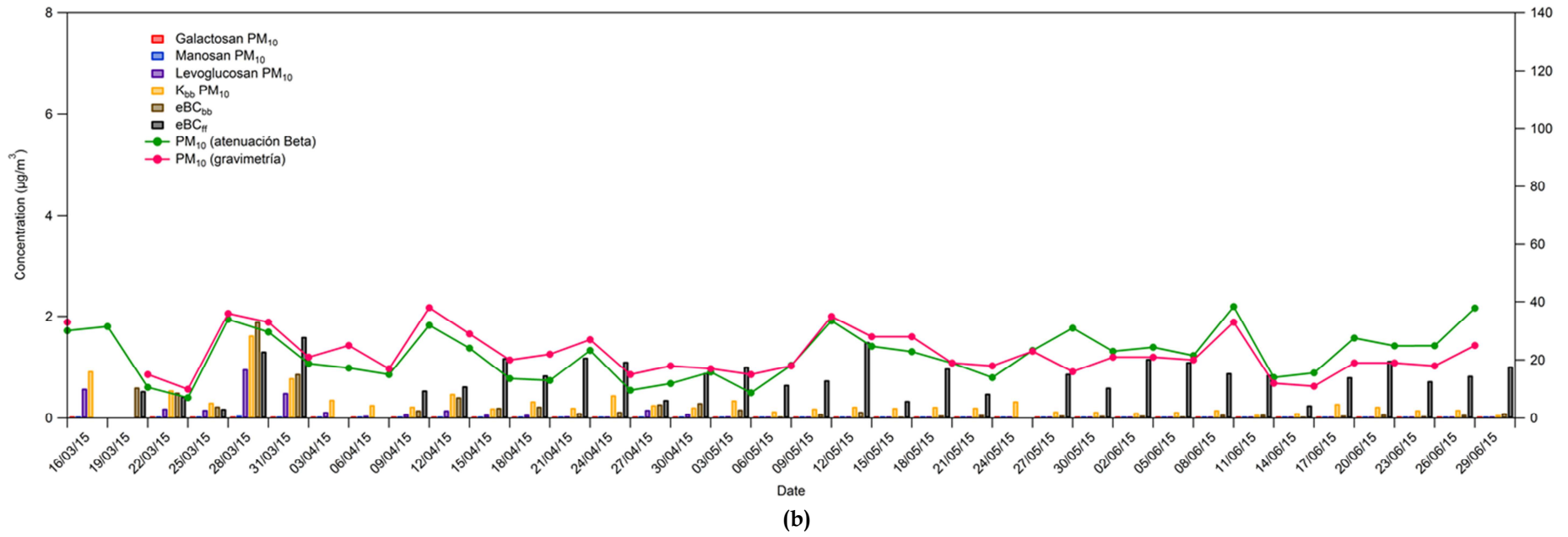
En los muestreos realizados entre el 01/Jun/2014 y el 29/Jun/2015 se realizaron determinaciones analíticas de algunos componentes trazadores de la combustión de biomasa.

En las gráficas siguientes de la Figura 8.26 (a) y (b) se muestra la evolución temporal de los anhidro-azúcares, potasio K_{bb} y contribuciones de eBC para PM_{10} en las que se puede ver el incremento observado en todos ellos asociados a máximas concentraciones de PM_{10} , salvo algunos casos entre los que destaca el 19 de noviembre de 2014.

Como se puede observar en la Figura 8.26 (b) (inferior), las concentraciones y contribuciones de biomasa y trazadores asociados disminuyen notablemente en los meses de primavera verano (misma escala en ambas gráficas a efectos de comparativa).



(a)



(b)
 Figura 8.26. Valores de anhidro-azúcares (levoglucosan, manosan y galactosan) junto a K asociado a combustión de biomasa y eBC_{bb} y eBC_{ff} obtenidos en los muestreos manuales realizados del 1 Junio 2014 al 29 Junio 2015

En cuanto al análisis respecto a los días de superación, el total días de superación del valor límite diario de PM₁₀ establecido (50 µg/m³) a partir de los datos de concentración del equipo de medida en continuo en este periodo fue de 21 días, con el siguiente desglose por años:

- ❖ 01/Jun/2014 - 31/Dic/2014: 9 días
- ❖ 01/Ene/2015 - 29/Jun/2015: 12 días

En la Tabla 8.6, se indican los días en los que se ha superado el valor límite diario de PM₁₀ con el método gravimétrico en el período de muestreo manual; la concentración correspondiente, tanto del analizador automático de partículas como de la obtenida por gravimetría; la contribución de eBC debida a quema de biomasa y combustible fósil; la suma de levoglucosan (L), manosan (M) y galactosan (G), esto es, los tres anhidro-azúcares trazadores de la combustión de biomasa; y el potasio (K⁺) asociado a combustión de biomasa (K_{bb}) que se obtiene restando al potasio total el potasio de origen mineral obtenido indirectamente a partir del dióxido de aluminio. Además se incluye una columna en la que se especifica si el día corresponde a fin de semana (FDS) y si ha habido un episodio africano (intrusión de polvo proveniente del desierto del Sáhara, SDI). Las concentraciones que no superan el valor límite diario de PM₁₀ establecido (50 µg/m³) medido por alguna de las dos técnicas utilizadas están marcadas en azul.

Tabla 8.6. Valores de PM₁₀ en los días de superación del valor límite diario, contribución de eBC debida a quema de biomasa y combustible fósil, suma de levoglucosan, manosan y galactosan (anhidro-azúcares trazadores de la quema de biomasa), K asociado a combustión de biomasa

Fecha superación del valor límite diario de PM ₁₀ (VLD = 50µg/m ³)	Concentración PM ₁₀ Beta (µg/m ³)	Concentración PM ₁₀ Filtros (µg/m ³)	eBC _{bb} (µg/m ³)	eBC _{ff} (µg/m ³)	PM ₁₀ L+M+G (µg/m ³)	PM ₁₀ K _{bb} (µg/m ³)	Incidencias*
02/09/2014	59.40	52			0.01	0.11	SDI
19/11/2014	56.35	64			1.86	2.12	
22/11/2014	118.11	109	2.09	2.16	1.37	0.74	FDS + SDI
13/12/2014	60.33	69			1.67	1.49	FDS + SDI
19/12/2014	81.71	99	5.11	3.75	2.42	3.98	
22/12/2014	118.35	136	6.70	5.40	2.87	5.37	
25/12/2014	57.90	76	3.40	1.35	2.10	2.57	
28/12/2014	41.27	51	1.28	1.55	1.36	1.21	FDS + SDI
31/12/2014	107.52	129			3.98	4.79	
03/01/2015	112.47	137			6.33	6.26	FDS
06/01/2015	107.54	125			5.78	5.14	
09/01/2015	101.46	126	5.77	4.88	8.22	4.62	
12/01/2015	68.57	76	3.39	3.13	2.72	3.03	
15/01/2015	50.09	60	1.60	1.96	0.93	2.49	

21/01/2015	37.38	51	1.78	1.60	1.47	2.01	
24/01/2015	63.50	80	3.82	1.49	1.74	3.52	FDS
27/01/2015	89.76	118			3.12	4.13	
08/02/2015	56.86	89	4.73	0.52	1.39	2.82	FDS
11/02/2015	84.20	96	4.28	1.44	2.06	2.86	SDI
20/02/2015	54.70	70	3.41	1.75	1.76	2.45	
13/03/2015	49.01	51			0.22	1.20	

* FDS: Fin de semana. SDI: Intrusión polvo sahariano

Nota 1: Promedio diario de PM₁₀ del equipo Beta desde las 00:00 hasta las 23:50 Hora Local para poder comparar con las concentraciones de PM₁₀ de los filtros.

Nota 2: Promedio contribución diaria de eBC_{bb} y eBC_{ff} desde las 00:00 hasta las 23:59 Hora Local.

- Factor de corrección 2014 = 1.23 (JA, 2014)

- Factor de corrección 2015 = 1.16 (JA, 2015)

En la Tabla 8.7, se muestran los coeficientes de determinación (R²) obtenidos a partir de la regresión lineal entre eBC, eBC_{bb} y eBC_{ff} y los trazadores de quema de biomasa, además de con las fracciones OC y EC obtenidos en el análisis de filtros. Este análisis corresponde por tanto al periodo en el que coincidieron las medidas de eBC y los muestreos manuales, es decir, 19/Nov/2014 - 30/Jun/2015.

Tabla 8.7. Coeficientes de determinación (R²) entre PM₁₀ y contribuciones de eBC con los trazadores de biomasa para las fracciones PM₁₀ y PM_{2.5}

R ²	Levoglucosan	Manosan	Galactosan	L+M+G	K _{bb}	OC	EC
PM₁₀							
eBC	0.73	0.75	0.80	0.74	0.91	0.95	0.98
eBC_{bb}	0.66	0.72	0.79	0.68	0.93	0.97	0.92
eBC_{ff}	0.63	0.59	0.59	0.63	0.63	0.66	0.81
PM_{2.5}							
eBC	0.83	0.82	0.82	0.84	0.91	0.92	0.92
eBC_{bb}	0.79	0.85	0.87	0.81	0.93	0.95	0.89
eBC_{ff}	0.66	0.56	0.53	0.65	0.63	0.63	0.73

Como se puede deducir de esta Tabla, la correlación de eBC con las fracciones EC y OC es muy alta, mayor para el EC, lo que confirma la adecuación del método de medida del BC basado en propiedades ópticas. Asimismo, se observa una buena correlación del eBC_{bb} con los trazadores de combustión de biomasa, lógicamente mayor que la que presenta el eBC_{ff}, confirmando también la validez del método para la identificación de esta fuente, siendo muy alta la

correlación con OC, K_{bb} y galactosán, especie que parece ser la que mejor identifica la combustión de biomasa de los tres anhidro-azúcares seleccionados.

Asimismo se observa una mejor correlación en la fracción $PM_{2.5}$ lo que indica claramente que es en esta fracción en la que se encuentran la mayor parte de estas especies orgánicas procedentes de la combustión al igual que el BC.

9. CONCLUSIONES

El análisis de las series temporales de datos diarios de concentración de PM_{10} obtenidas en la estación de medida de calidad del aire de Villanueva del Arzobispo durante los años 2013 y 2014, reveló que anualmente se producía un elevado número de superaciones del valor límite diario de concentración PM_{10} (VLD-50 $\mu g/m^3$) establecido por la Directiva 2008/50/CE y el Real Decreto 102/2011. Si bien durante el año 2013 no se cumplió el requerimiento establecido por la legislación vigente relativo al VLD de PM_{10} , una vez eliminados los aportes naturales atribuibles al polvo desértico transportado durante episodios de intrusión, sí se cumplió el relativo al valor límite anual de PM_{10} (VLA-40 $\mu g/m^3$). Durante 2014 sí se cumplieron ambos requerimientos, pero en cualquier caso hay que señalar que la evolución anual de los valores de concentración de PM_{10} , siguió un patrón similar durante ambos años. En consecuencia se produjeron aumentos bruscos en los niveles de PM_{10} entre los meses de enero - marzo y noviembre - diciembre en paralelo a los de gases asociados a emisiones producidas durante procesos de combustión, como CO y NO_x . Durante estos meses fue cuando se produjeron la mayor parte de las superaciones del VLD (94% en 2013 y 78% en 2014) generalmente en situaciones episódicas con condiciones desfavorables de dispersión, asociadas a la presencia de altas presiones estacionarias sobre la Península y a un débil gradiente bórico. Estos periodos coincidieron con la generación de masivos procesos de combustión a escala local, que utilizan biomasa como combustible, producidos en las instalaciones de calefacción domésticas y en un complejo industrial cercano al núcleo urbano de Villanueva. Los procesos de transporte de masas de aire de origen africano, también dieron lugar a un número variable de superaciones del VLD (9% en 2013 y 34% en 2014) por los aportes de polvo mineral a los niveles de PM_{10} registrados en superficie.

En el periodo comprendido entre el 01/Jun/2014 y el 29/Jun/2015 se llevó a cabo una campaña de medidas para la obtención de muestras simultáneas de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en Villanueva del Arzobispo (un muestreo cada 3 días). El análisis de estas muestras ha permitido obtener una completa base de datos de niveles diarios de concentración y de composición química de PM_{10} y $PM_{2.5}$, puesto que se obtuvieron 129 y 128 muestras válidas para ambas fracciones de tamaño,

respectivamente (96% de las previstas inicialmente) distribuidas uniformemente a lo largo de todo el periodo de medida.

En 21 de las 129 muestras de PM₁₀ obtenidas en Villanueva del Arzobispo, se obtuvieron concentraciones superiores al VLD. En promedio se obtuvieron niveles medios muy elevados de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} durante estos 21 días (89 µgPM₁₀/m³ y 68 µgPM_{2.5}/m³). El 95% de las superaciones se produjo entre los meses de noviembre de 2014 y marzo de 2015. Como se ha podido determinar a partir del análisis de las series temporales existentes de niveles de PM₁₀ en Villanueva, la mayor parte de las superaciones del VLD registradas en los años 2013 y 2014, se produjeron también en este periodo, generalmente durante situaciones de estancamiento atmosférico asociadas a la presencia de altas presiones superficiales. Hay que destacar que 5 de las 21 superaciones del VLD se produjeron durante eventos de intrusión de polvo Africano, si bien en 4 de estos casos se produjeron también importantes aportes de fuentes antropogénicas locales. Además la causa de la superación sólo se ha podido atribuir exclusivamente a los aportes de polvo Africano en 3 de las 5 superaciones. Es decir que el 86% de las superaciones del VLD registradas durante el periodo de medida se produjeron por otro tipo de causas.

El estudio de contribución de fuentes de material particulado atmosférico (PM) llevado a cabo en Villanueva del Arzobispo, a partir de la base de datos de niveles y composición química de PM₁₀ y PM_{2.5}, ha permitido caracterizar el origen de los elevados niveles de concentración de estos indicadores de calidad del aire que se registraron en este emplazamiento durante la campaña de medidas y en particular durante los días en que se produjeron superaciones del VLD.

Los resultados de los análisis de composición química de las fracciones PM₁₀ y PM_{2.5} han indicado un contenido mayoritario de materia orgánica (OM) en ambas fracciones (36% y 45 % respectivamente) superior a los registrados en otro tipo de estaciones rurales. El contenido de OM en los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} aumentó sustancialmente entre los meses de noviembre y febrero y ha sido la causa principal de que los mismos experimentaran aumentos bruscos con respecto a los registrados durante el resto de los meses del año. Se han obtenido niveles elevados de algunos compuestos orgánicos como el levoglucosán, un trazador exclusivo de los procesos de combustión de biomasa. La concentración media de numerosos HAPs carcinógenos como el B(a)P resultó ser también significativamente elevada en el periodo de invierno. La Directiva 2004/107/CE y el R.D.107/2011 establecen un valor límite anual de 1 ng/m³ para el contenido de B(a)P en PM₁₀. El nivel medio de B(a)P obtenido en Villanueva del Arzobispo fue netamente superior a este valor límite, 2.1 ng/m³.

Los resultados del estudio de identificación y contribución de fuentes llevado a cabo con el modelo PMF, han permitido identificar **al aerosol orgánico primario (Biomasa 1) y secundario (Biomasa 2) asociado a los procesos de combustión de biomasa** producidos en Villanueva a escala local, como los principales aportes a los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$ entre los meses de noviembre y marzo. El uso de biomasa (restos de podas, orujillo, hueso de aceituna...) en las instalaciones de calefacción residencial de Villanueva, en el periodo de Invierno sería la causa de que durante el mismo se hayan registrado los niveles medios diarios de PM más elevados de todo el periodo de medida (en ocasiones por encima de los $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} y $PM_{2.5}$) con aportes medios de las fuentes Biomasa 1 y 2 superiores a los $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ cada uno durante los días con superaciones del VLD.

Las mayores contribuciones de los factores Biomasa 1 y Biomasa 2 estuvieron asociadas a velocidades de viento muy bajas y sin direcciones predominantes. Ello unido al hecho de que los aportes de las fuentes de biomasa se redujeron totalmente entre los meses de junio - octubre 2014 y abril - junio 2015, parecen indicar que no se produjeron aportes relevantes a los niveles de PM asociadas a procesos de combustión de biomasa del complejo industrial cercano al núcleo urbano. En este complejo se utiliza orujillo como bio-combustible, pero tuvo una actividad regular a lo largo de todo el periodo de medida, por lo que su contribución no debería reducirse por completo en ciertos periodos del año, como sí que ha ocurrido con los factores Biomasa 1 y Biomasa 2. Por ello cabe pensar que estas contribuciones proceden principalmente de las actividades de combustión de biomasa en las instalaciones de calefacción domésticas las cuales maximizan sus emisiones durante el periodo los meses más fríos del año y que las emisiones del complejo industrial no afectan a Villanueva al ser dispersadas por los flujos de viento dominantes del SW.

Entre los meses de abril y septiembre la contribución a los niveles de PM_{10} y $PM_{2.5}$ de los aportes crustales producidos por procesos de resuspensión de origen natural (fenómenos turbulentos dinámicos y térmicos) y antrópico (tráfico local) así como por procesos de transporte a larga distancia de polvo mineral Africano, fueron más relevantes que el de otro tipo de fuentes de PM identificadas por el modelo PMF (tráfico rodado, compuesto inorgánicos secundarios-CIS y aerosol orgánico biogénico- SOA_{Bio}).

Se ha obtenido a lo largo de un periodo de más de un año, las concentraciones de eBC, o carbono negro equivalente, en Villanueva del Arzobispo mediante un instrumento (Aethalometro) basado en la medida de absorción de luz en diferentes longitudes de onda. Los coeficientes de determinación (R^2) entre este parámetro y otros componentes del aerosol de

carbono, como las concentraciones de carbono elemental y orgánico (EC y OC) obtenidas mediante el análisis de filtros en el mismo lugar han sido superiores a 0.95 para las fracciones PM₁₀ y PM_{2.5}, por lo que se puede concluir que este parámetro de medida en continuo es representativo de la contribución del aerosol de carbono en ambas fracciones de tamaño.

La concentración media de eBC durante el periodo de medida fue de $2.57 \pm 4.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$, superior a la registrada en estaciones rurales de fondo en España y Europa, pero inferior a los valores medios anuales registrados en zonas urbanas con gran influencia de tráfico, como Madrid con valores medios anuales en torno a $3.37 \pm 3.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Becerril et al., 2015).

Existe una clara variación estacional, con valores más altos en otoño y principalmente en invierno que en los meses más cálidos, al igual que ocurre en muchos otros emplazamientos con gran influencia de biomasa que se pueden encontrar en la bibliografía la mayoría de ellos en el continente asiático. Los máximos absolutos se han registrado en el invierno de 2014. La contribución de eBC a la concentración de PM₁₀ también presentó esta componente estacional, variando el ratio eBC/PM₁₀ desde un 0.04 en verano a un 0.12 en invierno.

Mediante el denominado Modelo del Aethalometro se han estimado las contribuciones relativas de eBC asociadas a combustión de biomasa (eBC_{bb}) y a combustibles fósiles (eBC_{ff}) principalmente vinculadas al tráfico y actividades industriales en la zona. Los coeficientes de determinación obtenidos entre eBC y estas dos contribuciones con OC y EC, así como entre eBC_{bb} con los trazadores de la combustión de biomasa (anhidroazúcares y K_{bb}) confirman la validez tanto del método de medida como del modelo aplicado.

Aunque en promedio durante el periodo la contribución de eBC_{ff} supera ligeramente a la de eBC_{bb} esta tendencia se invierte en algunos periodos y épocas del año, como el invierno de 2014 a 2015, en el que la contribución de biomasa superó a la de combustible fósil.

Desde el punto de vista de la incidencia de estas dos contribuciones en los 80 días de superación del valor límite diario de PM₁₀ en el periodo 01/Jun/2014 - 30/Dic/2015, en los que se obtuvieron simultáneamente datos de PM₁₀ y eBC, se registraron 43 días en los que eBC_{bb} > eBC_{ff} y 37 días en los que eBC_{bb} < eBC_{ff}, es decir en la mayoría de las superaciones la contribución de combustión de biomasa a las concentraciones de eBC fue mayor.

Conviene mencionar que en dicho periodo se produjeron 54 superaciones del valor límite en días de intrusión de polvo africano, 12 en fines de semana, en los que la actividad antropogénica debida a industrias y tráfico se supone menor, y 15 en ambas circunstancias. Se

ha comprobado que en general durante los fines de semana y días festivos se produce un incremento de la contribución de biomasa (eBC_{bb}).

El patrón de evolución diario muestra esta diferencia entre días festivos y laborables, pero además presenta una variación estacional. En verano hay una mayor contribución de combustible fósil, mientras que en invierno es mayor la de biomasa. Ambos presentan un ciclo diario, con dos máximos relativos, a primer hora de la mañana y última de la tarde, pero en la contribución de biomasa el máximo diario se registra por la tarde. Obviamente estos son comportamientos promedio que pueden estar modulados por las condiciones meteorológicas dominantes en días específicos.

Finalmente se concluye que la contribución de la combustión de biomasa, obtenida por el método de medida de eBC y la aplicación del Modelo del Aethalometro, tiene una gran repercusión en los valores de concentración de PM_{10} y $PM_{2.5}$ registrados en Villanueva, y en las superaciones del valor límite diario de PM_{10} que se registran en este emplazamiento durante los meses de otoño e invierno.

En consecuencia puede extraerse la conclusión de que el desarrollo de estrategias destinadas a reducir los niveles de PM en Villanueva del Arzobispo debería centrarse principalmente en el control de los procesos de combustión de biomasa producidos en las instalaciones de calefacción domésticas de Villanueva del Arzobispo.

10.REFERENCIAS

- Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S.M. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25, 107-123.
- 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., Mitasinkova 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 PM_{10} 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.
- Alier M., van Drooge B.L., Dall'Osto M., Querol X., Grimalt J.O., Tauler R. (2013). Source apportionment of submicron organic aerosol at an urban background and a road site in Barcelona (Spain) during SAPUSS. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 10353-10371.
- Alves C., Vicente A., Pio C., Kiss G., Hoffer A., Decesari S., Prevot A., Minguillón M.C., Querol X., Hillamo R., Spindler G., Swietlicki E. (2012). Organic compounds in aerosols from selected European sites - Biogenic *versus* anthropogenic sources. *Atmospheric Environment*, 59, 243-255.

- 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.
- Becerril M., Coz E., Prévôt A. S. H., and Artíñano B.. (2014), Relative contribution and origin of Black Carbon during a high concentration winter episode in Madrid. 2nd Iberian Meeting on Aerosol Science and Technology Proceedings–RICTA 2014, 7-9 July, 2014, Tarragona, Spain.
- Becerril M., Coz E., Prévôt A.S.H., Mocnik G., Cristóbal A., and Artíñano B., (2015), Sources and diurnal cycles of Black Carbon (BC) concentrations at urban and rural sites in Spain, European Aerosol Conference – EAC 2015, Poster 2AAS_P055, 6-11 September 2015, Milan (Italy).
- Briggs N.L. and Long C.M., (2016), Critical review of black carbon and elemental carbon source apportionment in Europe and the United states. *Atmos. Environ.*, 144, 409-427, doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.09.002.
- Carslaw D.C. (2012). The openair manual – open-source tools for analysing air pollution data. Manual for version 0.5-16, King's College London.
- Carslaw D.C., Ropkins K. (2012). Openair - an R package for air quality data analysis. *Environmental Modelling & Software*, 27-28, 52-61.
- Cheng, Y.-H., C.-W. Liao, Z.-S. Liu, C.-J. Tsai, and H.-C. Hsi (2014), A size-segregation method for monitoring the diurnal characteristics of atmospheric black carbon size distribution at urban traffic sites, *Atmospheric Environment*, 90, 78-86.
- European Environment Agency (EEA, 2013), Air quality in Europe – 2013 report. EEA Report, No 9/2013. 107 pp. doi: 10.2800/92843.
- European Environment Agency (EEA, 2014), Air quality in Europe – 2014 report. EEA Report, No 5/2014. 80 pp. doi: 10.2800/22847.
- European Environment Agency (EEA, 2015), Air quality in Europe – 2015 report. EEA Report, No 5/2015 57 pp. doi: 10.2800/62459.
- Ervens B., Turpin B.J., Weber R.J. (2011). Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 11069-11102.
- Gadhavi, H. S., Renuka, K., Ravi Kiran, V., Jayaraman, A., Stohl, A., Klimont, Z., and Beig, G., (2015), Evaluation of black carbon emission inventories using a Lagrangian dispersion model – a case study over southern India. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 1447-1461, doi: 10.5194/acp-15-1447-2015.
- Gelencsér A., May B., Simpson D., Sanchez-Ochoa A., Kasper-Giebl A., Puxbaum H., Caseiro A., Pio C. A. and Legrand M. (2007). Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin. *Journal of Geophysical Research*, 112, D23S04, doi:10.1029/2006JD008094.
- Goncalves C., Alves C., Evtugina M., Mirante F., Pio C., Caseiro A., Schmidl C., Bauer H., Carvalho F., (2010). Characterisation of PM₁₀ emissions from Wood stove combustion of common Woods grown in Portugal. *Atmospheric Environment*, 44, 4474-4480.
- Gonçalves C., Alves C., Patricia Fernandes A., Monteiro C., Tarelho L., Evtugina M., Pio C. (2011). Organic compounds in PM_{2.5} emitted from fireplace and woodstove combustion of typical Portuguese wood species. *Atmospheric Environment*, 45, 4533-4545.
- Guha A., De B.K., Dhar P., Banik T., Chakraborty M., Roy R., Choudhury A., Gogoi M. M., Babu S. S., and Moorthy K. K., (2015), Seasonal characteristics of aerosol black carbon in relation to long range transport over Tripura in Northeast India. *Aerosol Air Qual. Res.*, 15, 786-798, doi: 10.4209/aaqr.2014.02.0029.
- Heal, M.R., Hammonds, M.D., (2014), Insights into the Composition and Sources of Rural, Urban and Roadside Carbonaceous PM₁₀. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 8995-9003. doi: 10.1021/es500871k.
- Kirchstetter, T.W., Novakov, T., and Hobbs, P. V., (2004), Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon. *J. Geophys. Res.*, 109, D21208. doi: 10.1029/2004JD004999.
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente de España y la Agência Portuguesa do Ambiente (2013): "PROCEDIMIENTO PARA LA IDENTIFICACIÓN DE EPISODIOS

- NATURALES DE PM₁₀ Y PM_{2,5}, Y LA DEMOSTRACIÓN DE CAUSA EN LO REFERENTE A LAS SUPERACIONES DEL VALOR LÍMITE DIARIO DE PM₁₀": http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/Metodolog%C3%ADa_para_episodios_naturales_2012_tcm7-281402.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.
- Pio C., Cerqueira M., Harrison R.M., Nunes T., Mirante F., Alves C., Oliveira C., Sanchez de la Campa A., Artiñano B., Matos M. (2011). OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmospheric Environment*, 45, 6121-6132.
- Polissar A.V., Hopke P.K., Paatero P. (1998) Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and 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 PM_{2.5} 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.
- Querol X., Alastuey A., Moreno T., Viana M., Castillo S., Pey J., Rodríguez S., Artiñano B., Salvador P., Sánchez M., Garcia Dos Santos S., Herce Garraleta M.D., Fernandez-Patier R., Moreno-Grau S., Minguillón M.C., Monfort E., Sanz M.J., Palomo-Marín R., Pinilla-Gil E., Cuevas E. (2008) Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) across Spain 1999-2005. *Atmospheric Environment* 42, 3964-3979.
- Querol X., Viana M.M., Moreno T., Alastuey A., Pey J., Amato F., et al., 2012. Bases científico-técnicas para un Plan Nacional de Mejora de la Calidad del Aire. Colección Informes CSIC, 3, 978-84-00-09475-1; 349 pp..
- Querol X., Alastuey A., Viana M.M., Moreno T., Reche C., Minguillón M.C., Ripoll A., Pandolfi M., Amato F., Karanasiou A., Pérez N., Pey J., Cusack M., Vázquez R., Plana F., Dall'Osto M., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Fernández Camacho R., Rodriguez S., Pio C., Alados-Arboledas L., Titos G., Artiñano B., Salvador P., Garcia do Santos S., Fernandez Patier R. (2013). Variability of carbonaceous aerosols in remote, rural, urban and industrial environments in Spain: Implications for air quality policy. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 6185-6206.
- Russell, P.B., Bergstrom, R.W., Shinozuka, Y., Clarke, A.D., DeCarlo, P.F., Jimenez, J.L., Livingston, J.M., Redemann, J., Dubovik, O., and Strawa, A., (2010), Absorption Angstrom Exponent in AERONET and related data as an indicator of aerosol composition. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 1155-1169. doi:10.5194/acp-10-1155-2010.
- Pedro Salvador, Alfonso García, Esther Coz, Marta Becerril, Rosa Pérez y Begoña Artiñano (Responsable del Proyecto) (2015). PROYECTO PARTÍCULAS: Apoyo a la implementación de la directiva de calidad del aire en materia de material particulado atmosférico mediante estudios de contribución de fuentes en un área de Andalucía. Impacto de la combustión de biomasa en la superación de valores límite. MEMORIA FINAL. CIEMAT Abril, 2015.
- Sánchez de la Campa A., de la Rosa J.D., González Castanedo Y., Fernández-Camacho R., Alastuey A., Querol X. and Pio C. (2010). High concentrations of heavy metals in PM from ceramic factories of Southern Spain. *Atmospheric Research*, 96, 633-644.
- Sandradewi, J., Prévôt, A. S.H., Weingartner, E., Schmidhauser, R., Gysel, M., and Baltensperger, U., (2008), A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer. *Atmos. Environ.* 42, 101-112. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.034.
- van Drooge, B.L., Cusack, M., Reche C., Mohr C., Alastuey A., Querol X., Prevot A., Day D.A., Jiménez J.L., Grimalt J.O. (2012). Molecular marker characterization of the organic composition of submicron aerosols from Mediterranean urban and rural environments under contrasting meteorological conditions. *Atmospheric Environment*, 61, 482-489.

UNEP/WHO (2011), Integrated assessment of black carbon and tropospheric ozone, ISBN: 978-92-807-3142-2, http://www.unep.org/dewa/Portals/67/pdf/Black_Carbon.pdf
WHO (2012), Health effects of black carbon, ISBN 978 92 890 0265 3, http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0004/162535/e96541.pdf