



Universidad de Navarra

Facultad de Ciencias

*CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL MATERIAL PARTICULADO
EN LA COMUNIDAD FORAL DE NAVARRA*

JANIRE ALDABE SALINAS

Servicio de Publicaciones de la Universidad de Navarra

ISBN 84-8081-106-4



Universidad de Navarra

Facultad de Ciencias

*CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL MATERIAL PARTICULADO EN LA
COMUNIDAD FORAL DE NAVARRA*

Memoria presentada por D^a Janire Aldabe Salinas para aspirar al grado de Doctor en Ciencias por la Universidad de Navarra.

El presente trabajo ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Departamento de Química y Edafología y autorizamos su presentación ante el Tribunal que lo ha de juzgar.

Pamplona, 2 de marzo de 2011

Dr. Jesús Miguel Santamaría Ulecia

Dra. Carolina Santamaría Elola

*A mis padres,
a mi hermano, Iskander
y a Sergio.*

AGRADECIMIENTOS

En este apartado quisiera expresar mi sincero agradecimiento a todas aquellas personas que me han apoyado y animado durante todo este tiempo.

En primer lugar, al Dr. Jesús Miguel Santamaría y a la Dra. Carolina Santamaría, directores de esta tesis, por haber despertado en mí el interés por el mundo de la investigación y haberme mostrado el camino a seguir, así como por todas las oportunidades, experiencias y recursos brindados durante estos años.

A la Universidad de Navarra, donde cursé los estudios de licenciatura y donde se me ha dado la oportunidad de realizar esta tesis doctoral.

Al Gobierno de Navarra, a la Fundación Universidad de Navarra (FUNA) y a la Comunidad de Trabajo de los Pirineos (CTP) por el apoyo económico recibido.

Al Dr. David Elustondo, por dedicar tanto tiempo a este trabajo y tener tanta paciencia conmigo. A las Drs. Asunción Parra y Carolina Santamaría por el trabajo realizado en el análisis de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, así como al Dr. Rafael Jordana, por darme la oportunidad de trabajar con el microscopio electrónico de barrido.

A los Drs. Andrés Alastuey y Marco Pandolfi, del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua de Barcelona, por sus consejos y ayuda en la ejecución del modelo PMF.

A todos mis compañeros del Departamento de Química y Edafología de la Universidad de Navarra, principalmente a mis amigos del LICA, con los que he compartido tantas horas de trabajo y experiencias.

A mis compañeras de promoción y amigos, por estar ahí cuando les he necesitado.

A la familia Goñi López, por haberme tratado como una más de la familia, ofreciéndose a ayudarme siempre que lo he necesitado.

A Sergio, mil gracias por creer en mí, tu compañía ha sido esencial en todo este tiempo.

Por último, y de forma muy especial, a mis padres, por su apoyo incondicional y cariño, y a mi hermano Iskander, porque entre los dos hacemos un buen equipo.

A todos ellos, gracias por hacer esto tal y como ha sido.

RESUMEN

El presente trabajo pretende contribuir a la adquisición de un mayor conocimiento sobre la contaminación atmosférica en la Comunidad Foral de Navarra y, de manera específica del material particulado atmosférico (MPA).

Con este objetivo, se realizó un estudio a lo largo del 2009 en tres estaciones de medida: rural, urbana y urbana de tráfico, ubicadas en el Parque Natural del Señorío de Bertiz y Pamplona (Iturrama y Plaza de la Cruz), respectivamente. Se determinaron simultáneamente un total de 561 muestras de PM_{10} y $PM_{2,5}$, de las cuales aproximadamente 374 fueron seleccionadas para la realización del análisis físico-químico.

El primer bloque de trabajo se centró en el desarrollo y puesta a punto de una metodología de digestión-evaporización robusta, en vaso cerrado, para la cuantificación simultánea de Na, Mg, Al, P, K, Ca, Fe, V, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce y Pb con exactitud y precisión en muestras de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en filtro de cuarzo, disminuyendo de este modo el tiempo de análisis.

A continuación se realizó un estudio de las series temporales de los niveles en aire ambiente de los contaminantes PM_{10} , $PM_{2,5}$, CO, NO, NO_2 , SO_2 y O_3 en las tres estaciones de muestreo. De este estudio se concluye que los niveles de MPA registrados durante 2009 en Navarra fueron similares a los registrados en las numerosas estaciones del norte de España y que en ninguno de los casos se superaron las concentraciones límite de MPA establecidas por la legislación (Directiva 2008/50/CE). Sin embargo, la concentración media de NO_2 alcanzada en la estación de Plaza de la Cruz en 2009 superó el límite establecido por la Directiva 2008/50/CE.

La caracterización química del MPA en Navarra (OM+EC, material mineral, CIS y aerosol marino) reveló una composición similar a la mostrada por estaciones de fondo rural, urbano y de tráfico de España y Europa. Sin embargo, las concentraciones de metales alcanzaron concentraciones significativamente inferiores a las registradas en otras estaciones de características similares.

Mediante la aplicación del modelo *Positive Matrix Factorization (PMF)* se identificaron 5 factores con influencia en la masa de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en las estaciones de Iturrama y Plaza de la Cruz. Las fuentes obtenidas fueron las siguientes: crustal, nitrato secundario, sulfato secundario, tráfico y aerosol marino. Dichos factores explicaron en Iturrama el 96% y 98% de la masa medida en las fracciones PM_{10} y $PM_{2,5}$ respectivamente, y el 101% (PM_{10}) y 90% ($PM_{2,5}$) de la masa de MPA en

Plaza de la Cruz. En la estación de Bertiz se obtuvieron 4 factores, explicando el 95% de la masa de PM_{10} : crustal, nitrato secundario, sulfato secundario y aerosol marino.

El estudio de las series temporales permitió identificar las principales fuentes de los episodios de altos niveles de MPA en Navarra, como son: 1) intrusiones de masas de aire de origen norte africano, 2) transporte de masas de aire de centro Europa, 3) emisiones de contaminación local (Pamplona), 4) episodios de contaminación local en Bertiz, y 5) episodios menos frecuentes de contaminación regional. Del mismo modo, se identificó la advección de masas de aire procedentes del océano Atlántico como el episodio meteorológico más frecuente (60%) en Navarra, característico por presentar bajas concentraciones de material particulado.

El análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX) de las muestras de aquellos episodios de contaminación más característicos, mostraron diferentes resultados. Aquellas muestras con influencia norte africana presentaron partículas de procedencia sahariana, tales como fragmentos de diatomeas, partículas de cuarzo y arcillas. En aquellas muestras relacionadas con intrusiones europeas abundaron las partículas esféricas de carbono y conglomerados de C, Ca y Si, relacionados con el uso de combustibles fósiles, así como agregados de hollín emitidas por los vehículos diésel.

La caracterización química del MPA se completó mediante el análisis y evaluación de los niveles de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en las muestras de PM_{10} de Bertiz, Iturrama y Plaza de la Cruz. El límite establecido por la Directiva 2004/107/CE para el Benzo (a)pireno, considerado el más potente cancerígeno de los HAPs, no fue superado en 2009 en ninguna de las áreas estudiadas. El análisis de componentes principales (ACP) identificó el uso de combustibles fósiles (gas natural, madera y carbón) como principal fuente de emisión de los HAPs en la estación urbana de Iturrama, a diferencia de Plaza de la Cruz y Bertiz, donde las emisiones por parte de vehículos diésel y gasolina fueron la principal contribución de HAPs.

ABSTRACT

The present work deals with the study of air pollution in Navarra, focusing on the characterisation of particulate matter. To achieve this goal, a sampling study was carried out during 2009 at rural (Bertiz), urban (Iturrama) and traffic (Plaza de la Cruz) stations, located in Bertiz Natural Park and Pamplona respectively.

24-h samples of PM₁₀ and PM_{2.5} were collected onto quartz fibre filters every three days from January 2009 to December 2009. A total of 561 samples of PM₁₀ and PM_{2.5} were collected from which about 374 were selected to be chemically analysed

The first section of this thesis was focused on the development of a robust method for accurate and precise quantification by ICP-MS of Na, Mg, Al, P, K, Ca, Fe, V, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce and Pb, present in MPA sampled on quartz fibre filters, in order to minimize the time of the analysis.

Following, the time series of PM₁₀, PM_{2.5}, CO, NO, NO₂, SO₂ and O₃ pollutants were studied at three sampling stations. This study concluded that MPA levels recorded in 2009 in Navarra were similar to those in most of the stations in northern Spain and no MPA concentration exceedances were observed, when compared to limit values established by European legislation (Directive 2008 / 50/CE). However, the average concentration of NO₂ reached at Plaza de la Cruz in 2009, exceeded the annual limit set by Directive 2008/50/EC.

The chemical characterization of MPA (OM + EC, mineral matter, SIC and sea spray), was consistent with the composition shown by rural, urban and traffic background stations in Spain and Europe. However, metal concentrations showed significantly lower concentrations than those recorded at other stations with similar characteristics.

PMF model identified 5 principle sources for PM₁₀ and PM_{2.5} in Iturrama and Plaza de la Cruz (crustal, secondary sulphate, secondary nitrate, traffic and sea-salt aerosols) and 4 sources for PM₁₀ in Bertiz (crustal, secondary sulphate, secondary nitrate and sea-salt). These factors explained in Iturrama 96% and 98% of the total mass measured in PM₁₀ and PM_{2.5} fractions respectively, 101% (PM₁₀) and 90% (PM_{2.5}) mass of MPA in Plaza de la Cruz and the 95% of PM₁₀ in Bertiz .

From the time series study, a classification of the main sources of MPA high level episodes in Navarra was established as follows: 1) intrusion of air masses of North African origin, 2)

transport of air masses from central Europe, 3) local pollution emissions (Pamplona), 4) local pollution episodes in Bertiz, and 5) less frequent episodes of regional pollution. In the same way, the advection of air masses from the Atlantic Ocean was identified as the most frequent meteorological event (60%) in Navarra, and characterised by the presence low concentrations of particulate matter.

Samples corresponding to those characteristic episodes of high contamination events in Navarra were analyzed by scanning electron microscopy (SEM-EDX). The results indicated that North African influenced samples showed typical particles of Saharan origin, such as fragments of diatoms, quartz and clay particles. In samples related to European influences many spherical carbon particles and clusters of C, Ca and Si were found, related to the use of fossil fuels, as well as soot aggregates emitted from diesel vehicles.

In order to complete the chemical characterization of MPA a study concerning the characterization and source apportionment of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in PM₁₀ samples at Bertiz, Iturrama and Plaza de la Cruz was carried out. The limit of 1 ng m⁻³ of Benzo(a)pyrene set by Directive 2004/107/ was not exceeded in any of the studied areas during 2009. The principal component analysis (PCA) identified the use of fossil fuels (natural gas, wood and coal) as the main emission source of PAHs in urban station (Iturrama) unlike, in Plaza de la Cruz and Bertiz, the emissions from diesel and gasoline vehicles were the main contribution of PAHs.

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Material particulado atmosférico	3
1.2. Clasificación del material particulado atmosférico.....	4
1.2.1. Origen del material particulado atmosférico.....	4
1.2.2. Mecanismos de formación	4
1.2.3. Distribución granulométrica	5
1.2.4. Composición química de las partículas	7
1.3. Efectos del material particulado atmosférico.....	14
1.4. Marco normativo.....	17
2. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS.....	21
3. MATERIAL Y MÉTODOS	25
3.1. Área de estudio	27
3.1.1. Pamplona.....	27
3.1.2. Bertiz	29
3.2. Diseño experimental	30
3.2.1. Iturrama: estación de fondo urbano.....	31
3.2.2. Plaza de la Cruz: estación urbana de tráfico	32
3.2.3. Bertiz: estación de fondo rural.....	32
3.3. Tratamiento de las muestras y análisis del material particulado	33
3.3.1. Análisis del extracto acuoso	35
3.3.2. Determinación de carbono total y mercurio	35
3.3.3. Digestión ácida: determinación del contenido elemental.....	36
3.3.4. Determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs).....	38
3.3.5. Determinaciones indirectas	41
3.3.6. Análisis mediante microscopía electrónica de barrido.....	41
3.4. Control de calidad analítico.....	42
3.5. Interpretación del origen de los componentes de PM ₁₀ y PM _{2,5}	44
3.6. Interpretación del origen de las masas de aire	46

4. EVALUACIÓN DE LOS NIVELES DE MATERIAL PARTICULADO.....	49
4.1. Niveles de PM ₁₀	51
4.1.1. Iturrama	51
4.1.2. Plaza de la Cruz	53
4.1.3. Bertiz.....	55
4.2. Niveles de PM _{2,5}	55
4.3. Análisis comparativo con otras ciudades	56
4.4. Patrones de transporte.....	57
4.5. Dinámica e interpretación de los niveles de PM ₁₀ y PM _{2,5}	59
4.5.1. Iturrama	59
4.5.2. Plaza de la Cruz	63
4.5.3. Bertiz.....	65
4.6. Otros contaminantes gaseosos: ozono, óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre y monóxido de carbono.	66
4.6.1. Iturrama	66
4.6.2. Plaza de la Cruz	73
5. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL MATERIAL PARTICULADO	75
5.1. Puesta a punto del método de digestión y cuantificación elemental mediante ICP-MS	77
5.1.1. Estudio comparativo de los métodos de digestión con el material de referencia NIST 1633b.....	79
5.1.2. Determinación de la precisión y exactitud del método de digestión mediante el material de referencia CTA-FFA-1	81
5.2. Componentes mayoritarios	82
5.2.1. Iturrama	82
5.2.2. Plaza de la Cruz	90
5.2.3. Bertiz.....	94
5.3. Elementos traza	97
5.3.1. Iturrama	97
5.3.2. Plaza de la Cruz	104

5.3.3. Bertiz	106
5.4. Estudio comparativo: Iturrama, Plaza de la Cruz y Bertiz	109
5.5. Identificación y contribución de fuentes	114
6. INFLUENCIA DEL ORIGEN DE LAS MASAS DE AIRE SOBRE LA CONCENTRACIÓN Y LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MPA	121
6.1. Escenarios de transporte atmosférico	123
6.1.1. Episodios de advección atlántica	124
6.1.2. Intrusiones de masas de aire africanas	125
6.1.3. Episodios de origen Europeo.....	127
6.1.4. Episodios antropogénicos locales	128
6.1.5. Episodios regionales	129
6.1.6. Episodios de contaminación local en Bertiz.....	131
6.2. Influencia del origen de las masa de aire en la composición química del material particulado	131
6.2.1. Episodios de advección atlántica	132
6.2.2. Intrusiones de masas de aire africanas	133
6.2.3. Episodios de origen Europeo.....	133
6.2.4. Episodios antropogénicos locales	135
6.2.5. Episodios de contaminación local en Bertiz.....	136
6.3. Caracterización de PM ₁₀ y PM _{2,5} por SEM-EDX.....	136
6.3.1. Episodios de contaminación de origen antrópico.....	137
6.3.2. Intrusiones de masas de aire africanas	138
6.3.3. Episodios con bajos niveles de material particulado	139
7. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAPs).....	147
7.1. Evaluación de los niveles de HAPs	149
7.2. Determinación de las fuentes de emisión de HAPs	154
7.2.1. Diagnóstico de las ratios	154
7.2.2. Análisis de componentes principales.....	155

8. DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS.....	161
9. CONCLUSIONES.....	169
10. RECOMENDACIONES Y FUTURAS INVESTIGACIONES.....	175
11. BIBLIOGRAFÍA.....	179

ANEXO (sólo en versión digital)

ANEXO 1: Material y métodos

<u>Tabla 1.I</u> : Valores de concentración de metales (mg L^{-1}), carbono (%), aniones (mg L^{-1}), amonio (mg L^{-1}), pH y conductividad ($\mu\text{S cm}^{-1}$) en los materiales de referencia utilizados.....	A.1
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

ANEXO 2: Evaluación de los niveles de material particulado

<u>Tabla 2.I</u> : Concentración diaria de los contaminantes gaseosos y del material particulado registrada mediante los equipos automáticos en la estación de calidad del aire de Iturrama durante 2009.	A.2
<u>Tabla 2.II</u> : Concentración diaria de los contaminantes gaseosos y del material particulado registrada mediante los equipos automáticos en la estación de calidad del aire de Plaza de la Cruz durante 2009.	A.9
<u>Tabla 2.III</u> : Datos meteorológicos registrados en la estación de Larrabide de Pamplona durante 2009.	A.16
<u>Tabla 2.IV</u> : Medidas gravimétricas del material particulado registrado en las estaciones de Iturrama, Plaza de la Cruz y Bertiz.....	A.23

ANEXO 3: Caracterización físico-química del material particulado

<u>Tabla 3.I</u> : Composición química de las muestras de PM_{10} de Iturrama.	A.26
<u>Tabla 3.II</u> : Composición química de las muestras de $\text{PM}_{2,5}$ de Iturrama.....	A.40
<u>Tabla 3.III</u> : Composición química de las muestras de PM_{10} de Plaza de la Cruz.....	A.54
<u>Tabla 3.IV</u> : Composición química de las muestras de $\text{PM}_{2,5}$ de Plaza de la Cruz.....	A.67
<u>Tabla 3.V</u> : Composición química de las muestras de PM_{10} de Bertiz.	A.80
<u>Tabla 3.VI</u> : Contribución en $\mu\text{g m}^{-3}$ a la concentración total de PM_{10} en Iturrama de los factores obtenidos por el modelo PMF.....	A.94
<u>Tabla 3.VII</u> : Contribución en $\mu\text{g m}^{-3}$ a la concentración total de $\text{PM}_{2,5}$ en Iturrama de los factores obtenidos por el modelo PMF	A.95

<u>Tabla 3.VIII</u> : Contribución en $\mu\text{g m}^{-3}$ a la concentración total de PM_{10} en Plaza de la Cruz de los factores obtenidos por el modelo PMF	A.97
<u>Tabla 3.IX</u> : Contribución en $\mu\text{g m}^{-3}$ a la concentración total de $\text{PM}_{2,5}$ en Plaza de la Cruz de los factores obtenidos por el modelo PMF	A.98
<u>Tabla 3.X</u> : Contribución en $\mu\text{g m}^{-3}$ a la concentración total de PM_{10} en Bertiz de los factores obtenidos por el modelo PMF.....	A.100

ANEXO 4: Influencia del origen de aire sobre la concentración y la química de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$

<u>Tabla 4.I</u> : Descripción de los distintos episodios de contaminación registrados en Pamplona durante 2009.....	A.103
<u>Tabla 4.II</u> : Descripción de los distintos episodios de contaminación registrados en Bertiz durante 2009.....	A.104

ANEXO 5: Hidrocarburos aromáticos policíclicos

<u>Tabla 5.I</u> : Concentración (ng m^{-3}) de los HAPs analizados en las muestras de PM_{10} de la estación de Iturrama (2009).....	A.106
<u>Tabla 5.II</u> : Concentración (ng m^{-3}) de los HAPs analizados en las muestras de PM_{10} de la estación de Plaza de la Cruz (2009)	A.112
<u>Tabla 5.III</u> : Concentración (ng m^{-3}) de los HAPs analizados en las muestras de PM_{10} de la estación de Bertiz (2009).....	A.118

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Material particulado atmosférico

El material particulado atmosférico (MPA) se define como el conjunto de partículas, sólidas o líquidas, presentes en suspensión en la atmósfera, a excepción del agua pura, por causas naturales o antropogénicas (Mészáros, 1993). Este término engloba tanto a las partículas en suspensión como a aquellas con un diámetro aerodinámico mayor de 20 μm , denominadas partículas sedimentables, caracterizadas por presentar un tiempo de vida bajo en la atmósfera (apenas unas pocas horas). En la literatura, los términos MPA y aerosol atmosférico se emplean como sinónimos; sin embargo, el término aerosol engloba tanto al material particulado en suspensión como a la masa de aire en la que está contenido (Putuad *et al.*, 2004). Los niveles de MPA se definen como concentración en masa o número de partículas por unidad de volumen de aire, expresándose en $\mu\text{g m}^{-3}$ y N cm^{-3} respectivamente.

El material particulado atmosférico es un constituyente habitual de la atmósfera terrestre de origen natural o antropogénico, considerado en ambos casos un contaminante atmosférico debido a la alteración de la composición original de la atmósfera. A escala global, las emisiones naturales, tales como el material mineral resuspendido, el aerosol marino o las partículas procedentes de la actividad volcánica y las emisiones biogénicas, son mayoritarias respecto a las emisiones antropogénicas (IPCC, 2001). Las fuentes antropogénicas son muy variadas, pero se concentran principalmente en zonas urbanas e industriales. Entre las principales fuentes antropogénicas cabe destacar las emisiones derivadas del tráfico rodado, las actividades domésticas, las demoliciones, la actividad industrial, la generación de energía, la agricultura, la quema de biomasa y los incendios forestales intencionados o causados por negligencia.

El interés actual en estudiar y monitorizar el material particulado atmosférico se debe principalmente a su probado efecto negativo sobre la salud humana (Pope *et al.*, 2002, 2004; Englert, 2004; Brunekreef *et al.*, 2005; Dockery y Stone 2007; Pérez *et al.*, 2008; Viana *et al.*, 2008a), los ecosistemas y su papel en el cambio climático (IPCC 2001; Bytnerowicz *et al.*, 2007). Por ello, resulta de vital importancia llevar a cabo estudios de caracterización físico-química del MPA que aporten la información necesaria para adoptar, en su caso, medidas de corrección eficaces.

1.2. Clasificación del material particulado atmosférico

El material particulado atmosférico se puede clasificar atendiendo a diversos criterios: según su origen (natural o antropogénico), su proceso de formación (primario o secundario), su tamaño o en función de su composición química.

1.2.1. Origen del material particulado atmosférico

Partículas naturales

Se denominan partículas de origen natural a las que proceden de emisiones no causadas, directa o indirectamente, por actividades humanas, lo que incluye fenómenos naturales tales como erupciones volcánicas, actividades sísmicas y geotérmicas, incendios de zonas silvestres, fuertes vientos, aerosoles marinos, resuspensión atmosférica y transporte de partículas naturales procedentes de regiones áridas.

Partículas antropogénicas

Bajo la categoría de partículas de origen antrópico se incluyen, entre otras, aquellas relacionadas con los procesos de combustión ligados a industrias, al tráfico o a las actividades domésticas, caracterizadas por presentarse en forma de material carbonoso. También se incluye en dicho grupo el material mineral asociado a procesos de demolición y erosión del pavimento, frenos y neumáticos. El número de emisiones de origen industrial es muy variado, destacando las actividades metalúrgicas y la producción de cemento y ladrillos, entre otros. Otro grupo numeroso lo constituyen aquellas partículas formadas en la atmósfera a partir de precursores gaseosos emitidos por éstas y otras fuentes antrópicas.

1.2.2. Mecanismos de formación

Partículas primarias

Se denominan partículas primarias a aquellas que son emitidas directamente a la atmósfera desde la fuente de origen. Las partículas naturales primarias principales proceden de las regiones áridas, océanos, volcanes y la vegetación, mientras que las partículas antropogénicas primarias están ligadas a las emisiones del tráfico rodado y las actividades industriales.

Partículas secundarias

Son aquellas resultantes de las transformaciones químicas de precursores gaseosos tales como los óxidos de azufre y nitrógeno, amonio y compuestos orgánicos de origen natural o

antrópico (EPA, 2009). La transformación de gas a partícula puede producirse a través de procesos de nucleación, condensación y crecimiento.

1.2.3. Distribución granulométrica

El diámetro de las partículas atmosféricas en suspensión varía desde unos pocos nanómetros (nm) hasta decenas de micras (μm). En función del tamaño se identifican diferentes rangos de tamaños de partícula denominados “modas”, relacionados con el mecanismo de formación de las mismas: nucleación, Aitken, acumulación y moda gruesa, tal y como se observa en la Figura 1.2.1. (Warneck, 1988). Usualmente se utilizan los términos “partícula fina” y “partícula gruesa” para referirse a los diferentes tamaños de partículas existentes. Así, en ciencias atmosféricas, se denominan “partículas finas” a aquellas que poseen un diámetro $<1 \mu\text{m}$, mientras que en epidemiología esta definición abarca hasta las partículas de diámetro $<2,5 \mu\text{m}$. Consecuentemente, en estudios epidemiológicos se hace referencia a partículas gruesas a partir de $2,5 \mu\text{m}$ de diámetro, mientras que en ciencias de la atmósfera se consideran gruesas las partículas de diámetro $>1 \mu\text{m}$. Además, clásicamente se diferencian las partículas ultrafinas ($<0,1 \mu\text{m}$) y las nanopartículas ($<0,05 \mu\text{m}$).

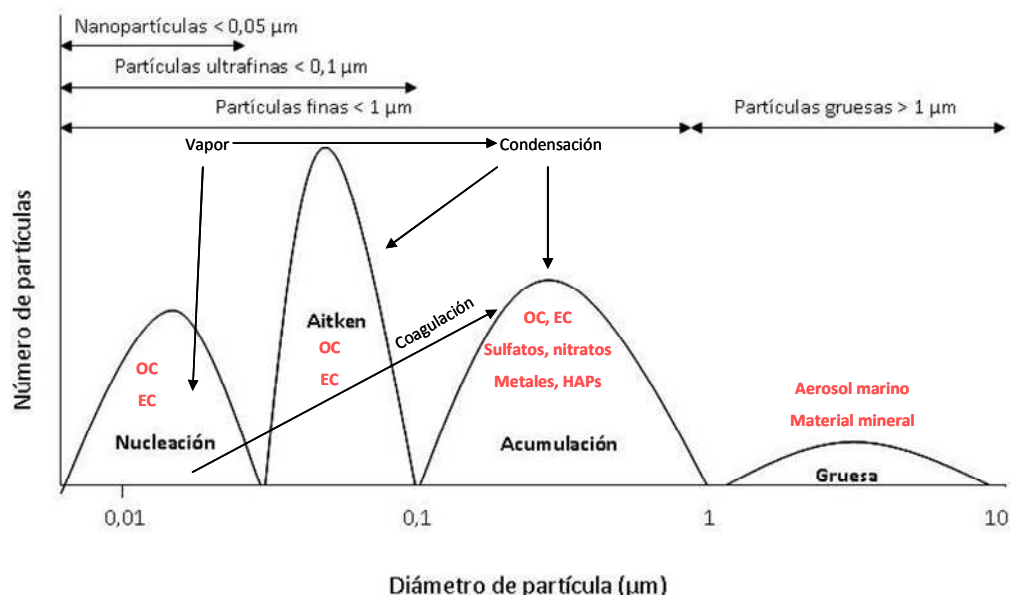


Figura 1.2.1. Distribución del número de partículas con respecto al diámetro (Warneck 1988)

Moda de nucleación (<0,02 μm)

En esta moda se incluyen aquellas partículas con un diámetro aerodinámico inferior a 0,02 μm , presentando un máximo en cuanto a su número para los diámetros comprendidos entre 5 y 15 nm. Se trata de partículas generadas en la atmósfera a partir de sus precursores gaseosos, principalmente H_2SO_4 , NH_3 y compuestos orgánicos volátiles (COVs). La vida media de estas partículas en la atmósfera es de horas, debido a que coagulan rápidamente al juntarse con otras partículas líquidas o gaseosas, aumentando así su tamaño (Kulmala *et al.*, 2004).

Los episodios de nucleación se pueden producir bajo diferentes situaciones. La teoría clásica de la nucleación indica que este proceso se ve favorecido por descensos en la temperatura o incrementos en la humedad relativa (Curtius, 2006). Así mismo, las partículas de nucleación suelen ser frecuentes durante episodios de contaminación por la actividad del tráfico, debido a que se emiten compuestos orgánicos semi-volátiles a alta temperatura, que al entrar en contacto con la atmósfera desencadenan intensos procesos de nucleación (Bukowiecki *et al.*, 2003; Jeong *et al.*, 2004).

Moda Aitken (0,02-0,1 μm)

En esta moda se incluyen aquellas partículas con un diámetro aerodinámico comprendido entre 0,02 y 0,1 μm . Las partículas Aitken pueden ser de origen natural o antrópico, así como primarias o secundarias. En el caso de tratarse de partículas secundarias, éstas se forman por coagulación de las partículas presentes en la moda de nucleación o por condensación de componentes en fase líquida (Pakkanen *et al.*, 2001a). Este tipo de partículas son características de zonas urbanas con influencia del tráfico rodado, ya que el material carbonoso (hollín) emitido en procesos de combustión incompleta, procedente especialmente de los vehículos diésel, presentan diámetros aerodinámicos próximos a 100 nm (Matter *et al.*, 1999). Estudios recientes (Zong-bo *et al.*, 2007) demuestran que en entornos urbanos con influencia del tráfico el número de partículas de moda Aitken es diez veces mayor.

Moda de acumulación (0,1-1 μm)

En esta moda se incluyen aquellas partículas con un diámetro aerodinámico que varía entre 0,1 y 1 μm , exhibiendo un máximo en cuanto a número de partículas entre los diámetros 150 y 250 nm. En la atmósfera, las partículas de la moda Aitken crecen hasta formar parte de la moda de acumulación por medio de reacciones en fase líquida que tienen lugar en las nubes. Estas reacciones se ven favorecidas por el elevado volumen de agua y la alta velocidad de reacción

dentro de las nubes. Las partículas incluidas en esta moda constituyen la fracción de partículas con un mayor tiempo de residencia en la atmósfera (Mészáros, 1993).

Moda gruesa (>1 μm)

La moda gruesa incluye aquellas partículas con un diámetro aerodinámico superior a 1 μm . En esta moda se encuentra la mayor parte de la masa del MPA, aunque el número de partículas presentes en esta moda es menor. Cabe destacar como fuentes más importantes los aportes minerales locales o aquellos relacionados con el transporte a larga distancia, el aerosol marino, las partículas primarias de origen industrial o relacionadas con el tráfico y las partículas biológicas. Aunque las partículas de origen primario dominan en esta moda, también es posible encontrar partículas de origen secundario. Dichas partículas se forman a través de reacciones químicas entre las partículas primarias de origen crustal o marino y determinados gases presentes en la atmósfera, como ocurre por ejemplo en la reacción del ácido nítrico gaseoso con cloruro sódico o carbonato cálcico, que da lugar a la formación de nitratos sódico o cálcico (Alastuey *et al.*, 2005; Mariani y Mello, 2007).

1.2.4. Composición química de las partículas

De todo lo visto anteriormente se deduce que el material particulado atmosférico presenta una naturaleza y una composición química muy variada, relacionada directamente con el origen de éste. Según la naturaleza química se establecen los siguientes grupos: material mineral, aerosol marino, compuestos de carbono, partículas derivadas del azufre, compuestos de nitrógeno, elementos traza y hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Material mineral

A escala global, las emisiones de material mineral representan la fracción mayoritaria en cuanto a masa, alcanzando el 44% de las emisiones globales a nivel terrestre (IPPC, 2001).

La composición química y mineralógica de estas partículas varía de una región a otra dependiendo de las características y composición de los suelos, pero generalmente está constituida por calcita (CaCO_3), cuarzo (SiO_2), dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], arcillas [sobre todo caolinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, e illita, $\text{K}(\text{Al,Mg})_3\text{SiAl}_{10}(\text{OH})$], feldspatos [KAlSi_3O_8 y $(\text{Na,Ca})(\text{AlSi})_4\text{O}_8$] y cantidades inferiores de sulfato cálcico ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y óxidos de hierro (Fe_2O_3), entre otros (Ávila *et al.*, 1997; Sánchez de la Campa, 2003). El origen de estas partículas es mayoritariamente primario, a excepción de algunos sulfatos y nitratos, que pueden generarse en la atmósfera por reacción con partículas carbonatadas. En general, la composición del material particulado mineral

transportado desde regiones desérticas suele incluir arcillas, óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de magnesio (MgO) y óxido de calcio (CaO) (Tomadin *et al.*, 1984; Viana *et al.*, 2002). A pesar de que la mayor parte de las emisiones de material mineral son naturales, también existen emisiones de material mineral derivadas de actividades antropogénicas, especialmente relevantes en áreas urbanas, tales como la construcción, la minería, el desgaste de rodadura y la resuspensión por tránsito del tráfico (Querol *et al.*, 2004a; Mazzei *et al.*, 2008).

Tabla 1.2.1. Características del material particulado atmosférico fino y grueso (EPA, 2009).

	Partículas Finas		Partículas gruesas
	Ultrafinas	Acumulación	
Procesos formación	Combustión a altas temperaturas, reacciones atmosféricas		Rotura de grandes partículas sólidas
Mecanismos formación	-Nucleación de gases atmosféricos (H ₂ SO ₄ , NH ₃) y compuestos orgánicos. -Condensación	-Condensación de gases -Coagulación de partículas pequeñas -Reacción con gases -Evaporación de gotas presentes en las nubes	-Procesos mecánicos (erosión) -Evaporación de sprays -Resuspensión de polvo -Reacción con gases
Componentes	-Sulfato -EC -Metales -Compuestos orgánicos con baja presión de vapor	-Sulfato, Nitrato, Amonio e hidrógeno -EC -Metales -Compuestos orgánicos -Bacterias y virus	-Nitratos, sulfatos y cloruros, tras reacción con partículas gruesas -Óxidos de origen mineral (Si, Al, Ti, Fe) -CaCO ₃ , CaSO ₄ , NaCl -Bacterias, polen, esporas
Solubilidad	-	-Muy solubles	-Insolubles
Orígenes	-Combustión a altas temperaturas -Reacciones atmosféricas con gases primarios	-Combustión de fuel, biomasa y procesos industriales a alta temperatura (refinerías, fundiciones...) -Oxidación atmosférica de NO ₂ , SO ₂ y compuestos orgánicos	-Resuspensión de material particulado depositado en las carreteras -Abrasión de frenos y neumáticos -Suspensión del suelo -Procesos de construcción y demolición -Cenizas de procesos incontrolados de quema de carbón, petróleo y madera -Aerosol marino
Tiempo de residencia	-Minutos-horas	-Días-semanas	-Minutos-horas
Velocidad transporte	< 1-10 s/km	100-1000 s/km	< 1-10 s/km

Aerosol marino

Está formado por aquellas partículas originadas en mares y océanos, constituyendo el segundo tipo de partícula con mayor importancia en cuanto al volumen total de emisiones a escala global, suponiendo un 38% de las emisiones totales a nivel terrestre (IPCC, 2001). Tales partículas están compuestas principalmente por NaCl, aunque pueden existir otras especies como MgCl₂, Na₂SO₄ y MgSO₄. Al igual que el material particulado mineral, las partículas de aerosol marino son mayoritariamente primarias y biogénicas, aunque existen partículas secundarias de sulfato derivadas de la oxidación de compuestos naturales. Generalmente se forman por acción del viento en la superficie de los océanos, donde se generan pequeñas burbujas que son proyectadas a altas velocidades e incorporadas después a la masa de aire en movimiento.

Compuestos de carbono

Los compuestos carbonosos comprenden una amplia variedad de especies naturales y antropogénicas de composición y estructura diversa, cuya característica común es la presencia de carbono en su composición. Los compuestos de carbono representan entre el 2 y el 5% de las emisiones a escala global (IPCC, 2001). El carbono presente en la atmósfera (carbono total, TC) se puede encontrar como carbono elemental (EC), carbono orgánico (OC) y carbonatos (CaCO₃ y MgCO₃). Existe también el término “soot” (hollín), que engloba a las partículas finas de EC y OC de origen primario, resultado de procesos de combustión incompleta (automóviles, fuel-oil, carbón, quema de biomasa), muy comunes en áreas urbanas (Husain *et al.*, 2007).

Las partículas de EC suelen ser primarias y antropogénicas, originadas en procesos de combustión incompletos de combustibles fósiles, mostrando una granulometría de aproximadamente 0,1 µm.

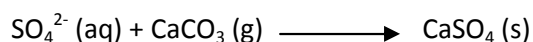
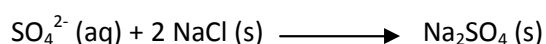
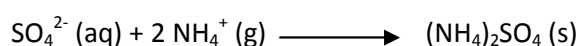
Los compuestos de carbono orgánicos (OC), pueden ser contaminantes primarios (de origen natural y antrópico) o secundarios, al formarse por condensación de compuestos orgánicos volátiles (también de origen natural o antrópico). Las partículas de OC primarias de origen natural están constituidas principalmente por compuestos vegetales y edáficos, tales como esporas, polen, ácidos húmicos y fúlvicos, microorganismos y hongos. Mientras que las emisiones primarias de OC de origen antrópico se deben principalmente a los procesos de combustión incompleta de material orgánico y el tráfico (Rogge *et al.*, 1993a y b; Jones y Harrison, 2005).

Partículas sulfurosas

Los compuestos de azufre presentes en la atmósfera son principalmente sulfatos secundarios de granulometría muy fina, generados como resultado de la oxidación de precursores gaseosos. El 90% del sulfato presente en la atmósfera se origina por oxidación en fase líquida del SO_2 en las nubes.

Generalmente, el SO_2 es de origen antrópico, liberándose durante la combustión de carbón y fuel-oil en complejos industriales; no obstante, también puede tener un origen natural, procediendo en este caso de fuentes biogénicas, volcánicas y aerosoles marinos (Moller, 1984; Friedrich, 2009). Sobre la superficie de los mares y océanos es posible encontrar una amplia variedad de compuestos orgánicos y microorganismos que emiten gases sulfurados, entre los cuales se encuentran el dimetil-sulfuro (DMS, CH_3SCH_3) y el carbonil-sulfuro (COS). Entre las fuentes naturales primarias de azufre cabe destacar el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

El principal compuesto sulfurado gaseoso emitido es el dióxido de azufre, que presenta una velocidad de oxidación a H_2SO_4 que varía entre 1-10%/hora en función de las condiciones meteorológicas (Hidy, 1994). Bajo condiciones atmosféricas normales, las partículas ácidas acuosas son parcial o totalmente neutralizadas por el ion amonio (NH_4^+), dando lugar a la formación de sulfato amónico [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]. Sin embargo, en ambientes con concentraciones bajas de NH_4^+ y elevadas de Na y Ca, es posible obtener también la neutralización del sulfato con NaCl y CaCO_3 , formándose respectivamente sulfato sódico (Na_2SO_4) y sulfato cálcico (CaSO_4), tal y como se deduce de las siguientes reacciones:



Debido al reducido tamaño del sulfato amónico (con un diámetro de partícula comprendido entre 0,16 y 0,53 μm), este compuesto posee una elevada estabilidad atmosférica, de modo que con frecuencia es utilizado como trazador de procesos de transporte a larga distancia (Mészáros, 1999; Hazi *et al.*, 2003).

Compuestos de nitrógeno

Los compuestos de nitrógeno en la atmósfera, al igual que los sulfatos, son de origen mayoritariamente secundario, formándose tras la reacción de precursores gaseosos, tanto

naturales como antropogénicos. En general, este grupo de partículas presenta una granulometría inferior a 1 μm .

Los precursores antropogénicos más importantes son los óxidos de nitrógeno (NO_x), emitidos durante la combustión de combustibles fósiles a altas temperaturas (producción eléctrica y tráfico), la quema de biomasa y las actividades agrícolas y ganaderas. Entre las fuentes naturales destacan las emisiones de los suelos (N_2O), los incendios forestales (NO_2 , NO), las descargas eléctricas (NO) y las emisiones biogénicas (NH_3).

Las reacciones de oxidación de NO_x y NH_3 resultan en la formación de HNO_3 y NH_4^+ . En general, el ácido nítrico reacciona con el amonio, generando nitrato amónico. Sin embargo, este producto presenta inestabilidad termodinámica debido a la alta presión de vapor de NH_3 y HNO_3 , por lo que a temperaturas elevadas ($>20\text{-}25$ °CC) se volatiliza, dando como resultado ácido nítrico gaseoso. Es por ello que el nitrato amónico suele presentar una marcada estacionalidad con máximos invernales y mínimos estivales en entornos como la Península Ibérica (Querol *et al.*, 1998, 2001). La humedad relativa es otro de los factores que influyen en la estabilidad de estos compuestos: a mayor humedad relativa, más favorecida se encuentra la formación de NH_4NO_3 (Park *et al.*, 2005). Además de estos factores, la presencia de sulfatos en la atmósfera también influye en la formación de nitrato amónico. El NH_4^+ tiene mayor tendencia a reaccionar con H_2SO_4 y SO_4^{2-} que con el ion NO_3^- , por lo que para que se forme NH_4NO_3 tiene que haber amonio en exceso con respecto al sulfato (Seinfeld y Pandis, 1998).

También pueden encontrarse en la atmósfera otras especies de nitrato, como NaNO_3 y CaNO_3 , formadas por reacción con el aerosol marino (NaCl) y con partículas minerales de CaCO_3 .

Elementos traza

El término “metales pesados” hace referencia a una propiedad física, y no química de los metales, denominándose así a aquellos elementos con una densidad superior a 6 g cm^{-3} (Alloway y Ayres, 1997). Sin embargo, en la bibliografía existe una falta de acuerdo entre los distintos autores. En algunos trabajos se incluye bajo la acepción de “metales pesados” a ciertos elementos semi-metálicos, como el arsénico, o a metales ligeros como el aluminio. Por otra parte, es comúnmente aceptado aplicar este término a elementos como Ni, Cu, Zn, Cd, Hg y Pb y, en menor medida, a Cr, Mn y Fe.

En el presente trabajo de investigación se ha optado por emplear el término de “elementos traza” para referirse a los elementos P, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Hg y Pb (Artiñano *et al.*, 2003; Rodríguez *et al.*, 2004; Pey *et al.*, 2009).

Generalmente, dichos elementos se encuentran en las fracciones fina (<1 μm) y ultrafina (<0,1 μm) del material particulado (Utsunomiya *et al.*, 2004; Birmili *et al.*, 2006) y, aunque pueden ser emitidos por procesos naturales (erupciones volcánicas, incendios forestales o tormentas de polvo), su origen principal es antrópico. Elementos como V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sn y Sb son emitidos durante procesos de combustión de combustibles fósiles (Lin *et al.*, 2005), mientras que los metales Cr, Mn, Cu, Zn y As se relacionan con las procedentes de las industrias metalúrgicas (Querol *et al.*, 2002). Los metales relacionados con las emisiones del tráfico rodado son Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Sn, Sb y Ba (Birmili *et al.*, 2006).

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs)

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son un grupo de más de cien sustancias químicas diferentes constituidas por dos o más anillos insaturados de C e H, con origen fundamentalmente antrópico (Figura 1.2.2.).

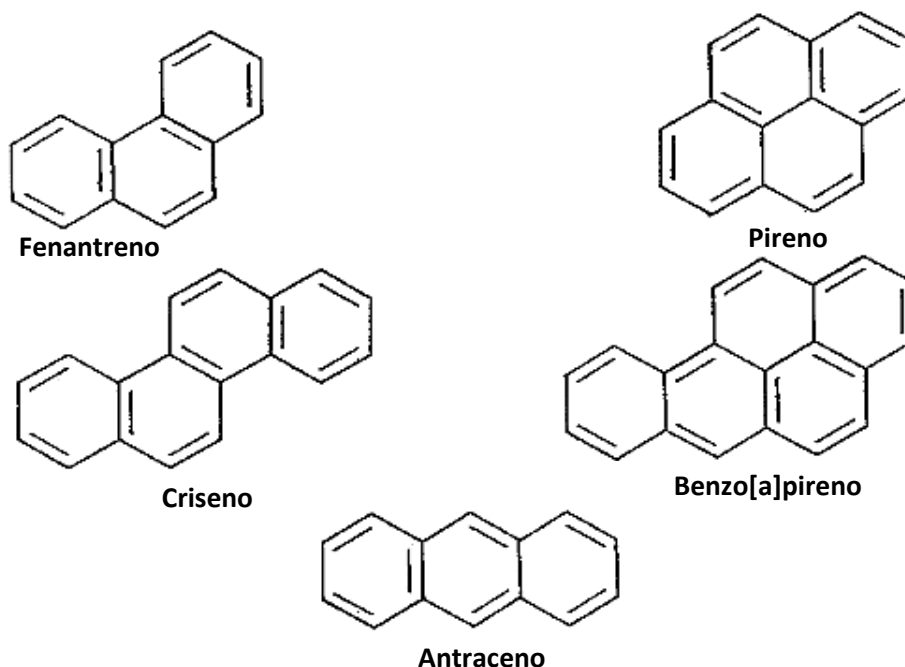


Figura 1.2.2. Estructura química de los HAPs más representativos.

Estos compuestos se liberan durante la combustión incompleta de materiales orgánicos, tales como petróleo, madera, carbón y combustibles fósiles (Richer y Howard, 2000; Hays *et al.*, 2003). Aunque también existen fuentes naturales de emisión de HAPs, como los incendios forestales, las erupciones volcánicas o la biosíntesis de microorganismos (Smith y Harrison, 1996; Rocha *et al.*, 1999), su origen predominante es antrópico y está relacionado con procesos industriales y principalmente el tráfico rodado (Lee *et al.*, 1995; Ho *et al.*, 2002; Vera Castellano *et al.*, 2003). Se estima que un 90% de las emisiones totales de HAPs corresponde a fuentes fijas, si bien en zonas urbanas, donde los niveles de HAPs son máximos, este porcentaje disminuye en favor de las fuentes móviles como consecuencia del aumento del tráfico (Sharma *et al.*, 2007).

Los HAPs están presentes en la atmósfera en fase gaseosa o asociados al material particulado. La toxicidad de dichos contaminantes parece aumentar al encontrarse asociados al material particulado. El 95% de los HAPs presentan una granulometría inferior a 3 μm de diámetro (Baek *et al.*, 1991; Venkataraman *et al.*, 1994).

Una vez en el medio ambiente, la degradación de los HAPs por parte de los microorganismos en el medio acuático o en el suelo es lenta, lo que conduce a su acumulación en los sedimentos, partículas de polvo, suelo, plantas, peces e invertebrados.

1.3. Efectos del material particulado atmosférico

Los efectos derivados del MPA son muy variados y dependen de la concentración y las propiedades físico-químicas de las partículas. El problema más conocido es el efecto negativo que ejerce en la salud humana, aunque no debe olvidarse el importante papel que los aerosoles desempeñan en la evolución del planeta. A continuación se describen los efectos más relevantes causados por el MPA.

Efectos sobre la salud

El efecto negativo de los aerosoles atmosféricos en la salud ha sido demostrado en numerosos estudios epidemiológicos. El sistema respiratorio constituye la principal vía de entrada del material particulado en el organismo. La deposición de las partículas en diferentes partes del cuerpo humano depende del tamaño, forma y densidad de las partículas, y sus efectos son consecuencia de la granulometría, la morfología y la composición química de las partículas, así como del tiempo de exposición.

Tal y como se acaba de comentar, el MPA penetra en el organismo por las vías respiratorias. Aquellas partículas con un diámetro inferior a 10 μm (partículas torácicas) son capaces de

alcanzar la región traqueobronquial, mientras que las partículas con un diámetro inferior a 2,5 μm (alveolares) pueden alcanzar la cavidad alveolar.

Gracias a los numerosos estudios epidemiológicos llevados a cabo en las décadas de 1980 y 1990 se han obtenido suficientes datos para afirmar que existe una correlación significativa entre la exposición al material particulado atmosférico, especialmente a aquellas partículas con diámetro igual o inferior a 2,5 μm , y diversos efectos adversos sobre la salud (Hoek *et al.*, 2002; Pope y Dockery, 2006; Dockery y Stone, 2007). Los efectos de la exposición al material particulado atmosférico se observan tanto en episodios de contaminación crónicos como agudos (EPA, 2009). Ambos tipos de episodios conllevan aumentos en los ingresos hospitalarios por enfermedades respiratorias y cardiovasculares, siendo éstas las principales causas de los incrementos en la mortalidad (Tie *et al.*, 2009).

Un estudio en el que se examinó la relación entre los niveles de material particulado y el número de ingresos en hospitales por afecciones cardiacas en ocho ciudades europeas (Tertre *et al.*, 2002) concluye que un aumento de 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ en PM_{10} y carbono elemental ("Black Carbon") produjo un incremento del 1,1% en los ingresos por causas cardiacas de pacientes de todas las edades. Según el informe de la UNECE (2004), en Europa se producen más de 250.000 muertes prematuras al año a causa de la contaminación por material particulado y ozono troposférico, mientras que de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (WHO), un incremento de 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ en los niveles de PM_{10} se relaciona con un aumento en la mortalidad del 1,05%.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son también compuestos altamente tóxicos; diversos estudios concluyen que la exposición continuada a determinados HAPs, especialmente los más pesados, está relacionada con el desarrollo de diversos tipos de cánceres (Schoket *et al.*, 1999; Srám y Binková, 2000; Vinies y Husgafvel-Pursiainen, 2005). Según la clasificación de la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), los benzopirenos se encuentran incluidos en los grupos 2A y 3, denominados cancerígenos secundarios.

Efectos sobre el clima

Las partículas tienen un papel importante en la regulación del clima, ya que influyen en la formación de las nubes y su vida media, así como en el balance radiativo global.

Para que las moléculas de vapor condensen y lleguen a formar las masas nubosas que posteriormente originan las precipitaciones, es necesaria la presencia de aerosoles en donde condense el vapor de agua y forme las nubes (Mészáros, 1993). Existen partículas hidrófobas que

no activan la formación de nubes, siendo solamente las partículas hidrófilas las que activan su formación, al actuar como núcleos de condensación (IPCC, 2007). Los sulfatos, los aerosoles marinos y ciertos compuestos orgánicos son las principales partículas que actúan como núcleo de condensación.

A su vez, las nubes pueden ser una fuente de material particulado, ya que constituyen un medio adecuado para que se produzcan reacciones de transformación gas-partícula (Wurzler *et al.*, 2000). Una vez formadas las partículas, si la nube se evapora, éstas permanecerán en suspensión. Por el contrario, si se produce la precipitación dichas partículas serán lavadas de la atmósfera.

Por otra parte, el material atmosférico puede causar un forzamiento en el balance de energía terrestre a través de mecanismos directos e indirectos. Se denomina forzamiento radiativo ($W m^{-2}$) al cambio en el flujo neto de energía radiativa hacia la superficie de la Tierra, medido en el borde superior de la troposfera, como resultado de cambios internos en la composición de la atmósfera, o cambios en el aporte externo de energía solar.

El MPA ejerce un efecto directo sobre el balance radiativo global, ya que tiene la capacidad de dispersar y absorber radiación dependiendo del tamaño y la composición química de las partículas (EPA, 2009). Los sulfatos y el material mineral son extremadamente efectivos en la dispersión de la radiación incidente, de tal modo que producen un forzamiento radiativo negativo, contribuyendo al enfriamiento de la superficie terrestre. Sin embargo, el carbono elemental se caracteriza por su capacidad de absorción de la radiación emitida por la superficie terrestre, por lo que, al contrario que los sulfatos, produce un calentamiento de la atmósfera. Estudios recientes han cuantificado el forzamiento radiativo de los diferentes componentes del material particulado. De este modo el forzamiento negativo de los sulfatos atmosféricos se ha cuantificado en $-0,4 W m^{-2}$, $-0,1 W m^{-2}$ para el material mineral, y $0,03 W m^{-2}$ como forzamiento positivo para el carbono elemental (EPA, 2009).

La capacidad de los aerosoles para crear y modificar nubes se conoce como efecto indirecto sobre el forzamiento radiativo terrestre. El MPA modifica el albedo de las nubes (grado de potencia reflectora de una superficie), modificando de este modo la capacidad de dispersión y absorción de las mismas.

Efectos sobre los ecosistemas

Los ecosistemas también sufren los efectos de la exposición al material particulado atmosférico, bien como depósito seco o húmedo. Estos efectos adversos se producen bajo la acción de las partículas atmosféricas, pero también cuando éstas actúan como soporte para otros contaminantes atmosféricos. Las partículas de mayor diámetro, tales como el polvo mineral, pueden reducir la capacidad de intercambio gaseoso al depositarse sobre las hojas de las plantas, así como afectar a la fotosíntesis, lo cual limita el crecimiento (Grantz *et al.*, 2003). Cuando las partículas se depositan sobre la superficie terrestre, las concentraciones de metales presentes en el material particulado pueden afectar a las características edáficas e inhibir funciones como la toma de nutrientes por parte de las plantas. Asimismo, el depósito de material particulado atmosférico puede contribuir a la acidificación y eutrofización de suelos y aguas superficiales, lo que a su vez puede repercutir sobre la composición de las aguas subterráneas.

Otros efectos

Otro de los efectos directos producido por el material particulado atmosférico es la reducción de la visibilidad. La visibilidad puede verse afectada por la absorción o dispersión de la radiación en el espectro visible. Este proceso ocurre especialmente durante la entrada de masas de aire procedentes del Norte de África cargadas de partículas de origen mineral, así como en zonas urbanas e industriales con marcada actividad antropogénica.

En los entornos urbanos, el material particulado puede contribuir a la alteración de los materiales de construcción y recubrimientos, debido al depósito de las partículas en la superficie de los materiales y su interacción con ellos. Este fenómeno se debe tanto al material particulado que se deposita como a los gases asociados (SO_2 , NO_x) (Grossi *et al.*, 1998). La reacción de compuestos ácidos (SO_2) con superficies pétreas, generalmente compuestas por carbonato cálcico, provocan la generación de *costras negras* (Ausset *et al.*, 1999). Además del oscurecimiento de estas superficies, la reacción de las partículas depositadas con el substrato puede dar lugar a graves problemas de corrosión de los materiales, especialmente en el caso de estructuras metálicas, y a la rotura de las mismas debido a la formación de CaSO_4 , que al expandirse provoca fisuras en los materiales calizos.

1.4. Marco normativo

Debido a los efectos del material particulado atmosférico sobre la salud, el clima y los ecosistemas, la medida de los niveles de partículas en la atmósfera es uno de los parámetros clásicos en el control de la calidad del aire. En España, hasta el año 2001, el control de los niveles

de MPA se realizaba por medidas de humos negros (HN) y de partículas totales en suspensión (PST), según los Reales Decretos 1613/1985 (BOE nº 219 del 12/09/85) y 1321/1992 (BOE nº 289 del 02/12/92), que provienen de la incorporación a la legislación española de las Directivas Europeas 80/779/CEE y 89/427/CEE. En julio de 2001 entró en vigor la Directiva Europea 1999/30/CE, que establece “valores límite y umbrales de alerta con respecto a las concentraciones de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y para el medio ambiente en su conjunto”. Dicha Directiva produjo un cambio en los parámetros de medida, pasándose a medir PM₁₀ (definido 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 %) en vez de HN y PST, y estableciendo una mayor restricción en los valores límite.

Esta nueva Directiva proponía dos Fases. En la fase I (2005) se estableció un límite anual medio de concentración de partículas de 40 µg m⁻³ y un límite diario de 50 µg m⁻³, fijándose en 35 días el número de superaciones anuales permitidas del valor límite diario. La fase II (2010) era más restrictiva, con valores indicativos de 20 µg m⁻³, de media anual y 50 µg m⁻³ de media diaria, con 7 días de superaciones permitidas en un año. Sin embargo, para que la fase de 2010 entrase en vigor, los valores indicativos fijados para tal fecha tendrían que haberse ratificado como tales en la evaluación de la Directiva de 2003. Dicha ratificación no se produjo, quedando como valores límite de PM₁₀ los fijados para la primera fase. En la Directiva también se proponía la posibilidad de determinar valores límite para el parámetro PM_{2,5} (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 %), dado que diversos estudios epidemiológicos han demostrado que las partículas con un diámetro igual o inferior a 2,5 µm son las más perjudiciales para la salud.

Como resultado de todo esto, la UE aprobó el 21 de mayo de 2008 la nueva Directiva 2008/50/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa (Tabla 1.4.1.), que sustituye, entre otras, a la Directiva 1999/30/CE y, en cuanto a las partículas:

1. Fija como definitivos los valores límite de PM₁₀ de la fase I (2005) y descarta la entrada en vigor de los valores límite de PM₁₀ de la fase 2.
2. Añade un valor objetivo anual de PM_{2,5} de 25 µg m⁻³ aplicable en todo el territorio europeo a partir de 2010, que a partir de 2015 (Fase 1) se convertiría en valor límite.

Dicho valor se reducirá en 2020 (Fase 2) a $20 \mu\text{g m}^{-3}$ (valor indicativo, que será revisado por la Comisión en 2013).

- Introduce, además, el llamado “Indicador Medio de Exposición” (IME) a nivel nacional, que es el nivel medio, determinado en estaciones de fondo urbano, que refleja la exposición de la población. También introduce dos obligaciones con respecto a este IME: la obligación en materia de concentración de la exposición, de tal modo que en 2015 el IME sea inferior a $20 \mu\text{g m}^{-3}$; y el objetivo nacional de reducción de la exposición, de tal modo que el IME de 2020 (media trienal 2018-2020) sea inferior al de 2011 (media trienal 2009-2011) en un porcentaje que varía en función del valor del IME.

Además, se establece que las superaciones de los valores límite, tanto para PM_{10} como para $\text{PM}_{2,5}$, atribuibles a fuentes naturales, no se considerarán como tales a efectos del cumplimiento de dichos valores límite.

Tabla 1.4.1. Valores límite anual, diario y número de superaciones de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ establecidos por la Directiva 2008/50/CE.

	$\text{PM}_{10} (\mu\text{g m}^{-3})$	$\text{PM}_{2,5} (\mu\text{g m}^{-3})$
Valor objetivo anual		25 (2010)
Valor límite anual	40	25 (2015) 20 (2020)
Valor límite diario	50	
Número de superaciones del valor límite diario	35	

A efectos de la composición química del material particulado, la Directiva Europea de Calidad del Aire 1999/30/CE establece el límite anual de Pb en 500 ng m^{-3} , mientras que la Directiva 2004/107/CE, relativa al arsénico, cadmio, níquel e hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente, establece los valores objetivo para 2012 de dichos contaminantes, detallados en la Tabla 1.4.2.

Tabla 1.4.2. Valores objetivo para 2012 de As, Cd, Ni y Benzo(a)pireno establecidos por la Directiva 2004/107/CE.

	Valores objetivo (ng m^{-3})
Arsénico	6
Cadmio	5
Níquel	30
Benzo(a)pireno	1

Objetivos y estructura de la Tesis

2. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

El objetivo principal del presente estudio es evaluar la calidad del aire de la Comunidad Foral de Navarra, con especial atención a los niveles y características físico-químicas del material particulado atmosférico. Con objeto de alcanzar este objetivo general se han fijado los siguientes objetivos específicos:

- Interpretación de los niveles de material particulado atmosférico (PM_{10} y $PM_{2,5}$), así como de los principales contaminantes gaseosos (CO , NO , NO_2 , SO_2 y O_3) presentes en Pamplona y el Señorío de Bertiz, evaluando la variabilidad temporal de los mismos y el grado de cumplimiento de la legislación vigente.
- Desarrollo de un método de digestión robusto, en vaso cerrado, para la cuantificación simultánea de Na, Mg, Al, P, K, Ca, Fe, V, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce y Pb con exactitud y precisión en muestras de PM_{10} y $PM_{2,5}$ recogidas sobre filtros de fibra de cuarzo.
- Caracterización físico-química de los niveles de PM_{10} y $PM_{2,5}$ y un estudio simultáneo de la variabilidad espacial y temporal de los niveles, composición y fuentes del MPA en tres estaciones de Navarra, caracterizadas por exhibir un diferente grado de influencia antrópica: fondo urbano (Iturrama), tráfico (Plaza de la Cruz) y rural (Bertiz).
- Identificación y cuantificación de las fuentes del material particulado atmosférico mediante el modelo "Positive Matrix Factorization" (PMF).
- Identificación y clasificación de los diferentes episodios de contaminación sucedidos en Navarra durante 2009 y estudio de la variabilidad físico química del MPA, apoyado por el análisis mediante microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva de Rayos X (SEM-EDX), con el fin de identificar trazadores de eventos de contaminación específicos.
- Estudio de la variabilidad espacial y temporal de la composición y fuentes de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) presentes en las muestras de PM_{10} .

En base a los objetivos propuestos, el presente trabajo se ha estructurado en los siguientes capítulos:

- 1. INTRODUCCIÓN:** Descripción y clasificación del material particulado atmosférico y breve introducción al marco normativo actual.
- 2. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS**
- 3. MATERIAL Y MÉTODOS:** Se detalla la puesta a punto del método de digestión del MPA, así como la metodología utilizada para alcanzar los demás objetivos propuestos.
- 4. EVALUACIÓN DE LOS NIVELES DE MATERIAL PARTICULADO:** Interpretación de los niveles de PM_{10} y $PM_{2,5}$ y los contaminantes gaseosos en las estaciones de muestreo de Iturrama (urbana), Plaza de la Cruz (tráfico-urbana) y Bertiz (rural) durante 2009.
- 5. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL MATERIAL PARTICULADO:** Análisis físico-químico del MPA, atendiendo a los componentes mayoritarios y elementos traza, variabilidad espacial e identificación y cuantificación de las principales fuentes del material particulado en las tres estaciones de muestreo.
- 6. INFLUENCIA DEL ORIGEN DE LAS MASAS DE AIRE SOBRE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE PM_{10} Y $PM_{2,5}$:** Estudio de la variabilidad de la dinámica atmosférica en la concentración y composición química del MPA durante los episodios de contaminación más habituales en Navarra, procediendo a la caracterización de los mismos mediante el análisis de SEM-EDX.
- 7. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS:** Caracterización y análisis de contribución de fuentes de los hidrocarburos aromáticos policíclicos asociados a las muestras de PM_{10} de Iturrama, Plaza de la Cruz y Bertiz.
- 8. DISCUSIÓN GENERAL:** Síntesis y cohesión de los resultados obtenidos en los capítulos anteriores.
- 9. CONCLUSIONES:** Se presentan las conclusiones finales de la memoria de Tesis.
- 10. RECOMENDACIONES Y FUTURAS INVESTIGACIONES:** Listado de recomendaciones y futuras líneas de investigación.
- 11. BIBLIOGRAFÍA:** Incluye el listado de todas las referencias utilizadas.

Material y métodos

3. MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. Área de estudio

El presente estudio se centra en la ciudad de Pamplona y en el Parque Natural del Señorío de Bertiz. Pamplona es la capital de la Comunidad Foral de Navarra, y se encuentra situada en el centro de la misma (42° 48' N, 1° 38' O), mientras que el Parque Natural del Señorío de Bertiz está localizado al noroeste de la Comunidad Foral de Navarra (43° 14' N, 1° 61' O).

3.1.1. Pamplona

Emplazada sobre una meseta, a 449 metros de altitud sobre el nivel del mar, ocupa una extensión de 23,55 km² (Figura 3.1.1.). Pamplona está enclavada en la llamada Cuenca de Pamplona, rodeada de un cinturón montañoso, limitando al Norte con el monte San Cristóbal, al Este con la Peña Izaga, al Oeste con las sierras de Sarbil y Satrústegui, y al Sur con las de El Perdón y Alaiz-Izco. En ella se distribuyen alrededor de 200 000 habitantes, con un parque móvil de 57 vehículos por cada 100 habitantes.

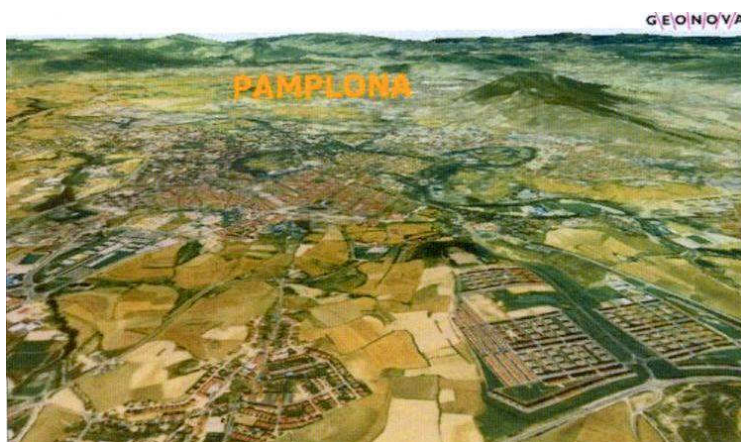


Figura 3.1.1. Simulación de vista aérea de la Cuenca de Pamplona.

Debido a su situación geográfica, ubicada en la zona de transición entre las regiones Eurosiberiana y Mediterránea, y su cercanía a los Pirineos, las características climatológicas de Pamplona son de tipo submediterráneo, con transición entre el clima templado oceánico y el mediterráneo continental. La precipitación media anual es de 710 mm, distribuida en 132 días al año, concentrados principalmente en invierno (Figura 3.1.2.), lo que favorece la depuración vertical atmosférica. Las medias de las temperaturas mínimas y máximas oscilan entre 1,1 °C (enero) y 27,1 °C (agosto) respectivamente, con una temperatura media anual de 13,1 °C. La

humedad relativa media es de un 68,2% y las heladas son frecuentes, con una media de 39 días en el periodo de noviembre a marzo.

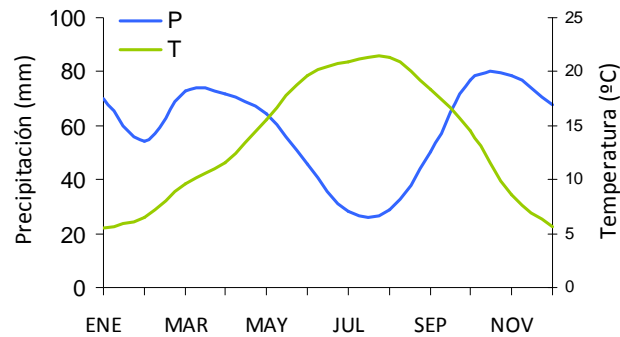


Figura 3.1.2. Evolución anual de la precipitación mensual (P) y la temperatura (T) en Pamplona. Datos 1997-2010.

Los vientos propios de la zona son el cierzo (viento del norte que desciende por la Cuenca del Ebro) y el bochorno (viento de componente sur). Sin embargo, los vientos predominantes son los de procedencia NO, con una velocidad media de $2,7 \text{ m s}^{-1}$.

Un estudio llevado a cabo por Aguinaga *et al.* (1999) agrupa las fuentes de contaminantes atmosféricos en el área metropolitana de Pamplona en tres categorías: tráfico interurbano, tráfico intraurbano y fuentes estacionarias.

- *Tráfico interurbano*: derivado del carácter de nodo de comunicación que posee el área metropolitana, ya que en ella confluyen 6 vías de comunicación de importancia: las carreteras nacionales N-121A y N-135, la autopista AP-15, las autovías A-21 y A-12 y la carretera regional NA-150 (Figura 3.1.3.)

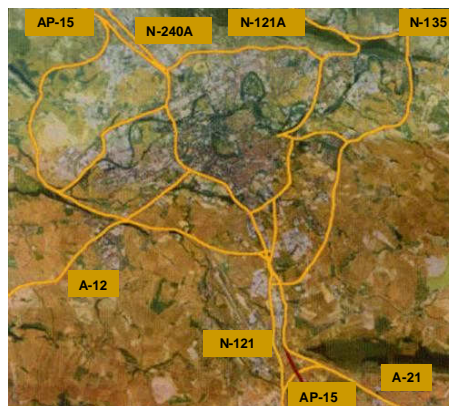


Figura 3.1.3. Vías interurbanas en el área metropolitana de Pamplona.

- *Tráfico intraurbano*: factor importante en la ciudad, ya que al numeroso parque de vehículos existente es necesario sumarle la contribución del tráfico comarcal resultante de la especialización de las distintas zonas del área metropolitana.
- *Fuentes estacionarias*. en esta categoría se incluyen las calefacciones y las industrias, éstas últimas agrupadas generalmente en los polígonos periféricos en torno a la ciudad de Pamplona.

De acuerdo con las características geográficas del área urbana, situada en su mayor parte sobre una terraza bien aireada, la dispersión de los contaminantes es, en general, buena. No obstante, el hecho de que la velocidad del viento sea baja reduce la dispersión horizontal de los mismos, de forma que los contaminantes generados en la zona norte de Pamplona podrían tender a acumularse en el núcleo urbano. Este comportamiento ha sido confirmado en estudios previos mediante el empleo de bioindicadores (Etayo y Gómez-Bolea, 1989).

Por otra parte, durante los meses de invierno es característica la aparición de nieblas originadas por días con frentes anticiclónicos potentes, bajas temperaturas y elevada humedad relativa. En estas situaciones son abundantes los fenómenos de inversión térmica, situaciones que pueden reducir de manera significativa la dispersión de contaminantes (Pejenaute Goñi, 1993).

3.1.2. Bertiz

El Parque Natural del Señorío de Bertiz (Figura 3.1.4.) se localiza en el noroeste de la Comunidad Foral de Navarra, dentro del municipio de Bertizarana, limitando al Sur y al Este con el Valle del Baztan, y al Norte y Oeste con el término de Etxalar y la comarca de Cinco Villas. Se trata de una zona forestal protegida enclavada en los valles Cantábricos (parte occidental de los Pirineos) y que tiene una extensión de 2 040 hectáreas.

En 1984 fue declarado Parque Natural y desde entonces la intervención humana ha sido mínima. En la actualidad se encuentra integrado en la Red Natura 2000, constituyendo uno de los Lugares de Interés Comunitario (LICs) seleccionados por la Unión Europea según la Directiva de Hábitats CEE/43/1992, que define un marco común para la conservación de las plantas y de los animales silvestres y de los hábitats, entendidos éstos como entornos naturales con características biogeográficas y geológicas particularmente valiosas.

En 2008 el Señorío de Bertiz fue declarado Zona Especial de Conservación (ZEC) en virtud del Decreto Foral 68/2008, de 17 de junio, aprobándose su III Plan Rector de Uso y Gestión, que

contiene las acciones, medidas y directrices que responden a las exigencias ecológicas de los hábitats y taxones recogidos en la Directiva CEE/43/1992 y presentes en el lugar.



Figura 3.1.4. Fotografías del Parque Natural del Señorío de Bertiz.

El Señorío de Bertiz consta de una sucesión de valles y montes cuyas alturas oscilan entre los 110 metros sobre el nivel del mar hasta los 842 metros en su parte más elevada, donde se encuentra el Palacio de Aizkolegi. El relieve está dominado por laderas, de las que más del 75% superan pendientes del 20%; solamente en los fondos del valle se encuentran superficies prácticamente llanas de pequeña extensión. El clima de Bertiz es atlántico, caracterizado por abundantes lluvias y sin temperaturas extremas. La temperatura media anual es de 15 °C, con veranos no muy calurosos, inviernos suaves y pocas diferencias entre la media de las temperaturas máximas y mínimas mensuales. Ello se debe a la influencia termorreguladora del Mar Cantábrico que, en línea recta, se halla a muy pocos kilómetros de distancia. La cantidad de precipitaciones es muy elevada, alcanzando una media de 2 000 mm anuales. Los vientos predominantes poseen una componente noroeste.

3.2. Diseño experimental

El presente estudio se llevó a cabo durante el periodo de muestreo comprendido entre enero y diciembre de 2009 en tres estaciones de calidad del aire de Navarra, dos ubicadas en la ciudad de Pamplona y una tercera en el entorno rural del Señorío de Bertiz. En dicho estudio se determinaron simultáneamente los niveles de PM₁₀ y PM_{2,5} (en Bertiz únicamente PM₁₀), tanto automática como gravimétricamente, así como los componentes químicos presentes en las muestras de PM₁₀ y PM_{2,5}, identificando, posteriormente sus posibles orígenes. Las estaciones de muestreo elegidas, Plaza de la Cruz, Iturrama y Bertiz, clasificadas como urbana de tráfico, fondo urbano, y rural respectivamente, permitieron obtener información sobre los niveles y

composición química del material particulado en Navarra bajo diferentes escenarios, según la influencia de distintas fuentes de emisión.

El muestreo de PM_{10} y $PM_{2,5}$ comenzó el 1 de enero 2009 y se prolongó a lo largo de todo el año, con una frecuencia de muestreo de cada tres días. Con todo ello, a lo largo del estudio se recogieron un total de 561 muestras de PM_{10} y $PM_{2,5}$, de las cuales dos tercios fueron seleccionadas para su caracterización química, lo que supone aproximadamente un total de 374 muestras.

3.2.1. Iturrama: estación de fondo urbano

La estación de Iturrama, en funcionamiento continuo desde abril de 1998, está catalogada como estación de fondo urbano por el Ministerio de Medio Ambiente, es decir, alejada de la influencia directa de fuentes de emisión de contaminantes. Dicha estación se encuentra instalada en una zona abierta, situada a una distancia superior a 100 m de la carretera más cercana. En la Figura 3.2.1. se detalla la localización de la misma.

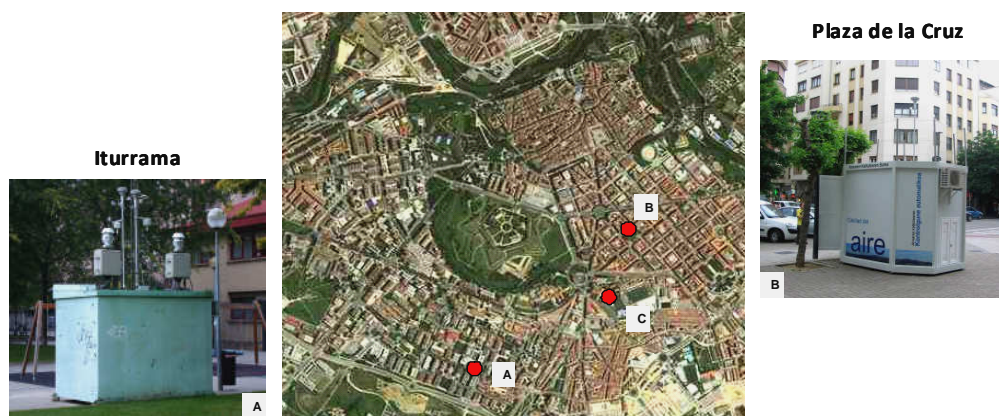


Figura 3.2.1. Localización de las estaciones automáticas de calidad del aire de Pamplona en Iturrama (A) y Plaza de la Cruz (B) y de la estación meteorológica de Larrabide (C).

La recogida de muestras de PM_{10} y $PM_{2,5}$ se realizó mediante un captador de alto volumen MCV con un caudal de aspiración de $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (Figura 3.2.2.). Asimismo, durante todo el periodo de estudio se descargaron los resultados de la medida en continuo de los principales contaminantes gaseosos.

Para la determinación de las concentraciones de PM_{10} , O_3 , SO_2 , CO , NO_x , benceno, tolueno y xileno, la estación de Iturrama consta de los siguientes equipos de medición en continuo: analizador de PM_{10} MET ONE BAM-1020, monitor de O_3 Teledyne 400E, monitor de SO_2 Teledyne

100E, analizador de CO Teledyne 300E, monitor de NO_x Teledyne 200E y analizador de BTX Byron 301. Del mismo modo, desde septiembre de 2009 se dispuso de datos automáticos de PM_{2,5}, gracias a la instalación de un analizador MET ONE BAM-1020 por parte del personal técnico del Gobierno de Navarra.



Figura 3.2.2. Captador de alto volumen MCV modelo CAV-HA y cabezal de corte PM₁₀.

Además de los equipos de medida de los contaminantes gaseosos, la estación de Iturrama dispone de una estación meteorológica SIR equipada con sensores de dirección y velocidad del viento, humedad relativa, temperatura, presión atmosférica, radiación solar y pluviometría. Sin embargo, en este estudio se utilizaron los datos meteorológicos de la estación de Larrabide, por estar localizada en una zona más abierta, próxima al centro de la ciudad y a las dos estaciones de medida de Iturrama y Plaza de la Cruz.

3.2.2. Plaza de la Cruz: estación urbana de tráfico

La estación de Plaza de la Cruz, incluida desde el año 2001 en la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire del Gobierno de Navarra, está catalogada por el Ministerio de Medio Ambiente como estación urbana de tráfico. Se trata de un espacio amplio situado en una zona céntrica de la ciudad, rodeado por carriles de tráfico y no muy bien ventilado (Figura 3.2.1.).

Para la recogida de muestras de PM₁₀ y PM_{2,5}, se procedió a la instalación de un equipo de muestreo de alto volumen marca MCV (Figura 3.2.2.) con un caudal de aspiración de 30 m³ h⁻¹. Las concentraciones de PM₁₀, O₃, SO₂, CO y NO_x se estimaron mediante los mismos equipos descritos anteriormente para la estación de Iturrama.

3.2.3. Bertiz: estación de fondo rural

La estación calidad del aire de Bertiz está ubicada en la parte más baja del parque (110 m) y pertenece a la Universidad de Navarra, constituyendo parte de la infraestructura del proyecto que se desarrolla en dicho lugar en el marco del Programa de Cooperación Internacional sobre

Monitorización Integrada de los Efectos de la Contaminación Atmosférica en los Ecosistemas (ICP-IM). Se trata de una estación de fondo rural y como tal se ubica a más de 5 kilómetros de grandes fuentes de contaminación atmosférica, tales como aglomeraciones y zonas industriales (Figura 3.2.3.). El equipo de muestreo de material particulado empleado en este caso fue un captador de alto volumen Digitel DHA-80 con capacidad para 15 filtros.

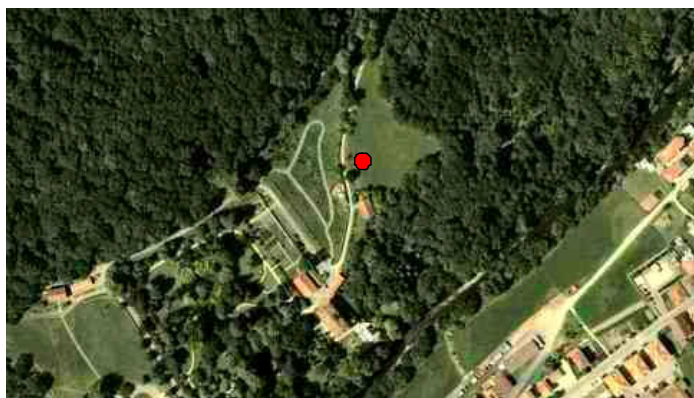


Figura 3.2.3. Fotografía aérea del Señorío de Bertiz.

La estación también dispone de equipos de medida en continuo de PM_{10} , SO_2 , NO_x y O_3 : analizador de PM_{10} Grimm Dust Monitor 1.107, monitor de SO_2 Thermo Environmental Instruments 43C, monitor de NO_x Thermo Environmental Instruments 42C y analizador de O_3 Dasibi 1008. Sin embargo, debido a los numerosos problemas técnicos registrados en 2009, dicha información no ha sido incluida en el presente trabajo.

3.3. Tratamiento de las muestras y análisis del material particulado

Tanto en el muestreo de PM_{10} como en el de $PM_{2,5}$ se utilizaron filtros de fibra de cuarzo Munkel (150 mm de diámetro) acondicionados y tratados convenientemente siguiendo las indicaciones recogidas en las normas UNE-EN 12341 y UNE-EN 14907 par la determinación de las partículas PM_{10} y $PM_{2,5}$ respectivamente.

Debido al posterior análisis de compuestos orgánicos, el tratamiento previo de los filtros consistió en su acondicionamiento en estufa a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 24 h (Park *et al.*, 2002; Fang *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2009), con el fin de eliminar el agua y las especies orgánicas semivolátiles existentes en los mismos. Realizado este primer tratamiento, los filtros se mantuvieron en un desecador durante 24 h, después de lo cual se procedió a su pesada a temperatura y humedad relativa controladas ($20\text{ }^\circ\text{C} \pm 1$ y $50\% \pm 5$). Una vez realizada la primera

pesada los filtros se volvieron a depositar en el desecador, en las mismas condiciones de temperatura y humedad anteriormente citadas, durante otras 24 h, pasadas las cuales se realizó la segunda pesada. Este mismo procedimiento se repitió hasta obtener un valor medio final con una desviación estándar menor o igual que 0,0005.

Después de cada muestreo, los filtros fueron colocados nuevamente en el desecador, bajo las condiciones de temperatura y humedad previamente indicadas, durante 24 h, procediendo a continuación a su pesada. El proceso de pesada se repitió de la misma manera que el tratamiento previo hasta conseguir un valor constante. Por cada caja de filtros empleada, se acondicionó un blanco siguiendo las pautas descritas anteriormente, con el fin de controlar en todo momento la contaminación de cada lote de filtros utilizado en el muestreo. Una vez obtenido el peso de los filtros antes y después del muestreo, se determinó, mediante sustracción, el peso de material particulado (expresado en μg) retenido en cada filtro, que una vez dividido entre el volumen de aire aspirado por el captador permitió obtener la concentración de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$) correspondiente a cada día de muestreo.

Una vez realizado el cálculo de la concentración másica de material particulado para cada día de muestreo, los filtros fueron cortados en cuatro porciones iguales, siendo sometidos a procedimientos de análisis químicos diferentes. Tres de las porciones fueron destinadas para el análisis inorgánico del material particulado y fueron almacenados en las mismas condiciones de pesada hasta su análisis. Un cuarto de filtro se congeló a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el posterior análisis de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP_5).

Desde el punto de vista analítico, resulta de vital importancia que el corte del filtro sea preciso para obtener cuatro partes de filtro iguales. Por ello, se diseñó un corta filtros de un polímero plástico (Figura 3.3.1.) que consta en su base de una cavidad donde introducir el filtro y dos cuchillas perpendiculares que permitieron, en un solo golpe, cortar el filtro en cuatro partes iguales.

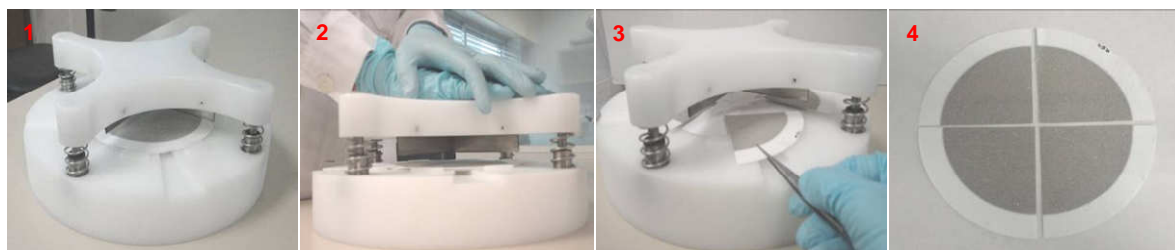


Figura 3.3.1. Fotografía del procedimiento del cortado del filtro.

3.3.1. Análisis del extracto acuoso

Un cuarto de filtro se utilizó para la extracción de la fracción soluble del material particulado y posterior análisis de SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ , pH y conductividad. Tras realizar una búsqueda bibliográfica (Báez *et al.*, 2007; Mkoma *et al.*, 2008; Callen *et al.*, 2009) y comprobar que no existía ninguna metodología establecida, se decidió aplicar el método descrito a continuación, comprobando la precisión y exactitud del mismo:

- Doblar el cuarto de filtro e introducirlo en un bote de polietileno de 50 mL.
- Añadir 50 mL de agua Milli-Q con un matraz aforado y someter a las muestras a un baño de ultrasonidos durante 1 h.
- A continuación, introducir las muestras en estufa a 60 °C durante 24 h para favorecer la extracción.
- Finalmente, filtrar la disolución a través de un filtro de jeringa de acetato de celulosa de 0,45 μm y separar la muestra en tres porciones para el análisis de: aniones, mediante cromatografía iónica (Dionex ics-2000), amonio, mediante espectroscopía UV-V (método de azul de indofenol), y pH y conductividad (Thermo Orion 5 Star).

La precisión del método se comprobó tras aplicar a cuatro cuartos de un mismo filtro los procesos descritos anteriormente y obtener un coeficiente de variación inferior a 7 para todos los analitos.

3.3.2. Determinación de carbono total y mercurio

El segundo cuarto de filtro se destinó a la medida de carbono total y mercurio. El procedimiento consistió en la extracción mediante un sacabocados de dos porciones de filtro de 4,9 cm^2 de área.

Carbono total

El carbono total contenido en las muestras de material particulado fue determinado mediante un analizador de carbono orgánico total (TOC, Liqui TOC elemental). Este equipo efectúa una calcinación y oxidación de la muestra a 850 °C, liberándose CO_2 , que posteriormente es cuantificado mediante un detector de infrarrojos (IR). La cantidad de luz absorbida en el IR es directamente proporcional al número de enlaces C=O, siendo posible establecer una relación

lineal entre ambos. La concentración real del elemento se obtiene por comparación con una curva de calibración previamente introducida en el procesador de datos del equipo.

Para el cálculo de carbono orgánico (CO) y carbono elemental (CE) se seleccionaron 10 muestras, que fueron analizadas mediante un analizador Sunset (Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), Barcelona) lo que permitió establecer una relación de 0,7 CO y 0,3 CE con respecto al carbono total.

Mercurio

El contenido de mercurio se determinó mediante un equipo de espectroscopía de absorción atómica por vapor frío (MA-2000 Series, Nippon Instruments Corporation). La técnica empleada consiste en calcinar la muestra a 750 °C, provocando que el mercurio pase a estado gaseoso, siendo retenido después en una trampa de oro donde es amalgamado. A continuación, se somete a la trampa a una temperatura de 600 °C, desprendiéndose el mercurio atómico, que tras pasar al detector de absorción atómica es analizado a una longitud de onda de 253,7 nm. La concentración real del elemento se obtiene por comparación con una curva de calibración previamente introducida en el procesador de datos del equipo.

3.3.3. Digestión ácida: determinación del contenido elemental

La concentración de los elementos (Na, Mg, Al, P, K, Ca, Fe, V, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, y Pb) en el MPA se determinó mediante Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS, Agilent 7500A ICP-MS, equipado con nebulizador Babington y antorcha de cuarzo), previa digestión ácida de las muestras en un sistema microondas en vaso cerrado (Mars X Press).

La energía de microondas es una radiación no ionizante que origina un movimiento molecular por migración de iones y rotación de moléculas, que está comprendida en el espectro magnético en el intervalo de 500 a $2,5 \cdot 10^6$ MHz. La digestión es rápida, segura y programable. La programabilidad permite controlar la cantidad e intensidad de la energía aplicada a las muestras, pudiéndose alternar pasos de emisión de energía con otros en los que cesa su emisión, reduciéndose así las posibles pérdidas por generación de gases y consiguiendo una digestión total de la muestra.

El análisis mediante ICP-MS implica que los elementos sean analizados dentro de un plasma de argón inducido por una alta frecuencia, donde se alcanza una temperatura del orden de los 8 000 °C. La muestra, en forma de aerosol, es introducida por medio de una nebulización

neumática en un plasma, donde es vaporizada e ionizada. La transferencia de energía del plasma a la muestra produce desolvatación, disociación, atomización e ionización de los elementos constituyentes. Los iones, una vez formados, son analizados por medio de un espectrómetro de masas cuadrupolar. El espectrómetro de masas permite analizar con gran precisión la composición de diferentes elementos químicos e [isótopos](#) atómicos, separando los núcleos atómicos en función de su relación [masa-carga](#) (m/z).

Se procedió a la puesta a punto de un método de digestión en vaso cerrado para filtros de fibra de cuarzo que permitiera la determinación de metales mediante ICP-MS con exactitud y precisión elevadas. Los resultados obtenidos se detallan en el capítulo 5 de resultados y a continuación se describe la metodología de digestión finalmente aplicada a las muestras de MPA:

- Introducir un cuarto de filtro en cada bomba de digestión, añadir 3 mL de HF al 40% (Merck) e introducir en estufa a 50 °C durante 12 h.
- Sacar las bombas de la estufa, enfriar y añadir 3 mL de H₂O₂ al 30% (Merck), 4 mL de HNO₃ al 65% (Merck) y 1 mL de HCl al 32% (Merck).
- Someter a las muestras al primer proceso de **digestión**: se alcanzan 180 °C en 15 minutos a 1600 W de potencia, seguido de 15 minutos de tiempo de permanencia. Se incrementa la temperatura a 210 °C durante 15 minutos a 1200 W, seguido de un tiempo de permanencia de 50 minutos.
- Aplicar el programa de **evaporación**: ciclo de 33 minutos a 1600 W de potencia, seguido por un segundo ciclo de 18 minutos a 800 W.
- Enfriar las bombas, añadir 10 mL de una disolución de H₃BO₃ (Merck) al 5%, y someter las muestras a un segundo programa de **digestión**: se alcanzan 120 °C en 20 minutos a 1600 W de potencia, seguido de 15 minutos de tiempo de permanencia.
- Adicionar 2,5 mL de HNO₃ al 65% y someter las bombas a un baño de ultrasonidos durante 10 minutos.
- Diluir las muestras en 25 mL de HNO₃ al 1% y centrifugar durante 15 minutos.
- Diluir las muestras por pesada (factor 1:10) con HNO₃ al 1% para su posterior análisis mediante ICP-MS.

Para la cuantificación de los analitos se requirió de la realización de dos rectas de calibrado, así como la incorporación de una concentración constante de estándar interno, que permitió mitigar el efecto matriz. A continuación se describen las soluciones empleadas:

- “Inorganic Ventures” ICP-MS 71A: estándar multielemental de Na, Mg, Al, P, K, Ca, Fe, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Cd, Sn, Cs, Ba, La, Ce y Pb. Recta de calibrado multielemental comprendida entre 2 ppt y 100 000 ppb. Para cada elemento se ajustó la recta a un rango de concentración de unas 50 veces entre el valor máximo y mínimo.
- “Inorganic Ventures” ICP-MS 71B: estándar multielemental de Ti y Sb. Recta de calibrado comprendida entre 20 ppt y 5 000 ppb.
- “Inorganic Ventures “ ICP-MS 71D: estándar interno multielemental de Li⁶, Sc, Y, Tb, In y Bi. Adición de 20 ppb de estándar interno a las muestras y estándares de calibración.

3.3.4. Determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPS)

Para el análisis de HAPs se seleccionaron 15 compuestos incluidos por la EPA en el grupo de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos de interés por sus efectos en la salud. Los citados compuestos fueron extraídos de un cuarto de filtro para ser cuantificados posteriormente mediante cromatografía de gases-masas. Los compuestos analizados fueron: acenafteno (ACE), acenaftileno (ACL), fluoreno (FLR), fenantreno (PHE), antraceno (ANT), fluoranteno (FTN), pireno (PYR), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (CHR), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo(a)pireno (BaP), dibenzo(a,h)antraceno (DahA), benzo(g,h,i)perileno (BghiP) e indeno(c,d)pireno (IND).

El proceso de extracción, realizado en un equipo microondas MARS-X 1600W (“Microwave Accelerated Reaction System”, CEM, USA), se llevó a cabo de acuerdo con el siguiente protocolo:

- Introducir el filtro en una bomba de teflón junto con un pequeño agitador magnético. Añadir a cada bomba 150 μL de patrón de extracción, dejando las bombas abiertas durante 20 minutos para permitir la evaporación del disolvente del patrón. El patrón de extracción está formado por cuatro compuestos deuterados [acenaftileno d_8 (Dr. Ehrenstorfer GmbH, 200 ng mL^{-1}), antraceno d_{10} (Isotec, 300 ng mL^{-1}), benzo(a)pireno d_{12} (Isotec, 465 ng mL^{-1}) y benzo(ghi)perileno d_{12} (Dr.

Ehrenstorfer GmbH, 220 ng mL⁻¹], lo que permitió calcular el porcentaje de recuperación una vez finalizado todo el procesado de las muestras.

- Transcurrido ese tiempo, añadir 20 mL de una mezcla acetona (Sigma-Aldrich Chromasolv, 650501)/hexano (Merck Unisolv, 1.04369) (1:1), cerrando a continuación las bombas (Piñeiro-Iglesias *et al.*, 2004).
- Someter las muestras al programa de microondas correspondiente (400 W durante 30 minutos, seguido de una etapa de enfriamiento, con una duración de 20 minutos).
- Una vez enfriadas las bombas, lavar los filtros, barras imantadas y las bombas con aproximadamente 7 mL de una mezcla acetona/hexano (1:1) y transferir el contenido de las bombas y el disolvente empleado para el lavado a los viales correspondientes.
- Evaporar el disolvente de los viales con ayuda de una corriente de nitrógeno hasta alcanzar un volumen de disolución de 1-1,5 mL.
- Recoger el contenido del vial con una jeringuilla, filtrar la disolución (poro de 0,45 µm) y evaporar las muestras a sequedad aplicando nuevamente una corriente de nitrógeno.
- Pesar los viales, adicionar 100 µL de patrón interno (fluoroanteno d₁₀ (Supelco), 1 µg mL⁻¹) y pesar nuevamente cada uno de los viales.
- Finalmente, añadir a cada vial 900 µL de diclorometano (DCM) (Merck SupraSolv, 1.06054) y pesar antes de almacenarlos en el congelador.

Las muestras así obtenidas se inyectaron en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas [GC Agilent 7890a, MS Agilent 5975C, equipado con columna capilar HP-5MS (5% fenil metil siloxano)], registrándose los cromatogramas correspondientes. En la Figura 3.3.2. se representan, a modo de ejemplo, los cromatogramas obtenidos para una disolución de patrones, un blanco y una muestra.

Previamente, se preparó una recta de calibrado a partir de un estándar que contenía los 15 PAHs que se van a estudiar (PAH Mix 9, L200950900CY, Cluzeau, Francia) así como los compuestos deuterados de los patrones interno y de extracción, anteriormente mencionados. Los patrones se

prepararon por pesada y se inyectaron en el cromatógrafo, obteniéndose las rectas correspondientes para cada uno de los compuestos.

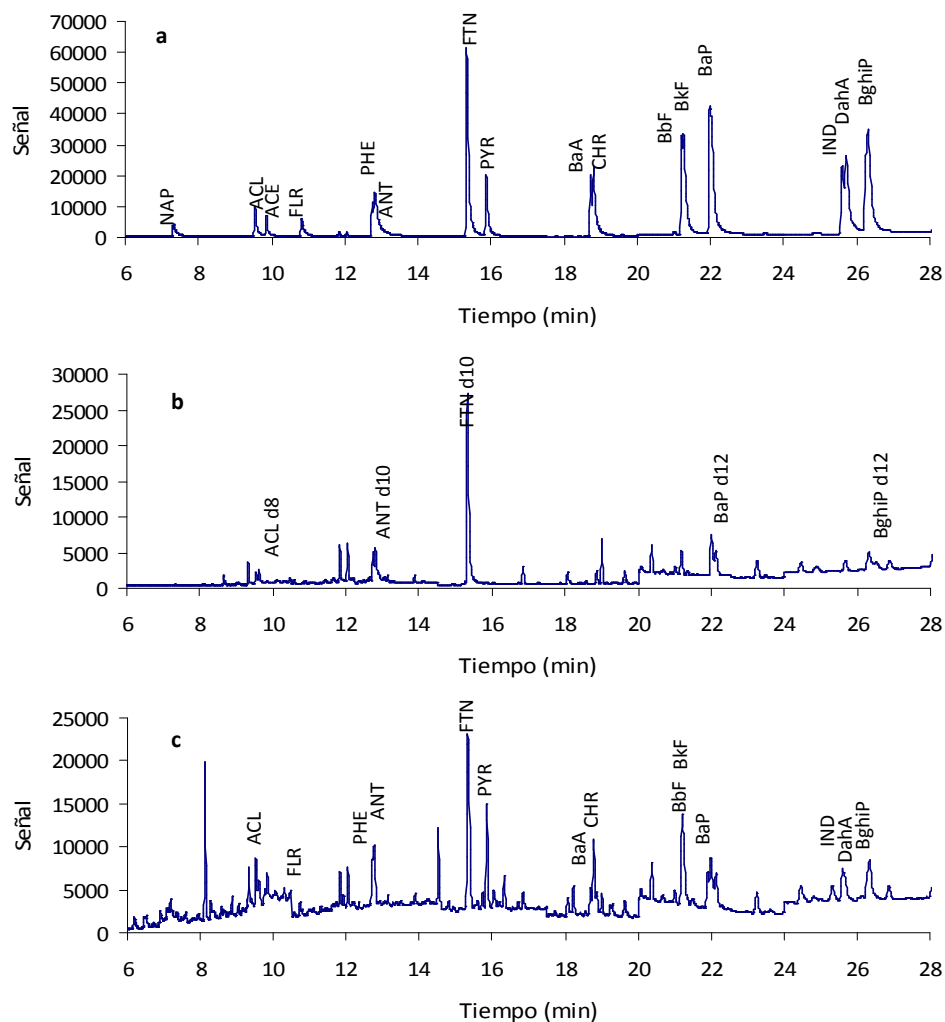


Figura 3.3.2. Ejemplo de cromatogramas: a- Estándar de calibración de 25 ppb, b- Blanco y c- Muestra de PM₁₀ de la estación de Iturrama.

Las muestras se inyectaron en el cromatógrafo a través de una entrada PTV (Vaporización a Temperatura Programable), que se encontraba a una temperatura inicial de 60 °C. La fase móvil empleada fue helio, cuyo flujo a lo largo de la columna fue de 1,02 mL min⁻¹. El volumen inyectado fue de 50 µL y, una vez en el punto de entrada, las muestras se sometieron al siguiente programa de temperatura, en la propia entrada PTV: 60 °C durante 1,2 minutos; a continuación, se calentó a una velocidad de 600 °C min⁻¹ hasta alcanzar los 250 °C.

La columna en la que se realizó la separación de los HAPs se encontraba inicialmente a 40 °C. Una vez que las muestras llegaron a ella, se aplicó el siguiente programa de temperatura: se

mantuvo a 40 °C durante 1,6 minutos; después se aplicó una rampa de temperatura de 20 °C min⁻¹ hasta alcanzar los 150 °C para posteriormente aplicar otra rampa de 10 °C min⁻¹ hasta llegar a 280 °C, temperatura a la que se mantuvo la columna durante 3 minutos y, finalmente, se calentó a 5 °C min⁻¹ hasta alcanzar lo 310 °C.

3.3.5. Determinaciones indirectas

Además de determinar la composición química de forma directa, se realizaron determinaciones indirectas de los siguientes analitos:

SiO₂: se calculó su concentración a partir de la ecuación experimental desarrollada por el Grupo de Investigación del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC);
 $SiO_2 = 3 \cdot Al_2O_3$.

CO₃²⁻: a partir de la relación estequiométrica $CO_3^{2-} = 1,5 \cdot Ca + 2,5 \cdot Mg$.

OM+EC: a partir de los datos de carbono total se obtiene el carbono no mineral por sustracción del carbono asociado a los carbonatos ($C_t - 0,2 \cdot CO_3^{2-}$). Del análisis de OC-EC se obtuvieron las ratios EC/C_t y OC/C_t (apartado 3.3.2.), utilizadas para el cálculo de las concentración de carbono elemental (EC) y carbono orgánico (OC) ($EC/C_t \cdot C_{no\ mineral}$, $OC/C_t \cdot C_{no\ mineral}$). Para el cálculo de la materia orgánica (OM) se multiplicó el carbono orgánico (OC) por un factor de 1,4 con objeto de considerar los heteroátomos de H₂, O₂ y N₂ no analizados por este método. Gracias a ello, se determinó el contenido de carbono, expresado como la suma de OM+EC. (Pey *et al.*, 2009)

3.3.6. Análisis mediante microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido permite examinar partículas que son demasiado pequeñas para su observación con el microscopio óptico convencional. Además, usándose conjuntamente con un analizador de energías dispersivas de Rayos X (EDX), permite obtener la composición química del MPA.

Fragmentos de aproximadamente 1 cm² de las muestras de PM₁₀ y PM_{2,5} seleccionadas para el análisis fueron recubiertas por una película de 16 nm de oro mediante el sombreador Emitek K550 Sputter-Coater, y analizadas en un microscopio electrónico de barrido Zeiss DSM 940A del Departamento de Zoología y Ecología de la Universidad de Navarra. La caracterización química se realizó mediante el equipo de Rayos X INCAx-act (Oxford Instruments), con detector de corriente

de silicio (SDD). Las condiciones analíticas fueron de 30 kv para el voltaje de aceleración y la distancia de trabajo fue de 15 nm.

3.4. Control de calidad analítico

El control de calidad analítico de los diversos elementos químicos analizados se realizó mediante el cálculo de los límites de detección, la reproducibilidad, la recuperación y el análisis de blancos.

Los límites de detección (LD) de los metales fueron definidos como 3 veces la desviación estándar de los blancos dividida por la pendiente de la recta de calibrado. Para el cálculo del límite de detección de los HAPs se utilizó la desviación estándar de los residuales de la recta de calibrado (IUPAC), ya que los blancos medidos por cromatografía de gases no presentaron picos cuantificables.

La precisión se determinó mediante el coeficiente de variación (CV), mientras que la exactitud se calculó en función de los materiales de referencia empleados, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$CV = \frac{DE}{\bar{X}} \cdot 100$$

$$\text{Recuperación} = \frac{\bar{X}}{X_{\text{ref}}} \cdot 100$$

donde DE es el valor de la desviación estándar de las muestras para cada elemento analizado, \bar{X} el valor medio de dichas muestras y X_{ref} el valor certificado para cada analito en el material de referencia empleado en cada caso.

En la Tabla 3.4.1. se detallan los resultados de límite de detección, precisión y recuperación de todos los analitos cuantificados en las muestras de material particulado.

Tabla 3.4.1. Calidad de los datos de aniones, amonio, carbono y mercurio, HAPs y elementos traza.

Elemento	Recuperación %	CV %	LD (ppm)
Cl ⁻	111	2,3	0,03
NO ₃ ⁻	108	2,5	0,03
SO ₄ ²⁻	103	4,1	0,03
NH ₄ ⁺	100	10,4	0,20
C	101	2,8	0,40 ^a
Hg	87	8,2	0,37 ^b
Elemento	Recuperación %	CV%	LD (ppb)
ACL	70	11,97	5,87
ACE	70	11,97	6,32
FLR	70	11,97	2,03
PHE	70	13,10	8,43
ANT	70	13,10	1,79
FTN	70	13,10	6,63
PYR	70	13,10	5,27
BaA	71	13,26	10,92
CHR	71	13,26	7,44
BbF	71	13,26	6,42
BkF	71	13,26	8,60
BaP	71	13,26	7,95
IND	70	16,57	9,32
DahA	70	16,57	7,15
BghiP	70	16,57	6,76
Na	85	6,45	0,82
Mg	96	4,77	0,82
Al	86	6,10	8,49
P	88	8,27	5,21
K	93	4,95	5,24
Ca	83	8,69	34,41
Ti	98	4,61	0,31
V	77	6,89	0,92
Cr	80	8,08	0,06
Mn	82	9,21	0,10
Fe	85	9,48	3,69
Co	86	10,96	0,06
Ni	88	10,64	0,15
Cu	97	7,07	0,14
Zn	94	9,44	0,96
As	94	5,03	0,03
Se	85	13,22	0,07
Rb	71	7,96	0,02
Cd	93	6,23	0,01
Sb	70	8,71	0,01
Sn	-	-	0,01
Cs	94	6,55	0,01
Ba	90	8,39	0,06
La	95	6,83	0,01
Ce	96	9,26	0,01
Pb	98	5,75	0,05

^a Datos expresados en µg^b Datos expresados en ng

Asimismo, en todos los análisis se introdujo un 10% de blancos analíticos y un 10% de materiales de referencia certificados para evaluar el porcentaje de recuperación. Los materiales de referencia empleados para los diferentes analitos y las diferentes matrices se enumeran a continuación. Las concentraciones de los distintos elementos analizados en cada uno de ellos se recogen en la Tabla 1.1. del anexo 1.

- Determinación del contenido elemental : cenizas finas CTA-FFA1 (Institute of Nuclear Chemistry and Technology)
- Carbono total: carbono sintético, No 203-029 (Leco)
- Mercurio: suelo CR-7003
- Aniones y amonio : disoluciones estándar de Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ (Merck)
- pH y conductividad: material de referencia de aguas (Huron-98)

3.5. Interpretación del origen de los componentes de PM10 y PM2,5

Para la identificación y cuantificación de las principales fuentes de emisión que contribuyen al PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ del presente estudio se utilizó el modelo “Positive Matrix Factorization” (PMF), que permite estimar el número y composición química de las fuentes que contribuyen a la masa del MPA. PMF es un modelo multivariante orientado al receptor basado en la relación existente entre receptor y fuente cuando se asume la conservación de masa. En este caso, y siempre que se disponga de la caracterización química del MPA, se define la siguiente ecuación de balance de masas:

$$\bar{X}_{ij} = \sum_{h=1}^p g_{ih} f_{hj} + e_{ij} \quad (1)$$

Donde x_{ij} es la concentración medida de especie j en la muestra i , f_{hj} es la fracción másica de la especie j en la fuente h (perfiles de la fuente), g_{ih} es la concentración con que la fuente h contribuye a la muestra i (contribución de fuentes) y e_{ij} es la porción de medidas que no puede ser explicada por el modelo, también llamada residual.

Cada concentración tiene asociada una medida de error, lo que hace que el modelo PMF consiga mejores ajustes de los datos que los obtenidos por otros modelos estadísticos. Otra

importante ventaja del PMF es la posibilidad de incluir en el modelo aquellas concentraciones perdidas o que se encuentran por debajo del límite de detección (Polissar *et al.*, 1998).

Las técnicas de análisis del PMF pueden resolver la ecuación 1 en más de una solución, aportando varios factores que ajusten bien con los datos experimentales. Este problema se conoce como ambigüedad rotacional. Para reducir el grado de libertad de rotación, PMF restringe los valores de g_{ih} y f_{hj} en la ecuación 1 a valores positivos. Además, el PMF estima los valores de g_{ih} y f_{hj} , de forma que minimicen la suma del cuadrado de los residuales, Q , parámetro que viene dado por la siguiente ecuación:

$$Q = \sum_i \sum_j \left[\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (2)$$

Donde u_{ij} representa las incertidumbres asociadas a x_{ij} , y e_{ij} es la matriz residual, definida como:

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{h=1}^p g_{ih} f_{hj} \quad (3)$$

Las incertidumbres utilizadas por el modelo (u_{ij}) fueron calculadas en función de la ecuación:

$$u_{ij} = \sigma_{ij} + Cx_{ij} \quad (4)$$

Donde σ_{ij} es el error estimado, que a su vez es función de la concentración e incertidumbre de los blancos, así como de la incertidumbre asociada a las medidas analíticas en cada uno de los equipos y técnicas utilizadas. C es una constante que, en el caso concreto de este estudio, tiene un valor de 0,1. El modelo fue ejecutado en modo robusto, para así poder minimizar el peso de los valores extremos durante las interacciones, de acuerdo con el modo robusto de factorización estadística (Paatero, 1997).

Las concentraciones no existentes o no disponibles y, aquellas cuyos valores eran inferiores al límite de detección, fueron tratadas según el método descrito por Polissar *et al.*, (1998). Las concentraciones no disponibles fueron reemplazadas por la media geométrica de las concentraciones determinadas de dichas especies y sus incertidumbres se estimaron como cuatro veces la media geométrica de las concentraciones analizadas.

humanas, lo que incluye los fenómenos naturales tales como erupciones volcánicas, actividades sísmicas, actividades geotérmicas, incendios de zonas silvestres, fuertes vientos, aerosoles marinos, resuspensión atmosférica o transporte de partículas naturales procedentes de regiones áridas”.

En España los episodios naturales con mayor repercusión en los niveles del MPA son los episodios de aporte de polvo africano, aunque en zonas concretas los incendios forestales (zonas forestales en verano), el aerosol marino (cornisa atlántica y Canarias) e incluso, la resuspensión (interior peninsular), pueden tener mucha importancia.

Por ello, existe una metodología aceptada por la Dirección General del Ministerio de Medio Ambiente por la cual se procede a la identificación y cuantificación de las contribuciones de episodios naturales, tomando como referencia las estaciones de fondo regional de las redes de calidad del aire de España y Portugal (MMA, 2010; <http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/finalwgreportes.pdf>).

La aplicación del procedimiento requiere de una correcta detección de las intrusiones de masas de aire procedentes del norte de África. Dicha información se obtuvo mediante diferentes mapas de índices de aerosoles que se describirán a continuación y que fue contrastada con la información enviada periódicamente por el Instituto Nacional de Meteorología (INM) sobre la previsión de episodios naturales en España. Una vez determinados los días en los que hubo aportes de material mineral africano, se procedió a la cuantificación de dicho aporte, siguiendo los pasos descritos a continuación:

- Obtención de los niveles medios diarios de PM_{10} de una estación regional cercana al punto de muestreo.
- Determinación del percentil 40 medio móvil mensual para cada día de muestreo de la estación regional. Para ello, se redondean los valores medios diarios al entero más cercano, tomando el día en evaluación en la posición 15 de 30 (excluyendo los días de aporte africano). De este modo se obtienen los niveles de fondo regional pertenecientes a procesos advectivos para cada día de muestreo.
- Finalmente, se procede a la determinación de la carga diaria neta de polvo africano al PM_{10} (de los días en los que hay intrusión) mediante la sustracción a la media diaria del PM_{10} de la estación de fondo del valor correspondiente del percentil 40.

Para la detección de los días en los que la intrusión de polvo africano afectó a los niveles de MPA, se utilizaron los siguientes mapas de índice de aerosoles:

- Mapas de aerosoles **SKIRON**, proporcionados por el Grupo de Predicción Meteorológica de la Universidad de Atenas (<http://forecast.uoa.gr>; Kallos *et al.*, 1997). Se obtienen mapas de concentración de aerosoles expresadas en g m^{-2} cada 12 h, así como predicción de hasta 72 h. Estos mapas no permiten conocer la altura a la que viaja el material particulado.
- Mapas **NAAPS** “Navy Aerosol Analysis and Prediction System”, obtenidos por el modelo de “Meteorology Division” del “Naval Research Laboratory”, USA (<http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol>). Se presentan mapas de distribución de espesor óptico referidos a una longitud de onda de 550 nm y de concentración en superficie de polvo mineral, sulfato y material carbonoso procedentes de la quema de biomasa. Se realizan predicciones de 6 h y se dispone de predicciones de dichos parámetros de hasta 120 h.
- Mapas sobre predicciones de niveles de polvo mineral en superficie de 0 a 72 h para Europa del “Euro-Mediterranean Center on Insular Coastal Dynamics” (ICoD), preparadas a través del modelo DREAM (“Dust Regional Atmospheric Model”). La desventaja de este mapa de aerosoles es que al ser proporcionado por un modelo no tiene datos validados experimentalmente para cada día y sólo cubre el norte de África y el sur de Europa.
- Mapas de índice de aerosoles TOMS (“Total Ozone Mapping Spectrometer”) (<http://jwocky.gsfc.nasa.gov>; Herman *et al.*, 1997). El TOMS determina la columna de ozono total a partir de la medida de la radiación ultravioleta a seis longitudes de onda (313, 318, 331, 360 y 380 nm). Las medidas de ozono sufren numerosas interferencias con los aerosoles, lo cual permite obtener de manera indirecta el índice de aerosoles a tres longitudes de onda (340, 360 y 380 nm). Dentro de las limitaciones de estos mapas, cabe destacar que no se puede obtener información sobre la altura a la que viaja el material particulado, así como tampoco detectar episodios de transporte de polvo africano producidos en los 1 000 m inferiores de la troposfera (Torres *et al.*, 1998 y 2002).

Evaluación de los niveles de material particulado

4. EVALUACIÓN DE LOS NIVELES DE MATERIAL PARTICULADO

4.1. Niveles de PM₁₀

4.1.1. Iturrama

Existen diversos estudios que demuestran que ciertos equipos automáticos infravaloran los niveles de MPA (Allen *et al.*, 1997; EC, 2001). Con el fin de corregir estos posibles errores se compararon los datos de PM₁₀ obtenidos gravimétrica y automáticamente durante todo el año de muestreo, obteniendo así un factor corrector de las medidas automáticas. Los resultados de dicha comparación indican una muy buena correlación entre ambos equipos (Figura 4.1.1.), con un R² de 0,85 y 0,92 y un factor de corrección de 0,97 y 1,06 para PM₁₀ y PM_{2,5} respectivamente.

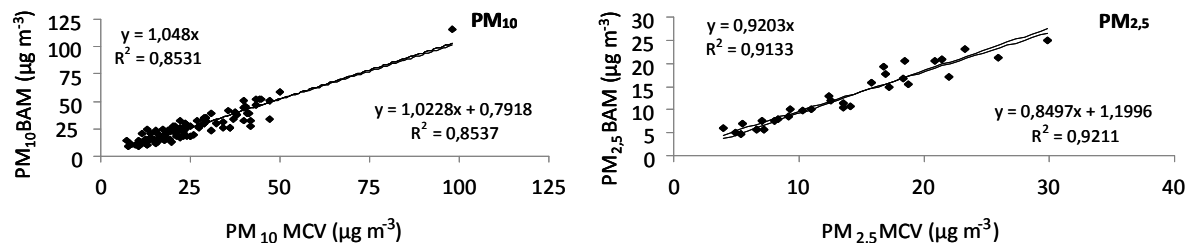


Figura 4.1.1. Correlación entre el equipo automático y el gravimétrico para PM₁₀ y PM_{2,5} en Iturrama.

En la Tabla 4.1.1. se resumen las concentraciones medias anuales de PM₁₀ desde 2005 hasta 2009.

Tabla 4.1.1. Concentración media anual de PM₁₀, superaciones (n) del límite diario establecido en la Directiva 2008/50/CE, precipitación acumulada y episodios norte africanos (NAF) durante 2005-2009.

Año	PM ₁₀ (μg m ⁻³)	mm	n	NAF
2005	33	717	38	15
2006	37	636	39	34
2007	38	764	47	44
2008	28	875	31	48
2009	26	783	14	28

La concentración media de PM₁₀, analizada durante el periodo de estudio enero-diciembre de 2009 en la estación de fondo urbano de Iturrama mediante el método automático (después de aplicar el factor de corrección citado anteriormente), fue 26 μg m⁻³. Dicho valor representa los

niveles de PM_{10} más bajos de los últimos 5 años (Figura 4.1.2.), situándose muy por debajo del límite anual impuesto por la Directiva Europea 2008/50/EC, que está fijado en $40 \mu\text{g m}^{-3}$.

Los años 2006 y 2007 se caracterizaron por presentar niveles de material particulado muy elevados (37 y $38 \mu\text{g m}^{-3}$), observándose un significativo descenso de las concentraciones de PM_{10} en los años 2008 y 2009 (28 y $26 \mu\text{g m}^{-3}$). Este hecho obedeció principalmente a la baja pluviometría registrada durante el periodo 2005-2007, lo que favoreció una mayor inmisión de contaminantes en la atmósfera.

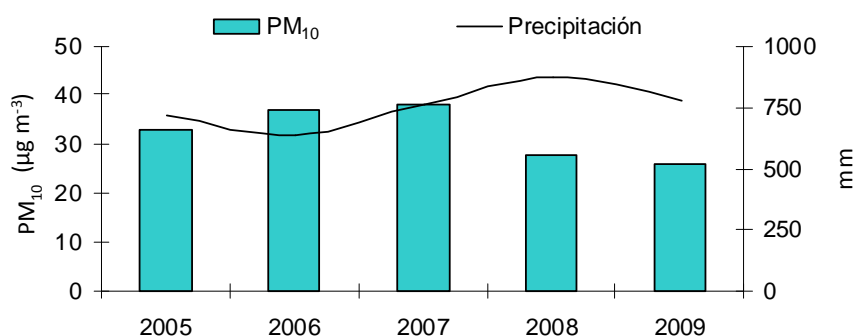


Figura 4.1.2. Media anual de PM_{10} y precipitación media en la estación de Iturrama durante el periodo 2005-2009.

Por otro lado, en 2007 y 2008, el número de intrusiones africanas (Tabla 4.1.1.) fue superior al resto de los años, provocando un aumento de los niveles de PM_{10} en 2007, mientras que en 2008 la elevada pluviometría minimizó de forma significativa la influencia de tales episodios.

La Tabla 4.1.2. recoge el número de superaciones (n) del límite diario establecido por la Directiva 2008/50/CE para el PM_{10} ($50 \mu\text{g m}^{-3}$) registrado en Iturrama. En el año 2009 se ha rebasado dicho límite en 14 ocasiones, número muy por debajo de las 35 superaciones fijadas como límite anual.

Tabla 4.1.2. Concentración anual de PM_{10} en 2009 y superaciones del límite diario establecido en la Directiva 2008/50/CE.

$\mu\text{g m}^{-3}$	PM_{10} (D.E.)	n	PM_{10}^a (D.E.)	n^a
Iturrama	26 (13)	14	25 (12)	11

^a Concentración media excluyendo los días de intrusiones norteafricanas.

Varios estudios han puesto de manifiesto (Querol *et al.*, 2004 a y b) que el límite diario podría ser superado en muchas regiones de España por la influencia de intrusiones de material particulado de origen africano. Por tanto, teniendo en cuenta la situación geográfica y las características meteorológicas de España, el límite diario resulta más restrictivo que el referido a la concentración media anual.

Como resultado del estudio de las retrotrayectorias y de la aplicación de la metodología de identificación y cuantificación de episodios naturales descrita en el apartado 3.6., se observa que la influencia de polvo africano en la estación de Iturrama fue relativamente baja (Tabla 4.1.2.), aportando $1 \mu\text{g m}^{-3}$ a la concentración media anual de PM_{10} . De la misma manera, las superaciones del valor límite diario registradas en Iturrama relacionadas con la entrada de masas de aire procedentes del norte de África fueron un 21% del total. Estudios realizados durante 2002-2004 en Iturrama (Zabalza, 2007), indicaron que el 27-53% de las superaciones fueron causadas por intrusiones africanas. Asimismo, Querol *et al.*, (2004a) describieron que un 29-30% de las superaciones registradas en estaciones de fondo urbano del País Vasco durante el periodo 1996-2000 ocurrieron durante este mismo tipo de situaciones.

4.1.2. Plaza de la Cruz

El estudio comparativo de las medidas gravimétricas y automáticas llevado a cabo en Plaza de la Cruz también mostró un alto grado de correlación, tal y como se muestra en la Figura 4.1.3., con un R^2 de 0,89 y un factor de corrección de 0,98.

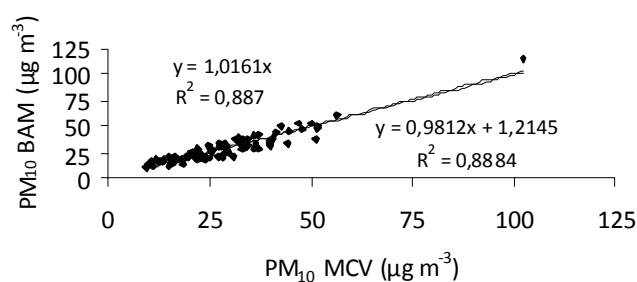


Figura 4.1.3. Correlación entre los equipos automático y gravimétrico de PM_{10} en Plaza de la Cruz.

La concentración media anual de PM_{10} en la estación de tráfico urbana ubicada en Plaza de la Cruz, a partir de los datos automáticos corregidos, fue de $28 \mu\text{g m}^{-3}$, no superando el límite anual de $40 \mu\text{g m}^{-3}$ establecido por la Directiva 2008/50/CE. En la Tabla 4.1.3. se muestran los valores medios anuales de PM_{10} , el número de superaciones, de episodios africanos y la precipitación acumulada de los últimos 5 años.

Tabla 4.1.3. Concentración media anual de PM₁₀, superaciones (n) del límite diario establecido en la Directiva 2008/50/CE, precipitación acumulada y episodios norteafricanos (NAF) durante 2005-2009 en Plaza de la Cruz.

Año	PM ₁₀ (µg m ⁻³)	mm	n	NAF
2005	34	717	40	15
2006	36	636	42	34
2007	33	764	30	44
2008	29	875	19	48
2009	28	783	19	28

La tendencia temporal en Plaza de la Cruz durante el periodo 2005-2009 fue similar a la observada en Iturrama. En el periodo 2005-2007 se registraron concentraciones de PM₁₀ más elevadas y un mayor número de superaciones que durante los años 2008 y 2009.

Los años 2008 y 2009 fueron ligeramente más lluviosos, pudiendo ser una de las causas de la disminución observada en los niveles de PM₁₀. Por otra parte, el número de días influidos por aportes de masas de aire procedentes del norte de África no parece tener una relación clara con los niveles de material particulado encontrados anualmente. Esto sugiere que los niveles de PM₁₀ y el número de superaciones registradas en Pamplona no se encuentran influenciados mayoritariamente por dichos episodios, a diferencia de lo que ocurre en el sur y este de España (Rodríguez *et al.*, 2001; Querol *et al.*, 2009).

El número de superaciones de 50 µg m⁻³, establecido como límite diario por la Directiva 2008/50/CE, fue de 19 días en la estación de Plaza de la Cruz, valor muy por debajo del máximo de 35 días anuales establecidos legalmente. Tras descontar la contribución del material particulado asociado a episodios norteafricanos el número de superaciones disminuyó a 13 y la concentración media anual sufrió un descenso próximo a 1 µg m⁻³, tal y como se deduce de los valores recogidos en la Tabla 4.1.4.

Tabla 4.1.4. Concentración anual de PM₁₀ en 2009 y superaciones del límite diario establecido en la Directiva 2008/50/CE en Plaza de la Cruz.

µg m ⁻³	PM ₁₀ (D.E.)	n	PM ₁₀ ^a (D.E.)	n ^a
Plaza de la Cruz	28 (13)	19	28 (12)	13

^a Concentración media excluyendo los días de intrusiones norteafricanas.

4.1.3. Bertiz

La concentración media anual de PM_{10} en la estación de fondo rural de Bertiz durante 2009 fue de $16 \mu\text{g m}^{-3}$, aproximadamente la mitad que la concentración media obtenida en el mismo periodo de tiempo en las estaciones de fondo urbano (Iturrama) y tráfico (Plaza de la Cruz) de Pamplona. Si bien no se dispone de datos suficientes para valorar la evolución anual de los niveles de PM_{10} en Bertiz en los últimos años, cabe resaltar que la media anual de 2008 ($13 \mu\text{g m}^{-3}$) fue ligeramente menor que la obtenida en 2009 (Tabla 4.1.5.).

Tabla 4.1.5. Concentración media anual de PM_{10} , superaciones (n) del límite diario establecido en la Directiva 2008/50/CE, precipitación acumulada y episodios norteafricanos (NAF) durante 2008-2009 en Bertiz.

Año	PM_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$) (D.E.)	mm	n	NAF	PM_{10} ^a (D.E.)	n ^a
2008	13 (7)	1783	1	48	-	-
2009	16 (9)	1604	0	28	15 (8)	0

^a Concentración media excluyendo los días de intrusiones norteafricanas.

Bertiz se caracteriza por tener un clima muy húmedo, con precipitaciones medias muy elevadas (el doble que Pamplona), lo que favorece la dispersión y dilución de los contaminantes atmosféricos.

4.2. Niveles de $PM_{2,5}$

En la Tabla 4.2.1. se muestra el valor medio anual de $PM_{2,5}$ en las estaciones de Iturrama y Plaza de la Cruz durante el año 2009. La Directiva 2008/50/CE establece un valor objetivo anual de $PM_{2,5}$ de $25 \mu\text{g m}^{-3}$, aplicable a todo el territorio europeo a partir de 2010, convirtiéndose en 2015 en valor límite. Dicho valor pasaría en 2020 a $20 \mu\text{g m}^{-3}$, después de ser revisado por la Comisión Europea en 2013. Durante el año 2009, se obtuvo una media de 17 y $19 \mu\text{g m}^{-3}$ de $PM_{2,5}$ en Iturrama y Plaza de la Cruz respectivamente, valores que se encuentran dentro de los límites marcados para 2015, así como del valor más restrictivo propuesto para 2020.

Tabla 4.2.1 Concentración media de $PM_{2,5}$ en 2009.

$\mu\text{g m}^{-3}$	$PM_{2,5}$ (D.E.)
Iturrama	17 (11)
Plaza de la Cruz	19 (11)

4.3. Análisis comparativo con otras ciudades

La concentración media anual de PM_{10} en 2009 en la estación de tráfico de Plaza de la Cruz resultó ser ligeramente mayor que la media presentada en la estación de fondo urbano de Iturrama, que a su vez fue superior a la registrada en la estación rural de Bertiz. La media anual de $PM_{2,5}$ también fue algo más elevada en la estación de Plaza de la Cruz que en Iturrama.

La Figura 4.3.1. representa los valores medios anuales de PM_{10} y $PM_{2,5}$ durante el año 2009 en diferentes estaciones rurales, de fondo urbano y de tráfico del norte de España (troposfera.org, Airbase). Dichos valores fueron seleccionados con el fin de realizar un estudio comparativo con aquellas estaciones de mayor similitud a las estaciones consideradas en este trabajo.

Las concentraciones medias anuales de PM_{10} observadas en diferentes estaciones de fondo rural del norte de España fueron similares a las obtenidas en Bertiz ($16 \mu\text{g m}^{-3}$). Las concentraciones oscilan entre 9 y $23 \mu\text{g m}^{-3}$, con un valor medio de $14 \mu\text{g m}^{-3}$, muy cercano a la media anual obtenida en Bertiz.

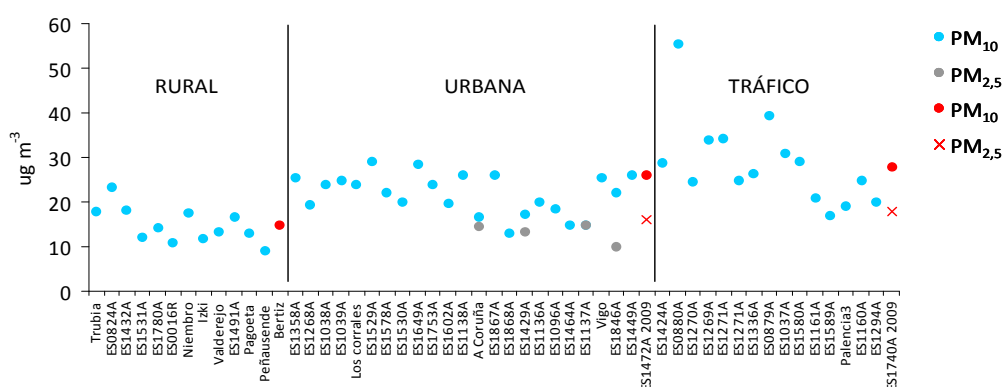


Figura 4.3.1. Niveles medios de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en Bertiz, Iturrama, Plaza de la Cruz y diferentes estaciones del norte de España en 2009 (troposfera.org, Airbase).

Las estaciones de fondo urbano del norte de España seleccionadas para el estudio comparativo (Figura 4.3.1.) mostraron valores de PM_{10} comprendidos entre 13 y $29 \mu\text{g m}^{-3}$. Las estaciones situadas al Noroeste (A Coruña, ES1868A, ES1429A, ES1464A y ES1137A) mostraron niveles de PM_{10} ligeramente inferiores al resto. La estación de Iturrama presentó en 2009 valores medios de PM_{10} y $PM_{2,5}$ (29 y $16 \mu\text{g m}^{-3}$) ligeramente superiores a la media de los valores obtenidos en otras estaciones situadas en el norte de España (22 y $13 \mu\text{g m}^{-3}$).

Las concentraciones de PM_{10} registradas en estaciones urbanas de tráfico del norte Peninsular presentaron gran variabilidad. La menor concentración se registró en la ciudad de León (ES1589A, $17 \mu\text{g m}^{-3}$), mientras que Avilés (ES0880A), con una media de $55 \mu\text{g m}^{-3}$, fue la estación de tráfico con niveles de PM_{10} más elevados. La estación de Plaza de la Cruz presentó niveles de PM_{10} medios muy similares a los de ciudades como Burgos (ES1160A, ES1294A), Gijón (ES1271A) y Santander (ES1580A), con un número de habitantes muy parecido a Pamplona.

4.4. Patrones de transporte

Con el objetivo de determinar los patrones de transporte atmosférico y su influencia en los niveles de PM_{10} y $PM_{2,5}$ se calcularon las retro trayectorias diarias para todo el periodo de estudio, según los distintos orígenes recogidos en el mapa de la Figura 4.4.1.

Tal y como se puede observar en el gráfico, los posibles orígenes quedan incluidos en alguna de las siguientes categorías: atlántico Norte (AN), atlántico Noroeste (ANW), atlántico Oeste (AW), atlántico Suroeste (ASW), norteafricano (NAF), mediterráneo (MED), europeo (EU), y recirculación local (RE), cuando las retro trayectorias están originadas dentro de la Península Ibérica.

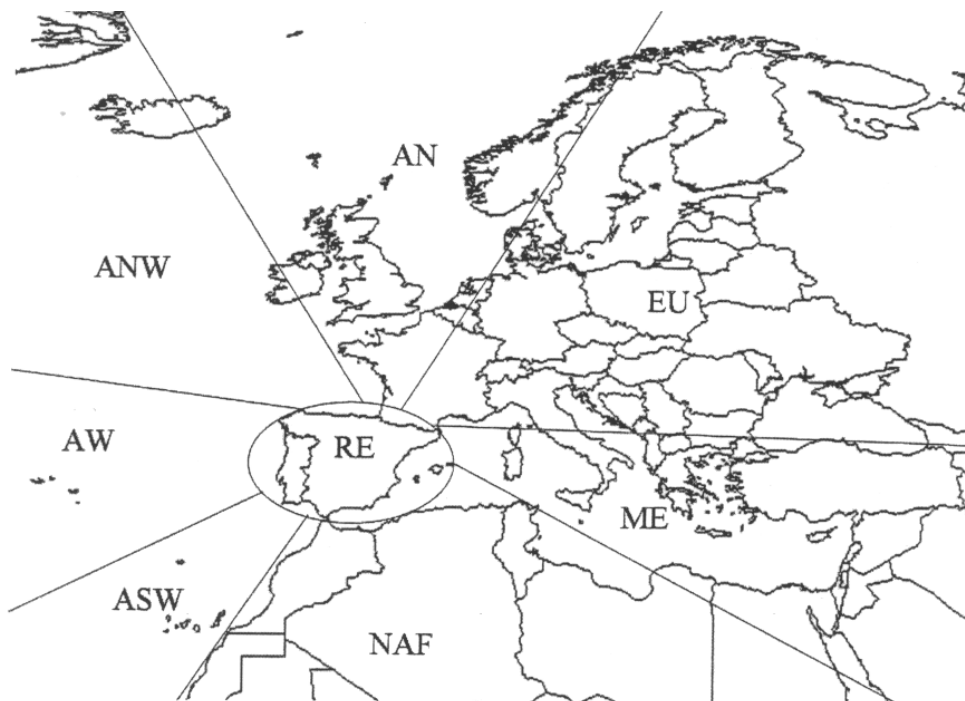


Figura 4.4.1. Sectores de origen de las retro trayectorias establecidos para la interpretación de los patrones de transporte.

Durante el periodo de estudio (Figura 4.4.2.) existió un claro predominio del transporte de masas de aire procedentes de los diversos sectores del océano Atlántico (Norte, Noroeste, Oeste y Sudoeste), con un 60% de los días. El tanto por ciento restante se dividió entre los patrones de transporte europeo, africano, mediterráneo y local, siendo el primero de ellos el más habitual (17% de los días). La recirculación local constituyó el tercer episodio más abundante (12%), seguido de los episodios africanos (8%) y el transporte del mediterráneo (3%).

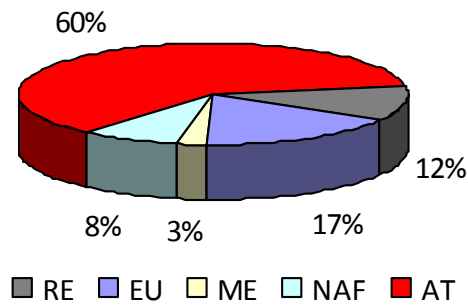


Figura 4.4.2. Frecuencia de los diferentes patrones de transporte.

4.5. Dinámica e interpretación de los niveles de PM₁₀ y PM_{2,5}

4.5.1. Iturrama

Las concentraciones mensuales de PM₁₀ registradas en Iturrama (Tabla 4.5.1) presentan una clara tendencia estacional, exhibiendo valores máximos en los periodos de enero-marzo y mayo-junio, y mínimos en los meses de verano. Los niveles de PM_{2,5} presentaron una tendencia similar, si bien la variabilidad mensual no fue tan marcada (datos automáticos, gravimétricos y meteorológicos diarios en las Tablas 2.I., 2.III y 2.IV. del anexo 2).

Tabla 4.5.1. Niveles medios mensuales de PM₁₀ y PM_{2,5} registrados en Iturrama, ratio PM_{2,5}/PM₁₀, número de superaciones (n) del límite diario establecido por la Directiva 2008/50/CE, episodios norteafricanos (NAF), precipitación acumulada y temperatura media.

Mes	PM ₁₀ (µg m ⁻³)	PM _{2,5} (µg m ⁻³)	PM _{2,5} /PM ₁₀	n	NAF	Precipitación (mm)	T (°C)
	(D.E.)	(D.E.)					
Enero	28 (10)	22 (8)	0,8	1	0	130	4
Febrero	32 (24)	24 (21)	0,7	5	0	99	6
Marzo	30 (15)	17 (9)	0,6	3	0	35	9
Abril	22 (14)	16 (11)	0,8	1	0	70	11
Mayo	28 (9)	13 (5)	0,5	0	8	73	17
Junio	27 (7)	16 (6)	0,6	0	4	60	21
Julio	18 (9)	10 (4)	0,6	0	5	9	22
Agosto	20 (6)	14 (4)	0,7	0	8	30	23
Septiembre	26 (8)	20 (7)	0,8	0	0	46	19
Octubre	23 (12)	14 (7)	0,6	1	1	55	15
Noviembre	29 (15)	14 (7)	0,5	2	3	168	11
Diciembre	23 (10)	11 (6)	0,5	1	0	75	6

El 64% de las superaciones del límite diario (50 µg m⁻³) del PM₁₀ se registraron durante los meses de enero-marzo, mientras que dicho límite no fue superado en ninguna ocasión durante los meses de mayo-septiembre. Por el contrario, el 86% de las entradas de aire procedentes del norte de África sucedieron durante los meses de mayo-septiembre, lo que confirma la baja influencia en los niveles de material particulado de los episodios africanos durante el año 2009. Estudios anteriores (Pérez *et al.*, 2008) reflejan la gran variabilidad en frecuencia e intensidad de los episodios africanos dependiendo del año de muestreo. La tendencia estacional observada se asocia principalmente a las condiciones meteorológicas y no tanto a la variabilidad estacional de las emisiones de material particulado.

Los episodios de mayor concentración de MPA coincidieron con periodos de escasa precipitación y altura de capa límite máxima. Se denomina capa límite atmosférica al estrato de aire en turbulencia que favorece el fenómeno de transporte y difusión de los contaminantes. La

evolución anual de la altura de la capa límite se representa en la Figura 4.5.1. (datos obtenidos mediante NOAA ARL). La altura de la capa límite presentó valores máximos en verano y mínimos en invierno, comportamiento típico en zonas continentales (Rodríguez *et al.*, 2007). Las bajas temperaturas, la elevada humedad y la altura mínima de la capa límite en invierno incrementaron la frecuencia de inversiones térmicas, dificultando los procesos de difusión y transporte de los contaminantes. Los episodios de mayores concentraciones registrados en febrero, marzo y noviembre coincidieron con periodos de escasa precipitación (Figura 4.5.2.). Se trata de una tendencia típica en estaciones de fondo urbano del norte de España (Querol *et al.*, 2004a) y otras ciudades europeas (Gehrig y Buchmann, 2003).

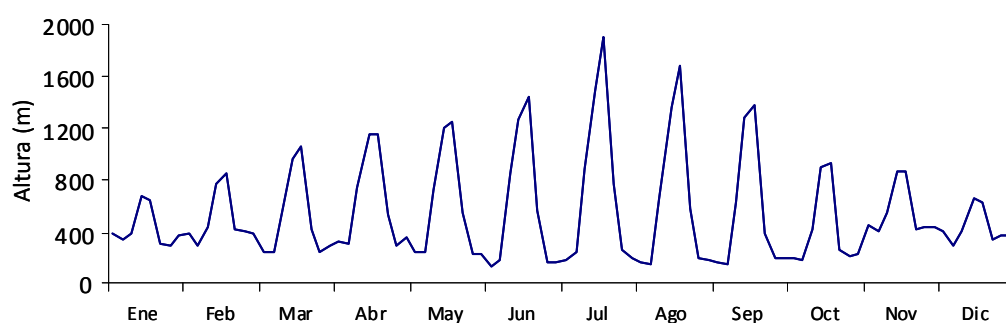


Figura 4.5.1. Evolución anual de la altura de la capa límite en Pamplona (2009).

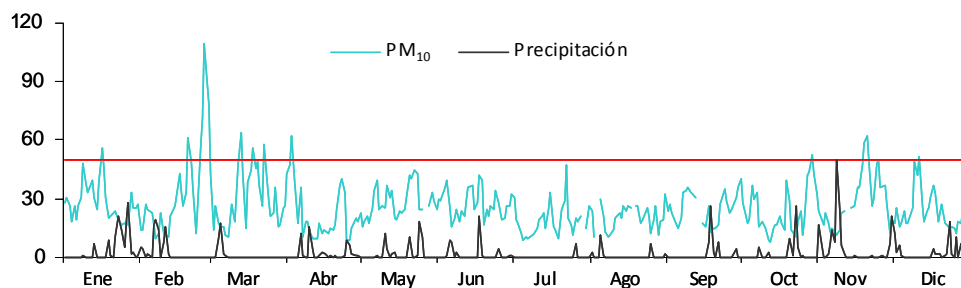


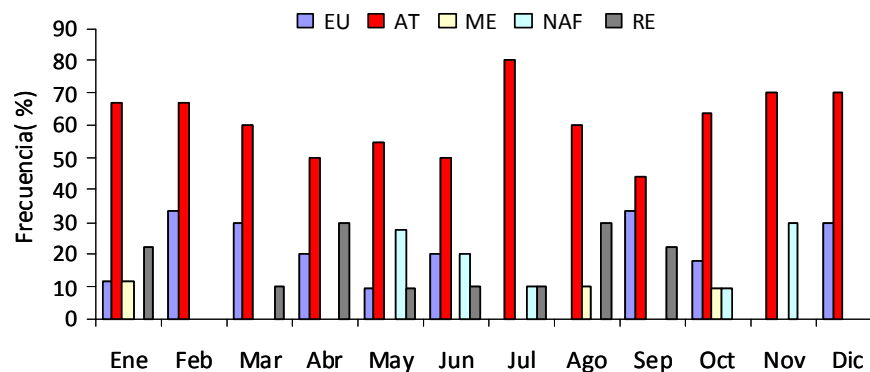
Figura 4.5.2. Tendencia estacional de PM_{2,5} y PM₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$) y precipitación mensual (mm) en Iturrama.

En la Tabla 4.5.2. se muestran los resultados referentes a la concentración media de partículas de acuerdo con los diferentes escenarios de transporte anteriormente descritos. Los niveles de partículas más bajos se registraron en escenarios dominados por el transporte de las masas de aire procedentes del Atlántico, presentando como media 20 y 12 $\mu\text{g m}^{-3}$ de PM₁₀ y PM_{2,5} respectivamente.

Tabla 4.5.2. Niveles medios de PM_{10} y $PM_{2,5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$) registrados en los diferentes escenarios de transporte atmosférico.

Escenario	PM_{10}		$PM_{2,5}$		$PM_{2,5}/PM_{10}$
	Media	SD	Media	SD	
RE	26	10	17	7	0,6
AN	20	20	14	7	0,7
EU	33	18	24	14	0,7
ME	28	1	19	6	0,7
NAF	28	10	15	4	0,6
ASW	20	8	12	5	0,6
AW	20	9	12	6	0,6
ANW	21	13	12	8	0,6

La Figura 4.5.3. muestra un claro predominio del transporte atlántico a lo largo del año, presentando un máximo en julio, en donde el 80% de los días muestreados mostraron retrotrayectorias de origen atlántico. Dichos episodios se caracterizan por procesos de advección de masas de aire limpio procedentes del océano atlántico, si bien esporádicamente también pueden estar asociados a episodios de contaminación de origen antropogénico (Pey *et al.*, 2009).

**Figura 4.5.3.** Variación mensual de la frecuencia de los diferentes patrones de transporte.

La concentración media de PM_{10} y $PM_{2,5}$ durante los días en los que prevaleció el patrón de transporte europeo fue 33 y 24 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente, situación que tuvo lugar un 17% de los días, siendo así el segundo episodio más abundante de 2009. Dichas concentraciones fueron claramente superiores a las medias obtenidas para todo el periodo de estudio (26 y 15 $\mu\text{g m}^{-3}$). Los episodios europeos se registraron principalmente durante los meses de febrero, marzo, septiembre y diciembre, coincidiendo con valores máximos de concentraciones mensuales, debido principalmente al transporte de larga distancia de contaminantes de Centro Europa. La

distribución del tamaño de partícula en episodios europeos es mayoritariamente fina ($PM_{2,5}/PM_{10} = 0,7$), consecuencia de la mayor proporción de compuestos inorgánicos secundarios.

Los episodios de transporte norteafricanos se registraron mayoritariamente durante los meses de mayo, junio y noviembre, presentando una concentración media de PM_{10} y $PM_{2,5}$ de 28 y $15 \mu g m^{-3}$ respectivamente. Las medias mensuales en estos escenarios no se modificaron al restar la contribución de los episodios africanos, lo que corrobora la poca influencia de la entrada de masas de aire africanas sobre la concentración media anual en 2009. La ratio $PM_{2,5}/PM_{10}$, con un valor de 0,6, fue indicativa de un mayor aporte de material particulado grueso con respecto a los episodios europeos.

Los episodios regionales, caracterizados por la falta de advección de masas de aire y un predominio de los procesos de recirculación local, se registraron principalmente durante los meses de primavera-verano, detectándose concentraciones medias relativamente elevadas, 26 y $17 \mu g m^{-3}$ de PM_{10} y $PM_{2,5}$ respectivamente.

La Figura 4.5.4. muestra la frecuencia de distribución de la ratio $PM_{2,5}/PM_{10}$ en 2009. No se aprecia un único máximo, obteniéndose ratios medias entre 0,6 y 0,8 durante la mayor parte de los días de muestreo de 2009. Estos resultados indican que el 60-80% de la granulometría del material particulado recolectado en Iturrama correspondió a la fracción fina, asociada generalmente a procesos antropogénicos. Como media anual, el 67% de la fracción PM_{10} estuvo constituida por $PM_{2,5}$. Esta relación fue similar a la obtenida en otras estaciones de fondo urbano de la Península Ibérica, como Llodio, Burgos y Mallorca (70%), y superior a la registrada en Huelva, Canarias y Cartagena (50%) (Querol *et al.*, 2008)

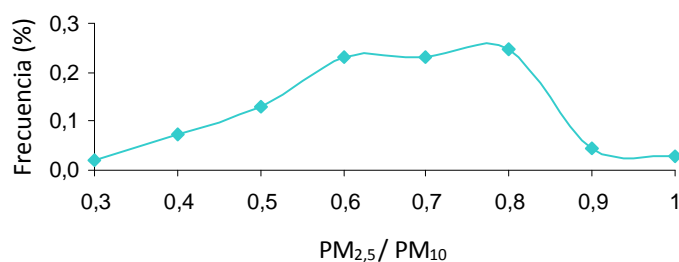


Figura 4.5.4. Frecuencia de distribución de la ratio $PM_{2,5}/PM_{10}$ en Iturrama en 2009.

La relación $PM_{2,5}/PM_{10}$ no exhibió una tendencia estacional clara, observándose valores mínimos en los meses de mayo-julio, coincidiendo con un mayor número de intrusiones de polvo africano, lo que supone mayores aportes de material crustal.

4.5.2. Plaza de la Cruz

La tendencia temporal observada en la estación de Plaza de la Cruz fue muy similar a la descrita en Iturrama. Tal y como se recoge en la Tabla 4.5.3., se obtuvieron valores máximos de PM_{10} durante los meses de enero-marzo y junio, y mínimos en los meses julio y agosto. Los valores medios mensuales de $PM_{2,5}$ no presentaron una estacionalidad tan clara, alcanzando un máximo durante los primeros meses del año (enero-marzo). El 74% de las superaciones del límite diario establecido por la Directiva 2008/50/CE se registraron durante los meses de enero-abril (datos automáticos, gravimétricos y meteorológicos diarios en las Tablas 2.II., 2.III y 2.IV. del anexo 2).

Tabla 4.5.3. Niveles medios mensuales de PM_{10} y $PM_{2,5}$ registrados en Plaza de la Cruz, ratio $PM_{2,5}/PM_{10}$, número de superaciones (n) del límite diario establecido por la Directiva 2008/50/CE, episodios norteafricanos (NAF), precipitación acumulada y temperatura media.

Mes	PM_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$) (D.E.)	$PM_{2,5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$) (D.E.)	$PM_{2,5}/PM_{10}$	n	NAF	Precipitación(mm)	T (°C)
Enero	30 (10)	22 (9)	0,7	2	0	130	4
Febrero	35 (25)	30 (34)	0,8	6	0	99	6
Marzo	31 (14)	22 (11)	0,7	4	0	35	9
Abril	25 (15)	19 (10)	0,7	2	0	70	11
Mayo	29 (9)	15 (4)	0,5	0	8	73	17
Junio	36 (19)	19 (11)	0,5	3	4	60	21
Julio	25 (11)	17 (11)	0,7	0	5	9	22
Agosto	22 (6)	14 (5)	0,6	0	8	30	23
Septiembre	30 (9)	19 (7)	0,6	0	0	46	19
Octubre	27 (11)	20 (9)	0,7	1	1	55	15
Noviembre	29 (13)	15 (7)	0,5	1	3	168	11
Diciembre	20 (9)	12 (5)	0,6	0	0	75	6

La tendencia estacional observada se atribuye principalmente, igual a lo que ocurría en Iturrama, a la dificultad de dilución de los contaminantes durante los meses de invierno por la menor altura de la capa límite (Figura 4.5.2.).

La Figura 4.5.5. muestra la evolución de la ratio $PM_{2,5}/PM_{10}$ mensual durante 2009. La ratio mostró máximos en invierno (0,7-0,8) y mínimos en verano (0,5-0,6), hecho indicativo del mayor aporte de $PM_{2,5}$ asociado a actividades antropogénicas en invierno y de la menor contribución de $PM_{2,5}$ en verano. Los valores mínimos de $PM_{2,5}/PM_{10}$ coincidieron con los meses en los que se produjo un mayor número de episodios africanos, asociados al aporte de material mineral de tamaño superior a $2,5 \mu\text{m}$ de origen natural.

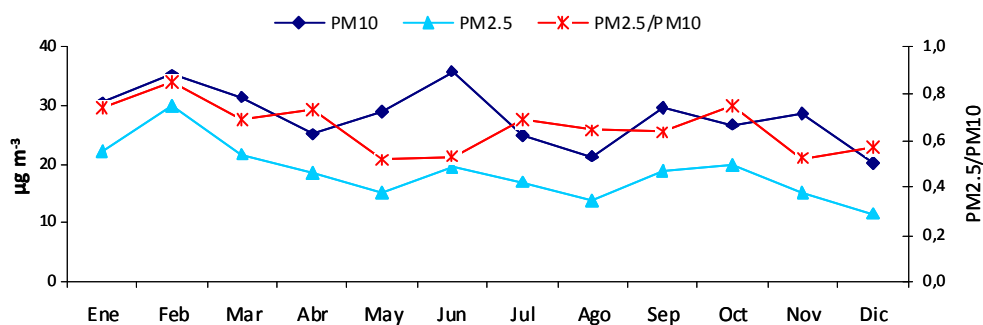


Figura 4.5.5 Variación mensual de PM₁₀, PM_{2,5} y PM_{2,5}/PM₁₀ en Plaza de la Cruz durante 2009.

La Tabla 4.5.4. y la Figura 4.5.6. recogen los resultados referentes a la concentración media de partículas en función de los diferentes escenarios de transporte. Las masas de aire procedentes de Europa, África y el Mediterráneo presentaron los niveles medios de PM₁₀ más elevados, con valores de 41, 33 y 31 µg m⁻³ respectivamente, si bien la frecuencia de masas procedentes del Mediterráneo no fue significativa (apenas un 3%). Por el contrario, las masas de aire de origen Atlántico y los episodios de recirculación mostraron niveles de PM₁₀ muy similares, en el rango de 22-24 µg m⁻³.

Tabla 4.5.4. Niveles medios de PM₁₀ y PM_{2,5} (µg m⁻³) registrados en los diferentes escenarios de transporte atmosférico en Plaza de la Cruz.

Escenario	PM ₁₀		PM _{2,5}		PM _{2,5} /PM ₁₀
	Media	SD	Media	SD	
RE	24	10	18	9	0,8
AN	24	9	18	8	0,7
EU	41	27	28	17	0,7
ME	31	2	21	2	0,7
NAF	33	11	18	6	0,5
ASW	23	9	17	11	0,7
AW	22	10	16	7	0,7
ANW	24	17	14	8	0,6

Tal y como se observa en la Figura 4.5.6., los episodios EU se asociaron con niveles de PM₁₀ superiores a la media. Los valores máximos 102 y 121 µg m⁻³ se registraron el 27-2-09 y el 24-6-09 respectivamente, viéndose claramente afectados por masas de aire procedentes de Europa. Dichos episodios fueron más frecuentes durante los meses de invierno, hecho por el cual se obtuvieron concentraciones de PM₁₀ más elevadas en invierno que en verano.

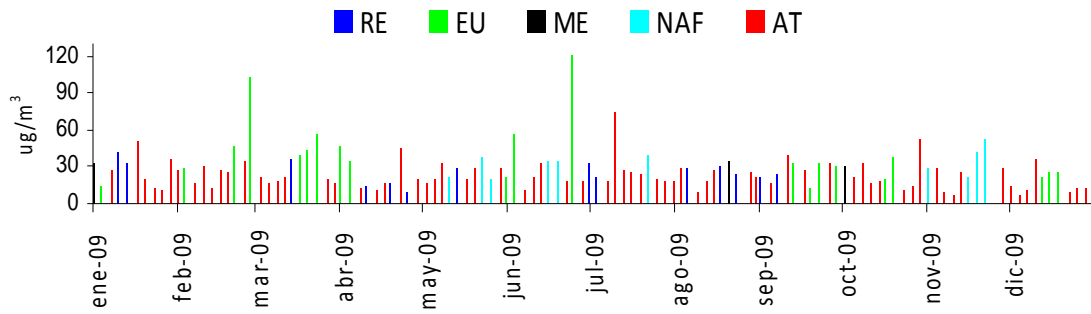


Figura 4.5.6. Concentración de PM₁₀ diaria asociada a diferentes patrones de transporte en Plaza de la Cruz.

Del mismo modo, los máximos de PM_{2,5} en Plaza de la Cruz estuvieron asociados a patrones de transporte europeos. Dichos episodios mostraron una media de $28 \mu\text{g m}^{-3}$, mientras las demás orientaciones presentaron concentraciones inferiores, con un rango de $16\text{-}18 \mu\text{g m}^{-3}$. La ratio PM_{2,5}/PM₁₀ calculada durante los episodios norteafricanos fue especialmente baja (0,5), indicativo de un mayor porcentaje de material grueso ($>2,5 \mu\text{m}$).

La figura 4.5.7. muestra la frecuencia de distribución de la ratio diaria de PM_{2,5}/PM₁₀ a lo largo del periodo de estudio. La mayor parte de los días de muestreo la ratio PM_{2,5}/PM₁₀ en Plaza de la Cruz fue de 0,6-0,7, mostrando un valor medio anual de 0,68. Dicho valor no difiere del valor medio obtenido en la estación de Iturrama, si bien la curva de distribución de frecuencias en Plaza de la Cruz se ve desplazada hacia ratios menores, debido a la resuspensión de material particulado grueso por efecto del tráfico rodado.

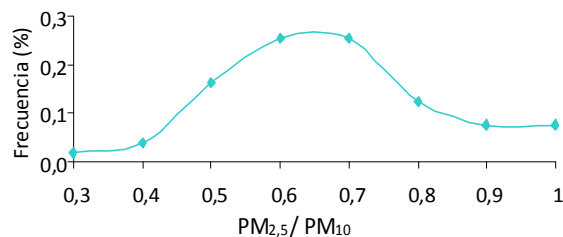


Figura 4.5.7. Frecuencia de distribución de la ratio PM_{2,5}/PM₁₀ en Plaza de la Cruz (2009).

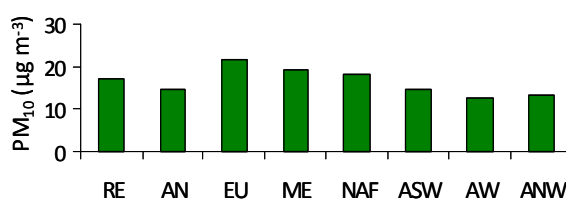
4.5.3. Bertiz

Las concentraciones medias mensuales de PM₁₀ obtenidas en la estación de fondo rural de Bertiz (Tabla 4.5.5.) mostraron una tendencia similar a la observada en las estaciones de Pamplona, con una estacionalidad no tan marcada (concentraciones diarias en la Tabla 2.IV. del anexo 2).

Tabla 4.5.5. Niveles medios mensuales de PM₁₀ registrados en Bertiz, episodios norteafricanos (NAF), precipitación acumulada y temperatura media.

Mes	PM ₁₀ (µg m ⁻³) (D.E)	NAF	mm	T °C
Enero	15 (3)	0	240	6
Febrero	16 (6)	0	188	7
Marzo	24 (10)	0	81	9
Abril	21 (11)	0	225	10
Mayo	18 (4)	8	129	15
Junio	16 (9)	4	44	19
Julio	12 (5)	5	32	20
Agosto	12 (4)	8	28	21
Septiembre	14 (3)	0	108	18
Octubre	15 (5)	1	100	14
Noviembre	14 (7)	3	336	12
Diciembre	11 (8)	0	97	7

Marzo, con una media de 24 µg m⁻³, fue el mes que presentó niveles de PM₁₀ más elevados (Tabla 4.5.5.). Este hecho se asocia al descenso de precipitación registrado en dicho mes con respecto a la media invernal. Tal y como sucedió en Iturrama y Plaza de la Cruz, los patrones de transporte procedentes de diversos sectores del Atlántico mostraron los valores medios de PM₁₀ más bajos, con una media de 14 µg m⁻³ (Figura 4.5.8.). Por el contrario, las masas de aire procedentes de Europa, del Mediterráneo, del norte de África (NAF) y las situaciones de recirculación, precisaron valores más elevados, con 22, 19 18 y 17 µg m⁻³ respectivamente.

**Figura 4.5.8.** Niveles medios de PM₁₀ asociados a diferentes escenarios de transporte atmosférico en Bertiz.

4.6. Otros contaminantes gaseosos: ozono, óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre y monóxido de carbono

4.6.1. Iturrama

Los valores medios anuales de SO₂, CO, NO, NO₂, NO_x y O₃ desde 2005 hasta 2009 (Figura 4.6.1.) muestran una tendencia bastante definida y similar a la observada para los niveles de PM₁₀ (Figura 4.1.1.).

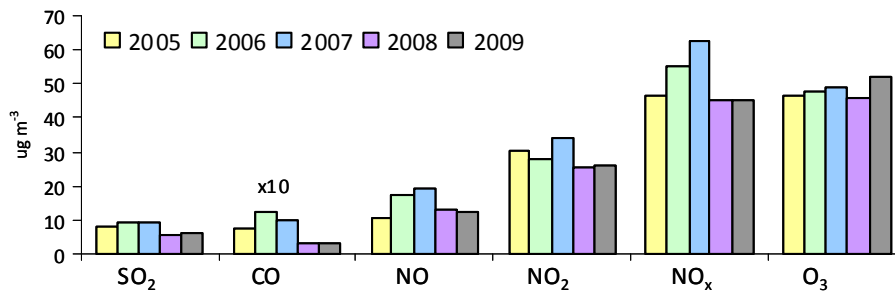


Figura 4.6.1. Media anual de SO₂, CO (datos en mg m⁻³), NO, NO₂, NO_x y O₃ en Iturrama (2005-2009).

En general, se aprecia un incremento progresivo en los niveles de todos los contaminantes descritos desde 2005 hasta 2007, descendiendo significativamente en 2008 para alcanzar de nuevo niveles muy similares en 2009.

La Tabla 4.6.1. recoge los valores medios mensuales de SO₂, NO, NO₂, O₃ y CO registrados en Iturrama en el año 2009 (concentraciones diarias en la Tabla 2.1. del anexo 2). La concentración media de SO₂ fue de 7 µg m⁻³, presentando una tendencia estacional difusa y exhibiendo un rango de variación muy estrecho, con máximos en los meses de agosto-septiembre. NO, NO₂ y CO presentaron unos valores medios anuales de 12, 27 y 309 µg m⁻³ respectivamente, mostrando una dinámica estacional similar y característica de las estaciones de fondo urbano (Artiñano *et al.*, 2003), con valores máximos en otoño-invierno y mínimos en los meses de verano. La mayor estabilidad atmosférica y las mayores tasas de emisión existentes en invierno, así como la mayor dispersión de los contaminantes en verano constituyen la causa principal de la tendencia estacional de dichos gases. Durante el periodo de estudio no se registraron superaciones de los límites impuestos por la Directiva 2008/50/CE para SO₂, NO₂ y CO.

Tabla 4.6.1. Niveles medios y desviaciones estándar (D.E.) mensuales de SO₂, NO, NO₂, O₃ y CO en Iturrama.

Mes	SO ₂ (µg m ⁻³)		NO (µg m ⁻³)		NO ₂ (µg m ⁻³)		O ₃ (µg m ⁻³)		CO (µg m ⁻³)	
	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.
Enero	7	6	26	19	38	14	23	15	367	86
Febrero	7	7	13	13	32	15	47	16	346	85
Marzo	8	6	9	7	30	14	65	16	322	65
Abril	6	7	6	5	24	9	73	17	273	49
Mayo	7	7	6	6	20	9	64	15	255	46
Junio	4	2	5	2	19	6	64	16	261	41
Julio	5	2	3	2	14	6	65	7	245	38
Agosto	11	5	4	3	15	7	65	10	286	44
Septiembre	9	9	7	6	24	10	58	16	278	66
Octubre	5	6	17	19	30	15	46	23	287	98
Noviembre	5	3	28	27	37	13	27	16	365	113
Diciembre	6	3	25	30	36	13	30	15	426	110
Total	7	5	12	11	27	11	52	15	309	70

La concentración media anual de O_3 en 2009 fue $52 \mu\text{g m}^{-3}$. Dicho contaminante describe un patrón inverso al manifestado por el MPA, alcanzando valores máximos a partir de primavera-verano y disminuyendo sus valores en invierno. Esta tendencia coincide con la observada, como regla general, en las estaciones de fondo urbano europeas (Monks, 2000). La legislación europea vigente (2008/50/CE) establece, en el caso del ozono, tres umbrales diferentes para la protección de la salud humana: umbral de información a la población, de alerta y de protección de la salud. En 2009 no se registraron incidencias en relación al umbral de información y alerta, mientras que el umbral de protección a la salud fue superado en 3 ocasiones. El límite de protección está fijado en $120 \mu\text{g m}^{-3}$ (promedio de 8 h), valor que no deberá superarse más de 25 días por cada año civil, en un periodo de 3 años.

La dinámica diaria de CO , NO_2 , NO , PM_{10} y $PM_{2,5}$ estuvo determinada por el tráfico, tal y como se observa en el patrón seguido por las series temporales, caracterizado por exhibir máximos niveles en las horas punta (Figura 4.6.2.). El CO , NO_2 y NO mostraron dinámicas diarias muy similares, caracterizadas por tener un máximo matinal a las 8 h, y otro entre las 19 y 21 h, que en el caso del CO resultó ser menos pronunciado.

PM_{10} y $PM_{2,5}$ mostraron dos máximos desplazados una hora respecto a los observados para CO , NO_2 y NO , registrándose el máximo matinal a las 9 h y el vespertino a las 20:30 h. Las concentraciones más elevadas se obtuvieron por la mañana, debido probablemente a una mayor densidad de tráfico y una mayor estabilidad atmosférica, hechos que provocan la acumulación de las emisiones. Estos mismos resultados han sido encontrados en otras estaciones de fondo urbano (Mönkkönen *et al.*, 2004; Jo y Park, 2005). Los niveles de todos estos contaminantes fueron sensiblemente más elevados entre semana que durante el fin de semana (Figura 4.6.3.), hecho relacionado con el denominado efecto “fin de semana”, que ha sido descrito por varios autores (Riga-Karandinos *et al.*, 2005; Yarwood *et al.*, 2008).

La tendencia semanal de PM_{10} y $PM_{2,5}$ se caracterizó por presentar valores mínimos a principios de semana (lunes), máximos a mitad de semana y nuevamente concentraciones mínimas durante el fin de semana. La dinámica diaria de PM_{10} , $PM_{2,5}$, CO , NO_2 y NO también se vio afectada durante el fin de semana, siendo los ciclos menos regulares debido a la inexistencia de un régimen de tráfico bien definido.

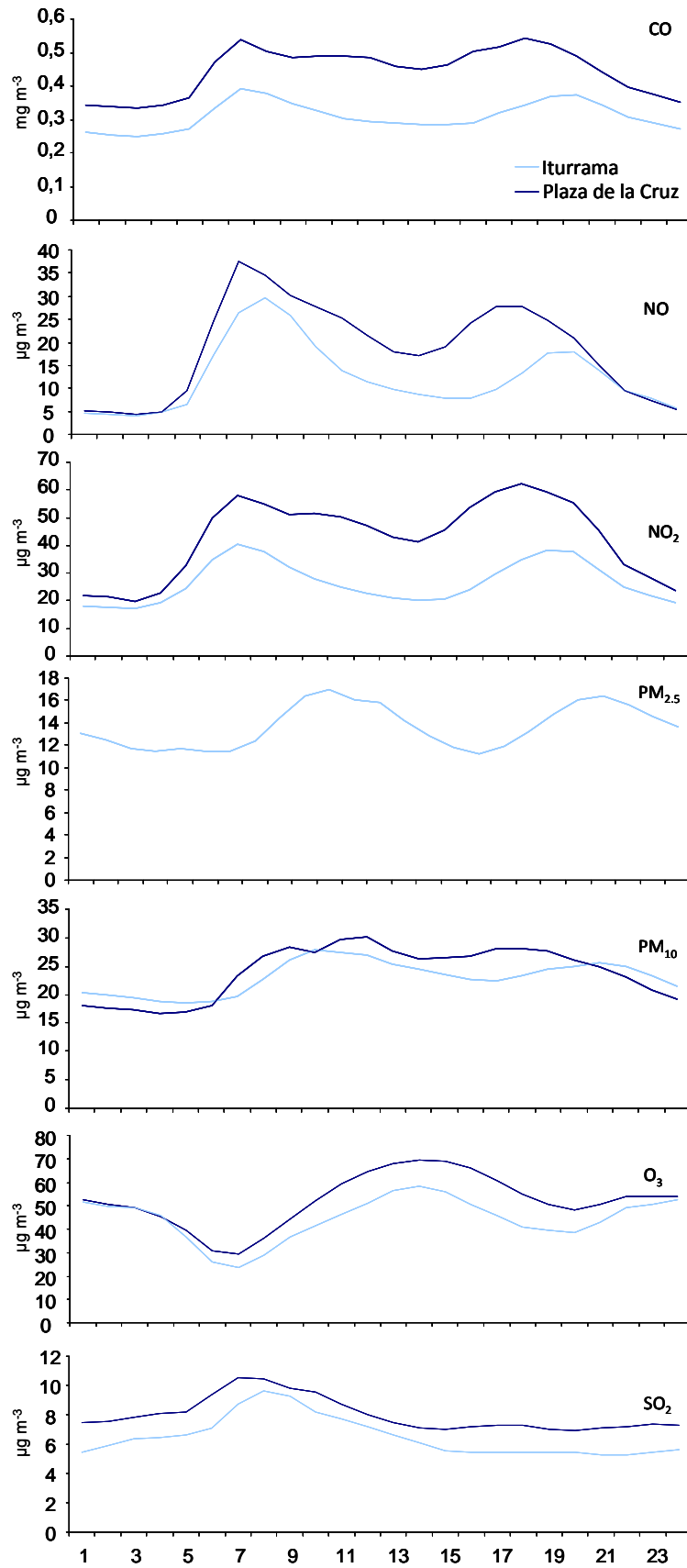


Figura 4.6.2. Evolución media diaria de las concentraciones de NO₂, SO₂, O₃, NO, CO, PM₁₀ y PM_{2.5} en Iturrama y Plaza de la Cruz.

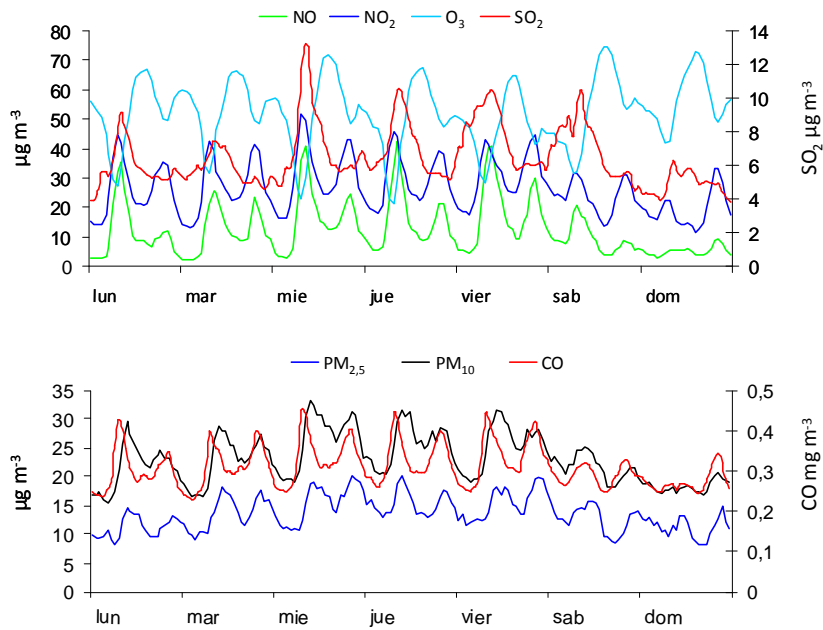


Figura 4.6.3. Evolución media semanal de las concentraciones de NO₂, SO₂, O₃, NO, CO, PM₁₀ y PM_{2,5}.

La dinámica diaria del O₃ fue opuesta a la de los demás contaminantes, coincidiendo los máximos niveles de O₃ con mínimos de PM₁₀, PM_{2,5}, CO, NO₂ y NO. El ciclo diario de O₃ fue el propio de estaciones influenciadas por el tráfico, observándose dos máximos: el mayor de ellos detectado a primeras horas de la tarde (14 h), consecuencia de la reacción fotoquímica, y un segundo máximo a media noche, probablemente debido al transporte de O₃ desde zonas más elevadas (Mayer, 1999).

Los valores de O₃ durante el fin de semana fueron mayores que durante la semana, aun cuando las emisiones de NO₂, que actúa como precursor del O₃, descienden. Esta situación se explica ya que la reacción de destrucción de O₃ por medio del NO se ve limitada y la formación de O₃ es más efectiva, ya que con déficit de NO₂ todo el NO se oxida, formando NO₂, que actúa de precursor del O₃ (Jiménez *et al.*, 2005).

El SO₂ presentó una dinámica diaria menos regular a lo largo de la semana. El máximo matinal de las 7-9 h se ve adelantado o atrasado dependiendo del día de la semana, mostrando valores máximos a mitad de semana y mínimos a principios y fin de semana. La dinámica diaria tan irregular induce a pensar que el uso de combustibles fósiles (calefacciones) y no el tráfico pudiera constituir la principal fuente de emisión del citado contaminante.

Para cuantificar la influencia de los contaminantes gaseosos en la concentración de PM_{10} y $PM_{2,5}$ y apreciar así la diferencia entre otoño-invierno (16 octubre-15 abril) y primavera-verano (16 abril-15 octubre), se realizó un estudio estadístico de correlación de Pearson (Tabla 4.6.2.).

Tabla 4.6.2. Coeficientes de correlación de Pearson entre las medias diarias de PM_{10} y $PM_{2,5}$ y la media de los contaminantes gaseosos durante los periodos otoño-invierno y primavera-verano en Iturrama.

	SO_2		CO		NO		NO_2		O_3	
	oto-inv	pri-ver	oto-inv	pri-ver	oto-inv	pri-ver	oto-inv	pri-ver	oto-inv	pri-ver
$PM_{2,5}$	0,72*	0,56*	0,64*	0,80*	0,70*	0,46*	0,62*	0,50*	-0,71*	-0,13 ^a
PM_{10}	0,69*	0,29*	0,65*	0,63*	0,66*	0,48*	0,66*	0,60*	-0,52*	0,05

*Correlación significativa al 99%

Los valores medios diarios de PM_{10} y $PM_{2,5}$ presentaron correlaciones razonablemente buenas con CO , NO_2 y NO , sugiriendo un aporte común ligado al tráfico muy importante. Dichas correlaciones son significativamente mayores en otoño-invierno que en primavera-verano, especialmente para $PM_{2,5}$, debido a un mayor número de emisiones relacionadas con el uso de combustibles fósiles y a una menor presencia de partículas secundarias y de origen natural (Vardoulakis y Kassomenos, 2008). Los niveles de $PM_{2,5}$ mostraron mejores correlaciones que el PM_{10} con CO , NO_2 y NO , indicando un mayor aporte de material fino a partir de fuentes relacionadas probablemente con el tráfico.

El SO_2 mostró correlaciones elevadas con PM_{10} y $PM_{2,5}$ en otoño-invierno ($R^2 = 0,69$ y $R^2 = 0,72$ respectivamente), mientras que en primavera-verano la correlación no fue tan alta, especialmente en el caso del PM_{10} ($R^2 = 0,29$). Durante el invierno, la producción energética y las calefacciones domésticas contribuyen en gran medida a las emisiones de SO_2 y MPA , por lo que su correlación mejora sustancialmente.

La concentración media diaria de O_3 se correlacionó negativamente con PM_{10} y $PM_{2,5}$ durante primavera-verano, mientras que durante los meses de otoño-invierno no presentó correlación alguna.

Para determinar la influencia de parámetros meteorológicos tales como la precipitación, la radiación solar, la temperatura, la velocidad del viento, la humedad relativa y la presión atmosférica, se realizó el mismo estudio estadístico de correlación de Pearson con dichos parámetros, obteniéndose los valores que se indican en la Tabla 4.6.3.

Tabla 4.6.3. Coeficientes de correlación de Pearson entre las medias diarias de PM₁₀ y PM_{2,5} y los parámetros meteorológicos durante otoño-invierno y primavera-verano en Iturrama.

	Precipitación		Radiación		Temperatura		Velocidad viento		Humedad relativa	
	inv	ver	inv	ver	inv	ver	inv	ver	inv	ver
PM_{2,5}	-0,35**	-0,21	0,17	0,55**	0,05	0,63**	-0,44**	-0,34**	0,13	0,03
PM₁₀	-0,34**	-0,02	0,19*	0,13	0,20**	0,47**	-0,47**	-0,37**	-0,16*	-0,30**

** Correlación significativas al 99%

* Correlación significativa al 95%

La concentración media diaria de PM₁₀ y PM_{2,5} correlacionó negativamente con la velocidad del viento, mostrando valores más elevados durante los meses de otoño-invierno ($R^2 = -0,44$ y $R^2 = -0,47$ respectivamente) que durante la época de primavera-verano ($R^2 = -0,34$ y $R^2 = -0,37$). Esta relación inversa se debe a que la presencia de fuertes vientos ayuda en la dispersión de los contaminantes, si bien en ocasiones (Kukkonen *et al.*, 2005) vientos muy rápidos pueden provocar el aumento de MPA por resuspensión de partículas presentes en el suelo y carreteras (emisiones fungitivas). Este fenómeno es más frecuente durante los meses más cálidos y secos, y por ello en primavera-verano se obtuvieron peores correlaciones.

La temperatura y las concentraciones de PM_{2,5} y PM₁₀ presentaron asociaciones positivas durante el verano ($R^2 = 0,63$ y $R^2 = 0,43$), debido probablemente a que la formación de partículas secundarias se ve más favorecida en los meses más cálidos (Grivas *et al.*, 2004). La correlación obtenida en invierno fue menos intensa para el PM₁₀ e inexistente para el PM_{2,5}.

La precipitación mostró correlaciones negativas con el MPA en invierno, fenómeno ligado al lavado ejercido por la precipitación, lo cual ocasiona que los niveles del MPA registrados durante ese periodo sean relativamente bajos. En general, la radiación y la humedad relativa no presentan correlaciones significativas en ningún periodo del año.

4.6.2. Plaza de la Cruz

Los valores medios anuales de SO_2 , CO , NO , NO_2 , NO_x y O_3 desde 2005 hasta 2009 (Figura 4.6.4.) muestran diferentes tendencias entre sí y, en algunos casos, distintas a las observadas en la estación de fondo urbano de Iturrama. Los niveles de SO_2 y NO_2 sufrieron un ascenso durante los años 2008-2009, a diferencia de Iturrama, donde los niveles de dichos contaminantes descendieron en los últimos dos años. Por el contrario, los niveles de CO , O_3 y PM_{10} (Tabla 4.1.3.) en Plaza de la Cruz disminuyeron durante 2008 y 2009 con respecto a los tres años anteriores.

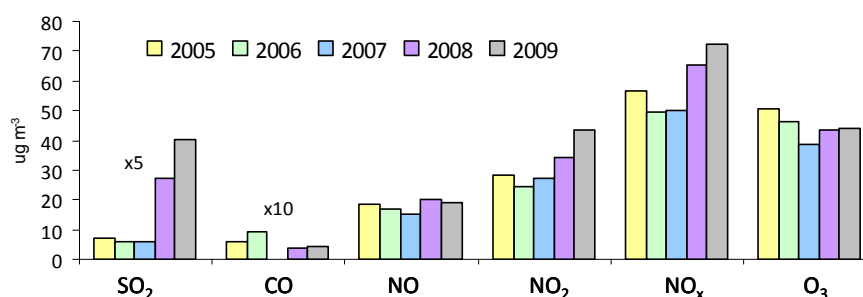


Figura 4.6.4. Media anual de SO_2 , CO (datos en mg m^{-3}), NO , NO_2 , NO_x y O_3 en Plaza de la Cruz 2005-2009.

Estos resultados sugieren un aporte local de NO_2 y SO_2 en la estación de Plaza de la Cruz que se ha visto incrementado en los años 2008-2009. El valor medio anual de NO_2 ha aumentado de forma significativa, hasta tal punto que en 2009, con una media anual de $43,5 \mu\text{g m}^{-3}$, dicho valor ha superado el límite legal de $38 \mu\text{g m}^{-3}$ establecido por la Directiva 2008/50/CE. Estudios realizados anteriormente en la estación de Plaza de la Cruz (Parra *et al.*, 2010) sugieren que la localización de la cabina de calidad de aire no es representativa de su entorno, ya que se encuentra ubicada en una zona donde se produce una acumulación de contaminantes. Sin embargo, no se han observado evidencias de acumulación de material particulado en Plaza de la Cruz en el estudio realizado durante 2009, detectándose concentraciones medias anuales de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ muy similares a las registradas en diferentes estaciones de tráfico del norte de España. No obstante, los niveles de NO_x sí podrían verse afectados por el fenómeno de acumulación de contaminantes, además de por un incremento en el uso de combustibles diésel y del aumento de la flota de vehículos modernos en los últimos años, que emiten mayoritariamente NO_2 debido a la oxidación producida por el empleo de catalizadores (Tsai *et al.*, 2010). Este hecho fue corroborado por los resultados obtenidos en una campaña de medida mediante el empleo de un laboratorio móvil realizada en primavera del 2010 por el Departamento de Desarrollo Rural y Medio Ambiente del Gobierno de Navarra (datos no publicados).

La Tabla 4.6.4. muestra los niveles medios y desviaciones estándar (D.E.) mensuales de SO₂, NO, NO₂, O₃ y CO en Plaza de la Cruz. Todos ellos mostraron la misma tendencia estacional observada en Iturrama: niveles máximos de CO y NO_x en invierno, máximas de O₃ durante los meses más cálidos y una estacionalidad no tan clara en el caso del SO₂.

Tabla 4.6.4. Niveles medios y desviaciones estándar (D.E.) mensuales de SO₂, NO, NO₂, O₃ y CO en Plaza de la Cruz.

Mes	SO ₂ (µg m ⁻³)		NO (µg m ⁻³)		NO ₂ (µg m ⁻³)		O ₃ (µg m ⁻³)		CO (µg m ⁻³)	
	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.
Enero	10	5	33	18	51	14	26	11	490	122
Febrero	10	10	21	11	48	15	45	15	482	86
Marzo	11	8	16	7	50	14	56	15	455	77
Abril	7	5	11	5	41	12	65	14	347	73
Mayo	7	4	12	5	35	10	55	14	368	54
Junio	6	2	11	4	36	8	54	14	281	120
Julio	7	2	10	3	32	8	51	7	240	93
Agosto	10	3	9	3	33	9	52	8	307	45
Septiembre	13	6	9	5	39	11	47	17	397	93
Octubre	6	2	22	17	45	13	33	18	565	156
Noviembre	5	2	35	24	51	12	25	12	760	133
Diciembre	6	2	34	27	52	12	27	13	671	137
Total	8	4	18	11	43	12	45	13	447	99

La concentración media anual de los contaminantes gaseosos asociados al tráfico en Plaza de la Cruz, como SO₂, CO y NO_x, fue mayor que aquella obtenida en la estación de fondo urbano de Iturrama (Tablas 4.6.1. y 4.6.4.). Los niveles de CO y NO₂ fueron significativamente superiores en la estación Plaza de la Cruz, obteniéndose concentraciones medias de hasta un 31% y un 37% mayores que en Iturrama.

Las dinámicas diarias de CO, NO₂, NO y PM₁₀ en Plaza de la Cruz (Figura 4.6.2.) muestran, al igual que en Iturrama, dinámicas influenciadas por las horas punta de tráfico. Los contaminantes CO, NO y NO₂ mostraron dos máximos, uno matinal (7-8 h) y otro vespertino (16-20 h) desplazados aproximadamente una hora con respecto a los máximos obtenidos en Iturrama. Dichos contaminantes no presentan descensos tan marcados en comparación con los resultados obtenidos en Iturrama, lo que indica que en Plaza de la Cruz la densidad de tráfico fue más constante a lo largo del día.

Los niveles de PM₁₀ exhibieron máximos a las 9, 12 y 16-20 h, no mostrando un descenso significativo hasta las 24 horas. Así mismo, las dinámicas de SO₂ y O₃ fueron muy similares a las descritas en el apartado 4.6.1 para la estación de Iturrama.

Caracterización físico-química del material particulado

5. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL MATERIAL PARTICULADO

5.1. Puesta a punto del método de digestión y cuantificación elemental mediante ICP-MS

La cuantificación de elementos traza en muestras de PM_{10} y $PM_{2,5}$ requiere la implantación de una metodología de medida exacta y precisa debido a que constituyen solo una pequeña fracción del MPA total y a que únicamente una pequeña cantidad de material particulado es depositada en el filtro (μg).

La metodología descrita con más frecuencia en la bibliografía para el análisis de elementos traza en MPA (Holmes *et al.*, 1995; Swami *et al.*, 2001) consiste en un proceso de digestión ácida seguido de la determinación mediante ICP-MS. Los trabajos encontrados en la bibliografía proponen varios métodos de digestión en función de las mezclas de ácidos, los tiempos de digestión y los métodos de calentamiento utilizados (Swami *et al.*, 2001; Karanasiou *et al.*, 2005; Kulkarni *et al.*, 2007). Si bien no se ha encontrado ninguno para la determinación simultánea de elementos traza y elementos mayoritarios (Na, Mg, Al, K, Ca y Fe) en matrices silíceas. Ello ha hecho necesario establecer un método de digestión y cuantificación adecuado para las características requeridas.

Es sabido que las matrices de cuarzo requieren de la incorporación de HF en el proceso de digestión, ya que dicho compuesto permite la ruptura de las moléculas de sílice mediante la formación de SiF_4 soluble. El ácido fluorhídrico es también un fuerte agente complejante en solución acuosa, aumentando la solubilidad y la estabilidad de una gran cantidad de metales. Sin embargo, algunos elementos alcalinos, alcalinotérreos y tierras raras forman sales insolubles con el fluoruro, lo que impide su correcta cuantificación. Además, se trata de un potente corrosivo para el sistema de nebulización y la antorcha de plasma del ICP-MS. El HNO_3 , otro de los ácidos típicamente utilizados en digestión, es un agente fuertemente oxidante, viéndose incrementada dicha capacidad a altas temperaturas. Mientras que la adición de H_2O_2 asegura la completa oxidación de la materia orgánica, así como la reducción de los gases de NO y, por tanto, la disminución de la presión de los vasos de digestión (Pekney y Davidson, 2005).

Para desarrollar un método de digestión adecuado a la matriz establecida, se probaron diferentes mezclas de ácidos y tiempos de calentamiento con muestras de referencia y filtros, obteniéndose los mejores resultados (Figura 5.1.1.) para la mezcla compuesta por HNO_3 , H_2O_2 , HF y HCl. Sin embargo, los elementos alcalinos, alcalinotérreos y las tierras raras presentaron bajos porcentajes de recuperación, por lo que se procedió a la optimización del proceso de digestión.

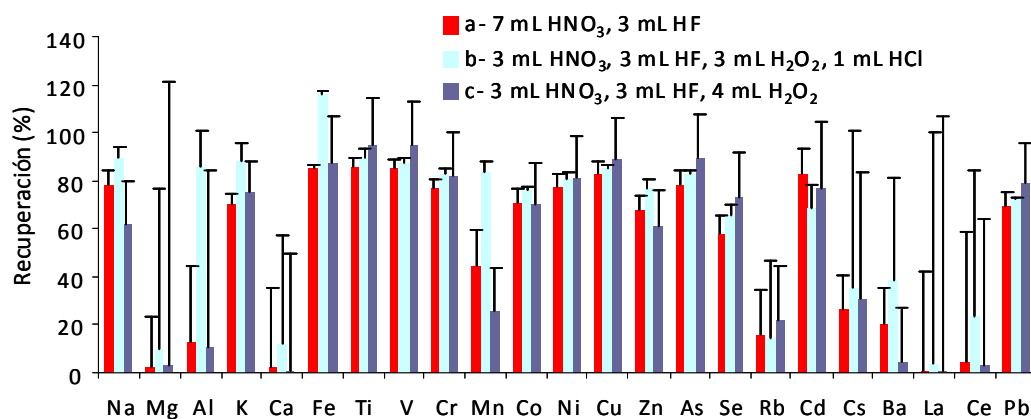
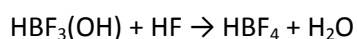


Figura 5.1.1. Porcentajes de recuperación de los elementos del material de referencia NIST 1633b sometidos al proceso de digestión con tres mezclas de ácidos diferentes.

Existen dos procedimientos para resolver el problema descrito anteriormente:

- Eliminación del HF mediante evaporación de la muestra a sequedad (Mingorance *et al.*, 1993).
- Adición de H_3BO_3 después de la digestión (Yang *et al.*, 2002; Karthikeyan *et al.*, 2006) para redissolver los compuestos insolubles de flúor mediante la siguiente reacción:



La adición de ácido bórico es el método más utilizado en la bibliografía, debido a las posibles pérdidas de elementos semivolátiles mediante el proceso de evaporación. Sin embargo, la incorporación de un sistema cerrado de evaporación podría solucionar dicho problema.

Con el fin de desarrollar un método de digestión robusto para la cuantificación de Na, Mg, Al, P, K, Ca, Fe, V, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce y Pb en muestras de PM_{10} y $PM_{2,5}$ se realizó el estudio y comparación de ambos procedimientos:

- **Método 1:** Programa de digestión 1: 3 ml HF + 3 ml H_2O_2 + 1 ml de HCl + 4 ml HNO_3 , seguido del Programa de evaporación
- **Método 2:** Programa de digestión 1: 3 ml HF + 3 ml H_2O_2 + 1 ml de HCl + 4 ml HNO_3 , seguido del Programa de digestión 2: adición de 10 ml H_3BO_3 al 5%.

- **Método 3:** Programa de digestión 1: 3 ml HF + 3 ml H₂O₂ + 1 ml de HCl + 4 ml HNO₃, seguido del Programa de evaporación y del Programa de digestión 2: adición de 10 ml H₃BO₃ al 5%.

Programa de Digestión 1: Se alcanzan 180 °C en 15 minutos a 1600 W de potencia, seguido de 15 minutos de tiempo de permanencia. A continuación se incrementa la temperatura a 210 °C y 1200 W durante 15 minutos, seguido de un tiempo de permanencia de 50 minutos.

Programa de Evaporación (24 muestras): Ciclo de 33 minutos a 1600 W de potencia, seguido por un segundo ciclo de 18 minutos a 800 W.

Programa de Digestión 2: Se alcanzan 120 °C en 20 minutos a 1600 W de potencia, seguido de 15 minutos de tiempo de permanencia.

Con el fin de minimizar los efectos del HF, se estudió el volumen mínimo de HF al 40% necesario para disolver el filtro de cuarzo mediante el Programa de Digestión 1 descrito anteriormente. La completa digestión de dichos filtros requirió 3 mL de HF 40%.

5.1.1. Estudio comparativo de los métodos de digestión con el material de referencia NIST 1633b

Se evaluó el efecto de la incorporación, tras el proceso de digestión, de una etapa de evaporación (Método 1), la adición de 10 mL de H₃BO₃ al 5% (Método 2) o la mezcla de ambos procesos (Método 3), mediante la digestión del material de referencia certificado NIST 1633b. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.1.1.

En general, se obtuvieron buenos porcentajes de recuperación para los elementos Na, P, K, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sb y Pb mediante los tres métodos de digestión estudiados. Sin embargo, el Método 2 presentó recuperaciones excesivamente altas, principalmente en el caso de los metales Co, Ni y Pb (119, 125 y 136% respectivamente). El Método 3 fue el que menores coeficientes de variación presentó para los elementos citados anteriormente. Las mayores diferencias se observaron para los elementos alcalinos (Rb y Cs), alcalinotérreos (Mg, Ca y Ba) y las tierras raras (La, Ce).

La incorporación de un sistema de evaporación en vaso cerrado para eliminar el HF y llevar la muestra a sequedad no resultó eficaz para la determinación de Mg, Ca, Rb, Cs, Ba y Ce. Dichos elementos presentaron recuperaciones inferiores al 54%, siendo incluso menores en el caso de Mg, Ba y Ce (3, 18, y 1% respectivamente).

Tabla 5.1.1. Porcentajes de recuperación y coeficientes de variación del material de referencia NIST 1633b mediante los 3 métodos de digestión.

Elemento	SI	Método 1 (n=8)		Método 2 (n=6)		Método 3 (n=8)	
		Rec(%)	CV(%)	Rec(%)	CV(%)	Rec(%)	CV(%)
Na	Sc	86	8	101	3	89	2
Mg	Sc	3	92	55	44	96	2
Al	Sc	4	41	103	24	104	2
P	Sc	86	4			79	6
K	Sc	74	9	113	7	101	4
Ca	Sc	32	59	60	15	113	10
Ti	Sc	102	7	92	4	100	2
V	Sc	87	7	115	2	92	2
Cr	Sc	89	8	107	2	90	2
Mn	Sc	52	9	111	3	96	2
Fe	Sc	81	8			93	2
Co	Sc	87	7	119	4	92	2
Ni	Y	85	7	125	3	91	2
Cu	Y	109	5	117	2	92	1
Zn	Y	81	13	109	2	88	2
As	Y	85	14	106	2	85	1
Se	Y	75	15	94	17	96	2
Rb	Y	36	22	58	36	94	2
Cd	In						
Sb	In			88	5	109	3
Cs	In	54	16	98	13	90	2
Ba	In	18	10	89	19	94	2
La	In			54	54	88	1
Ce	In	1	59	43	40	90	3
Pb	Bi	89	6	136	3	95	1

La adición de 10 mL de ácido bórico al 5% después de la digestión, seguido de un programa de calentamiento, permitió incrementar el porcentaje de recuperación de Mg, Ca, Rb, Cs, Ba, La y Ce. Los elementos Cs y Ba presentaron porcentajes de recuperación de un 98% y un 89% respectivamente (con CV muy elevados), mientras que los porcentajes de recuperación para los elementos Mg, Ca, Rb y Ce no superaron el 60%.

La combinación de una etapa de evaporación y posterior adición de una disolución de ácido bórico en el proceso de calentamiento (Método 3) permitió recuperar en un 88-113%, y con coeficientes de variación inferiores al 10%, los elementos Mg, Ca, Rb, Cs, Ba, La y Ce en el material de referencia NIST 1633b.

En general, el Método 3 exhibió mejores porcentajes de recuperación, con coeficientes de variación más bajos (< 10%) para todos los elementos estudiados. Por ello, se decidió seleccionar el Método 3 para llevar a acabo la digestión de las muestras de PM₁₀ y PM_{2,5}.

5.1.2. Determinación de la precisión y exactitud del método de digestión mediante el material de referencia CTA-FFA-1

Antes de proceder a la digestión de las muestras, se comprobó la exactitud y precisión del Método 3 mediante un estudio con el material de referencia certificado CTA-FFA-1 ("Fine Fly Ash"). En la Tabla 5.1.2. se presentan los porcentajes de recuperación, precisión y límites de detección obtenidos.

Tabla 5.1.2. Porcentaje de recuperación del material de referencia CTA-FFA 1, reproducibilidad del método (RSD%) y límite de detección (LD) después del proceso de digestión por el método 2.

Elemento	Recuperación(%)	CV(%)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Na	85,01	6,45	0,82
Mg	96,15	4,77	0,82
Al	85,62	6,10	8,49
P	88,45	8,27	5,21
K	92,93	4,95	5,24
Ca	83,40	8,69	34,41
Ti	98,31	4,61	0,31
V	77,33	6,89	0,92
Cr	80,30	8,08	0,06
Mn	82,05	9,21	0,10
Fe	85,35	9,48	3,69
Co	86,39	10,96	0,06
Ni	88,05	10,64	0,15
Cu	97,80	7,07	0,14
Zn	94,28	9,44	0,96
As	94,28	5,03	0,03
Se	84,83	13,22	0,07
Rb	70,66	7,96	0,02
Cd	92,80	6,23	0,01
Sb	70,44	8,71	0,01
Cs	94,23	6,55	0,01
Ba	89,58	8,39	0,06
La	95,34	6,83	0,01
Ce	95,65	9,26	0,01
Pb	98,20	5,75	0,05

El límite de detección se calculó como 3 veces la desviación estándar del blanco entre la pendiente de la recta de calibrado ($n=6$), representada como señal frente a la concentración:

$$LD = \frac{3DEb \ln}{m}$$

El material de referencia CTA-FFA-1 presentó porcentajes de recuperación ligeramente mejores que el material de referencia NIST 1633b para los elementos P, Cu, Zn, As, Cd, La, Ce y Pb. Sin embargo, elementos como Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Se Rb y Sb mostraron mejores

recuperaciones al utilizar NIST 1633b como material de referencia. En cualquier caso, todos los elementos analizados en el material de referencia CTA-FFA-1 alcanzaron porcentajes de recuperación de un 80-98%, a excepción de V, Rb y Sb (70-77%).

Los coeficientes de variación del método fueron inferiores al 9% en todos los elementos (a excepción de Co, Ni y Se), indicativo de la buena reproducibilidad del método elegido para la digestión de muestras de PM₁₀ y PM_{2,5}. El límite de detección para elementos traza queda comprendido en el rango 0,003-0,956 µg L⁻¹, mientras que los elementos mayoritarios como Na, Mg, Al, K, Ca y Fe mostraron límites de cuantificación mayores (0,8-34,4 µg L⁻¹). Dichos valores son similares a los observados en la bibliografía (Swami *et al.*, 2001; Marrero *et al.*, 2005) y un 86%-100% de las muestras de PM₁₀ y PM_{2,5} estudiadas presentaron concentraciones superiores a dichos límites.

5.2. Componentes mayoritarios

5.2.1. Iturrama

Los resultados del análisis químico de las muestras de PM₁₀ y PM_{2,5} en la estación de fondo urbano de Iturrama se resumen en la Tabla 5.2.1., donde se recogen los valores medios, máximos y mínimos de los componentes mayoritarios (ver detalles en el anexo 3, Tablas 3.I. y 3.II.). En promedio, la suma de los componentes inorgánicos analizados representó el 79% de la masa total de PM₁₀ y el 78% de la masa de PM_{2,5}. Los resultados demostraron que los componentes mayoritarios del PM₁₀ están constituidos por la suma de carbono orgánico y elemental (OM+EC = 5,7 µg m⁻³), sulfato no marino (nm SO₄²⁻ = 2,3 µg m⁻³), nitrato (NO₃ = 2,6 µg m⁻³) y CO₃²⁻ (2,4 µg m⁻³) de origen mayoritariamente natural. Después de este primer grupo de componentes destacaron SiO₂, Ca y NH₄⁺, todos ellos en concentraciones entre 1,0 y 1,5 µg m⁻³, seguidos de Al₂O₃, Fe, Mg, Na y Cl en concentraciones que oscilan entre 0,1 y 0,5 µg m⁻³ en PM₁₀. La suma del conjunto de elementos traza analizados alcanzó 0,22 µg m⁻³.

La composición del PM₁₀ en Iturrama se resume como: 26% mineral (suma de CO₃²⁻, SO₂, Al₂O₃, Ca, Fe, K y Mg), 25% compuestos inorgánicos secundarios (CIS: suma de nm SO₄²⁻, NO₃⁻ y NH₄⁺), 23% materia orgánica + carbono elemental, 4% marino (Na⁺, Cl⁻, mSO₄²⁻), 1% trazas y 21% no determinado. El porcentaje no determinado se debe a la existencia de heteroátomos de la fracción orgánica (O, H, N) no considerados, así como a la presencia de aerosoles de agua no eliminados en el proceso de estabilización del filtro.

Tabla 5.2.1. Niveles medios, máximos y mínimos de los componentes mayoritarios de PM₁₀ y PM_{2,5} en Iturrama durante 2009.

Parámetro	PM ₁₀ (µg m ⁻³)		PM _{2,5} (µg m ⁻³)	
	Iturrama (81)		Iturrama (80)	
	Media	Rango	Media	Rango
PM	25,91	6,89-97,95	15,38	3,95-74,86
CT	4,89	1,06-16,23	4,04	0,48-13,20
OM+EC	5,67	1,10-19,26	5,14	0,60-17,00
CO₃²⁻	2,43	0,73-7,88	0,25	0,03-0,71
SiO₂	1,32	0,05-8,36	0,67	0,03-1,96
Al₂O₃	0,44	0,02-2,79	0,22	0,01-0,65
Ca	1,39	1,43-4,73	0,12	0,01-0,40
Fe	0,33	0,05-1,44	0,08	0,01-0,31
K	0,13	0,02-0,49	0,08	0,01-0,36
Mg	0,14	0,02-0,37	0,03	0,01-0,06
Na	0,52	0,11-2,68	0,13	0,02-0,43
nmSO₄²⁻	2,32	0,43-9,39	2,04	0,40-5,60
NO₃⁻	2,65	0,35-14,05	1,63	0,09-12,16
Cl⁻	0,42	0,03-3,26	0,08	0,01-0,39
NH₄⁺	1,01	0,03-5,71	1,24	0,11-5,42
Mineral	6,41	1,82-23,25	1,24	0,20-3,52
Marino	1,07	0,18-3,91	0,24	0,04-0,74
CIS	5,97	1,17-22,44	4,91	0,89-19,32
Elementos traza	0,22	0,09-0,81	0,15	0,05-0,29
ND	5,33	-	3,94	-

Respecto a la composición del PM_{2,5} en Iturrama (Tabla 5.2.1.), los componentes mayoritarios fueron: OM+EC (5,1 µg m⁻³), nmSO₄²⁻, NO₃⁻ y NH₄⁺ (2,0 µg m⁻³, 1,6 µg m⁻³, 1,2 µg m⁻³ respectivamente), todos de naturaleza antropogénica. La composición media del PM_{2,5}, a diferencia del PM₁₀, estuvo dominada por Compuestos Inorgánicos Secundarios (33%) y OM+ EC (32%). Únicamente el 10% de PM_{2,5} estuvo constituido por material mineral, valor que ascendió hasta un 26% en el PM₁₀. El 2% del PM_{2,5} se atribuyó a un origen marino, mientras que las trazas supusieron un 1%, y la fracción indeterminada un 22%.

En la Figura 5.2.1. se ha representado la distribución de los componentes mayoritarios en las diferentes fracciones PM_{2,5} y PM₁₀ mediante la ratio PM_{2,5}/PM₁₀. Dichos valores reflejan que los elementos propiamente crustales, tales como CO₃²⁻, Al₂O₃, Ca, Mg y Fe, típicamente asociados a carbonatos (Ca y Mg) y arcillas (Al, Fe), son más abundantes en la fracción gruesa, al igual que Na y Cl (aerosol marino).

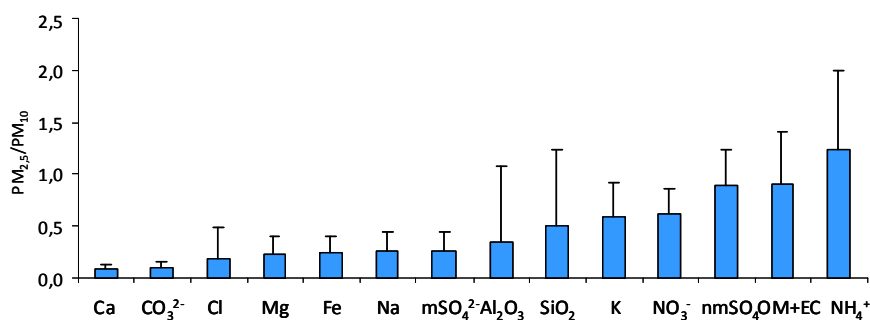


Figura 5.2.1. Relación $PM_{2,5}/PM_{10}$ de los elementos mayoritarios en Iturrama (2009).

La proporción de sulfato no marino respecto al total de la masa fue significativamente mayor en la fracción fina (91% en $PM_{2,5}$) que en la fracción gruesa (9%), indicativo de que la forma mayoritaria del sulfato en la atmósfera fue el $(NH_4)_2SO_4$ de granulometría fina. El nitrato presenta una distribución granulométrica intermedia, con un 62% en la fracción fina y un 38% en la fracción gruesa. En el $PM_{2,5}$, el nitrato está presente como NH_4NO_3 , mientras que en la fracción $PM_{10-2,5}$ predominan $NaNO_3$ y $Ca(NO_3)_2$, fases granulométricas típicamente gruesas, debido a la reacción en la atmósfera del HNO_3 (g) con aerosoles marinos y carbonatos de origen mineral.

Respecto al de NH_4^+ , se aprecia un enriquecimiento en la fracción $PM_{2,5}$ con respecto a la del PM_{10} , mostrando una ratio $PM_{2,5}/PM_{10} > 1$. Este resultado se explica (Artiñano *et al.*, 2003; Rodríguez *et al.*, 2004) por la reacción del NH_4NO_3 presente mayoritariamente en la fracción fina con el $NaCl$ presente en el filtro (en la fracción gruesa), dando lugar a la formación de NH_4Cl y a la posterior pérdida por volatilización en el PM_{10} . El balance de masas iónicas ($neq\ m^{-3}$) entre $NO_3^- + SO_4^{2-}$ y NH_4^+ , y entre Na y Cl^- ayudó a entender los procesos explicados anteriormente (Figura 5.2.2.).

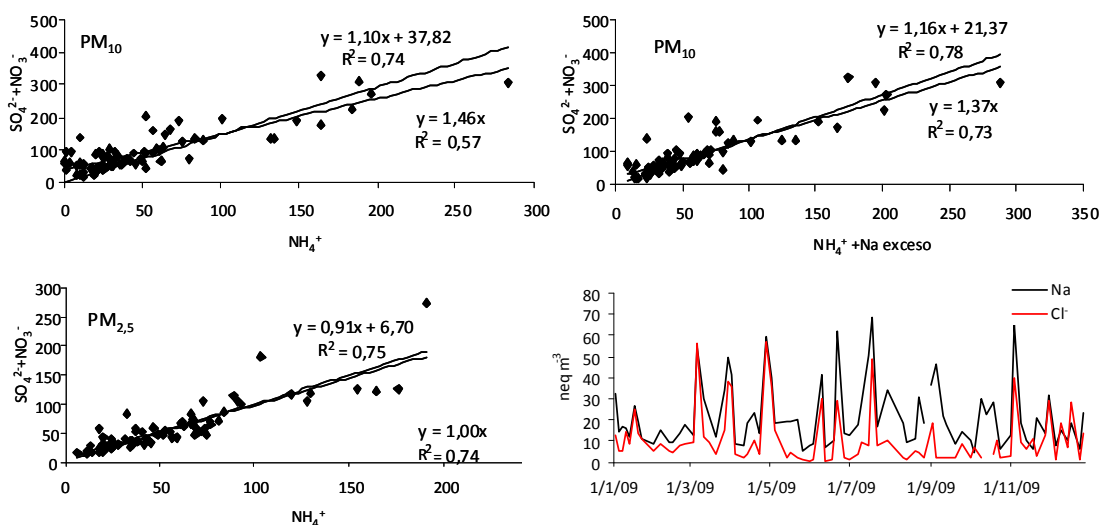
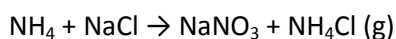
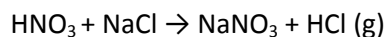


Figura 5.2.2. Balance iónico ($neq\ m^{-3}$) entre $SO_4^{2-} + NO_3^-$ y NH_4^+ , y entre Na y Cl^- . Iturrama 2009.

El coeficiente de regresión entre $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ y NH_4^+ del PM_{10} presentó un valor de $R^2 = 0,74$; sin embargo, la ecuación de correlación forzada a cero indicó que alrededor de un 46% de la suma de sulfato y nitrato no fue neutralizada por amonio, mostrando una baja correlación ($R^2 = 0,57$). A este respecto, es bien conocido (Querol *et al.*, 1998) que el HNO_3 (menos habitual para el SO_4^{2-}) puede reaccionar con NaCl según las siguientes reacciones:



Teniendo en cuenta dichas reacciones, se representó la suma de $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ frente al NH_4^+ y el exceso de Na respecto a Cl^- . De este modo, la recta forzada a cero mostró que todavía el 37% del sulfato y del amonio estaba sin neutralizar, si bien el coeficiente de regresión aumentó considerablemente ($R^2 = 0,73$). En base a esto puede concluirse que la mayor parte de los sulfatos estuvieron presentes como sulfato amónico, del mismo modo que los nitratos pudieron estar asociados principalmente al NH_4^+ , pudiendo presentarse también como al NaNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

En el caso del $\text{PM}_{2,5}$, la correlación entre $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ y NH_4^+ fue más elevada ($R^2 = 0,74$), con una pendiente de 1,00, lo que implica que la totalidad de la suma de $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ de granulometría fina fue neutralizada en forma de sulfato y nitrato amónicos.

El balance iónico entre Na y Cl^- mostró un exceso de Na con respecto a Cl^- , especialmente en los meses más cálidos. Muchos estudios consideran (Almeida *et al.*, 2006) que la totalidad del sodio y el cloruro proceden del aerosol marino, y que por tanto la relación Na/Cl^- presente en las muestras debería de ser cercana a 0,86 (eq/eq), tal y como se aprecia en el agua de mar. La Figura 5.2.2. indica la posibilidad de la existencia de un aporte no marino de Na, derivado de su uso en ciertos procesos industriales (metalurgia, NaOH y NaCO_3) o presente en el material mineral (feldespatos). Sin embargo, en la bibliografía (Ho *et al.*, 2003; Mariani y Mello 2007; Minguillón *et al.*, 2007) dicho exceso se asocia principalmente a la volatilización de HCl y NH_4Cl .

La Tabla 5.2.2. muestra los resultados de pH y conductividad obtenidos en las muestras del PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ de Iturrama. ΔpH y $\Delta\text{C.E}$ se definen como el pH y conductividad en la muestra menos su valor en blanco. Por ello, valores medios de ΔpH y $\Delta\text{C.E}$. > 0 son indicativos de muestras con pH y C.E. superiores a la media de los filtros blanco, que en este caso alcanzaron valores de $\text{pH} = 5,7$ y $\text{C.E.} = 17 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Los resultados mostraron valores medios de ΔpH positivos (0,05) en la fracción soluble del PM_{10} , mientras que la fracción soluble del $\text{PM}_{2,5}$ mostró una variación de pH negativa ($\Delta\text{pH} = -0,89$). Este hecho denota la mayor acidez de la fracción soluble de $\text{PM}_{2,5}$ con respecto al PM_{10} . Diversos compuestos ácidos, tales como iones carboxilato, sulfatos y nitratos, están asociados preferentemente a la fracción fina del material particulado (Talbot *et al.*, 1988; Li y Winchester 1989), mientras que los elementos básicos, tales como Al, Ca, Mg, K y Na, están presentes mayoritariamente en la fracción gruesa (Jacobson *et al.*, 2000).

Tabla 5.2.2. Niveles medios, máximos y mínimos de ΔpH y C.E. en Iturrama durante 2009. $\text{pH}_{\text{blanco}} = 5,7$ y $\text{C.E.}_{\text{blanco}} = 17 \mu\text{S cm}^{-1}$.

	PM_{10}		$\text{PM}_{2,5}$	
	ΔpH	$\Delta\text{C.E.} (\mu\text{S cm}^{-1})$	ΔpH	$\Delta\text{C.E.} (\mu\text{S cm}^{-1})$
media	0,05	66	-0,89	61
máx	2,41	886	0,08	952
mín	-1,43	-5	-1,89	-17

La conductividad determinada en los extractos de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ es una medida de la concentración de iones solubles en ambas fracciones. Los resultados mostraron conductividades medias similares, tanto para el PM_{10} como para el $\text{PM}_{2,5}$, y mucha variabilidad a lo largo del periodo de estudio, con valores que oscilan entre -5 y 886 $\mu\text{S cm}^{-1}$ en el PM_{10} y entre -17 y 952 $\mu\text{S cm}^{-1}$ en el $\text{PM}_{2,5}$.

5.2.1.1. Variación estacional

Los compuestos de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ analizados presentaron diferentes tendencias estacionales en función de las fuentes emisoras, de sus características termodinámicas y de la dinámica atmosférica reinante en las estaciones de muestreo. En la Figura 5.2.3. se representan los valores medios de los componentes mayoritarios durante las estaciones de invierno (22 diciembre - 21 marzo), primavera (22 marzo - 21 junio), verano (22 junio - 21 septiembre) y otoño (22 septiembre - 21 diciembre).

La fracción mineral exhibió una tendencia estacional caracterizada por máximos en verano y otoño, debido principalmente a la resuspensión de material del suelo, favorecido por la mayor dinámica convectiva (Pey *et al.*, 2009) y por el mayor número de días con influencia de masas de aire norteafricanos cargadas de material mineral (Tabla 4.5.1.).

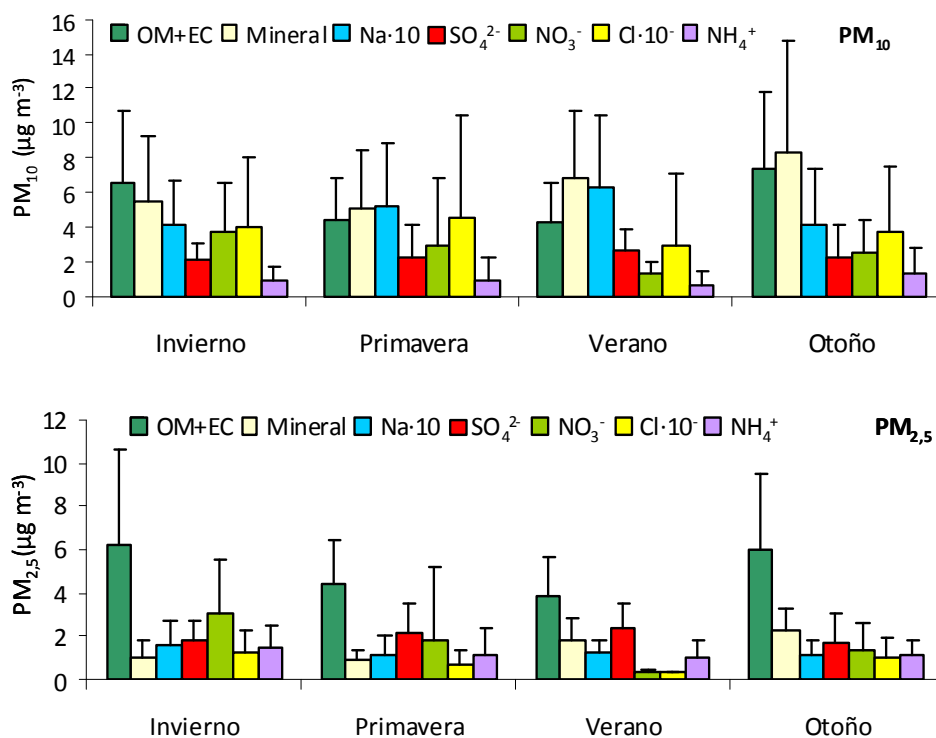


Figura 5.2.3. Variación estacional del material mineral: SO_4^{2-} , NO_3^- , OC+EC, Cl, NH_4^+ y Na en Iturrama (2009).

Los niveles de OM+EC, asociados principalmente al tráfico, alcanzaron máximos en otoño-invierno ($6,5\text{-}7,3 \mu\text{g m}^{-3}$ en el PM_{10} y $6,0\text{-}6,3 \mu\text{g m}^{-3}$ en el $\text{PM}_{2,5}$), mostrando una tendencia similar a la observada para los niveles de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$. Dicho incremento se relaciona con la mayor estabilidad y menor capacidad dispersiva de la atmósfera durante los meses de otoño-invierno, así como por la dilución de los contaminantes, que se ve favorecida por la mayor altura de la capa de mezcla en verano, además del descenso de aportes locales en verano ($4,3$ y $3,9 \mu\text{g m}^{-3}$ en el PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ respectivamente).

Los niveles de sulfato no marino, originados a partir de emisiones de SO_2 , no presentaron una tendencia clara, si bien sus niveles aumentaron ligeramente durante los meses de verano. Esto podría deberse a que la velocidad de oxidación de SO_2 a SO_4^{2-} alcanza valores máximos en verano de hasta en 6% por hora, frente a $< 1\%$ por hora registrado en invierno (Querol *et al.*, 1999; Khan *et al.*, 2010). Sin embargo, la estabilidad atmosférica del NH_4SO_4 es muy elevada y por ello no presenta una variabilidad estacional muy marcada (Seinfeld y Pandis, 1998; Mészáros, 1993).

Por otro lado, el nitrato se caracterizó por exhibir niveles máximos en invierno ($\text{PM}_{10} = 3,8 \mu\text{g m}^{-3}$, $\text{PM}_{2,5} = 3,0 \mu\text{g m}^{-3}$) y mínimos en verano ($\text{PM}_{10} = 1,3 \mu\text{g m}^{-3}$, $\text{PM}_{2,5} = 0,3 \mu\text{g m}^{-3}$), mostrando

la tendencia típica de las estaciones de fondo urbano (Querol *et al.*, 2008). Este hecho se debe probablemente a la inestabilidad del NH_4NO_3 a temperaturas mayores de 20-25 °C, por lo que en verano predomina la formación de HNO_3 (gas) (Adams *et al.*, 1999; Pakkanen *et al.*, 1999; Schaap *et al.*, 2002). El amonio mostró un mínimo estival, indicativo de la baja estabilidad del NH_4NO_3 a elevadas temperaturas, lo que propicia un predominio del amonio en fase gaseosa.

Na y Cl^- no mostraron la misma tendencia estacional: mientras el sodio del PM_{10} presentó un máximo en verano ($0,63 \mu\text{g m}^{-3}$), la concentración media de Cl^- alcanzó valores mínimos ($0,3 \mu\text{g m}^{-3}$), un comportamiento similar al observado en otras zonas costeras de España por la mayor influencia de las brisas marinas en verano (Querol *et al.*, 2008). Dicho resultado corrobora la volatilización de HCl y NH_4Cl del filtro, favorecida en verano por las altas temperaturas.

5.2.1.2. Comparación con otras estaciones de fondo urbano

En la Tabla 5.2.3. se compara la composición química (sólo elementos mayoritarios) de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ en Iturrama durante 2009 con datos de la misma estación en 2003-2004 y otras estaciones de fondo urbano de España y Europa. En 2009 la composición química del PM_{10} en Iturrama fue similar a la registrada 5 años atrás, a excepción de un aumento del 5% de los compuestos inorgánicos secundarios (CIS) con respecto a la composición total del PM_{10} .

En comparación con los datos registrados en otras estaciones urbanas españolas, Iturrama mostró concentraciones de OM+EC y material mineral en consonancia con los resultados obtenidos en las demás estaciones, tanto para PM_{10} como para $\text{PM}_{2,5}$. Cabe destacar que, si bien el porcentaje de CIS con respecto al total de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ obtenido en Iturrama (25% y 32%) estuvo dentro del rango observado en diferentes estaciones españolas (11-27% en PM_{10} , 20-33% en $\text{PM}_{2,5}$), dichos valores estuvieron más próximos al máximo de las distintas estaciones. Sin considerar los altos niveles de aerosol marino de Mallorca y Las Palmas, debido a su situación insular, el porcentaje de NaCl con respecto al total de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ encontrado en Iturrama (4% y 2%) fue similar al detectado en las demás estaciones.

Con respecto a las estaciones europeas, lo más destacable fue, por una parte, el bajo porcentaje de material mineral asociado a PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ en Europa (12% PM_{10} , 5% $\text{PM}_{2,5}$) en comparación a lo observado en España (20-31% PM_{10} , 9-17% $\text{PM}_{2,5}$). Por otra, también se aprecia en Europa una mayor presencia de compuestos inorgánicos secundarios (27-28% PM_{10} , 32-37% $\text{PM}_{2,5}$) con respecto a los valores observados en España (11-27% PM_{10} , 20-33% $\text{PM}_{2,5}$).

Tabla 5.2.3. Composición de PM₁₀ y PM_{2.5} en Iturrama y en diferentes estaciones de fondo urbano de España y Europa.

%	Navarra		España								Europa ^d	
	Iturrama 2009	Iturrama ^a 2003-2004	Burgos ^b 2004	Mallorca ^b 2004	Alcobendas ^b 2001	Badajoz ^b 2004	Las Palmas ^b 2001	Tarragona ^c 2001	Huelva ^c 2001	Llodio ^c 2001	Centro Europa	Noroeste Europa
PM10												
OM+EC	23	21	26	15	27	14	15	20	14	21	31	23
Mineral	26	27	20	28	27	28	26	25	31	23	12	12
CIS	25	20	22	27	20	16	11	27	21	27	27	28
Aerosol marino	4	2	3	11	3	4	26	5	7	7	2	10
PM2.5												
OM+EC	33		25	21	37	28	37	30	26	29	36	32
Mineral	10		13	15	11	17	17	9	14	10	5	5
CIS	32		23	32	21	20	17	33	28	31	32	37
Aerosol marino	2		3	5	2	3	9	5	4	5	1	4

^a Zabalza, J., 2007

^b Querol *et al.*, 2008

^c Querol *et al.*, 2004b

^d Putuad *et al.*, 2010

5.2.2. Plaza de la Cruz

Los resultados del análisis químico de las muestras de PM₁₀ y PM_{2,5} obtenidos en la estación de tráfico-urbano de Plaza de la Cruz se resumen en la Tabla 5.2.4., donde se recogen los valores medios, máximos y mínimos de los componentes mayoritarios (ver detalles en el anexo 3, Tablas 3.III. y 3.IV.). En promedio, la suma de los componentes inorgánicos analizados representa el 81% de la masa del PM₁₀ y el 79% de la masa del PM_{2,5}. Los resultados demostraron que los componentes mayoritarios del PM₁₀ consistieron en la suma de materia orgánica y carbono elemental (OM+EC = 7,37 µg m⁻³), nitrato y sulfato no marino (NO₃⁻ = 2,83 µg m⁻³, nm SO₄⁻² = 2,09 µg m⁻³), y CO₃²⁻ y SiO₂ de origen mayoritariamente natural (2,36 µg m⁻³ y 2,06 µg m⁻³). Después de este primer grupo de componentes se situaron el Ca y el NH₄⁺ (1,30 µg m⁻³ y 1,13 µg m⁻³), seguidos de Al₂O₃, Fe, K, Mg, Na y Cl⁻, todos ellos en concentraciones inferiores a 0,5 µg m⁻³. La suma del conjunto de elementos traza analizados alcanzó un valor de 0,15 µg m⁻³.

Tabla 5.2.4 Niveles medios y rango de los componentes mayoritarios determinados en las fracciones PM₁₀ y PM_{2,5} en Plaza de la Cruz durante 2009.

Parámetro	PM ₁₀ (µg m ⁻³)		PM _{2,5} (µg m ⁻³)	
	Plaza Cruz(76)		Plaza Cruz(77)	
	Media	Rango	Media	Rango
PM	28,23	7,33-121,28	17,42	3,56-86,30
CT	6,20	1,82-13,19	5,11	1,63-12,16
OM+EC	7,37	2,16-15,97	6,48	2,12-15,97
CO₃²⁻	2,36	0,36-16,57	0,4	0,02-5,39
SiO₂	2,06	0,09-10,82	0,46	0,03-4,85
Al₂O₃	0,69	0,03-3,61	0,15	0,01-1,62
Ca	1,30	0,15-10,16	0,19	0,01-3,30
Fe	0,44	0,10-1,41	0,09	0,01-0,74
K	0,21	0,04-0,90	0,09	0,01-0,51
Mg	0,16	0,02-0,53	0,05	<0,01-0,18
Na	0,57	0,01-2,95	0,13	0,01-0,59
nmSO₄²⁻	2,09	0,39-5,97	2,04	0,33-5,57
NO₃⁻	2,83	0,35-15,53	2,06	0,18-13,59
Cl⁻	0,43	0,02-3,39	0,11	0,01-0,45
NH₄⁺	1,13	0,08-9,32	1,22	0,16-7,27
Mineral	7,58	1,22-44,25	1,54	0,17-17,32
Marino	1,13	0,19-4,60	0,27	0,05-1,17
CIS	6,05	1,07-26,57	5,32	0,88-23,52
Elementos traza	0,15	0,02-0,46	0,07	0,01-0,29
ND	5,62	-	4,2	-

La composición del PM₁₀ en Plaza de la Cruz se resume como: 28% mineral (suma de CO₃²⁻, SO₂, Al₂O₃, Ca, Fe, K y Mg), 27% carbono orgánico + carbono elemental, 22% CIS, 4% marino (Na,

Cl^- , mSO_4^{2-}), 1% trazas y 19% no determinado. Respecto a la composición del $\text{PM}_{2,5}$ (Tabla 5.1.4.), los componentes mayoritarios fueron: OM+EC ($6,48 \mu\text{g m}^{-3}$), seguido de nmSO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ (CIS; $1,5-2,0 \mu\text{g m}^{-3}$), todos ellos de naturaleza antropogénica. La composición media del $\text{PM}_{2,5}$, estuvo dominada por OM+EC y CIS, con un 37% y un 31% respectivamente. Cabe destacar que solamente un 9% del $\text{PM}_{2,5}$ estuvo constituido por material mineral, seguido de un 2% de origen marino, un 1% formado por trazas y un 21% de origen indeterminado.

La distribución de los componentes mayoritarios en las diferentes fracciones de $\text{PM}_{2,5}$ y PM_{10} en Plaza de la Cruz fue muy similar a la descrita en Iturrama, tal y como se aprecia en los ratios $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ medias representadas en la Figura 5.2.4.

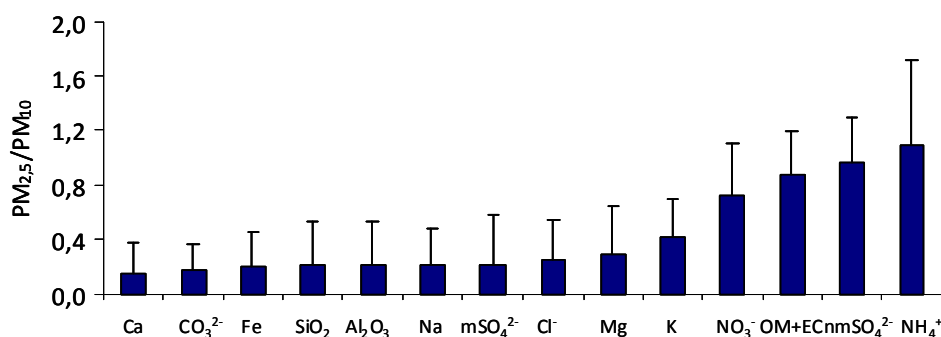


Figura 5.2.4. Relación $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ de los elementos mayoritarios en Plaza de la Cruz (2009).

Los elementos propiamente de origen antrópico, tales como NO_3^- , OM+EC, nmSO_4^{2-} y NH_4^+ , presentaron ratios $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ superiores a 0,7, mostrando su tendencia a acumularse en la fracción fina del material particulado. El amonio, al igual que ocurría en Iturrama, presentó un ratio mayor que 1, debido a la reacción con el NaCl y la posterior volatilización del NH_4Cl depositado en el PM_{10} . Los demás elementos (Ca, CO_3^{2-} , Fe, SiO_2 , Al_2O_3 , Na, mSO_4^{2-} , Cl^- y Mg) se encontraron asociados al PM_{10} en un 70-85%.

La Tabla 5.2.5. muestra los valores de pH y conductividad obtenidos para las muestras del PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ de Plaza de la Cruz. Los resultados, de forma semejante a Iturrama, indicaron una mayor acidez de la fracción soluble del $\text{PM}_{2,5}$ ($\Delta\text{pH} = -0,74$) con respecto a la fracción análoga del PM_{10} ($\Delta\text{pH} = 0,46$). Los valores de conductividad alcanzaron una media de $121 \mu\text{s cm}^{-1}$ en el $\text{PM}_{2,5}$, frente a los $54 \mu\text{s cm}^{-1}$ determinados en el PM_{10} , lo que demuestra una mayor concentración iónica en la fracción soluble del $\text{PM}_{2,5}$. La variabilidad presentada por los datos de $\Delta\text{C.E.}$ fue muy grande, especialmente en el caso del $\text{PM}_{2,5}$, donde el intervalo de medidas osciló entre -17 y $4\,383 \mu\text{s cm}^{-1}$.

Tabla 5.2.5. Niveles medios, máximos y mínimos de ΔpH y C.E. en Plaza de la Cruz durante 2009. $pH_{\text{blanco}} = 5,7$ y $C.E._{\text{blanco}} = 17 \mu S \text{ cm}^{-1}$.

	PM ₁₀		PM _{2,5}	
	ΔpH	$\Delta C.E. (\mu S \text{ cm}^{-1})$	ΔpH	$\Delta C.E. (\mu S \text{ cm}^{-1})$
Media	0,46	54	-0,74	121
máx	2,85	175	2,38	4383
mín	-3,04	-17	-5,70	-17

El balance de masas iónicas (neq m^{-3}) entre $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ y NH_4^+ y entre Na y Cl^- (Figura 5.2.5.) mostró un comportamiento similar al encontrado en Iturrama. Tanto el coeficiente de regresión como la pendiente de la recta forzada a cero del PM₁₀ mejoraron al representar $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ frente a $\text{NH}_4^+ + \text{Na}$ en exceso, lo que sugiere que, además de NH_4NO_3 , también se encuentran presentes NaNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Sin embargo, en el caso del PM_{2,5} la pendiente de la recta forzada a cero indicó la completa neutralización de nitrato y sulfato en forma de sulfato y nitrato amónico.

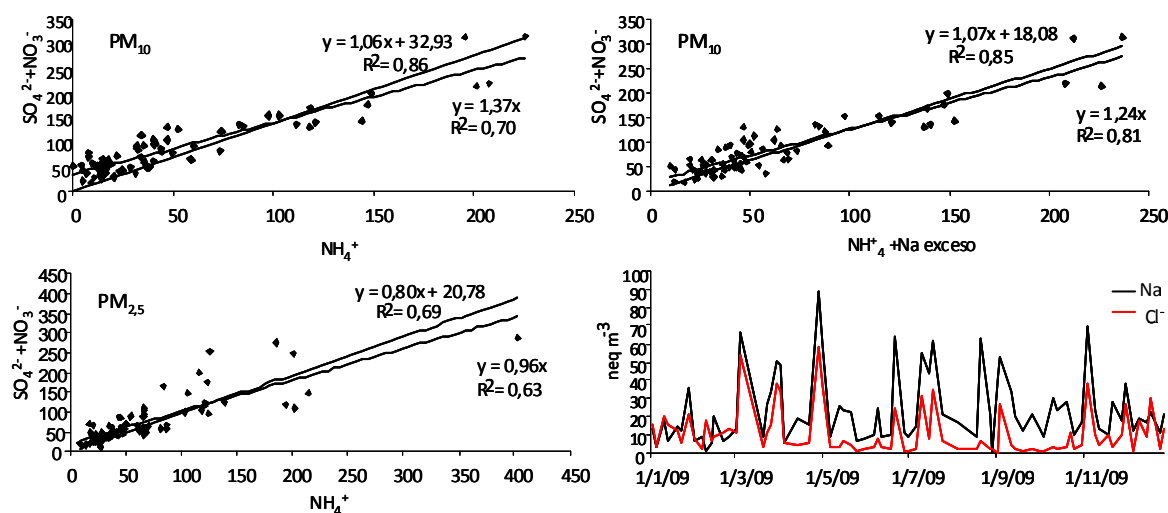


Figura 5.2.5. Balance iónico (neq m^{-3}) entre $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ y NH_4^+ , y entre Na y Cl^- . Plaza de la Cruz (2009).

De manera semejante a Iturrama, la relación Na/Cl^- en el PM₁₀ fue superior a 0,86, valor correspondiente a la ratio del NaCl en el agua marina. Dicho exceso fue mayor durante los meses de primavera-verano, debido a la pérdida de cloruro por volatilización en forma de NH_4Cl .

5.2.2.1. Variación estacional

Los componentes mayoritarios analizados en Plaza de la Cruz presentaron una estacionalidad similar a la obtenida en Iturrama. Tal y como se refleja en la Figura 5.2.6. (PM_{2,5} no representado por seguir la misma tendencia que PM₁₀) la fracción carbonosa (OM+EC) del PM₁₀ mostró máximos en otoño-invierno, mientras que el material de origen crustal y el Na siguieron

una dinámica inversa, con máximos en verano. NO_3^- , NH_4^+ y Cl^- exhibieron valores mínimos en verano, mientras que el SO_4^{2-} , sin mostrar una estacionalidad muy marcada, alcanzó valores ligeramente superiores en primavera - verano.

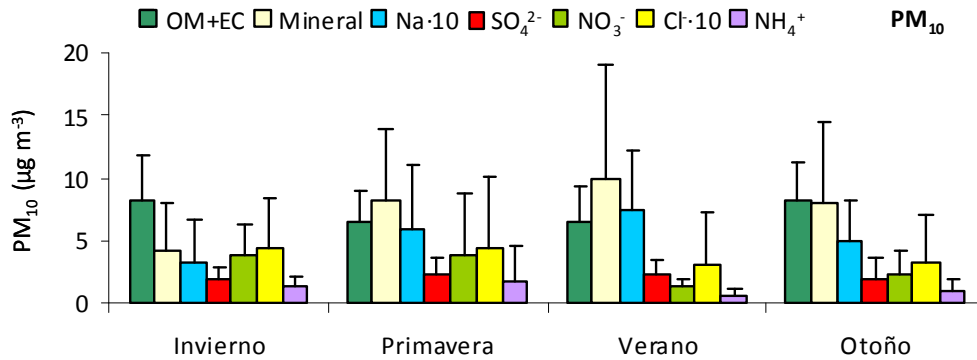


Figura 5.2.6. Variación estacional de los componentes mayoritarios del PM_{10} en Plaza de la Cruz (2009).

5.2.2.2. Comparación con otras estaciones urbanas de tráfico

En la Tabla 5.2.6. se muestra un estudio comparativo entre la composición química de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ medidos en Plaza de la Cruz durante 2009 y diferentes estaciones de tráfico urbanas de España y Europa. En general, la composición química de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ obtenida en Plaza de la Cruz se situó dentro del rango observado en las distintas estaciones de España y Europa.

Tabla 5.2.6. Composición de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ en Plaza de la Cruz y en diferentes estaciones de tráfico urbano de España y Europa.

%	España				Europa	
	Plaza de la Cruz 2009	Madrid ^a 1999-2000	L'Hospitalet ^a 1999-2000	Barcelona ^a 2001	Centro Europa ^b	Suecia ^c
PM₁₀						
OM+EC	27	31	22	21	38	12-20
Mineral	28	32	26	33	15	65-70
CIS	22	16	30	23	17	10-15
Aerosol marino	4	2	5	5	2	4-6
PM_{2,5}						
OM+EC	37	42	32	36	47	
Mineral	9	16	12	15	6	
CIS	31	19	37	30	22	
Aerosol marino	2	1	3	3	1	

^a Querol *et al.*, 2008; ^b Putuad *et al.*, 2010; ^c Querol *et al.*, 2004b

Con un 27% de OM+EC con respecto al total del PM₁₀, los valores registrados en Plaza de la Cruz son similares a los obtenidos en Madrid durante 1999-2000 (31% de OM+EC); sin embargo, la composición de la fracción mineral, CIS y el aerosol marino de PM₁₀ en Plaza de la Cruz se encuentra más próxima a los resultados obtenidos en Barcelona durante 2001. Respecto a la composición del PM_{2,5}, cabe destacar la similitud en cuanto a composición en Plaza de la Cruz con las estaciones de Hospitalet y Barcelona.

Es importante señalar que esta comparación debe interpretarse con cautela, ya que el número de estaciones no es muy elevado y los estudios no coinciden exactamente en el tiempo.

5.2.3. Bertiz

Los resultados del análisis químico de las muestras de PM₁₀ en la estación rural de Bertiz se resumen en la Tabla 5.2.7., donde se recogen los valores medios y el rango de los componentes mayoritarios (ver detalles en el anexo 3, Tabla 3.V.). En promedio, la suma de los componentes inorgánicos analizados representa el 78% de la masa de PM₁₀. Al igual que en Iturrama y Plaza de la Cruz, el componente mayoritario de PM₁₀ en Bertiz fue la suma de materia orgánica y carbono elemental (OM+EC = 4,30 µg m⁻³), seguido por el nitrato, sulfato no marino y la sílice (NO₃⁻ = 1,53 µg m⁻³, nm SO₄⁻² = 1,44 µg m⁻³ y SiO₂ = 1,35 µg m⁻³). Elementos como CO₃²⁻, Al₂O₃, Na y NH₄⁺ mostraron concentraciones entre 0,5 y 0,6 µg m⁻³, mientras que las concentraciones de Ca, Fe, K, Mg y Cl⁻ fueron inferiores a 0,5 µg m⁻³. La suma de elementos traza analizados alcanzó los 0,22 µg m⁻³.

Tabla 5.2.7. Niveles medios y rango de los componentes mayoritarios de PM₁₀ en Bertiz 2009.

µg m ⁻³	Bertiz (84)	
	Media	Rango
PM	15,23	1,93-58,91
CT	3,12	1,23-6,80
OM+EC	4,30	1,39-8,07
CO₃²⁻	0,55	0,06-1,91
SiO₂	1,35	0,12-8,83
Al₂O₃	0,45	0,04-2,94
Ca	0,19	<0,01-0,67
Fe	0,09	<0,01-0,71
K	0,15	0,05-1,17
Mg	0,09	0,01-0,24
Na	0,61	0,08-1,90
nmSO₄²⁻	1,44	0,22-4,80
NO₃⁻	1,53	0,15-12,69
Cl⁻	0,25	0,01-1,88
NH₄⁺	0,57	0,02-2,26

$\mu\text{g m}^{-3}$	Bertiz (84)	
	Media	Rango
Mineral	3,82	0,56-16,65
Marino	1,01	0,13-4,26
CIS	3,97	0,47-22,98
Elementos traza	0,22	0,12-0,70
ND	3,35	-

La composición del PM_{10} en Bertiz se resume como: 28% de materia orgánica + carbono inorgánico, 25% CIS, 18% de material mineral (suma de CO_3^{2-} , SO_2 , Al_2O_3 , Ca, Fe, K y Mg), 7% de aerosol marino, 1% trazas y 22% no determinado.

La Tabla 5.2.8. muestra los valores medios de ΔpH y conductividad eléctrica de la fracción soluble del PM_{10} . A diferencia de Iturrama y Plaza de la Cruz, la fracción soluble de PM_{10} en Bertiz mostró valores de pH inferiores a los determinados en el filtro blanco, lo que indica un predominio de sustancias ácidas en el PM_{10} . Este hecho puede estar relacionado con el mayor aporte de sustancias básicas, tales como Al, Ca, Mg, K y Na, en Iturrama y Plaza de la Cruz, probablemente ligados a la resuspensión de material mineral por la actividad urbana y el tráfico.

Tabla 5.2.8. Niveles medios, máximos y mínimos de ΔpH y C.E. registrados en Bertiz durante 2009. $\text{pH}_{\text{blanco}} = 5,7$ y $\text{C.E.}_{\text{blanco}} = 17 \mu\text{S cm}^{-1}$.

	PM_{10}	
	ΔpH	C.E. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
Media	-0.85	37
máx	1.25	257
mín	-2.54	-4

La conductividad media en Bertiz fue de $37 \mu\text{S cm}^{-1}$, valor inferior al obtenido para el PM_{10} en Iturrama y Plaza de la Cruz. Este resultado está asociado al menor número de especies orgánicas e iones inorgánicos presentes en el entorno de la estación rural de Bertiz.

5.2.3.1. Variación estacional

Los componentes mayoritarios del PM_{10} analizados en Bertiz exhibieron la misma estacionalidad observada en Iturrama y Plaza de la Cruz, a excepción del Cl⁻ y el material mineral (Figura 5.2.7.). Éste último presentó valores mínimos en verano y un significativo incremento durante los meses de invierno, en comparación con las estaciones de Pamplona. Por su parte, el material carbonoso analizado en Bertiz mostró un incremento del 38% en invierno respecto al mínimo obtenido en verano, mientras que en Iturrama y Plaza de la Cruz dicho incremento fue de

un 34% y un 21% respectivamente. Estos resultados podrían estar relacionados con la quema de biomasa, calefacción doméstica y quema de pastos, realizadas mayoritariamente en invierno, aspecto que se ve reflejado en el incremento de los niveles de potasio y de OM+EC (Saarikoski *et al.*, 2007).

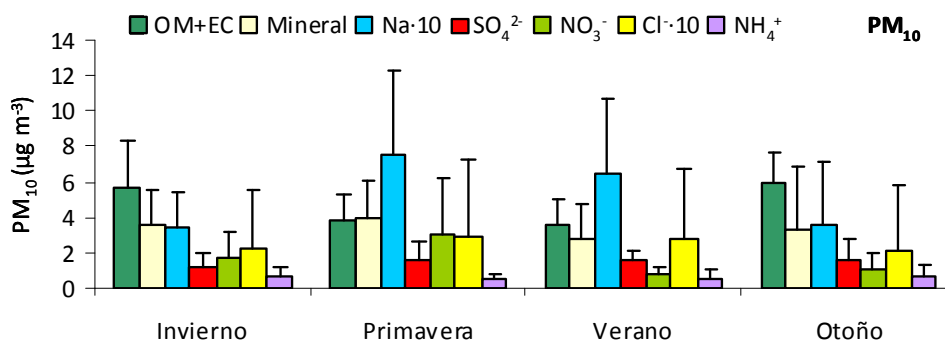


Figura 5.2.7. Variación estacional de los componentes mayoritarios de PM₁₀ en Bertiz (2009).

Por otra parte, cabe señalar que la estación rural de Bertiz se encuentra aproximadamente a unos 50 Km del mar Cantábrico. Esta mayor cercanía al mar provocó que el ión Cl⁻ no alcanzara valores mínimos en verano, por volatilización del NH₄Cl, como sucede en las estaciones de Pamplona.

5.2.3.2. Comparación con otras estaciones rurales

En la Tabla 5.2.9. se resume la composición química del PM₁₀ en Bertiz (2009) y aquellas encontradas en diferentes estaciones de Navarra, España y Europa.

Tabla 5.2.9. Composición del PM₁₀ en Bertiz y en diferentes estaciones rurales de Navarra, España y Europa.

Contribución (%)	Navarra		España			Europa	
	Bertiz 2009	El Perdón ^a 2003	Monagrega ^b 1999-2000	Bemantes ^b 2001	Montseny ^b 2002-2006	Centro Europa ^c	Suecia ^d
OM+EC	28	13	10	22	18	29	12-15
Mineral	18	23	25	13	28	9	20-30
CIS	25	28	36	27	31	32	30-40
Aerosol marino	7	4	3	14	3	2	12-30

^a Zabalza, J., 2007; ^b Querol *et al.*, 2008; ^c Putuad *et al.*, 2010; ^d Querol *et al.*, 2004b

Un estudio realizado en El Perdón, población situada en la comarca de Pamplona (Zabalza, J., 2007), mostró porcentajes de material mineral y CIS similares a los obtenidos en Bertiz. Sin

embargo, la cantidad de aerosol marino y OM+EC fue mayor en Bertiz que en El Perdón, consecuencia de la ya comentada cercanía de Bertiz al Mar Cantábrico y de la mayor tradición de quema de biomasa en el norte de Navarra.

Respecto a la composición media de las estaciones rurales de España y Europa, Bertiz se encuentra dentro del rango estudiado, mostrando mayor similitud con la estación del Noroeste de España (Bemantes) y con aquellas situadas en Centro Europa.

5.3. Elementos traza

5.3.1. Iturrama

En la Tabla 5.3.1. se han representado la media y el rango de concentración de los niveles diarios de los 27 elementos traza analizados en la fracción PM_{10} y $PM_{2,5}$, así como la ratio $PM_{2,5}/PM_{10}$ obtenida en Iturrama.

Tabla 5.3.1. Concentración media, y rango de los elementos traza analizados en las fracciones PM_{10} y $PM_{2,5}$, y ratios $PM_{2,5}/PM_{10}$ correspondientes a la estación de Iturrama (2009).

Parámetro	PM_{10} ($ng\ m^{-3}$)		$PM_{2,5}$ ($ng\ m^{-3}$)		$PM_{2,5}/PM_{10}$
	Iturrama(81)		Iturrama(80)		
	Media	Rango	Media	Rango	
P	36,72	4,92-150,23	24,39	9,47-62,58	0,66
Ti	17,11	0,95-78,59	6,31	<0,01-62,58	0,37
Cr	2,81	<0,01-13,70	2,39	0,16-12,02	0,85
Mn	6,88	<0,01-33,05	2,57	<0,01-20,39	0,37
Co	1,20	0,22-5,03	0,99	0,46-4,26	0,82
Ni	2,21	<0,01-7,21	1,31	0,11-4,18	0,59
Cu	26,79	5,47-165,51	11,98	9,47-62,58	0,45
Zn	29,25	5,65-111,27	17,98	4,51-59,01	0,61
As	0,21	<0,01-0,84	0,16	<0,01-0,74	0,80
Se	0,43	<0,01-1,25	0,23	<0,01-1,00	0,62
Rb	0,77	0,12-2,60	0,25	0,05-0,74	0,33
Cd	0,04	<0,01-0,44	0,05	<0,01-2,54	1,16
Sn	2,86	<0,01-13,90	0,94	0,07-3,58	0,33
Sb	2,47	0,10-9,99	0,70	0,08-2,48	0,28
Cs	0,04	<0,01-0,16	0,01	<0,01-0,11	0,21
Ba	18,91	<0,01-109,39	12,08	<0,01-41,31	0,64
La	0,25	0,02-0,95	0,12	0,03-0,36	0,50
Ce	0,47	<0,01-2,00	0,21	<0,01-0,79	0,44
Hg	0,06	<0,01-0,37	0,03	<0,01-0,20	0,55
Pb	3,33	0,23-11,40	2,29	<0,01-10,39	0,69

Con un total de $153\ ng\ m^{-3}$ y $85\ ng\ m^{-3}$, los elementos traza contribuyeron un 0,6% respecto a la masa total de PM_{10} y $PM_{2,5}$. El 93% de los elementos traza presentes en el PM_{10} fueron

P>Zn>Cu>Ba>Ti>Mn>Pb>Sn, mientras que en el PM_{2,5} los elementos traza estuvieron constituidos principalmente (94%) por P>Zn>Ba>Cu>Ti>Mn>Cr>Pb >Ni.

Si se consideran los elementos traza cuyos efectos pueden ser nocivos para la salud debido a sus propiedades tóxicas (Pb, Directiva 1999/30/CE) o su efecto cancerígeno genotóxico (As, Cd, Ni, Directiva 2004/107/CE), los niveles registrados en Iturrama PM₁₀ se encontraron muy por debajo de los futuros niveles límite de Pb u objetivo de Cd, As y Ni establecidos para 2010. Los valores medios de estos elementos con potencial efecto en la salud, registrados en Iturrama fueron: Pb = 3,33 ng m⁻³ (frente a 500 ng m⁻³), Cd = 0,04 ng m⁻³ (frente 5 ng m⁻³), As = 0,21 ng m⁻³ (frente a 6 ng m⁻³) y Ni = 2,21 ng m⁻³ (frente a 20 ng m⁻³).

Respecto a la distribución granulométrica, los elementos traza típicamente crustales, como Ti, Mn y Rb, permanecieron en la fracción gruesa, mostrando ratios PM_{2,5}/PM₁₀ entre 0,25 y 0,37. Aquellos metales típicamente asociados a actividades antropogénicas, tales como Cr, Co, Ni, Zn, As, Cd y Pb, presentaron ratios superiores a 0,6 (0,59-1,17), indicativo de su mayor presencia en el PM_{2,5}. Mientras que Cu, Sn y Sb, elementos generalmente asociados al tráfico (emisiones por desgaste de frenos), mostraron ratios PM_{2,5}/PM₁₀ menores a 0,5, lo que refleja su mayor presencia en la fracción PM₁₀.

El factor de enriquecimiento (FE) es un parámetro que permite discriminar qué elementos tienen una contribución antropogénica, diferenciándola de la derivada del suelo y del material parental. El factor de enriquecimiento (FE) relaciona la concentración de un determinado metal en la atmósfera con respecto a un elemento muy abundante en la corteza terrestre (Al, Ti, Rb, Si, etc.). Como valores de referencia se tomaron los niveles de aluminio de la corteza terrestre establecidos en la bibliografía (Rudnick y Gao, 2003). La expresión para calcular el FE se describe de la siguiente manera:

$$FE = \frac{X_{\text{filtro}} / Al_{\text{filtro}}}{X_{\text{corteza}} / Al_{\text{corteza}}}$$

donde X es la concentración del elemento escogido y Al la concentración del metal de referencia, tanto en el material particulado como en la fracción terrestre. En la Figura 5.3.1 se recogen los valores del factor de enriquecimiento estimados para cada elemento. Se considera que un elemento se encuentra enriquecido, es decir, tiene un aporte de carácter antropogénico, cuando la media del FE es superior a 10 (Chester *et al.*, 1999; Veysseyre *et al.*, 2000; Yongjie *et al.*, 2009). Los metales que mostraron mayor factor de enriquecimiento en el PM₁₀, con valores

superiores a 700, fueron Sb>Hg>Se>Pb>Sn, seguidos de Cu>Cd>Zn>Ni>As>Co, mostrando factores en el rango de 23-363. Dichos metales se encuentran asociados a emisiones antropogénicas, tales como el tráfico rodado (Cu, Zn, Sn, Sb, Ba, Se and Pb), actividades industriales y uso de combustibles (Ni, Co, As, Cd, Hg y Pb) (Moreno *et al.*, 2006).

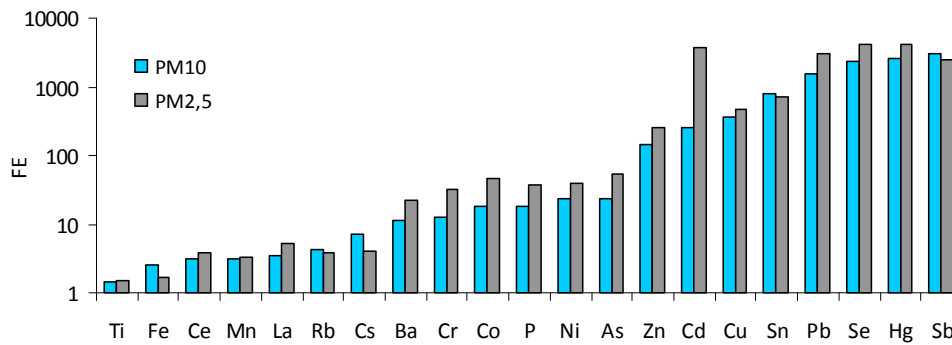


Figura 5.3.1. Factor de enriquecimiento (FE) de los distintos elementos en el PM₁₀ y el PM_{2,5} de Iturrama.

En el PM_{2,5}, los elementos que presentaron FE superiores a 700 fueron Hg>Se>Cd>Pb>Sb>Sn, corroborando su origen principalmente antrópico. En general, todos los elementos que mostraron FE superiores a 10 en el PM₁₀ han aumentado el valor del FE en PM_{2,5}.

Comparando los valores del FE con la ratio PM_{2,5}/PM₁₀, metales como Cu, Sn y Sb mostraron ratios PM_{2,5}/PM₁₀ inferiores a 0,45, mientras que presentaron un factor de enriquecimiento superior a 300. Todos los estudios encontrados en bibliografía (Dongarrá *et al.*, 2007; Na y Cocker 2009) muestran factores de enriquecimiento superiores a 10 para los elementos Cu, Sn y Sb relacionándolos con emisiones derivadas del tráfico debido al desgaste de frenos. Sin embargo, la ratio PM_{2,5}/PM₁₀ asociada a dichos elementos es superior a 0,5 en unos estudios (Moreno *et al.*, 2006; Wahlin *et al.*, 2006) e inferiores a 0,5 en otros (Hueglin *et al.*, 2005; Moreno *et al.*, 2006). Dichos resultados apuntan la variabilidad granulométrica de dichos elementos, que en el caso de Iturrama se encontraron mayoritariamente asociados a la fracción gruesa del MPA.

En la Figura 5.3.2. se comparan las concentraciones de elementos traza obtenidas en el PM₁₀ de la estación de Iturrama con el rango calculado para las estaciones de fondo urbano en España y Europa. Dicha representación indica que los niveles de los distintos elementos traza determinados en Iturrama siguen en general la misma tendencia descrita por las estaciones de carácter urbano, a excepción de los altos niveles registrados para Cu, Co, Sn y Ba y los bajos niveles de Ti, As, Cd y Pb (ver detalles anexo 3, Tablas 3.I. y 3.II.). El As, con una media anual de 0,2

ng m⁻³, se encuentra por debajo del rango presentado por las estaciones de fondo urbano estudiadas, 0,3-0,8 ng m⁻³, y cercana a los valores obtenidos en la ciudad de Las Palmas (Querol *et al.*, 2008). Del mismo modo, la media anual de Pb obtenida en Iturrama en 2009 (3,3 ng m⁻³) se encuentra cercana a los 2 ng m⁻³ de Pb registrados en Helsinki (Pakkanen *et al.*, 2001b), que representa el mínimo del rango de Pb en las estaciones de fondo urbanas estudiadas (2- 24 ng m⁻³).

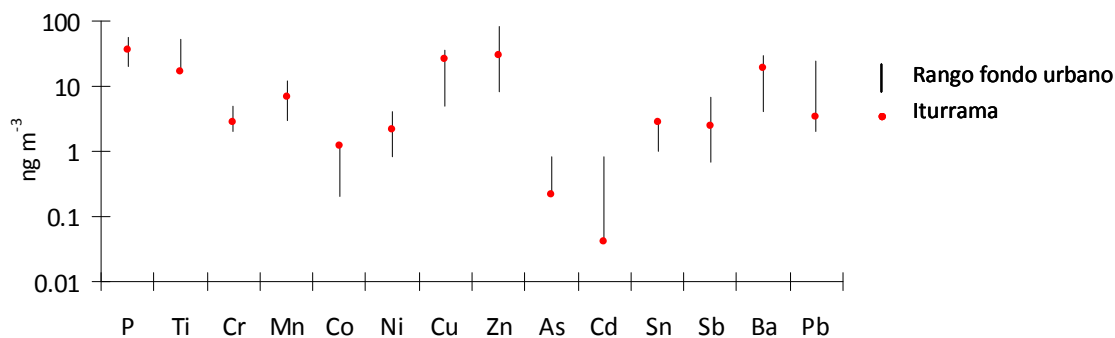


Figura 5.3.2. Niveles de elementos traza para estaciones de fondo urbano en Iturrama, España y Europa.

En comparación con el estudio realizado en Iturrama durante 2003-2004 (Zabalza, 2007), los niveles de elementos traza determinados en 2009 mostraron en general, medias inferiores, detectándose un descenso de un 60 - 76 % de Ni, As, Cd y Pb. En contrapartida elementos como el Cu, Co y Ba mostraron niveles de hasta un 42-71 % superiores en 2009.

Los elementos traza analizados en las fracciones PM₁₀ y PM_{2,5} presentaron diferentes tendencias estacionales en función de la fuente emisora y de la dinámica reinante durante las estaciones del año (Figura 5.3.3.) Así, se diferencian grupos de elementos que presentan una determinada dinámica estacional de aquellos que no la presentan. Elementos típicamente crustales, como Al, Ti, Rb, La y Ce, siguieron una tendencia similar, con valores ligeramente mayores en verano y máximos esporádicos relacionados con episodios de aporte de masas de aire desde el norte de África (22-5-09, 21-7-09 y 21-11-09) (Heimbürger *et al.*, 2010).

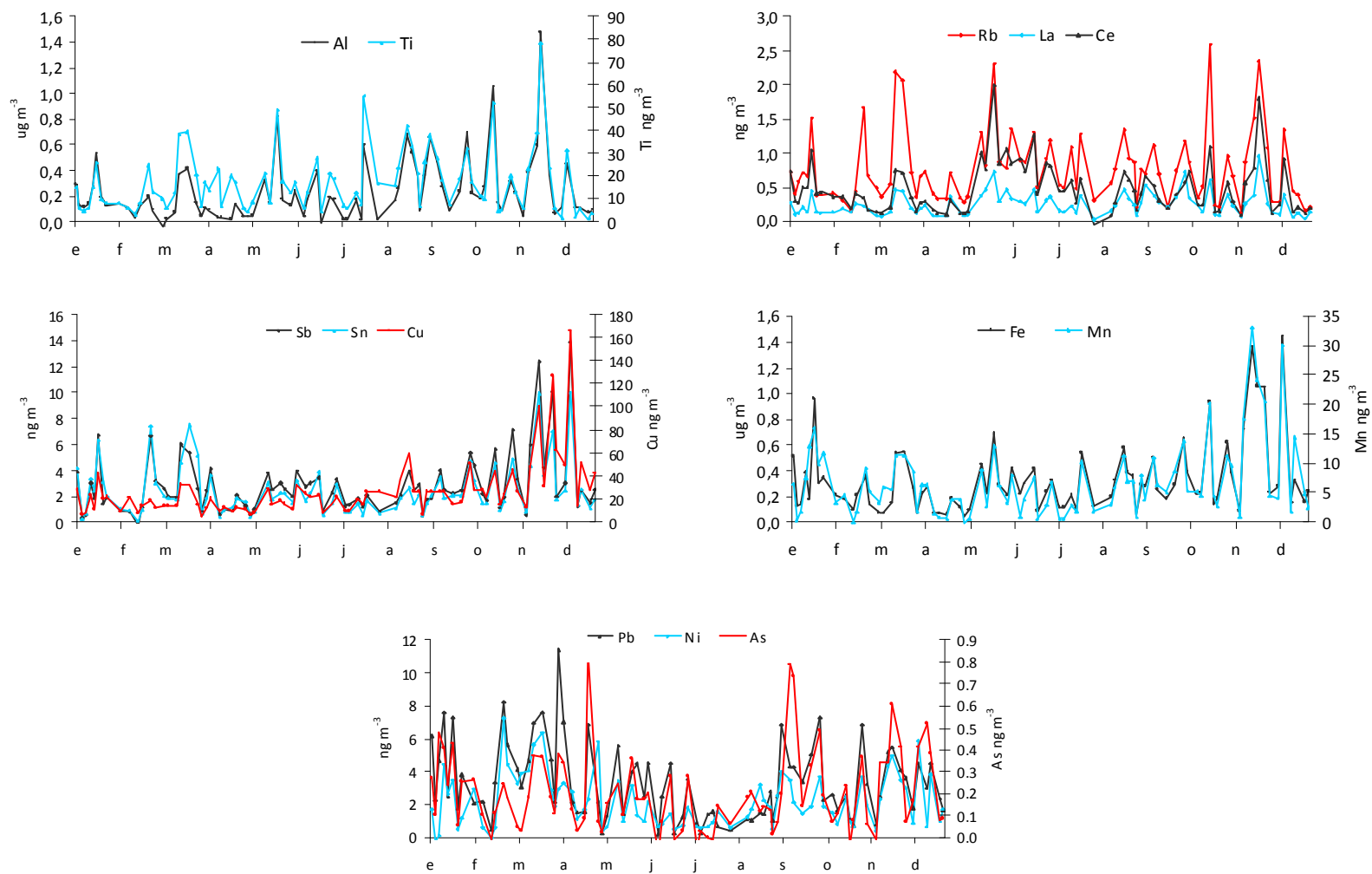


Figura 5.3.3. Evolución anual de la concentración de metales en el PM_{10} analizado en Iturrama (2009).

Los niveles de metales trazadores del tráfico, como Cu, Sn y Sb, y ciertos elementos minerales asociados a procesos de resuspensión ligados al tráfico, como Mn y Fe (sólo en el PM_{10}) presentaron una variación simultánea a lo largo del año, con máximos durante los meses de octubre-noviembre, tendencia similar a la descrita por los niveles de PM_{10} y $PM_{2,5}$, y máximos esporádicos a lo largo del año. Hay que considerar que la dinámica anual de Fe y Mn se superpone a la manifestada por otros elementos también crustales, como Al, Ti, Rb, La y Ce. Los metales Ni, As y Pb exhibieron una tendencia paralela entre sí, que difiere de la obtenida por los trazadores del tráfico, con mínimos en verano y picos a lo largo de todo el año.

Con el fin de obtener más información sobre el origen de los distintos elementos traza analizados en Iturrama, se realizaron diagramas de rosa de los vientos teniendo en cuenta los datos de direccionalidad de viento de la estación meteorológica de Larrabide, muy cercana a Iturrama (Figura 5.3.4).

Se observa cómo los metales Cu, Sb y Fe, relacionados con emisiones derivadas del tráfico, presentan valores máximos con orientaciones Este. Así mismo los elementos Mn, Ni, Cr, As y Hg, con máximos durante los días con vientos de componente Norte, pueden estar asociados a las actividades industriales de la Comarca de Pamplona, situadas principalmente al norte de la ciudad (polígono de los Agustinos, polígono de Ansoáin, polígono de Areta). Sin embargo, metales como Zn, Sn y Pb no mostraron gran variabilidad con respecto a la dirección preferente del viento, alcanzando valores máximos durante episodios de viento norte, noreste y este.

Elementos típicamente crustales como Ti y Al, no reflejaron tampoco una direccionalidad de viento en donde sus valores medios se vieran significativamente incrementados. Sin embargo, cabe destacar cómo su valor máximo sucedió bajo la influencia de viento sur, por incidencia de la intrusión de masas de aire procedentes del norte de África, que se caracterizan por aportar grandes cantidades de dichos elementos (Viana *et al.*, 2006; Koçak *et al.*, 2007).

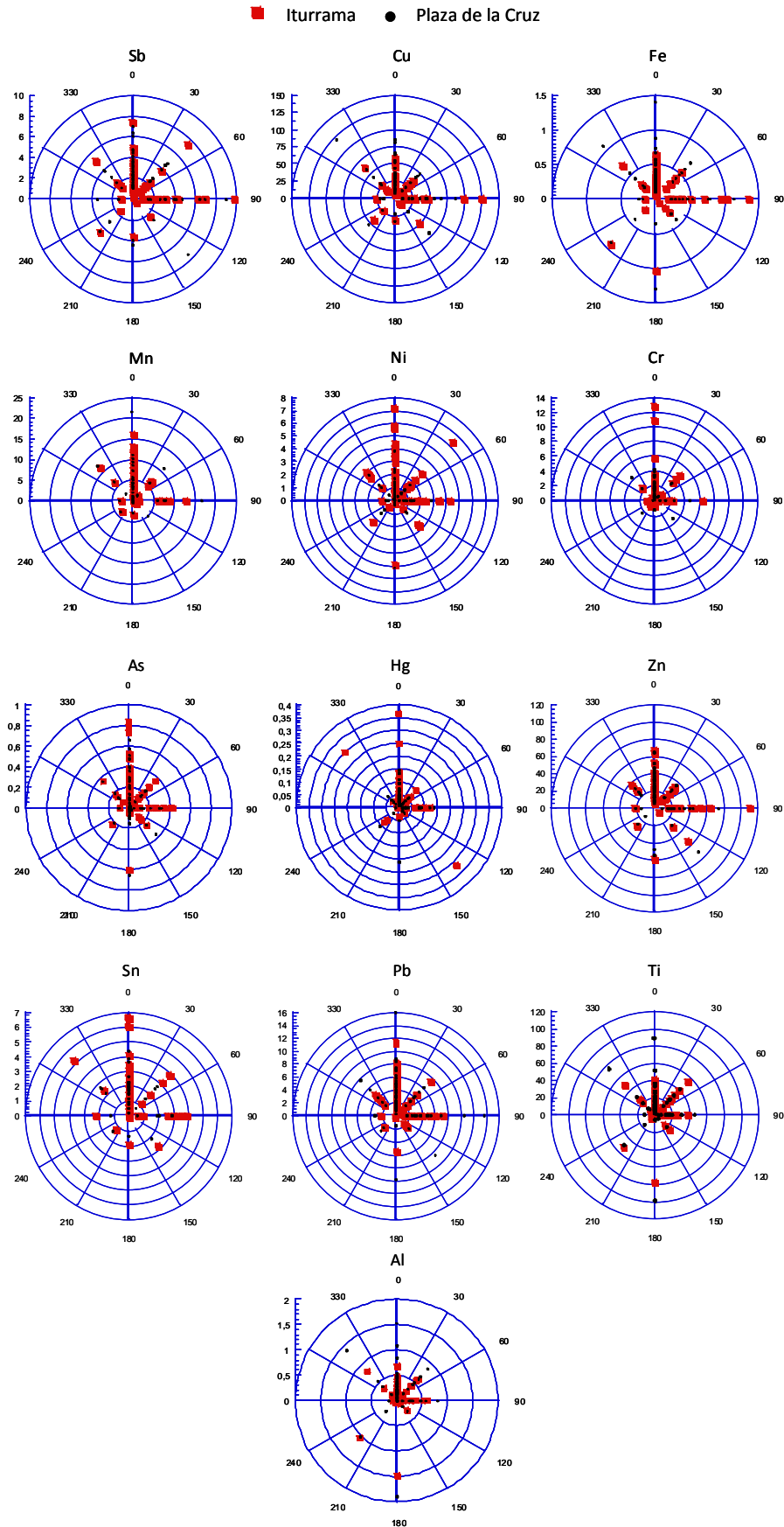


Figura 5.3.4. Descripción de la concentración de elementos traza en función de la rosa de los vientos en Iturrama y Plaza de la Cruz (2009).

5.3.2. Plaza de la Cruz

La Tabla 5.3.2. resume los datos estadísticos (media, máximo y mínimo) de los niveles diarios de los 27 elementos traza analizados en las fracciones PM_{10} y $PM_{2,5}$, así como la ratio $PM_{2,5}/PM_{10}$ de Plaza de la Cruz. Con un total de 149 ng m^{-3} y 65 ng m^{-3} , los elementos traza contribuyeron un 0,5% respecto a la masa total de PM_{10} y $PM_{2,5}$ respectivamente.

El 93% de los elementos traza del PM_{10} fueron $\text{Cu}>\text{Zn}>\text{P}>\text{Ti}>\text{Ba}>\text{Mn}>\text{Pb}>\text{Sr}>\text{Sn}$, mientras que en el $PM_{2,5}$ los elementos traza estuvieron constituidos principalmente (90%) por $\text{Zn}>\text{Cu}>\text{P}>\text{Ba}>\text{Ti}>\text{Pb}>\text{Mn}>\text{Cr}>\text{Sn}$. Los niveles medios de Ni, As, Cd y Pb del PM_{10} registrados en Plaza de la Cruz no superaron en ningún caso los niveles límite y objetivo marcados por las Directivas 1999/30/CE y 2004/107/CE.

Tabla 5.3.2. Concentración media, rango de los elementos traza de PM_{10} y $PM_{2,5}$ y la ratio $PM_{2,5}/PM_{10}$ en Plaza de la Cruz (2009).

Parámetro	$PM_{10} (\text{ng m}^{-3})$		$PM_{2,5} (\text{ng m}^{-3})$		$PM_{2,5}/PM_{10}$
	Plaza de la Cruz(76)		Plaza de la Cruz(77)		
	Media	Rango	Media	Rango	
P	25,95	<0,01-137,55	11,37	<0,01-57,21	0,54
Ti	20,63	1,54-100,27	4,11	<0,01-44,88	0,20
Cr	2,33	<0,01-9,81	1,55	<0,01-6,89	0,66
Mn	7,07	<0,01-31,39	2,29	<0,01-18,66	0,32
Co	0,47	0,01-2,23	0,42	<0,01-1,53	0,89
Ni	0,98	<0,01-5,21	0,89	<0,01-3,81	0,92
Cu	38,52	7,85-120,39	12,61	3,87-40,20	0,33
Zn	28,5	5,02-75,65	18,47	<0,01-57,21	0,65
As	0,13	<0,01-0,66	0,11	<0,01-0,53	0,84
Se	0,54	<0,01-1,85	0,23	<0,01-0,90	0,48
Rb	1,00	0,11-3,44	0,36	0,05-2,18	0,36
Cd	0,12	<0,01-1,64	0,13	<0,01-1,22	1,14
Sn	3,45	0,15-10,83	1,42	0,29-5,54	0,41
Sb	3,30	1,00-9,13	1,34	0,40-5,47	0,40
Cs	0,05	<0,01-0,22	0,02	<0,01-0,12	0,30
Ba	10,3	<0,01-57,17	6,09	<0,01-118,70	0,59
La	0,28	<0,01-1,20	0,11	0,02-0,53	0,34
Ce	0,58	<0,01-4,28	0,18	<0,01-0,91	0,31
Hg	0,05	0,01-0,21	0,03	<0,01-0,39	0,63
Pb	4,33	0,32-15,99	3,36	<0,01-12,37	0,78

Con respecto a la distribución granulométrica, los elementos traza típicamente crustales, tales como Ti, Mn, Rb y La, permanecieron en la fracción gruesa, mostrando ratios de $PM_{2,5}/PM_{10}$ entre 0,20 y 0,36. Aquellos metales típicamente asociados a actividades antropogénicas, tales como Cr, Co, Ni, Zn, As, Cd, Hg y Pb, exhibieron ratios superiores a 0,6 (0,63-1,14), indicativo de su

mayor presencia en el $PM_{2,5}$. Tal y como sucedió en Iturrama, los elementos Cu, Sn y Sb, asociados fundamentalmente al tráfico, mostraron ratios $PM_{2,5}/PM_{10}$ inferiores a 0,5, lo que confirma su predominio en la fracción más gruesa (PM_{10}).

En la Figura 5.3.5. se representan los factores de enriquecimiento calculados para los diferentes elementos en la fracción PM_{10} analizada en Plaza de Cruz. Dichos resultados muestran valores de FE superiores a 500 para los elementos $Sb > Se > Hg > Pb > Sn$, y en un rango de 88-417 para $Zn > Cu > Cd$ (Shah y Shaheen, 2010).

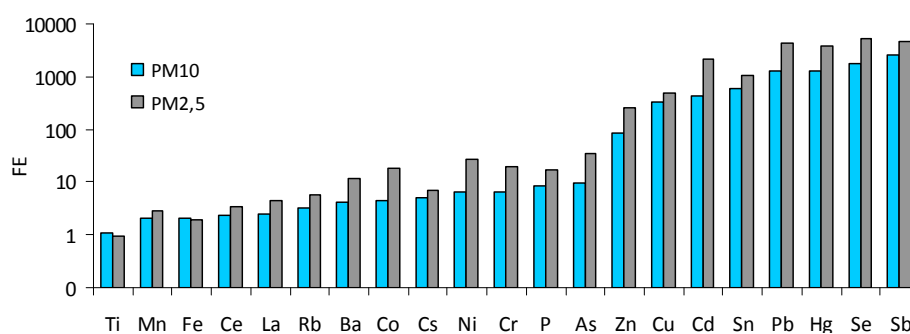


Figura 5.3.5. Factores de enriquecimiento (FE) de los distintos elementos traza determinados en Plaza de la Cruz (PM_{10} y $PM_{2,5}$).

En la fracción $PM_{2,5}$, el Hg se une al grupo de metales con FE superiores a 500, mientras que Cr, Co, Ni, Zn y As incrementaron significativamente su FE con respecto al PM_{10} , corroborando su origen principalmente antrópico.

En la Figura 5.3.6. se comparan las concentraciones de elementos traza obtenidas para el PM_{10} de la estación de Plaza de la Cruz con el rango calculado para estaciones de tráfico urbanas en España y Europa (anexo 3, Tablas 3.III. y 3.IV.). En general, los niveles de los elementos metálicos analizados en Plaza de la Cruz fueron inferiores a los obtenidos en otras ciudades de España (Barcelona y Zaragoza) y de Europa (Italia y Suiza). Dichos resultados ponen de manifiesto la baja actividad industrial de Pamplona y la escasa influencia del tráfico en la estación de Plaza de la Cruz en comparación con otras ciudades con mayor número de habitantes de España y Europa. Sin embargo, elementos como Mn, Ni y Cu mostraron concentraciones medias similares a otras ciudades de menos tamaño como Zaragoza y Palermo (López *et al.*, 2005; Dongarrá *et al.*, 2007).

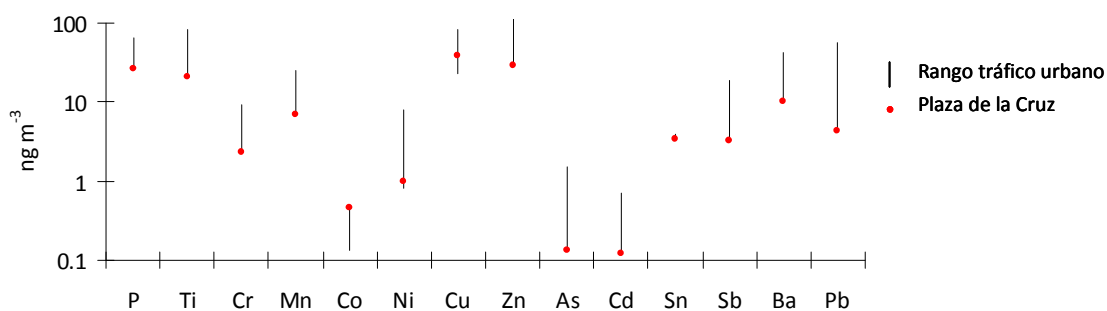


Figura 5.3.6. Niveles de elementos traza en estaciones de tráfico urbanas (Plaza de la Cruz, España y Europa).

La tendencia estacional y direccionalidad presentada por los elementos traza medidos en Plaza de la Cruz no difiere significativamente de la obtenida en Iturrama, descrita en la sección 5.3.1. (Figuras 5.3.3. y 5.3.4.).

5.3.3. Bertiz

La Tabla 5.3.3. resume la media y el rango de los niveles diarios de los 27 elementos traza analizados en las muestras de PM₁₀ recogidas en la estación de fondo rural de Bertiz. Con un total de 94 ng m⁻³, los elementos traza representaron un 0,6% de la masa total del PM₁₀. El 96% de los elementos presentes en el PM₁₀ fueron P>Ba>Zn>Ti>Pb>Mn>Cu>Sn>Cr, correspondiendo a P, Ba, Zn, Ti y Pb el 89% de la masa total.

Tabla 5.3.3. Concentración media y rango de los elementos traza analizados en el PM₁₀ (Bertiz, 2009).

ng m ⁻³	Bertiz (84)	
	Media	Rango
P	32,85	1,74-133,52
Ti	11,26	3,94-80,92
Cr	1,32	<0,01-10,92
Mn	2,20	<0,01-18,24
Co	0,12	<0,01-1,12
Ni	0,90	0,01-21,75
Cu	2,03	<0,01-8,06
Zn	17,34	3,04-79,49
As	0,10	<0,01-0,68
Se	0,27	0,11-0,59
Rb	0,58	0,16-2,09
Cd	0,05	<0,01-0,48
Sn	1,40	0,01-4,29
Sb	0,12	0,01-0,35
Cs	0,02	<0,01-5,11
Ba	20,03	4,85-75,60
La	0,10	0,01-0,70
Ce	0,16	0,01-1,40
Hg	0,01	<0,01-0,40
Pb	2,88	<0,01-11,57

Los factores de enriquecimiento de los elementos traza en la fracción PM_{10} de la estación rural de Bertiz fueron inferiores a los obtenidos en las dos estaciones de Pamplona (Figura 5.3.7.). Así mismo, únicamente $Se > Pb > Hg$ presentaron valores de FE superiores a 700, seguidos por $Sn > Cd > Sb > Zn > P > Cu$, que mostraron factores de enriquecimiento entre 20 y 350.

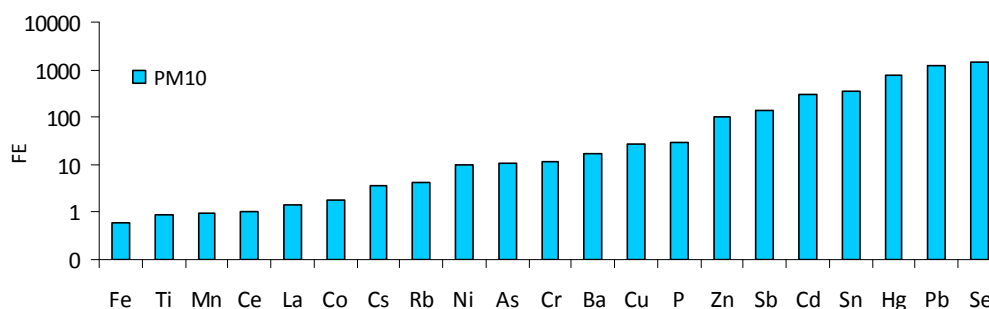


Figura 5.3.7. Factor de enriquecimiento (FE) de los distintos elementos traza en la fracción PM_{10} de Bertiz.

Si comparamos los resultados obtenidos con diferentes estaciones de fondo rural de España y Europa, las concentraciones de elementos traza obtenidas en Bertiz fueron significativamente inferiores (Figura 5.3.8.).

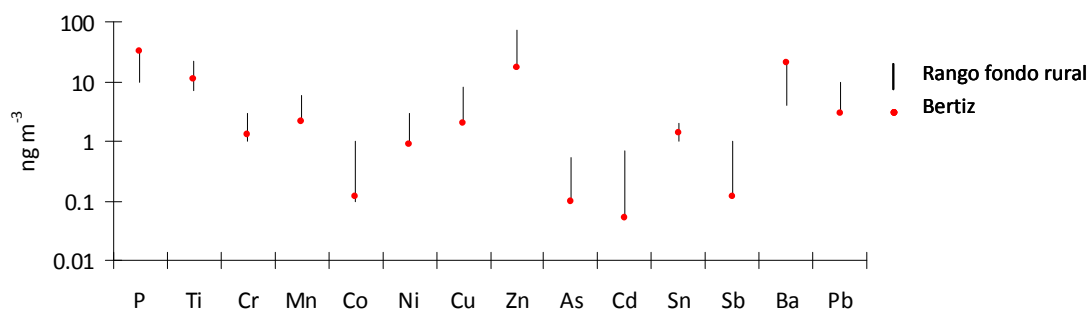


Figura 5.3.8. Estudio comparativo de los diferentes elementos analizados en distintas estaciones de fondo rural (Bertiz, España y Europa).

Únicamente Ti, Cr, Sr y Sn siguen una dinámica similar a la media de las diferentes estaciones rurales. De hecho, al comparar estos datos con los registrados durante 2003 en la estación de fondo rural de El Perdón, situada junto a un parque eólico de la Cuenca de Pamplona, se observa que todos los elementos traza exhibieron niveles mayores que los encontrados en Bertiz (anexo 3, Tabla 3.V.). Este hecho podría atribuirse al mayor aporte de contaminantes procedentes de Pamplona en la estación de El Perdón debido a su mayor proximidad. Además, los elevados niveles de Zn encontrados en El Perdón, 71 ng m^{-3} , en comparación con los 17 ng m^{-3} de

Zn obtenidos en Bertiz, fueron atribuidos a la utilización de este elemento en el recubrimiento de la estructura metálica de los aerogeneradores. De este modo, los niveles de Zn registrados en Bertiz se asemejan a los encontrados en otras estaciones de fondo rural de España. En general, los niveles de elementos traza hallados en Bertiz en 2009 fueron bajos, muy similares a los detectados en la estación de fondo rural de Chaumont (1000 m), al oeste de Suiza, en un estudio realizado durante 1998-1999 (Hueglin *et al.*, 2005).

En la Figura 5.3.9. se representa la tendencia estacional de algunos de los elementos analizados en la fracción PM₁₀ de Bertiz. Elementos típicamente crustales, como Al, Fe y Ti, presentaron la misma dinámica estacional, con valores ligeramente mayores en marzo-abril y máximos esporádicos relacionados con episodios de aporte de material particulado desde el norte de África, como los ocurridos los días 14-8-09 y 21-11-09. A diferencia de Pamplona, en Bertiz no se apreció un incremento en las concentraciones de dichos elementos en los meses de verano, detectándose una dinámica más regular a lo largo del año. Los diagramas de rosa de los vientos muestran como direccionalidad predominante el noroeste, pudiendo arrastrar material mineral del Parque Natural del Señorío de Bertiz. Los elementos relacionados en Iturrama y Plaza de la Cruz con las emisiones derivadas del tráfico, como Sb y Sn, mostraron una dinámica en forma de “u” con valores mínimos durante los meses de verano y numerosos picos máximos y mínimos a lo largo del año, probablemente debido a la mayor estabilidad atmosférica en invierno. Por otra parte, los elementos Cu, Zn y Pb asociados comúnmente con actividades industriales y el tráfico (Sternbeck *et al.*, 2002; Adachi y Tainosho 2004; Viana *et al.*, 2006), mostraron tendencias paralelas y similares a las exhibidas por Sb y Sn, si bien presentaron un máximo más acentuado en los primeros meses del año.

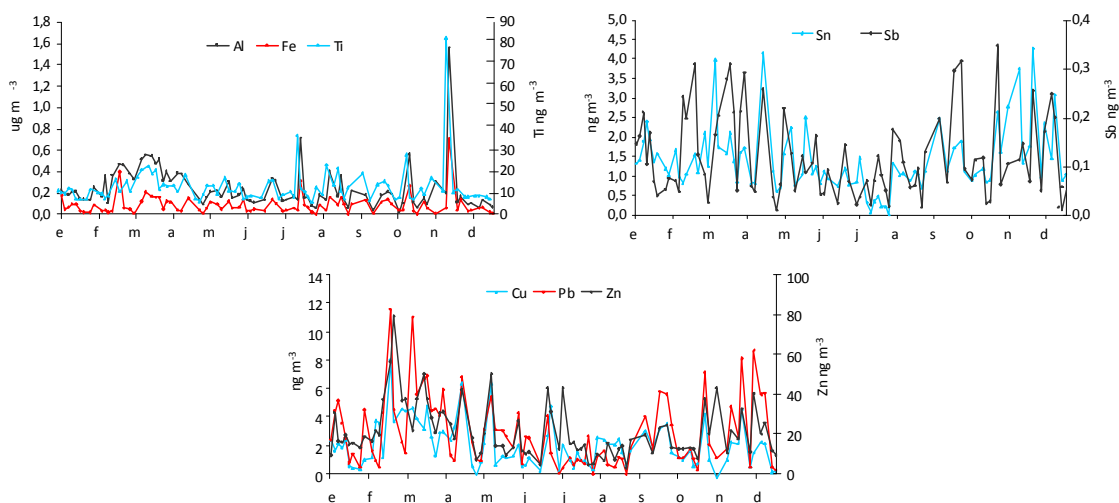


Figura 5.3.9. Evolución anual de la concentración de elementos de PM₁₀ en Bertiz (2009).

Centrándonos en los diagramas de direccionalidad-concentración de estos elementos (Figura 5.3.10.), se observa cómo Cu, Sb y Pb presentaron valores máximos durante episodios de viento de componente norte, noroeste y sureste, coincidiendo con la orientación de las ciudades más próximas, San Sebastián (noroeste) y Pamplona (sureste). Por tanto, dicho comportamiento puede relacionarse con el transporte de los citados contaminantes, principalmente de origen antrópico desde las ciudades más próximas.

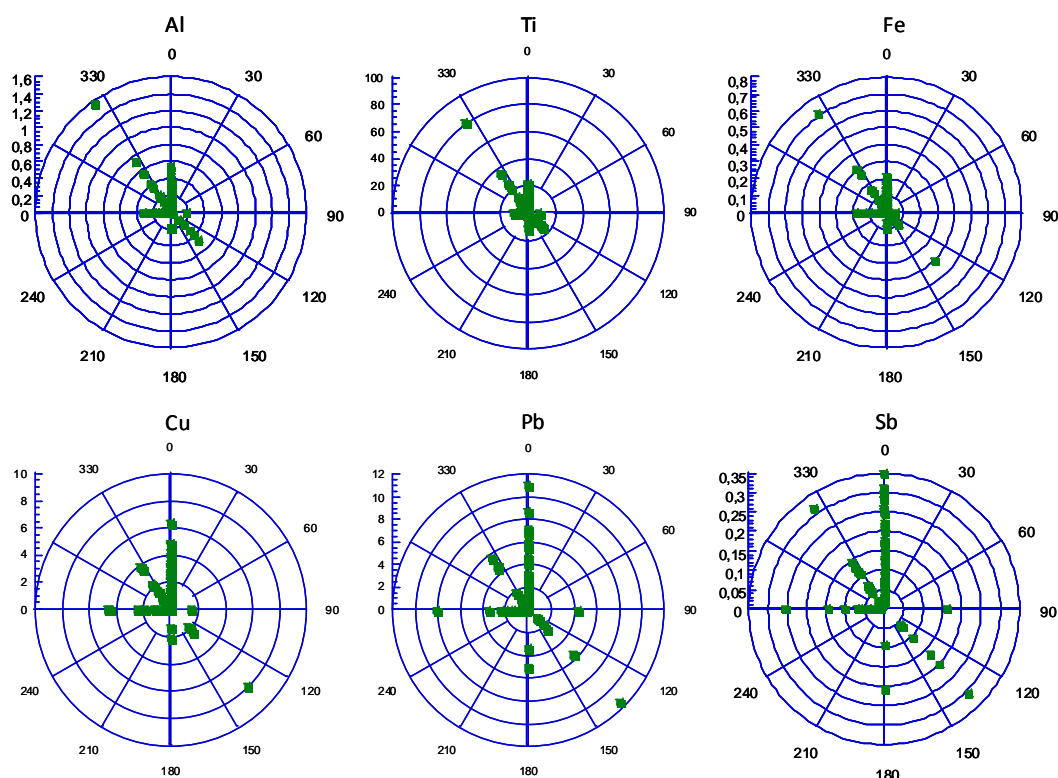


Figura 5.3.10. Concentración de elementos (ng m^{-3}) en función de la rosa de los vientos en el PM_{10} (Bertiz).

5.4. Estudio comparativo: Iturrama, Plaza de la Cruz y Bertiz

La Figura 5.4.1. representa la composición de las fracciones PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ de las estaciones de Iturrama, Plaza de la Cruz y Bertiz durante 2009. En las tres estaciones, la contribución de CIS y OM+EC a la masa total del PM_{10} fue similar, aproximadamente un 22-25%; sin embargo, en Bertiz el porcentaje de material mineral fue alrededor de un 30% menor que en Iturrama y Plaza de la Cruz. Del mismo modo, debido a la cercanía de Bertiz al mar Cantábrico, el porcentaje de aerosol marino en el PM_{10} fue un 40% mayor en Bertiz que en las estaciones de Iturrama y Plaza de la Cruz de Pamplona.

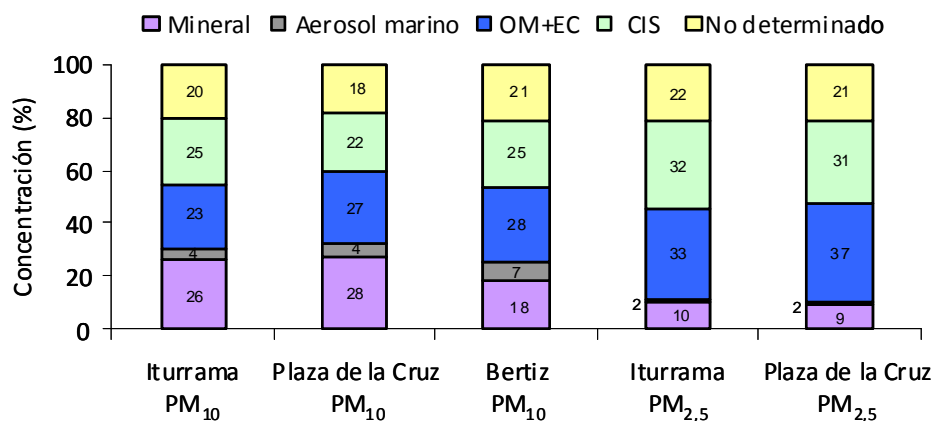


Figura 5.4.1. Composición química de PM₁₀ y PM_{2,5} en Iturrama, Plaza de la Cruz y Bertiz en 2009.

La composición del PM_{2,5} en Iturrama y Plaza de la Cruz se caracterizó por un aumento del 43% y del 28% en OM+EC y CIS con respecto al PM₁₀ en Iturrama, y del 37% y el 41% en OM+EC y CIS con respecto al PM₁₀ en Plaza de la Cruz.

Al disponer de datos simultáneos de la composición química en estaciones de diferentes características, rural (Bertiz), de fondo urbano (Iturrama) y de tráfico urbano (Plaza de la Cruz), se puede estimar la contribución regional, urbana y del tráfico de Navarra y Pamplona (Pey *et al.*, 2010) mediante la sustracción de las concentraciones registradas en Bertiz a las obtenidas en Iturrama (aporte urbano) y las concentraciones registradas en Iturrama a las obtenidas en Plaza de la Cruz (aporte del tráfico). Los niveles de fondo existentes en Pamplona no tienen por qué ser los mismos que en Bertiz, ya que presenta una climatología, geología y ubicación diferentes. Sin embargo, a partir de dichos valores puede realizarse una estimación, más o menos precisa, de los niveles de fondo urbano de Pamplona. Por otro lado, las concentraciones de la estación de Bertiz se tomaron como valores de nivel de fondo regional del PM₁₀ en la Comunidad Foral de Navarra; sin embargo, hay que tener en cuenta que dicho emplazamiento puede estar ligeramente influenciado por contaminaciones resultantes de los procesos urbanos que se desarrollan en poblaciones cercanas. Teniendo en cuenta estas consideraciones los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.4.1.

Los elementos principalmente asociados al tráfico en el PM₁₀ fueron OM+EC y el material mineral. En la estación de tráfico de Plaza de la Cruz se obtuvieron 1,70 $\mu\text{g m}^{-3}$ más de OM+EC que en la estación de Iturrama, lo que indica que un 23% del material carbonoso proviene directamente del tráfico, especialmente de vehículos diésel (Harri y Maricq, 2001; Rose *et al.*, 2006). El incremento de 1,17 $\mu\text{g m}^{-3}$ de material mineral fue debido principalmente a la mayor concentración de SiO₂, Al₂O₃ y Fe obtenida en Plaza de la Cruz. La concentración de SiO₂ y Al₂O₃ se

atribuye a la resuspensión de material mineral por acción del tráfico (Keuken *et al.*, 2010), mientras que el Fe se asocia con la abrasión y corrosión de frenos y neumáticos de vehículos (Norbeck *et al.*, 1998; Birmili *et al.*, 2006; Wahlin *et al.*, 2006). Por otra parte, la concentración media de Ca fue similar en Iturrama y Plaza de la Cruz (Yin y Harrison, 2008).

Tabla 5.4.1. Contribución anual rural, urbana y de tráfico de los componentes del PM₁₀ en Pamplona (2009). Rural= Bertiz, Urbana = Iturrama-Bertiz, Tráfico= Plaza de la Cruz- Iturrama.

Parámetro	Rural ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Urbana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Tráfico ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Urbana (%)	Tráfico (%)
OM+EC	4,30	1,37	1,70	19	23
CO ₃ ²⁻	0,55	1,88	-0,07	80	-
SiO ₂	1,36	-0,04	0,74	-	36
Al ₂ O ₃	0,45	-0,01	0,25	-	36
Ca	0,19	1,20	-0,09	92	-
Fe	0,09	0,24	0,11	56	25
K	0,15	-0,02	0,08	-	37
Mg	0,09	0,04	0,03	26	16
nmSO ₄ ²⁻	1,44	0,88	-0,22	42	-
NO ₃ ⁻	1,59	1,06	0,18	37	6
NH ₄ ⁺	0,57	0,44	0,12	39	11
Mineral	2,79	3,62	1,17	48	15
CIS	3,81	2,16	0,07	36	1

Sólo el 1% de los compuestos inorgánicos secundarios totales determinados en Plaza de la Cruz fueron atribuibles al tráfico. Mientras que el NO₃⁻ presentó un ligero incremento de 0,18 $\mu\text{g m}^{-3}$, el nmSO₄²⁻ fue 0,22 $\mu\text{g m}^{-3}$ menor con respecto a Iturrama, en ningún caso significativo. Un estudio similar realizado en Birmingham (Yin y Harrison, 2008) tampoco permitió detectar diferencias significativas entre las concentraciones de nitrato y sulfato de estaciones de fondo urbano y de tráfico, lo que descarta un origen ligado al tráfico. De tal manera que, la combustión de combustibles fósiles asociados a procesos urbanos tales como la generación eléctrica o los procesos industria parecen ser las principales fuentes de emisión de dichos compuestos.

En la Tabla 5.4.1. se indica cómo los elementos de origen mineral, CIS y OM+EC, forman parte de la contribución urbana de Pamplona. En la estación de Iturrama se obtuvieron 3,62 $\mu\text{g m}^{-3}$ más de material de origen cristal (especialmente CO₃²⁻, Ca, Fe y Mg) que en la estación de Bertiz, lo que indica que un 48% del polvo mineral proviene directamente de la actividad urbana, principalmente originada por la erosión del pavimento de las carreteras o las actividades industriales y de demolición existentes en la zona (Amato *et al.*, 2009).

La contribución de fondo regional de compuestos inorgánicos secundarios al PM₁₀ en Pamplona fue del 63%, lo que indica que el 36% del CIS restante fue originado en Pamplona como consecuencia de las emisiones ligadas a actividades antropogénicas, tales como la combustión de combustibles fósiles. Del mismo modo, el 19% del material carbonoso se asocia a las emisiones derivadas de las actividades contaminantes resultantes de los procesos urbanos desarrollados en Pamplona, tales como la generación eléctrica o la combustión incompleta de combustibles fósiles.

En lo referente a los elementos traza determinados en el PM₁₀, la estación de fondo rural de Bertiz sumó un total de 94 ng m⁻³, un 39% menos que las estaciones de Iturrama y Plaza de la Cruz, que alcanzaron concentraciones totales de elementos traza muy similares (Figura 5.4.3.). El fósforo fue el elemento mayoritario en Iturrama y Bertiz, suponiendo un 23 y un 35% por ciento de la masa total de elementos traza, respectivamente. Por otra parte, el Cu fue el elemento mayoritario encontrado en Plaza de la Cruz, alcanzando un 25% del total. Los elementos P y Ba disminuyeron con respecto al porcentaje de masa total desde Bertiz a Plaza de la Cruz, mientras que Ti, Mn y Cu sufrieron un ligero ascenso.

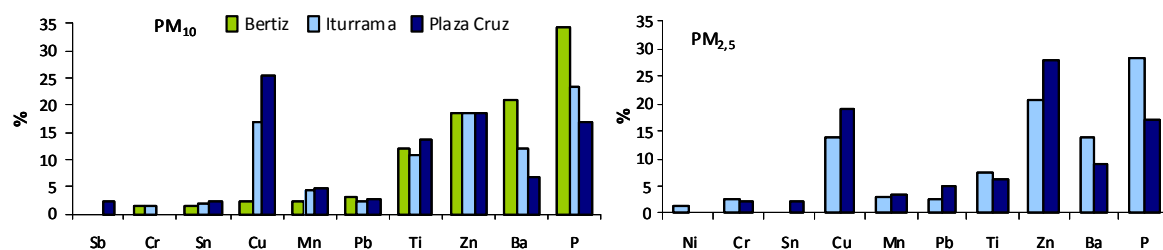


Figura 5.4.3. Contribución de los 10 elementos traza mayoritarios del material particulado en Bertiz, Iturrama y Plaza de la Cruz (2009).

En el PM_{2.5} el P continuó siendo el elemento traza mayoritario en Iturrama (28%), mientras que el Zn representó el metal más abundante en Plaza de la Cruz. En ambas estaciones P, Zn y Cu representaron el 63-64% del total de elementos traza, no encontrándose diferencias significativas en la contribución elemental.

El estudio másico comparativo y los gráficos representados en la Figura 5.4.4 permitieron separar los metales estudiados en dos grupos diferenciados según la dinámica espacial presentada. El primer grupo se caracterizó por exhibir concentraciones similares en Iturrama y Plaza de la Cruz y menores en Bertiz, y en el se agruparon metales como Mn, Zn, As, Hg y Pb. El segundo, que presentó una dinámica creciente de concentración desde Bertiz hasta Plaza de la Cruz, incluyó a los elementos Al, Ti, Fe, Cu, Sn y Sb. El Ni constituye una excepción, mostrando una

dinámica de concentración contraria de acuerdo con la sucesión Bertiz < Plaza de la Cruz < Iturrama.

Considerando todos los factores estudiados y detallados en la Sección 5.3. y la comparativa realizada entre Bertiz, Iturrama y Plaza de la Cruz, se puede considerar que Cu, Sn y Sb provienen directamente de las emisiones relacionadas con el tráfico. Así mismo, elementos de origen mineral, como Al, Ti y Fe, ven aumentada su concentración en Plaza de la Cruz por acción de la resuspensión de material particulado provocada también por el tráfico. Sin embargo, metales como Mn, Zn, As, Hg y Pb, al presentar concentraciones similares en Iturrama y Plaza de la Cruz, no se relacionan tanto con emisiones derivadas del tráfico sino con otras procedentes de procesos industriales en los polígonos situados en las afueras de Pamplona (Oliveira *et al.*, 2010), afectando de manera similar a la estación de fondo urbano de Iturrama y a la de tráfico urbana de Plaza de la Cruz.

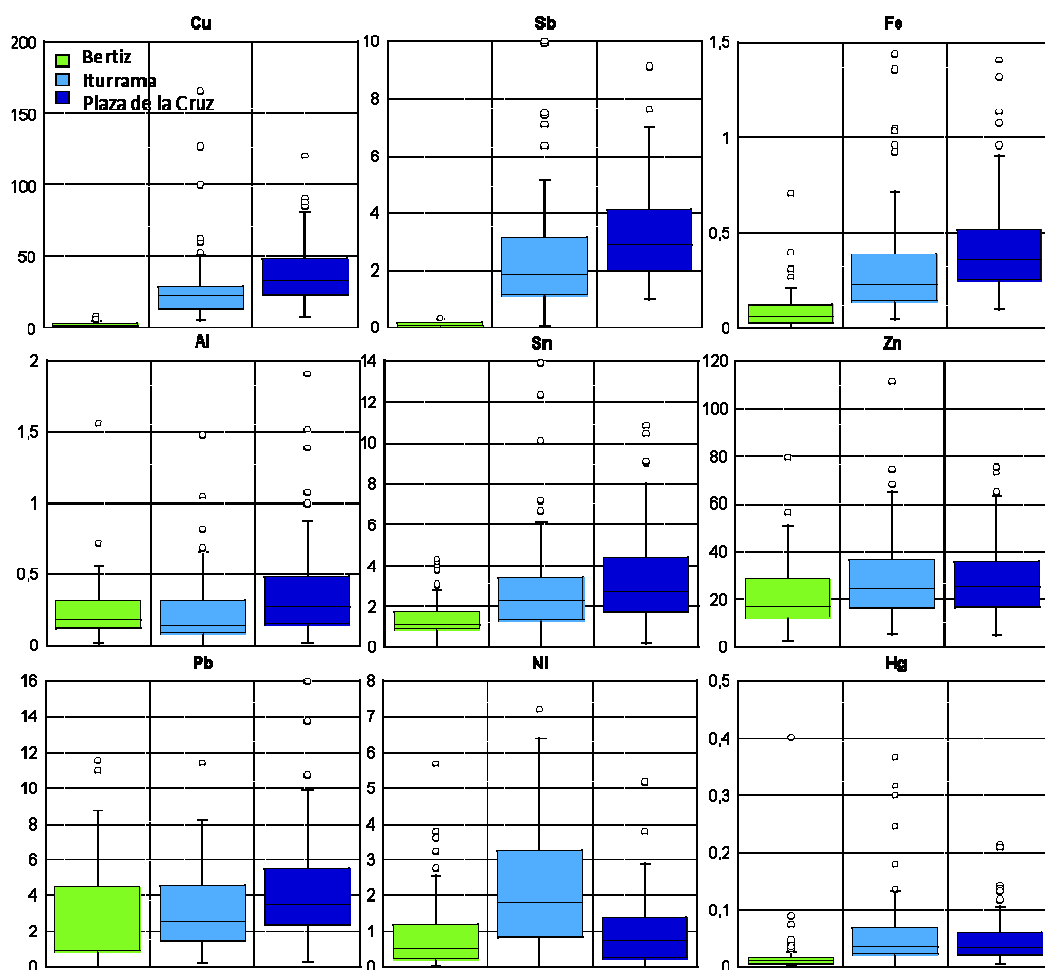


Figura 5.4.4. Diagrama de cajas de alguno de los elementos traza de Bertiz, Iturrama y Plaza de la Cruz, expresados en ng m^{-3} , a excepción de Al y Fe, que se expresan en $\mu\text{g m}^{-3}$.

5.5. Identificación y contribución de fuentes

Tal y como se expuso en el apartado de material y métodos, para la identificación y contribución de fuentes que afectaron al MPA de Plaza de la Cruz, Iturrama y Bertiz se utilizó el modelo estadístico *Positive Matrix Factorization* (PMF). Para la aplicación del modelo PMF se consideró que las estaciones de Iturrama y Plaza de la Cruz están afectadas por los mismos procesos de contaminación, tanto regional como a larga distancia. De este modo, puesto que el modelo trabaja mejor con un mayor número de datos, con el fin de obtener una mejor identificación de las fuentes, el modelo fue aplicado conjuntamente a los datos de PM₁₀ y PM_{2,5} de Iturrama y Plaza de la Cruz, ejecutándolo de forma separada en la estación rural de Bertiz.

En el caso de Pamplona se utilizaron un total de 18 variables para la realización del modelo PMF: C total, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, Na, Mg, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Sn, y Sb. Algunas especies fueron descartadas del análisis estadístico por alguno de los siguientes motivos: 1) especies cuyo valor fue, en más de un 50% de las muestras, menor que el límite de detección y cuya omisión no se esperó que afectase significativamente a la identificación de las fuentes; 2) especies cuya ratio señal-ruido fue inferior a 2 (Paatero y Hopke, 2003). Tras la aplicación del modelo se obtuvieron cinco factores u orígenes con influencia en la masa de PM₁₀ y PM_{2,5} de Iturrama y Plaza de la Cruz, nombrados como: tráfico-industrial, nitrato secundario, sulfato secundario, crustal y marino. En la Figura 5.5.1. se muestran los gráficos de regresión entre la masa observada y la estimada por el modelo. El modelo reprodujo la masa observada con una correlación de R² = 0,76 (PM₁₀) y R² = 0,80 (PM_{2,5}) en Iturrama, y los cinco factores explicaron respectivamente el 96% y 98% de la masa medida en las fracciones PM₁₀ y PM_{2,5}. En Plaza de la Cruz, la reproducción del modelo fue todavía mejor, obteniéndose una correlación (R²) de 0,85 entre las masas observada y estimada de ambas fracciones del material particulado. El porcentaje de masa explicada por los cinco orígenes obtenidos por el modelo PMF en Plaza de la Cruz fue de 101% (PM₁₀) y 90% (PM_{2,5}).

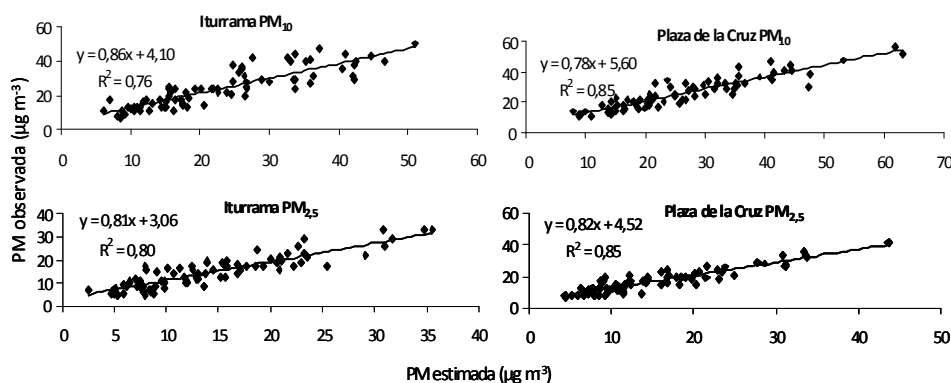


Figura 5.5.1. Comparación entre la masa diaria estimada por el modelo PMF y la masa observada.

En la Tabla 5.5.1. se recoge la contribución media de cada factor en Iturrama y Plaza de la Cruz para las fracciones PM_{10} y $PM_{2,5}$ (ver contribuciones diarias en las Tablas 3.VI, 3.VII, 3.VIII y 3.IX del anexo 3).

Tabla 5.5.1. Contribución media ($\mu\text{g m}^{-3}$) de los factores obtenidos por el modelo PMF en Bertiz, Iturrama y Plaza de la Cruz (2009).

Estación		Nitrato		Sulfato		
		Tráfico	secundario	secundario	Crustal	Marino
Iturrama PM_{10}	Media	3,99	4,48	4,41	8,13	2,08
	D.E.	4,02	5,68	3,58	6,56	2,58
	%	17,26	19,41	19,11	35,20	9,02
Plaza de la Cruz PM_{10}	Media	4,41	5,31	4,06	10,79	1,97
	D.E.	3,00	7,10	3,89	7,43	2,62
	%	16,63	20,00	15,32	40,65	7,41
Bertiz PM_{10}	Media	-	2,05	5,62	5,36	2,53
	D.E.	-	4,28	4,63	3,74	3,33
	%	-	13,16	36,11	34,48	16,25
Iturrama $PM_{2,5}$	Media	1,13	3,23	8,43	1,27	0,37
	D.E.	1,40	5,07	4,92	0,89	0,38
	%	7,85	22,39	58,41	8,81	2,53
Plaza de la Cruz $PM_{2,5}$	Media	1,43	4,01	7,71	1,54	0,47
	D.E.	1,48	5,99	4,66	2,44	0,58
	%	9,45	26,48	50,83	10,15	3,09

En la estación de Bertiz, para la aplicación del modelo PMF se utilizaron 15 variables: C total, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na, Mg, Al, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, y Pb. Una vez aplicado el modelo, se identificaron cuatro factores con influencia en la masa del PM_{10} , explicando el 95% de la masa medida: nitrato secundario, sulfato secundario, crustal y marino (Tabla 5.5.1) (ver contribuciones diarias en las Tablas 3.X del anexo 3). La correlación entre la masa del PM_{10} obtenida gravimétricamente y la estimada por el modelo presentó un valor de $R^2 = 0,73$ (Figura 5.5.2).

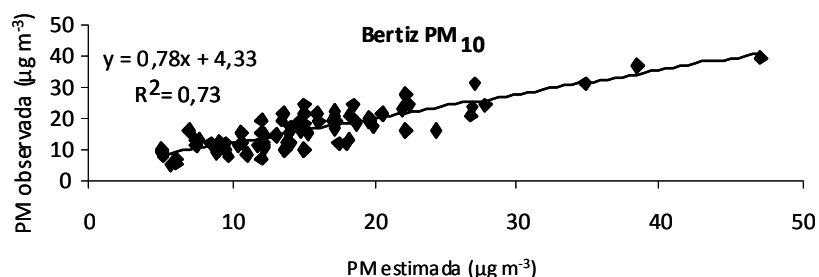


Figura 5.5.2. Comparación entre la masa diaria estimada por el modelo PMF y la masa observada.

Así mismo, las Figuras 5.5.3. y 5.5.4 representan los perfiles de cada factor y la contribución de cada uno de ellos a lo largo del tiempo para el PM_{10} analizado en Plaza de la Cruz y Bertiz respectivamente. Las columnas muestran la contribución en masa del elemento en cada factor, expresado en $\mu\text{g m}^{-3}$ y los diamantes indican el porcentaje de cada uno de los elementos atribuible a ese factor.

El factor caracterizado principalmente por elementos minerales, tales como Ca, Mg, Fe y K, se denominó fuente **crystal** (Santacatalina, *et al.*, 2010). El 50% del Ca y Mg de las muestras de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en Pamplona se encuentra asociado a este factor. La principal fuente de estas especies fue, posiblemente, la resuspensión de partículas locales y regionales motivada por el viento y procesos convectivos, así como por la influencia del transporte a larga distancia procedente del norte de África (Querol *et al.*, 2001). El diagrama temporal muestra concentraciones más elevadas durante los meses mayo-agosto, coincidiendo con el periodo del año en donde se produjo un 86% de intrusiones africanas. La fracción mineral explicó el 35% y 41% de la masa total del PM_{10} y el 9% y 10% de la masa de $PM_{2,5}$ en Iturrama y Plaza de la Cruz respectivamente.

El mismo factor de origen mineral fue determinado para las muestras de PM_{10} en Bertiz, caracterizado en este caso por la presencia de elementos como Al, Ca, Ti y Mg. La contribución de dicho factor fue de $5,36 \mu\text{g m}^{-3}$. Considerando dicha contribución como representativa del transporte regional de material crystal en Navarra, se deduce que el 66% del material mineral encontrado en Iturrama fue transportado desde fuera de la ciudad, y que el 25% del material mineral de Plaza de la Cruz se debe a una resuspensión local ligada al tráfico.

El segundo factor hallado en Pamplona y Bertiz se caracterizó por presentar un elevado porcentaje de sulfato y amonio, por lo que fue identificado como **sulfato secundario**. El carbono total, relacionado con el uso de combustibles fósiles, también forma parte de dicho factor, aunque con una contribución relativamente menor (28%). Este factor muestra buenas correlaciones con el sulfato ($R^2 = 0,77$) y el amonio ($R^2 = 0,63$) en las muestras de $PM_{2,5}$, siendo el que contribuyó en mayor medida al $PM_{2,5}$ (51-58%). El máximo obtenido durante agosto y septiembre podría deberse a la elevada velocidad de oxidación del SO_2 como consecuencia de las altas condiciones de oxidación (Sánchez de la Campa *et al.*, 2007) y la mayor actividad industrial desarrollada respecto al mes de julio. Esta misma dinámica se observa en las concentraciones de SO_2 , tal y como se resume en las Tablas 4.6.1.y 4.6.4. del capítulo de *Evaluación de los niveles de material particulado* de resultados.

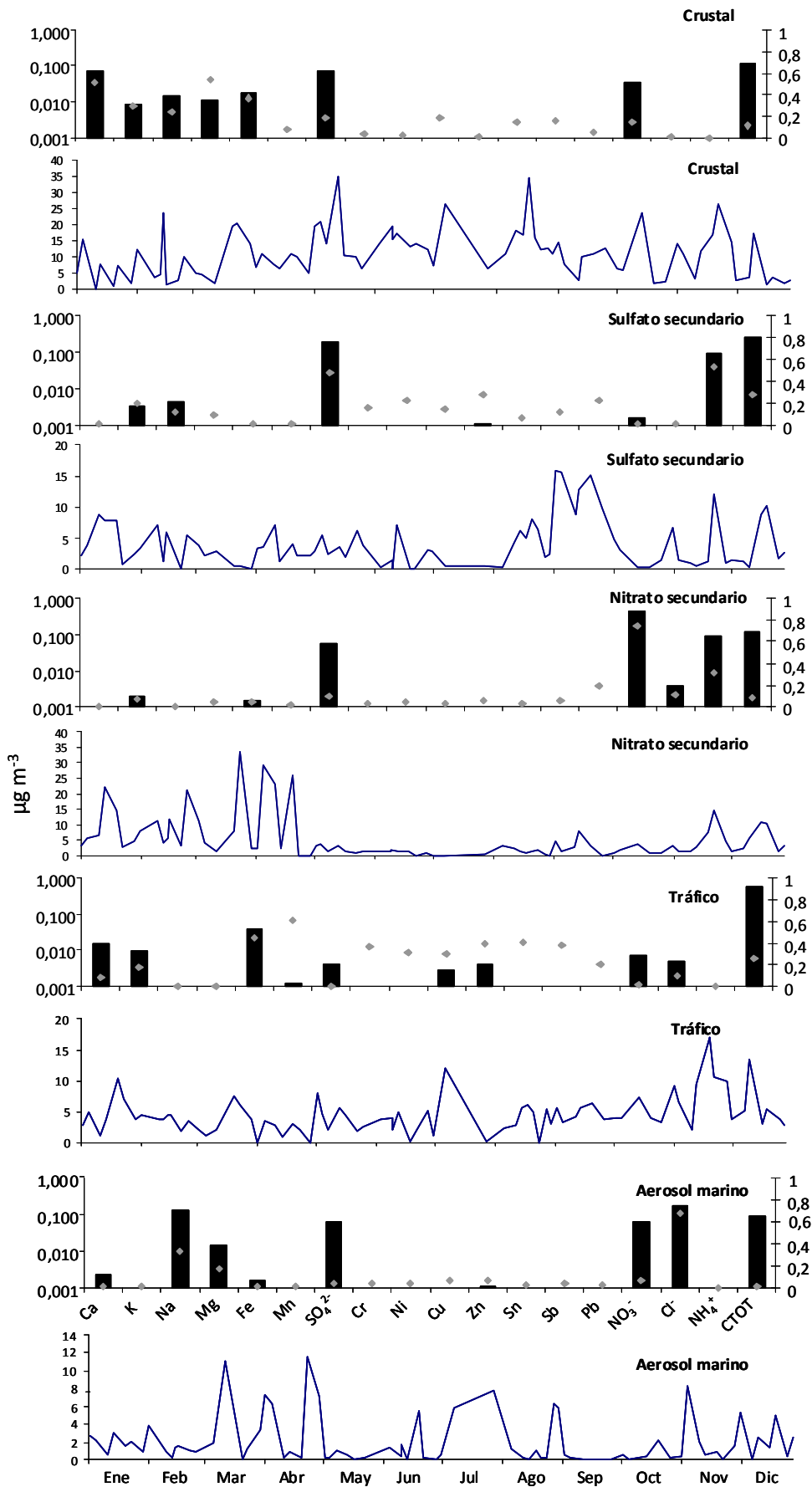


Figura 5.5.3. Perfiles y contribución diaria de los factores derivados del modelo PMF en Plaza de la Cruz (PM₁₀).

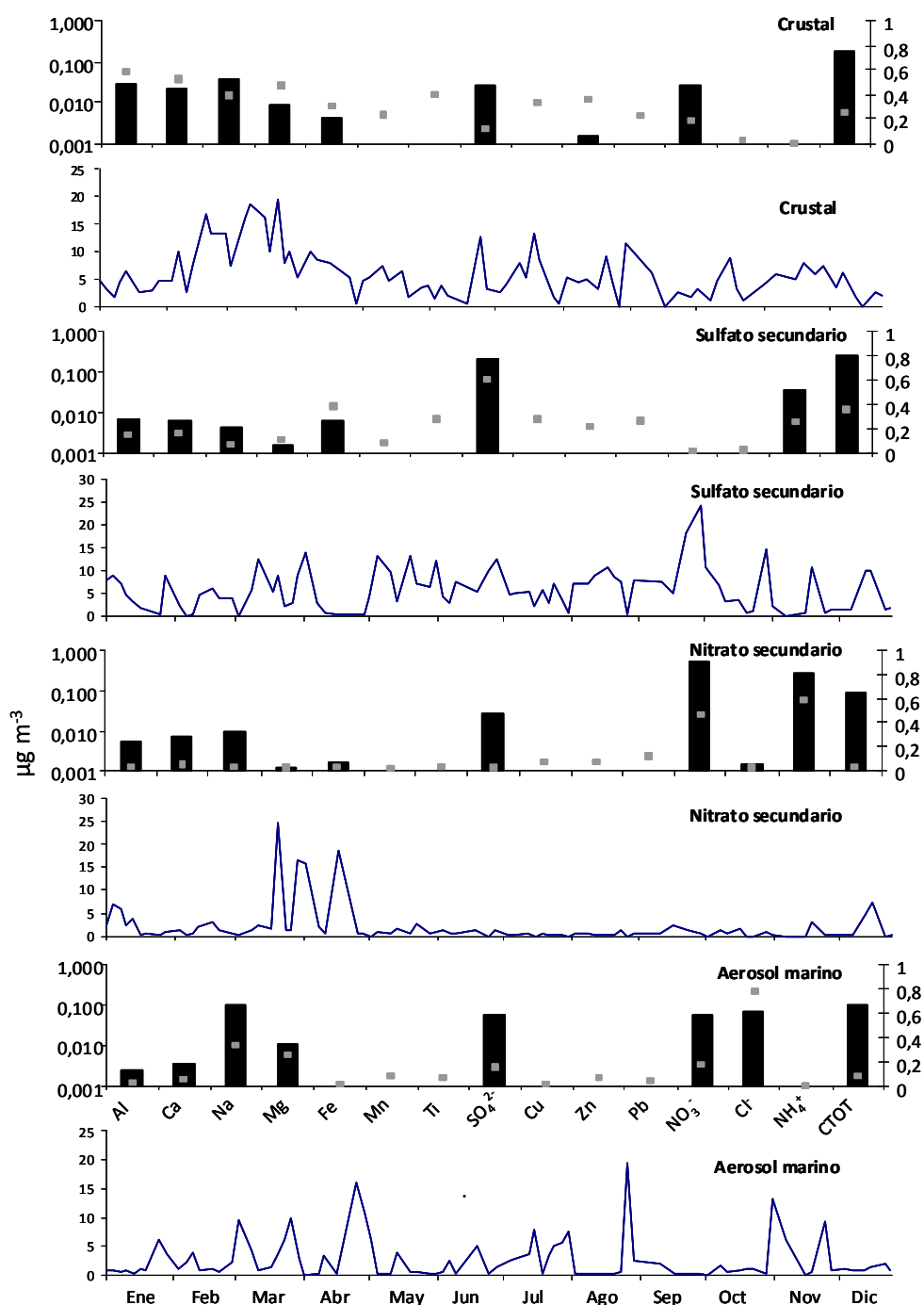


Figura 5.5.4. Perfiles y contribución diaria de los factores derivados del modelo PMF en Bertiz PM₁₀.

El 74% del nitrato presente en Pamplona quedó separado en un tercer factor, que se denominó **nitrato secundario**. Representó entre el 13-20% de la masa total de PM₁₀ mostrando contribuciones muy similares en Iturrama y Plaza de la Cruz y algo menores en Bertiz. La contribución del nitrato secundario en la fracción PM_{2,5} fue ligeramente superior en Plaza de la Cruz, representando un 26% frente al 22% de Iturrama (Tabla 5.5.1). Su contribución en invierno fue más del doble que en verano, tal y como se deduce de la distribución temporal (Figura 5.5.3.).

Esta variación temporal puede estar relacionada con la baja estabilidad térmica del nitrato amónico en verano (Mariani y Mello, 2007). La ratio $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ del perfil químico de Iturrama y Plaza de la Cruz fue mayor (5,2) que la ratio estequiométrica del NH_4NO_3 (3,4), comportamiento que puede ser explicado por la formación de NaNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, especialmente en verano.

Una cuarta fracción, caracterizada por presentar elevados niveles de CT (26%), Fe (46%) y elementos traza, fundamentalmente Mn, Zn, Cu, Sn y Sb (61%, 40%, 30% 41% y 39% respectivamente) fue identificada en Iturrama y Plaza de la Cruz, pero no en Bertiz. Esta fracción se relaciona principalmente con el **tráfico**. Los principales orígenes atribuidos a dichos elementos son la resuspensión de polvo asociado al tráfico, abrasión de ruedas y frenos, y quema de combustible (Almeida *et al.*, 2005; Kulshrestha *et al.*, 2009). La contribución media al PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ de Iturrama fue de 4,0 y 1,1 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente, y 4,4 y 1,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ en Plaza de la Cruz. Aunque la contribución del tráfico fue mayor en Plaza de la Cruz que en la estación de fondo urbano de Iturrama, la diferencia fue menor a la observada en otras publicaciones entre estaciones urbanas y de tráfico (Mazzei *et al.*, 2008).

El modelo PMF agrupó a todos los elementos traza en un mismo factor, no permitiendo separar las fuentes ligadas al tráfico de las derivadas de actividades industriales. Con el fin de identificar los metales asociados directamente al tráfico y aquellos de procedencia industrial, se realizó un análisis de componentes principales utilizando como variables únicamente los elementos traza, Al y Fe. Sin embargo, dicho estudio no permitió tampoco establecer una diferenciación clara en los orígenes de los metales. De este modo, teniendo en cuenta que la Cuenca de Pamplona no sustenta una industria muy pesada, se concluyó que el presente estudio no permitía diferenciar dichos orígenes. Sin embargo, los datos de la estación de Plaza de la Cruz están asociados a emisiones directas del tráfico, por lo que después del análisis de los resultados detallado en el apartado 5.3. y 5.4. se puede concluir que Cu, Sn y Sb se encuentran directamente relacionados con dicha actividad.

El quinto factor se caracterizó por aglutinar a los elementos Cl^- (75%), Na (35%) y Mg (20%), relacionándose con un origen **marino**. Fue el factor que mostró menor contribución a la masa total de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ de Iturrama y Plaza de la Cruz (3%-9%) mientras que en Bertiz dicha contribución alcanzó el 16%.

Otros elementos no típicamente marinos, como sulfato y nitrato, se encuentran ligeramente asociados a este factor. El enriquecimiento del perfil marino por elementos antropogénicos se produce durante aproximadamente los 80 km y 30 km que debe recorrer el

aerosol marino desde el Mar Cantábrico hasta alcanzar Pamplona y Bertiz respectivamente. Para cuantificar el efecto de la contaminación urbana en el aerosol marino, se puede comparar la estimación realizada por el modelo PMF con las medidas de Na realizadas (Mazzei *et al.*, 2008). La contribución de sodio a los demás factores fue muy pequeña, por lo que se asume que la totalidad de este elemento tiene procedencia marina. De este modo, es posible calcular la concentración de sodio no contaminado (Cheng *et al.*, 2005) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$[\text{marino}]_{\text{PM}_{10}} = 2,54 \cdot [\text{Na}] \quad (1)$$

Comparando la concentración de aerosol marino “sucio”, estimada por el modelo PMF, y el aerosol marino “limpio”, calculado mediante la ecuación 1, se puede cuantificar el aporte de los compuestos inorgánicos secundarios al aerosol marino estimado por el modelo PMF. Los resultados indican que aproximadamente 0,6-0,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ de los 2,0 $\mu\text{g m}^{-3}$ asignados por el PMF al aerosol marino en Pamplona y 1,2 $\mu\text{g m}^{-3}$ de los 2,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ asignados en Bertiz se deben al aporte de nitrato y sulfato secundarios.

***Influencia del origen de las masas de aire sobre la concentración y
la composición química del MPA***

6. INFLUENCIA DEL ORIGEN DE LAS MASAS DE AIRE SOBRE LA CONCENTRACIÓN Y LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MPA

6.1. Escenarios de transporte atmosférico

La variabilidad de los niveles de material particulado en suspensión depende en gran medida de diferentes procesos meteorológicos que permiten o dificultan la difusión de la contaminación atmosférica. Se han analizado los periodos en los que se alcanzaron niveles de concentración de partículas máximos y mínimos en el área de estudio durante el año 2009. A través del estudio de las series temporales de los valores diarios del MPA y el origen de las masas de aire se han identificado dichos episodios, asignándoles un origen o causa en función del análisis de correlación con otras especies contaminantes. De este modo, se han determinado situaciones tipo con características definidas. En las Tablas 4.I. y 4.II. del anexo 4 se muestran los resultados de dicho análisis, indicándose los periodos de niveles de concentración de partículas máximos y mínimos en las tres estaciones estudiadas.

Se ha identificado un total de 22 eventos de varios días de duración (2-7 días) con altos niveles de PM_{10} y $PM_{2,5}$. Los episodios de contaminación registrados se clasifican en cuatro grupos diferenciados: intrusión de masas de aire de Europa, episodios de contaminación local, intrusión de material mineral del norte de África y episodios regionales de recirculación. Las concentraciones medias de material particulado durante el desarrollo de dichos episodios fueron 42-44 $\mu\text{g m}^{-3}$ (PM_{10}) y 27-30 $\mu\text{g m}^{-3}$ ($PM_{2,5}$) en Iturrama y Plaza de la Cruz respectivamente. La Tabla 6.1.1. recoge el valor medio diario registrado en cada tipo de estación de medida durante cada uno de estos eventos. También se han estudiado los episodios sucedidos a lo largo de 2009 caracterizados por presentar niveles muy bajos de material particulado ($< 15 \mu\text{g m}^{-3} PM_{10}$). Dichos episodios suceden bajo escenarios meteorológicos de advección atlántica, que provocan la renovación de las masas de aire atmosférico.

Tabla 6.1.1. Promedio de los valores diarios de MPA ($\mu\text{g m}^{-3}$) determinado durante episodios con altos niveles de partículas identificado en Iturrama y Plaza de la Cruz durante 2009.

	$\mu\text{g m}^{-3}$	EU	LOCAL	NAF	RE
Iturrama	PM_{10}	49	39	42	34
	$PM_{2,5}$	37	25	19	19
Plaza de la Cruz	PM_{10}	52	41	42	38
	$PM_{2,5}$	40	27	23	31

6.1.1. Episodios de advección atlántica

A lo largo del periodo de estudio, enero-diciembre de 2009, las advecciones de masas de aire procedentes del océano Atlántico constituyeron los episodios meteorológicos más frecuentes (60%). La presencia de anticiclones del Atlántico norte, que provocan la entrada de grandes masas de aire frío en la Península Ibérica y bajas presiones al noroeste u oeste de la misma, son los principales escenarios meteorológicos que originan el transporte de masas de aire desde el Atlántico en España (Rodríguez *et al.*, 2003)(Figura 6.1.1.).

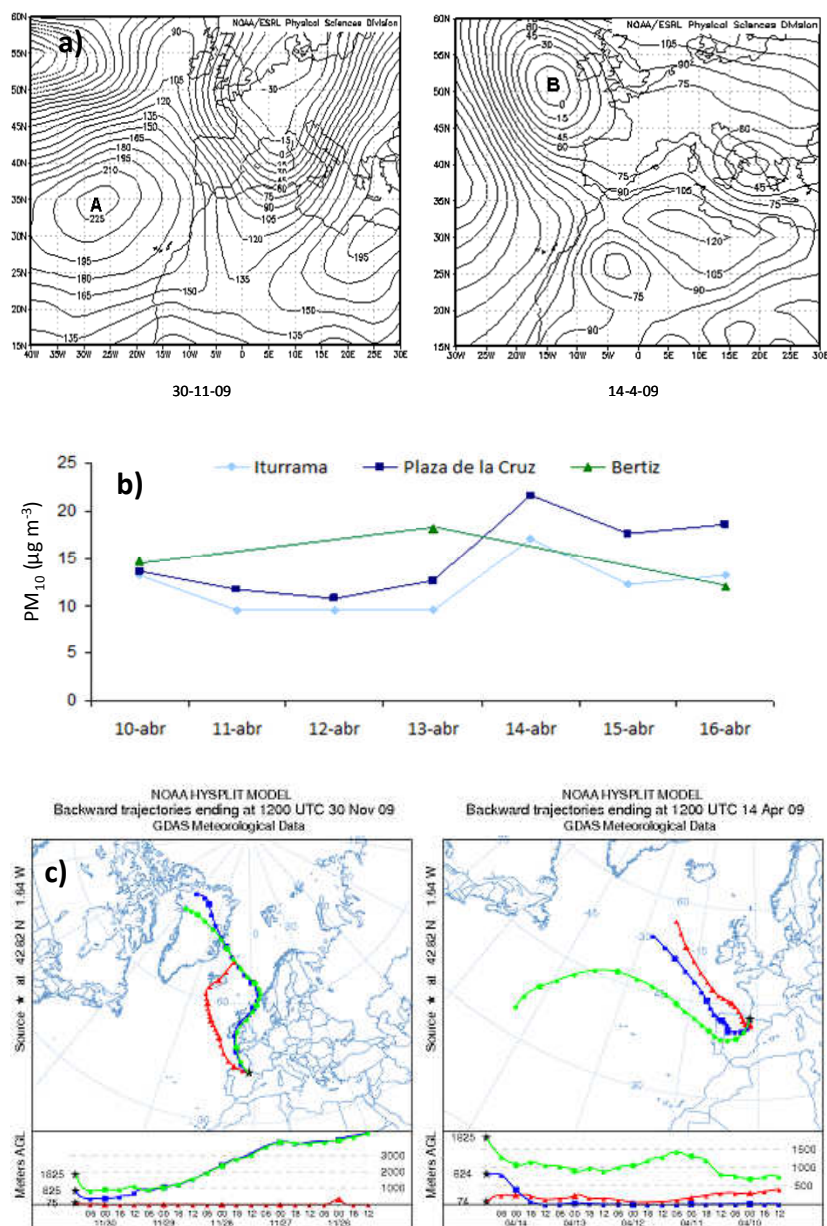


Figura 6.1.1. (a) Mapas de altura a 1000 mb para los días 30-11-09 y 14-4-09 (NOAA Air Resources Laboratory). (b) Niveles diarios de PM₁₀ obtenidos en Iturrama, Plaza de la Cruz y Bertiz durante el periodo 10/4/09-16/4/09. (c) Análisis de retrotrayectorias confirmando el origen atlántico de las masas de aire.

Este tipo de fuentes posee una gran capacidad de renovación de la atmósfera, al estar asociadas generalmente a elevadas precipitaciones, provocando así una importante disminución en los niveles de material particulado. Los resultados expuestos en el capítulo 4.5. indican que la concentración media de MPA asociada a los días de transporte atlántico fue significativamente inferior en todas las estaciones estudiadas. En el conjunto de los días estudiados se ha identificado una media de 16 eventos de entre 2 y 6 días de duración con niveles bajos de material particulado, con una media de 12 y 15 $\mu\text{g m}^{-3}$ de PM_{10} en Iturrama y Plaza de la Cruz respectivamente.

En la Figura 6.1.1. se representan dos de los eventos de advección atlántica encontrados en el área de estudio durante 2009, representativos de los dos episodios meteorológicos que con mayor frecuencia provocan dicha situación.

6.1.2. Intrusiones de masas de aire africanas

Debido a su proximidad al norte de África, la Península Ibérica registra una elevada influencia de las emisiones de material particulado atmosférico natural procedente de los desiertos del Sahara y del Sahel. El 70% de las superaciones del límite diario del PM_{10} registradas en las estaciones españolas (EMEP, “*Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the long-Range-Transmission of Air Pollutants in Europe*”) son atribuibles a intrusiones de polvo mineral africano (Escudero *et al.*, 2007a y b). Sin embargo, dicha influencia disminuye de sur a norte de la Península ibérica (Querol *et al.*, 2009). Por esta razón, en 2009, los episodios de transporte de masas de aire desde el norte de África se produjeron únicamente en el 8% de los días de muestreo, frente al 30% de episodios obtenidos en el sureste de las estaciones españolas.

El transporte de masas de aire desde las zonas desérticas del norte de África se produce principalmente bajo los dos escenarios meteorológicos descritos a continuación. Los episodios africanos producidos durante los meses de invierno-primavera se caracterizan por la presencia de sistemas de bajas presiones en el suroeste y oeste de la Península Ibérica (costa de Portugal y estrecho de Gibraltar e islas Canarias). Sin embargo, en verano el escenario meteorológico que se desarrolla en el norte de África está regido por la baja térmica sahariana, resultado de las elevadas temperaturas que alcanza el desierto del Sahara, que intensifican el anticiclón norteafricano. Los procesos convectivos derivados de las elevadas temperaturas en superficie sobre las zonas emisoras generan una inyección de material particulado en altura (Rodríguez *et al.*, 2001), mientras que el movimiento de masas de aire cargadas de partículas en altura favorece un transporte vertical del material particulado a capas inferiores de forma continuada.

Por esta razón, el transporte desde el norte de África suele estar asociado a incrementos en los niveles de MPA, especialmente de la fracción gruesa, tal y como se aprecia en los niveles medios de la Tabla 6.1.1. En el ejemplo de la Figura 6.1.2. se puede observar el incremento que sufre el PM_{10} en las estaciones de Iturrama y Plaza de la Cruz durante los episodios de intrusión africana ocurridos del 19 al 23 de mayo y del 13 al 18 de junio de 2009. Dichos episodios representan el 22% de los eventos con altos niveles de material particulado registrados en 2009.

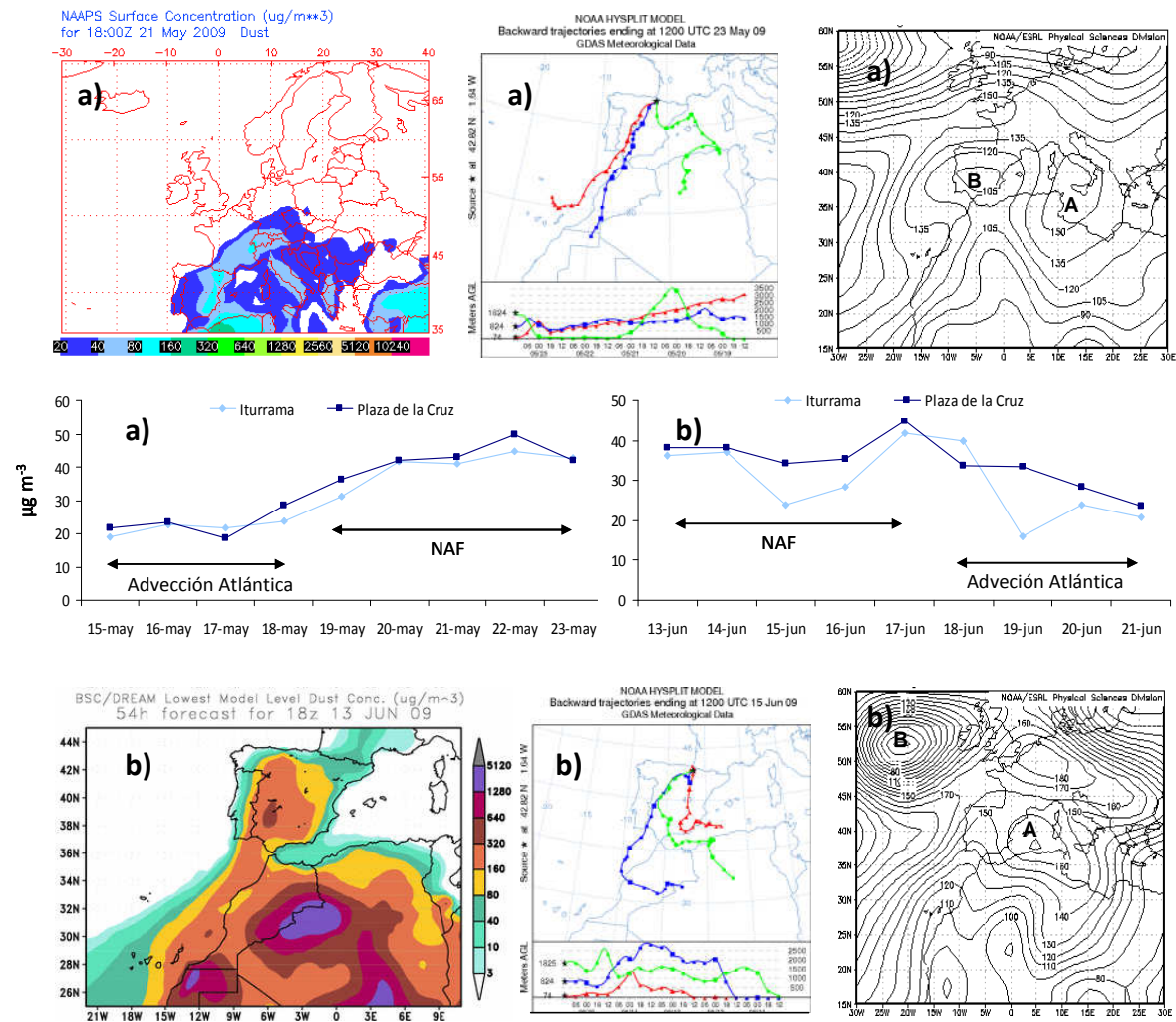


Figura 6.1.2. (a) Episodio norteafricano del 19/5/09-23/5/09, característico por la presencia de una borrasca al suroeste de España. Mapa de altura a 1000 mb para el 22/5/09 (NOAA Air Resources Laboratory), retrotrayectoria del 23/5/09, mapa NAAPS de $\mu g m^{-3}$ de MPA en superficie del 21/5/09 y niveles medios de PM_{10} en Iturrama y Plaza de la Cruz. (b) Episodio norteafricano del 13/6/09-18/6/09, característico por la presencia de altas presiones en el norte de África. Mapa de altura a 1000 mb para el 13/6/09, retrotrayectoria del 15/6/09, mapa BCS/DREAM de $\mu g m^{-3}$ de MPA en superficie del 13/6/09 y niveles medios de PM_{10} en Iturrama y Plaza de la Cruz.

6.1.3. Episodios de origen Europeo

El transporte de masas de aire del centro de Europa fue, en 2009, el episodio meteorológico más común en Navarra (17%), después de la advección de las masas de aire procedentes del Océano Atlántico. Diversos estudios relacionan el aumento de los niveles de material particulado con la intrusión de masas de aire de Europa, evento especialmente significativo en el norte de la Península (Alonso *et al.*, 2000; Gangoiti *et al.*, 2002; Viana *et al.*, 2003). Estos escenarios no son fáciles de identificar, ya que pueden estar relacionados con episodios simultáneos de contaminación antropogénica local y regional. En el presente trabajo se han considerado episodios de contaminación antrópica de origen europeo todos aquellos eventos en los que se ha observado un incremento simultáneo en los niveles de MPA en las estación urbana, de tráfico y rural, y cuyas retrotrayectorias indicaron procedencia europea.

Este tipo de advección ocurre generalmente bajo dos escenarios meteorológicos: 1) anticiclón sobre las islas Británicas o el Oeste del continente europeo; 2) depresión sobre el sureste europeo (menos frecuente). Tales escenarios suelen presentar una duración media de 2-10 días y son mucho más comunes en invierno que en verano. En 2009 dichos episodios representaron el 22% de los eventos con altos niveles de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en Navarra, todos ellos registrados durante los meses de febrero-abril. Por ello, se piensa que en este tipo de episodios europeos las condiciones de gran estabilidad atmosférica inducidas por situaciones anticiclónicas persistentes durante los meses de invierno también juegan un papel importante en la acumulación de contaminantes.

Tal y como se aprecia en la Figura 6.1.3., la advección de masas de aire desde Europa puede ocasionar un ascenso marcado de los niveles de MPA, especialmente en la fracción fina. En este contexto, el 27-2-09, se incrementaron los niveles de $PM_{2,5}$ en Iturrama y Plaza de la Cruz hasta 75 y 86 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente.

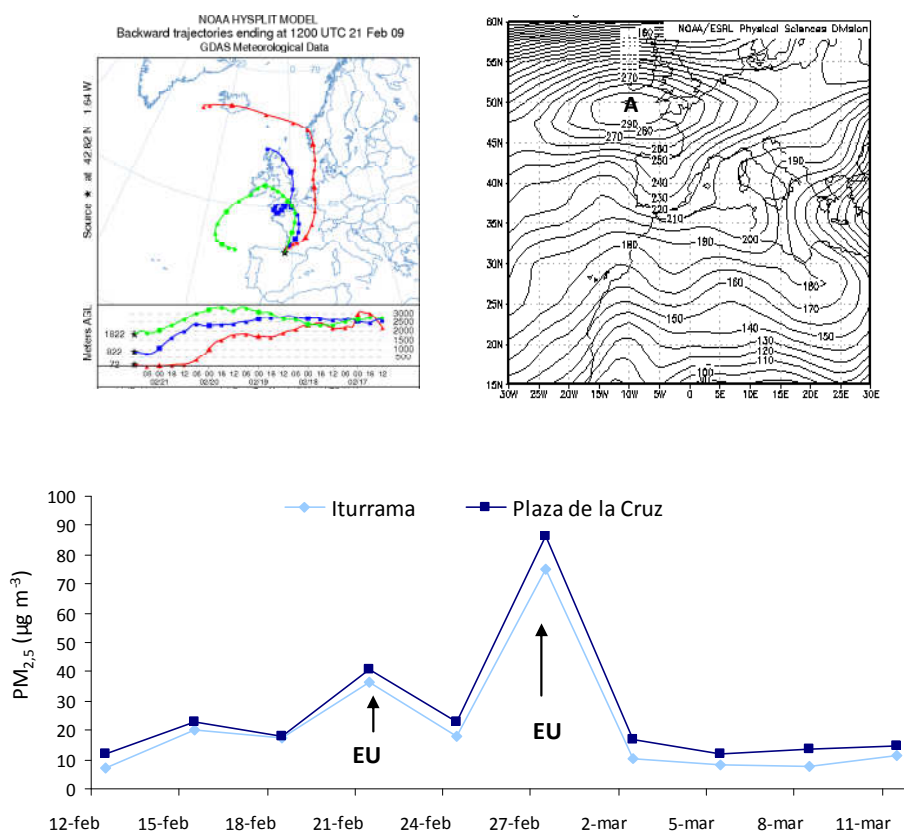


Figura 6.1.3. Escenario meteorológico más frecuente que favorece los vientos de origen centroeuropeo. Ejemplo de mapa de altura geopotencial (1000 mb, NOAA Air Resources Laboratory), retrotrayectoria del 21-2-09, y niveles medios diarios de PM_{2,5} en Iturrama y Plaza de la Cruz.

6.1.4. Episodios antropogénicos locales

En este tipo de episodios se alcanzaron elevados niveles de MPA de manera simultánea en las estaciones de Iturrama (urbana) y de Plaza de la Cruz (tráfico urbana). La estación rural de Bertiz, sin embargo, no experimentó un aumento en sus niveles. Esto confirma que han sido las fuentes urbanas locales (tráfico, sistemas de calefacción, industria, etc.) las causantes de los aumentos de los niveles de MPA. Tal y como se aprecia en la Tabla 6.1.1., Iturrama registró en promedio, durante este tipo de episodios, valores comprendidos entre 39 y 25 $\mu\text{g m}^{-3}$ de PM₁₀ y PM_{2,5}, mientras que en Plaza de la Cruz dichos valores oscilaron entre 41 y 27 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente. Del estudio de series temporales se concluye que éste episodio representó el 43% de los eventos con altos niveles de MPA en Navarra durante 2009.

Las series de valores medios diarios de MPA mostraron ciclos semanales característicos, mostrando un aumento gradual de los niveles de partículas a lo largo de la semana, con un descenso acusado los fines de semana, al reducirse el flujo diario de tráfico (Figura 6.1.4.). De este modo, se observa también un aumento de los niveles de contaminantes gaseosos (SO₂, NO_x y CO). En la Figura 6.1.4. se representa un ejemplo de episodio de contaminación local registrado desde

el 24-11-09 hasta el 27-11-09. Su principal característica es el incremento paulatino de los niveles de PM_{10} y los gases NO , NO_2 y CO registrados en las estaciones de Iturrama y Plaza de la Cruz durante los días laborables, y un marcado descenso durante el fin de semana (28 y 29 noviembre).

La presencia de sistemas de alta presión estacionarios situados en la Península también favorece este tipo de episodios de contaminación, provocando el enfriamiento de las masas de aire en superficie, el aumento de vientos superficiales de poca intensidad y formación de inversiones térmicas. Bajo estas condiciones sinópticas, las retrotrayectorias calculadas procedían en su mayoría de los sectores europeo, Atlántico noroeste y recirculación.

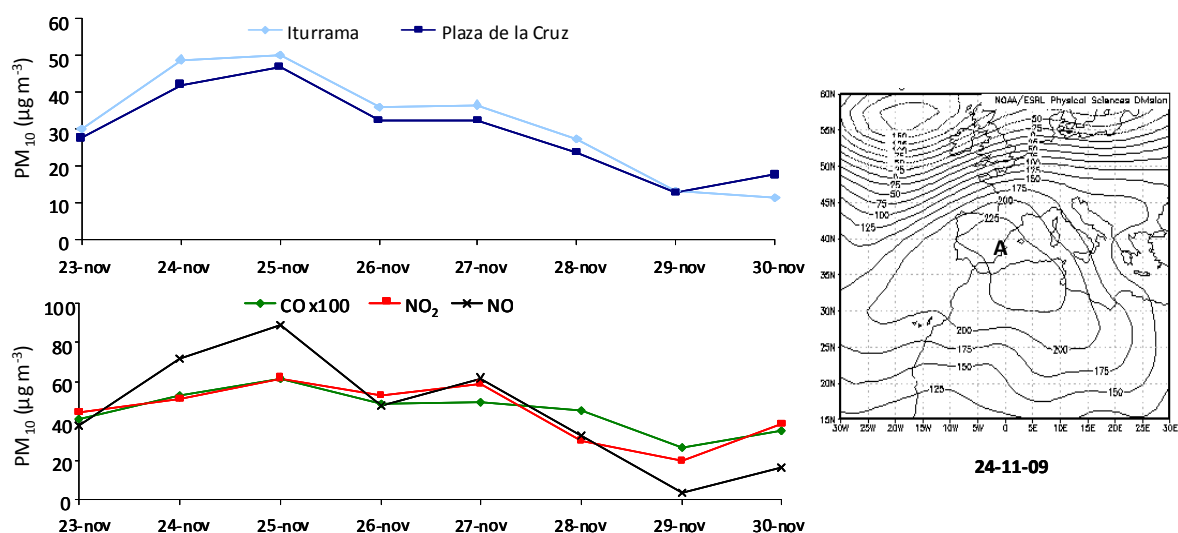


Figura 6.1.4. Escenario de contaminación local durante el mes de noviembre de 2009 en Pamplona. Valores medios diarios de PM_{10} y concentración de contaminantes gaseosos en Iturrama y Plaza de la Cruz (los niveles de CO están multiplicados por 100 y expresados en $mg\ m^{-3}$). Mapa de altura geopotencial (1000 mb) del 24-11-09 (NOAA Air Resources Laboratory).

Los datos de PM_{10} observados los días 27 y 30 de noviembre en la estación rural de Bertiz fueron 20 y $10\ \mu g\ m^{-3}$ respectivamente, lo que no supone un incremento significativo de los niveles de material particulado. Este hecho corrobora la existencia del episodio de contaminación local en la capital de la Comunidad Foral de Navarra.

6.1.5. Episodios regionales

Otra de las situaciones episódicas de aumento de los niveles de material particulado fue la contaminación regional. Este tipo de evento se caracteriza por un incremento del MPA tanto en las estaciones urbanas como en las rurales. Durante el periodo de estudio de 2009, únicamente el 8% de los eventos de contaminación registrados en Navarra fueron atribuidos a episodios de contaminación regional.

Tales situaciones están asociadas generalmente a la formación de un centro de bajas presiones desarrollado en el centro de la Península, junto con retro trayectorias de origen regional (falta de advección de masas de aire desde el exterior de la Península) con escasa renovación de masas de aire a escala regional. Esta situación se ve favorecida principalmente en los meses de verano, donde la escasez de precipitación y el elevado grado de radiación solar posibilitan el incremento de los niveles de material particulado. Un incremento simultáneo en los niveles de ozono también suele ser significativo de los procesos de contaminación regional (Millán *et al.*, 2000).

En la Figura 6.1.5. se representan las variaciones de los niveles de material particulado (PM₁₀) de las estaciones rural, urbana y de tráfico durante un episodio regional registrado entre los días 29 de junio y 2 de julio. Se observa cómo los niveles de partículas obtenidos en la estación rural de Bertiz están muy próximos a los registrados en las estaciones de Iturrama y Plaza de la Cruz, lo que indica una contribución importante de material particulado desde las estaciones urbanas a las rurales por recirculación de las masas de aire.

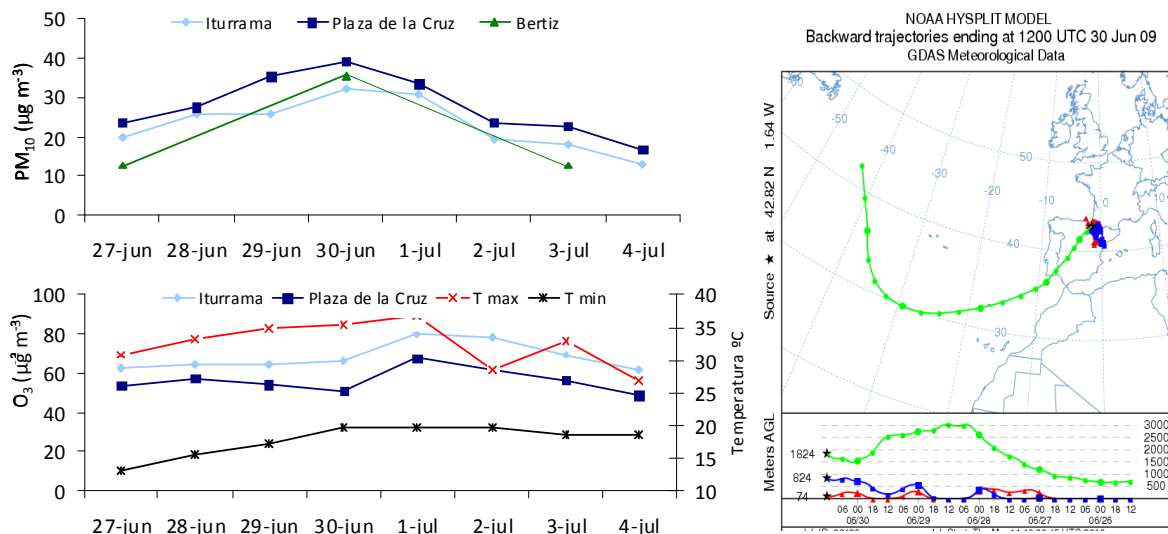


Figura 6.1.5. Escenario regional durante los meses junio-julio 2009 en Pamplona. Valores medios diarios de PM₁₀ Iturrama, Plaza de la Cruz y Bertiz del 27-6-09 hasta el 4-7-09. Temperaturas máxima y mínima y concentración de O₃ durante el mismo periodo. Retrotrayectoria calculada para el 30-6-09.

Por otro lado, se han representado en la Figura 6.1.5. las series de valores diarios de concentración de O₃ y temperaturas máxima y mínima en las estaciones de Pamplona. Se observan valores muy elevados de ozono durante dicho periodo, con máximos diarios alrededor de 110 µg m⁻³ en las horas punta del día y temperaturas realmente elevadas, con mínimas diarias de 19 °C.

6.1.6. Episodios de contaminación local en Bertiz

Durante 2009, un 20% de los días de muestreo (datos gravimétricos) registraron concentraciones de PM_{10} superiores en la estación rural de Bertiz que en las estaciones urbana y de tráfico urbana de Pamplona (Figura 6.1.6.). De éstos, un 67% de los casos ocurrieron durante los meses de marzo-mayo, coincidiendo con la época en la que tradicionalmente se realizan trabajos de quema de ribazos, espueñas y cuentas por parte de agricultores y ganaderos como herramienta de gestión forestal (Ley Foral 501/2009).

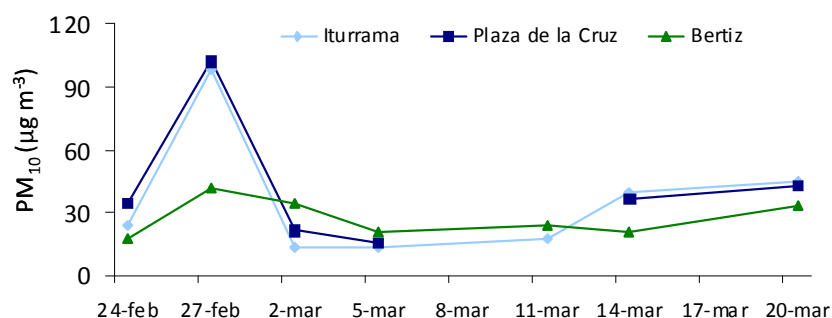


Figura 6.1.6. Escenarios de contaminación local en la estación rural de Bertiz por influencia de las labores agrícolas (2/3/09-11/3/09).

6.2. Influencia del origen de las masas de aire en la composición química del material particulado

Tal y como se ha señalado con anterioridad, el origen de las masas de aire puede inducir variaciones en la composición química del material particulado atmosférico. Con el fin de examinar la composición química del PM_{10} y $PM_{2,5}$ e identificar posibles trazadores para los eventos de contaminación específicos descritos anteriormente, se ha normalizado la concentración de los componentes con respecto a la concentración del MPA, expresándose los resultados en porcentaje en peso.

La Tabla 6.2.1 recoge los valores medios anuales de los componentes mayoritarios (expresados en porcentaje) del PM_{10} y $PM_{2,5}$ en las estaciones de Iturrama, Plaza de la Cruz y Bertiz, así como la contribución media de los factores obtenidos tras la aplicación del modelo PMF. A continuación se compararan dichos valores medios con los obtenidos para cada episodio de contaminación específico.

Tabla 6.2.1 Composición química media de PM₁₀ y PM_{2,5} y contribución de los factores obtenidos mediante el PMF en Iturrama, Plaza de la Cruz y Bertiz durante 2009. Datos expresados en porcentaje en peso.

Fuente	PM ₁₀ (%)			PM _{2,5} (%)	
	Iturrama	Plaza de la Cruz	Bertiz	Iturrama	Plaza de la Cruz
Mineral	26	28	18	10	9
Marino	4	4	7	2	2
Química OM+EC	23	27	28	33	37
CIS	25	22	25	32	31
Indet	20	18	21	22	21
Tráfico	17	6	-	8	9
Nitrato Secundario	19	20	13	22	26
PMF Sulfato Secundario	19	15	36	58	51
Mineral	35	41	34	9	10
Marino	9	8	16	3	3

6.2.1. Episodios de advección atlántica

La composición química del material particulado mostró un aumento muy significativo en la concentración de aerosol marino (Figura 6.2.1.), especialmente en la fracción gruesa, durante los episodios de advección atlántica registrados en 2009 en las distintas estaciones de muestreo.

La influencia de los episodios atlánticos en la componente marina supuso entre un 19 y un 22% de la masa total del PM₁₀ en las tres estaciones estudiadas (Figura 6.2.1.), aspecto que resultó más evidente en las estaciones de Pamplona, donde la media anual atribuible a la fracción marina fue de un 8-9% (Tabla 6.2.1.). En el caso del PM_{2,5}, bajo este tipo de episodios también se detectó un ligero incremento en la contribución marina y del sulfato secundario, así como una disminución en la contribución del nitrato secundario, especialmente relevante en la estación de Iturrama.

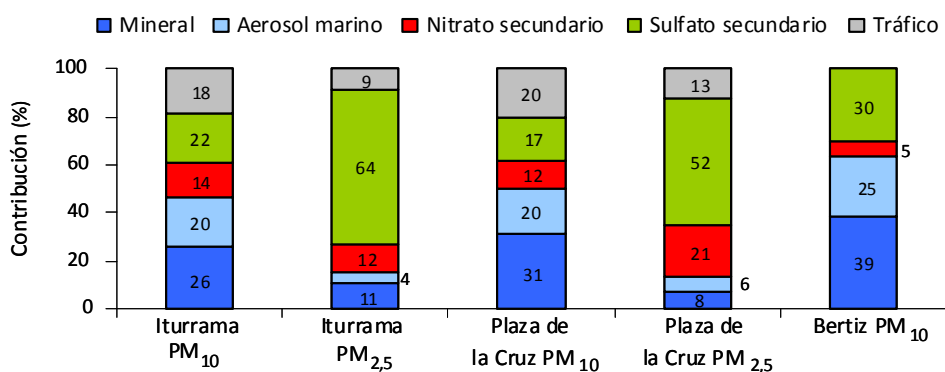


Figura 6.2.1. Contribución media (%) de los factores obtenidos por aplicación del modelo PMF durante episodios de advección atlántica en Iturrama, Plaza de la Cruz y Bertiz.

6.2.2. Intrusiones de masas de aire africanas

Diversos elementos de origen mineral, tales como Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ti y Rb, han sido considerados por diversos autores (Koçak *et al.*, 2007; Saliba *et al.*, 2010) trazadores de episodios de intrusión de material mineral procedente del norte de África. Efectivamente, tal y como se aprecia en la Figura 6.2.2., dichos elementos presentaron concentraciones significativamente superiores durante los eventos de intrusión de masa de aire procedentes África, que junto con las retrotrayectorias calculadas corroboraron el aporte de polvo de origen Sahariano al global del material particulado.

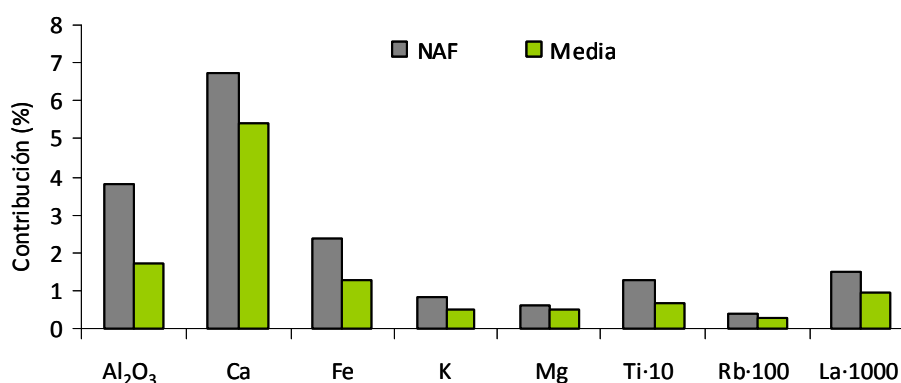


Figura 6.2.2. Concentración media (%) de Al₂O₃, Ca, Fe, K, Mg, Ti, Rb y La en Iturrama (PM₁₀) durante episodios de intrusión de masa de aire africano y media anual de 2009.

De hecho, en las estaciones de Plaza de la Cruz y Bertiz se obtuvieron buenas correlaciones entre la concentración de PM₁₀ y algunos de los elementos anteriormente mencionados durante este tipo de episodios. Así, la fracción PM₁₀ en Plaza de la Cruz mostró correlaciones altamente significativas con Fe, Ti y Al ($R^2 = 0,88-0,91$, $p < 0,01$), mientras que en Bertiz se obtuvieron buenas correlaciones con Al, Fe, K, Ti y La ($R^2 = 0,81-0,87$, $p \leq 0,05$).

La contribución de los factores obtenidos mediante el modelo PMF para este tipo de aportes naturales de MPA muestran, además del incremento de material mineral, una mayor contribución del factor tráfico, así como una ligera disminución en la contribución del factor nitrato secundario, tanto en PM₁₀ como en PM_{2,5}.

6.2.3. Episodios de origen Europeo

Los componentes mayoritarios que identifican este tipo de episodios son NO₃⁻ y NH₄⁺, tanto en PM₁₀ como en PM_{2,5}. Respecto a los elementos traza, no se han detectado trazadores tan significativos como el nitrato y el amonio. No obstante, cabe resaltar que bajo la influencia de

este tipo de episodios se han obtenido concentraciones ligeramente superiores de As, Cd y Hg en todas las estaciones. Por ello, lo más característico de este tipo de eventos, tan habituales durante los meses de febrero-abril de 2009, y que fueron la causa del 80% de las superaciones del límite diario registradas en Pamplona en dicho año, fueron las altas concentraciones de nitrato y amonio encontradas. Comparando los resultados obtenidos mediante el modelo PMF durante los episodios europeos (Figura 6.2.3.) con la media anual (Tabla 6.2.1.) se aprecia cómo en aquellos días de advección de origen europeo la contribución del factor nitrato secundario al total del MPA fue entre 2,5 y 3 veces superior. Del mismo modo, todos los demás factores sufrieron un descenso significativo con respecto a la contribución de la media anual.

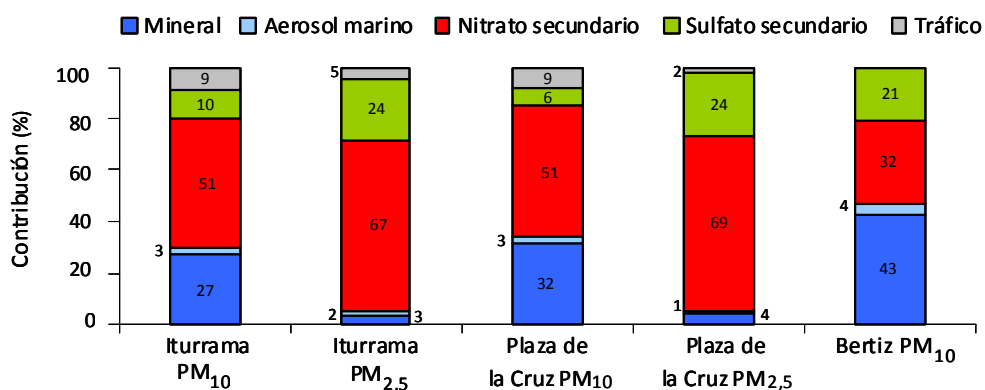


Figura 6.2.3. Contribución media (%) de los factores obtenidos por PMF durante episodios Europeos en Iturrama, Plaza de la Cruz y Bertiz.

En la Figura 6.2.4. se describe la composición química del PM₁₀ de Iturrama para el día 27-2-09 (EU), caracterizado por ser la jornada con mayores concentraciones de PM₁₀ y PM_{2,5} registradas en todas las estaciones estudiadas (PM₁₀ Plaza de la Cruz = 102 µg m⁻³). Resulta especialmente significativo el descenso de la contribución del material de origen mineral, registrándose un 11% frente a la media anual de 28% (Figura 6.2.4. y Tabla 6.2.1.)

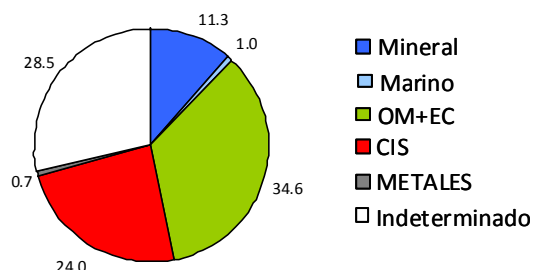


Figura 6.2.4. Composición química del PM₁₀ en Plaza de la Cruz para el día 27-2-09, fecha en que los niveles de material particulado superaron los 100 µg m⁻³.

6.2.4. Episodios antropogénicos locales

Los episodios locales de tipo antropogénico detectados en Pamplona se encuentran relacionados principalmente con los aportes derivados del tráfico. Respecto a los componentes mayoritarios presentes en el PM_{10} destaca el enriquecimiento en la concentración de materia orgánica y carbono elemental (OM+EC), así como un ligero aumento de los niveles de Fe , SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ (Figura 6.2.5.). Los elementos considerados como trazadores de estos episodios en el PM_{10} son Zn , As , Sn y Sb (Figura 6.2.5.) y Zn , As , Cd y Sn en el $PM_{2,5}$.

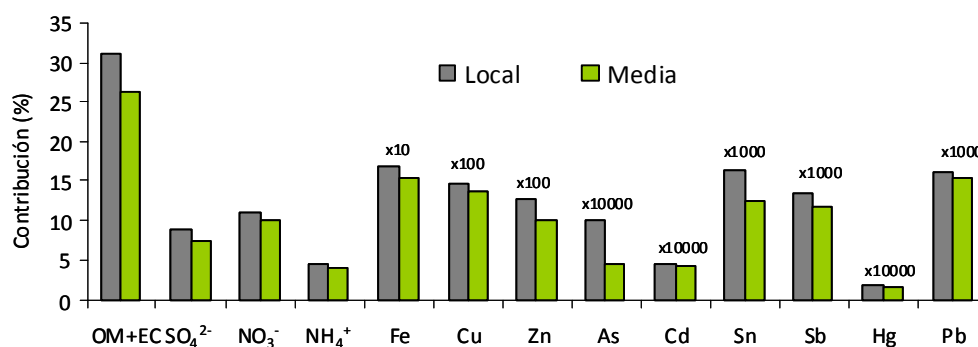


Figura 6.2.5. Concentración media (%) de OC+EC, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Fe , Cu , Zn , As , Cd , Sn , Sb , Hg y Pb en el PM_{10} de Plaza de la Cruz durante los episodios de contaminación local y media anual de 2009.

Del mismo modo, los niveles de contaminantes gaseosos fueron significativamente superiores durante estos eventos. Así, las concentraciones de SO_2 se incrementaron de 7 a $9 \mu g m^{-3}$ en Iturrama y de 8 a $12 \mu g m^{-3}$ en Plaza de la Cruz. Los óxidos de nitrógeno también experimentaron un claro aumento, así que los niveles de NO registrados en Iturrama durante los episodios de contaminación local ($29 \mu g m^{-3}$) fueron claramente superiores (más del doble) a la media anual ($12 \mu g m^{-3}$). La concentración de NO_2 también aumentó durante estos eventos, de 27 a $36 \mu g m^{-3}$ en Iturrama y de 43 a $55 \mu g m^{-3}$ en Plaza de la Cruz, pese a no ser un efecto tan marcado como en el caso anterior.

Sin embargo, ni la composición química ni el estudio de contribución de fuentes determinado mediante el modelo PMF para este tipo de contaminación local mostraron grandes diferencias con respecto a la media anual. En la Tabla 6.2.2. se resumen dichos resultados, apreciándose un ligero incremento, menor del esperado, en la contribución del factor tráfico y nitrato secundario y un descenso en la contribución del aerosol marino. En lo que se refiere al sulfato secundario y material mineral no se observó ninguna tendencia clara, mostrando la gran variabilidad en la composición química del material particulado durante este tipo de episodios.

Tabla 6.2.2. Rango de variación de la contribución de los factores obtenidos mediante el modelo PMF en Iturrama, Plaza de la Cruz y Bertiz durante los episodios de contaminación local registrados en 2009.

Fuente	PM ₁₀ (%)						PM _{2,5} (%)			
	Iturrama		Plaza de la Cruz		Bertiz		Iturrama		Plaza de la Cruz	
	media	mín-máx	media	mín-máx	media	mín-máx	media	mín-máx	media	mín-máx
Tráfico	21	1,6-49,5	20	9,1-37,1			12	2,3-23,3	13	0,9-26,6
Nitrato Secundario	21	4,5-40,0	20	5,4-55,0	10	1,0-32,4	27	2,6-66,3	24	1,4-51,6
Sulfato Secundario	15	0,1-49,3	19	0,6-54,3	43	2,9-66,6	53	8,1-95,4	54	12,0-97,1
Mineral	39	7,9-79,7	38	2,6-64,4	37	9,6-90,6	6	0,6-27,8	6	0,1-18,7
Marino	4	0,1-15,8	3	0,1-7,4	9	0,6-45,2	2	0,2-4,4	2	0,1-5,6

6.2.5. Episodios de contaminación local en Bertiz

Estos episodios identificados en la estación rural de Bertiz desde finales de invierno hasta principios de primavera, parecen tener como principal origen la quema de biomasa, tan típica en este lugar para el tratamiento de pastos naturales y la realización de trabajos silvícolas, así como la combustión de madera para calefacción.

La concentración de potasio en el PM₁₀, uno de los principales trazadores inorgánicos de la quema de biomasa (Fine *et al.*, 2001; Saarikoski *et al.*, 2007), presentó durante estos episodios una concentración media (expresada como porcentaje en peso) dos veces superior a la media anual en Bertiz. Sin embargo, el porcentaje de compuestos carbonosos (OM+EC), otros de los trazadores de quema de biomasa, no mostraron un incremento significativo con respecto a la masa total del MPA.

Los resultados obtenidos, junto con la época del año en la cual se producen estos episodios de contaminación local de Bertiz, parecen indicar un aporte de material particulado procedente de actividades relacionadas con la quema de biomasa, si bien no se dispone de todos los datos necesarios para corroborarlo. De cualquier modo, se trata de episodios esporádicos que no tienen especial relevancia en la media anual, ya que el análisis de contribución de fuentes realizado mediante el modelo PMF no indicó un factor de biomasa diferenciado.

6.3. Caracterización del PM10 y PM2,5 por SEM-EDX

En el siguiente apartado se muestra el resultado de los análisis del material particulado atmosférico realizados mediante Microscopía Electrónica de Barrido acoplado a un analizador de energía dispersiva de Rayos X.

Para la realización de los citados análisis se seleccionaron 9 muestras de PM₁₀ y PM_{2,5} recogidas en las tres estaciones de muestreo, Iturrama, Plaza de la Cruz y Bertiz. Los criterios de selección se centraron en factores tales como el origen de las masas de aire según el análisis de retrotrayectorias, las superaciones del valor límite y los diferentes eventos de contaminación descritos anteriormente. De acuerdo con dichos criterios, se seleccionaron tres filtros de cada una de las estaciones de medida obtenidos bajo la influencia de los tres episodios más característicos:

- Episodios de contaminación de origen antrópico: episodio Europeo de 27-2-09.
- Intrusiones de masas de aire africanas de 22-5-09.
- Episodios con bajos niveles de partículas: advección atlántica de 22-10-09.

En la Tabla 6.3.1. se describen las características de cada filtro analizado mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

Tabla 6.3.1. Descripción de las muestras seleccionadas para el análisis mediante SEM-EDX.

N	Fecha	Estación	PM	Retro	Viento	V	SO ₂	CO	NO ₂	PM	O ₃	Benz	Xil
1	27/02/09	I	PM ₁₀	EU	E	4,7	21,9	0,6	73,4	97,9	20,0	0,5	0,7
2	27/02/09	P	PM _{2,5}	EU			25,6	0,7	89,7	86,0	16,2		
3	27/02/09	B	PM ₁₀	EU						41,4			
4	22/05/09	I	PM ₁₀	NAF	NO	5,1	4,1	0,3	21,4	45,0	74,5	0,1	0,1
5	22/05/09	P	PM ₁₀	NAF			5,2	0,4	41,1	50,0	59,4		
6	22/05/09	B	PM ₁₀	NAF						21,8			
7	22/10/09	I	PM ₁₀	ANW	N	12	2,4	0,2	22,6	11,0	57,3	0,0	0,2
8	22/10/09	P	PM _{2,5}	ANW			2,6	0,6	41,4	8,2	33,5		
9	22/10/09	B	PM ₁₀	ANW						9,0			

6.3.1. Episodios de contaminación de origen antrópico

01. Iturrama PM₁₀: se trata de una muestra obtenida bajo la influencia de un episodio de transporte de aire procedente de Europa, con predominio de vientos locales de dirección E. El 27-2-09 se registró el valor máximo anual de PM₁₀ de toda la campaña de muestreo, alcanzándose concentraciones de 97,9 µg m⁻³. Los gases SO₂, CO, NO₂, benceno y xileno también experimentaron un incremento significativo, lo que corrobora la contaminación de origen antrópico.

La observación de esta muestra por SEM y su posterior análisis mediante EDX, permitieron identificar abundantes conglomerados de partículas derivadas de la quema de carbón, compuestas principalmente por C, Ca y Si, con tamaños que oscilan entre 4 y 10 μm (Fotos 1.1 y 1.2) (Xie *et al.*, 2005). También se han observado partículas esféricas de carbono de textura generalmente lisa y tamaño inferior a 5 μm , asociadas a procesos de combustión (Foto 1.3 y 1.4). En menor cantidad, también se observaron partículas de origen natural, tales como silicatos de morfología similar a un prisma rectangular-laminar (Foto 1.4).

02. Plaza de la Cruz $\text{PM}_{2,5}$: corresponde a una muestra de $\text{PM}_{2,5}$ de Plaza de la Cruz, obtenida simultáneamente con la muestra de PM_{10} 01. De nuevo, en esta muestra se aprecian partículas semiesféricas e individuales de carbono (< 2 μm) (Foto 2.1) (Campos-Ramos *et al.*, 2009). Además, al tratarse de una muestra de la estación de tráfico-urbana, también se detectan con frecuencia agregados de hollín, tan característicos de las emisiones de los vehículos diésel (Foto 2.2) (Zhiyuan *et al.*, 2009). Se han encontrado también cristales individuales de yeso de aproximadamente 2 μm de tamaño (Foto 2.2.).

03. Bertiz PM_{10} : se trata de una muestra de PM_{10} obtenida en la estación rural de Bertiz de forma simultánea con las muestras 01 y 02. Si bien en esta estación no se supera el límite diario de 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ establecido por la legislación, la citada muestra presenta la mayor concentración de PM_{10} obtenida en 2009. Tal y como ocurriera en las muestras 01 y 02, abundan las partículas esféricas, de textura lisa, correspondientes a carbono (3 μm) (Foto 3.1 y 3.2). Sin embargo, también son frecuentes los agregados poliméricos de arcilla con impregnaciones de moléculas de carbono (Foto 3.3) y aluminosilicatos de morfología irregular de tamaño superior a 5 μm (Foto 3.4) (Sánchez de la Campa, 2003).

6.3.2. Intrusiones de masas de aire africanas

04. Iturrama PM_{10} : este filtro corresponde a una muestra de PM_{10} recogida en la estación de Iturrama bajo la influencia de un episodio de intrusión de masas de aire saharianas. La concentración de PM_{10} registrada fue de 45 $\mu\text{g m}^{-3}$, muy cercana al límite diario establecido por la legislación, mientras que los niveles de contaminantes gaseosos no sufrieron un incremento con respecto a la media anual de 2009, confirmando el aporte natural del material particulado.

El análisis por SEM-EDX revela el predominio de partículas de aluminosilicato (Foto 4.2), así como de agregados poliméricos constituidos principalmente por filosilicatos de Al, K, Ca y Fe (Foto 4.1 y 4.3) de tamaño superior a 6 μm . También existen fragmentos de diatomeas (Foto 4.2) de

procedencia sahariana, muy similares a las obtenidas en estudios realizados en Huelva (Sánchez de la Campa, 2003).

05. Plaza de la Cruz PM₁₀: al igual que la muestra 4, el día 22-5-09 la concentración de PM₁₀ registrada en Plaza de la Cruz alcanzó niveles elevados (50 µg m⁻³) tras la entrada de masas de aire de procedencia africana. Las estructuras mayoritarias encontradas fueron de nuevo agregados de arcilla de gran tamaño, compuestos principalmente por Si, O, Al, K y Ca (Foto 5.1 y 5.2).

06. Bertiz PM₁₀: se trata de un filtro de PM₁₀ muestreado simultáneamente con las muestras 4 y 5 en la estación rural de Bertiz. La concentración de PM₁₀ obtenida en Bertiz fue superior a la media anual, aunque no mostró niveles tan altos como los obtenidos en las estaciones de Pamplona. En este caso, además de los agregados arcillosos descritos anteriormente (Foto 6.1), también se han encontrado partículas de cuarzo (Foto 6.1 y 6.3), características del material particulado de origen africano, así como partículas biológicas de polen (Foto 6.2).

6.3.3. Episodios con bajos niveles de material particulado

07. Iturrama PM₁₀: corresponde a un episodio catalogado como advección atlántica, con vientos locales de dirección norte, en donde los niveles de material particulado y contaminantes gaseosos son especialmente bajos (Tabla 6.3.1.) debido a la renovación de masas de aire y las precipitaciones asociadas a este tipo de eventos.

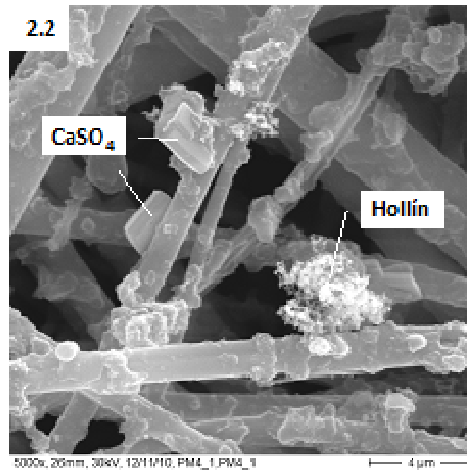
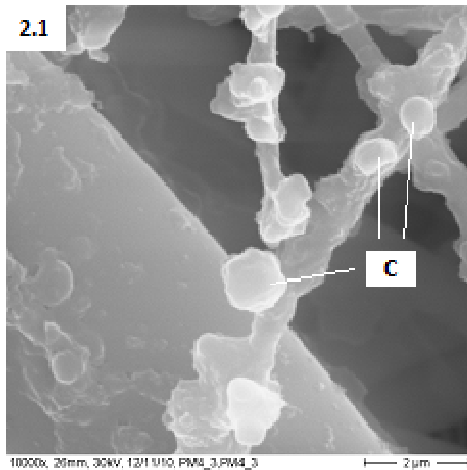
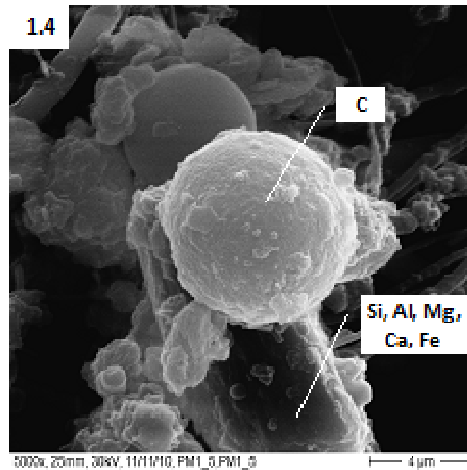
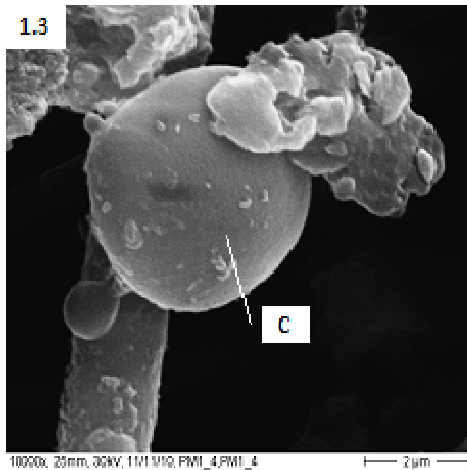
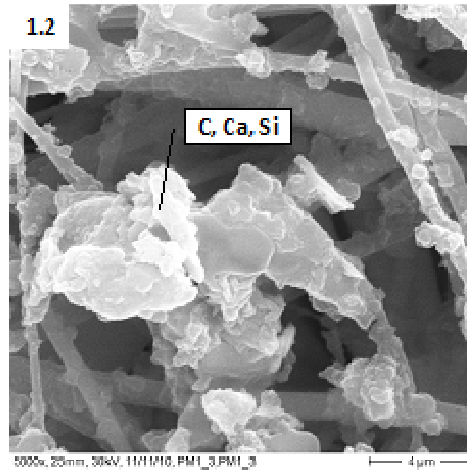
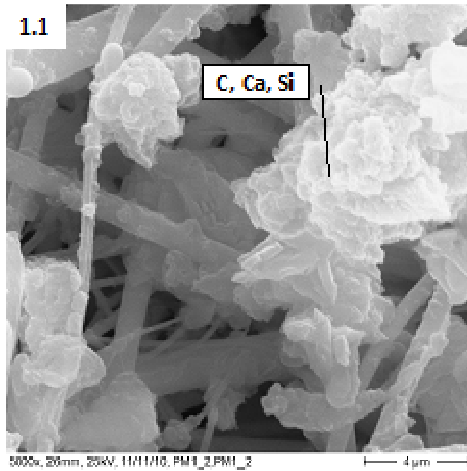
Se han encontrado partículas de arcilla individualizadas de pequeño tamaño (< 4 µm) (Foto 7.1), así como aglomerados silícicos de mayor tamaño (6 µm) (Foto 7.3). La presencia de partículas de carbono redondeadas, de tamaño inferior a 5 µm, también es abundante (Foto 7.2). Las partículas de C de textura más porosa (Foto 7.2) podrían estar relacionadas con emisiones derivadas de la combustión de gasoil (Campos-Ramos *et al.*, 2009).

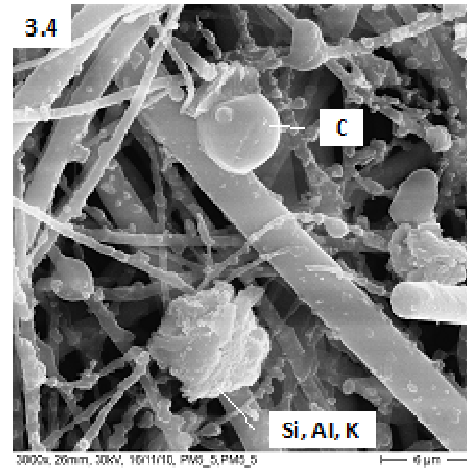
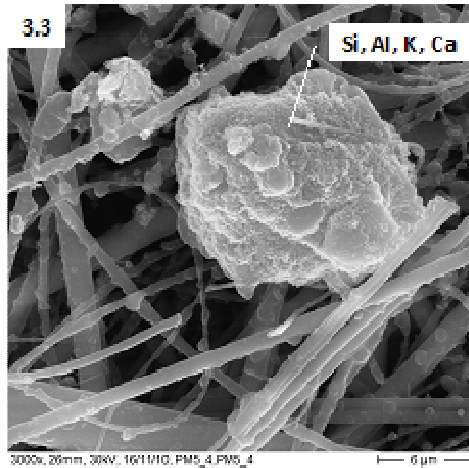
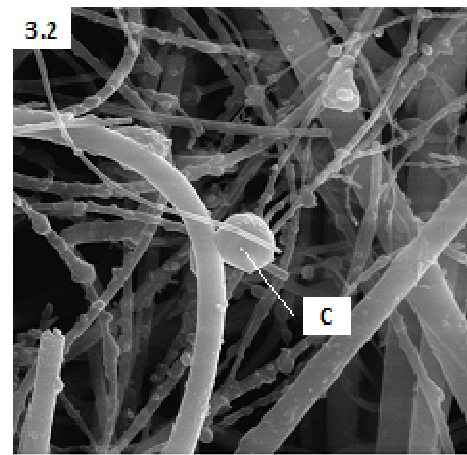
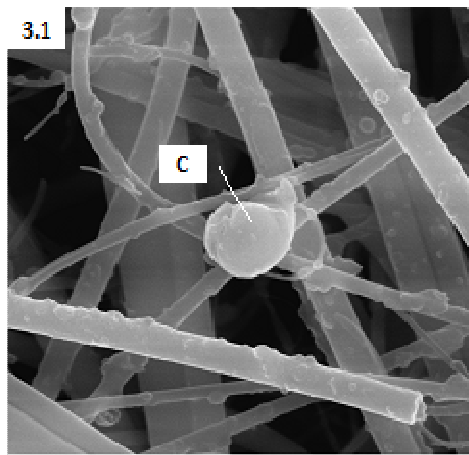
08. Plaza de la Cruz PM_{2,5}: esta muestra de PM_{2,5}, obtenida de forma simultánea con la muestra 7, presenta estructuras muy similares a las descritas para esta última. Sin embargo, al tratarse de una muestra de la estación de tráfico de Plaza de la Cruz, se observan también agregados de partículas muy finas de carbono (hollín) procedentes de las emisiones del tráfico rodado (Foto 8.1).

09. Bertiz PM₁₀: en el caso de la estación rural de Bertiz, las partículas más abundantes para la muestra de PM₁₀ del 22-10-09 fueron las partículas aisladas y redondeadas de carbono, con una

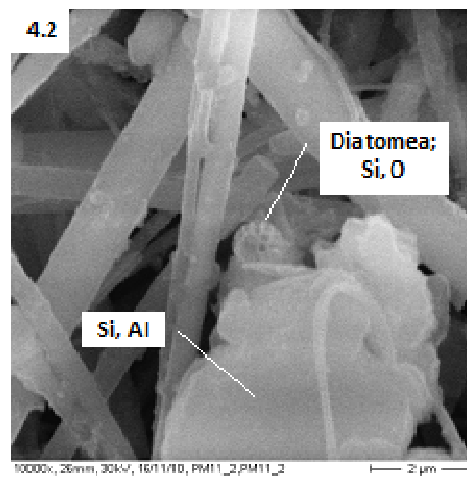
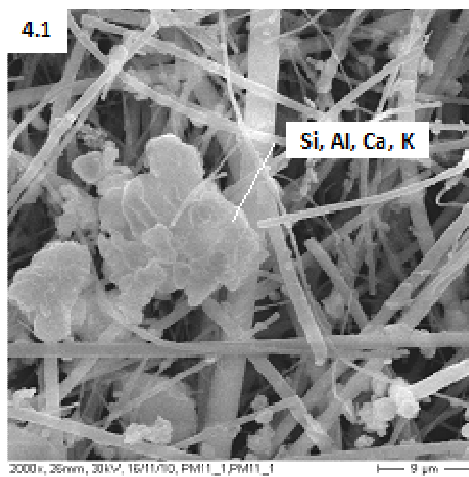
textura lisa (Foto 9.1). Este tipo de emisiones de carbono podría estar asociado a procesos de labranza y quema de biomasa (Campos-Ramos *et al.*, 2009).

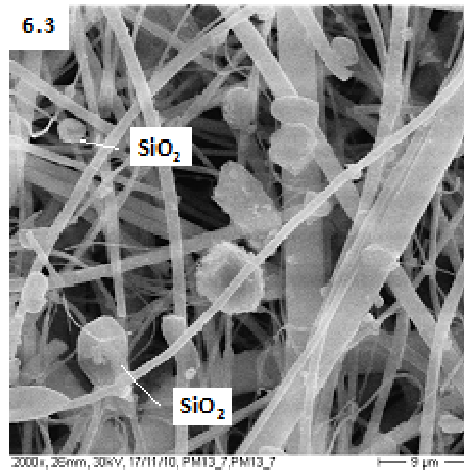
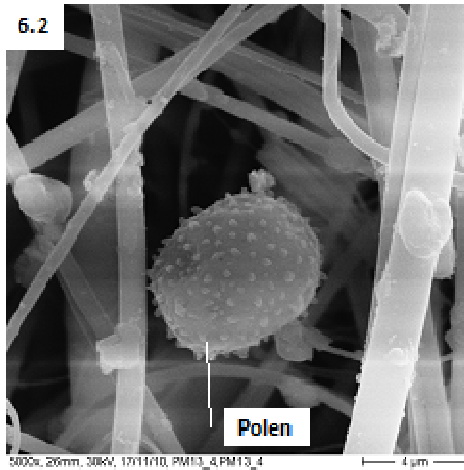
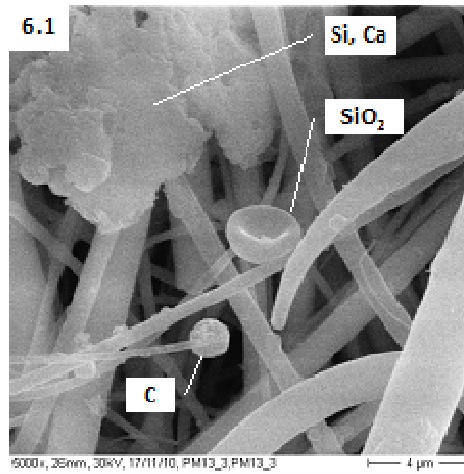
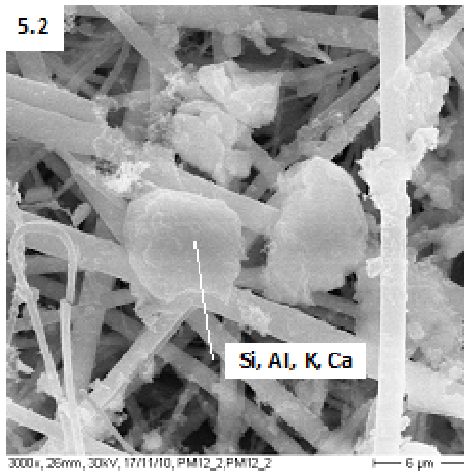
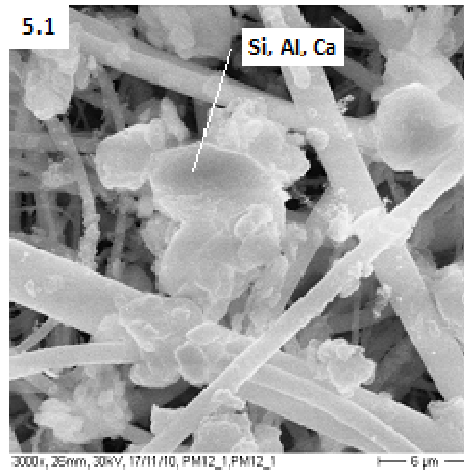
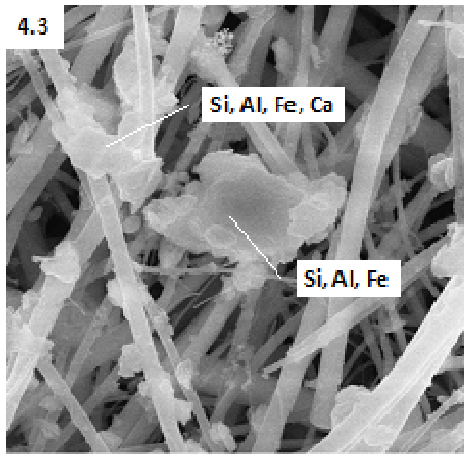
Episodios de contaminación de origen antrópico (imágenes más representativas)



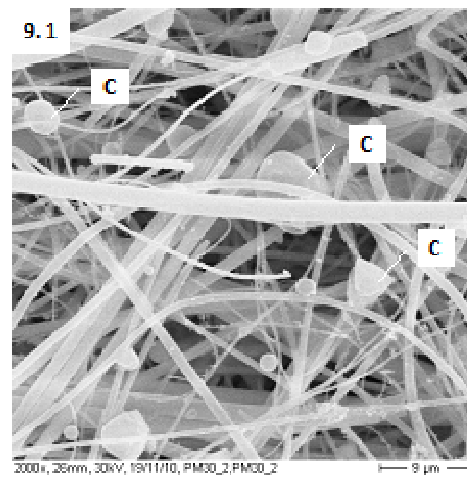
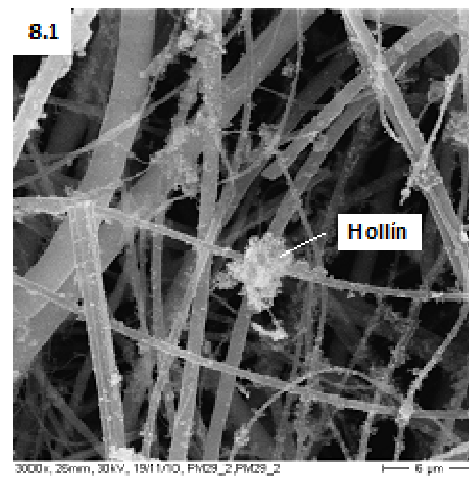
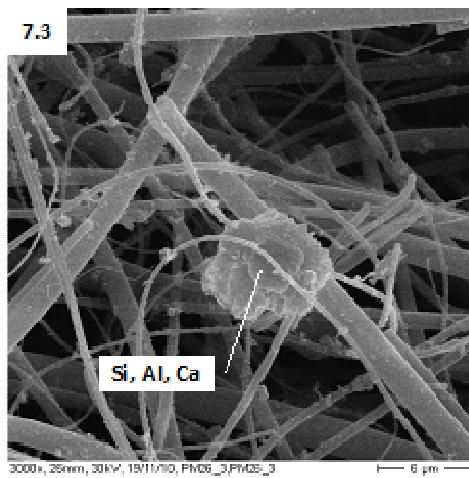
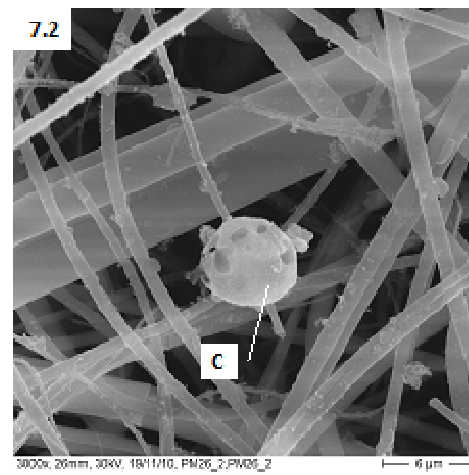
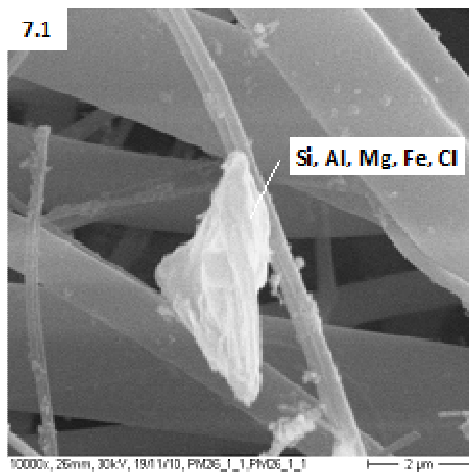


Episodios de intrusión africana (imágenes más representativas)

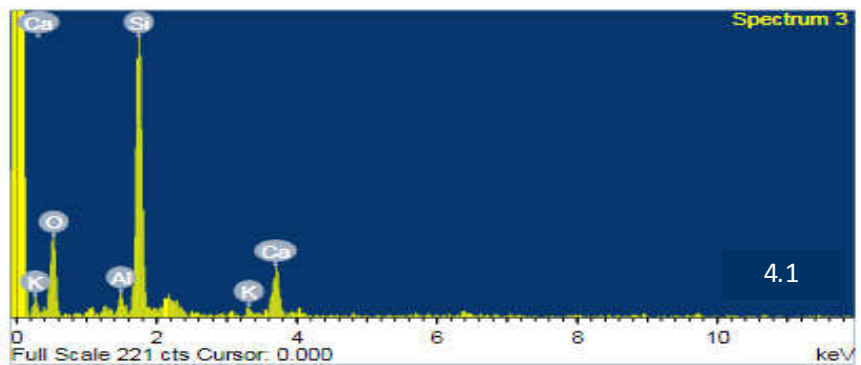
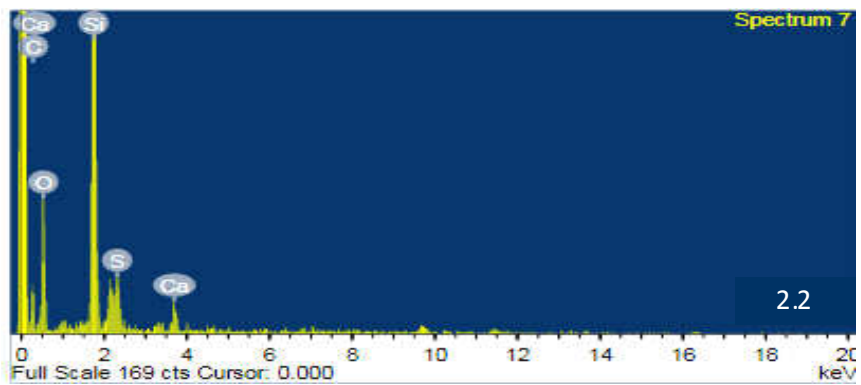
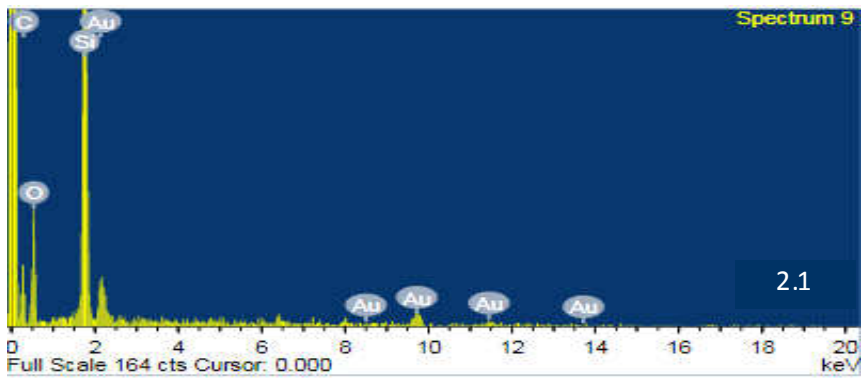
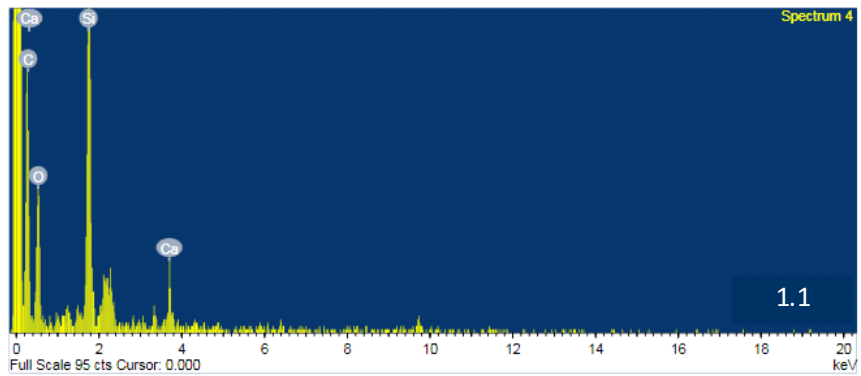


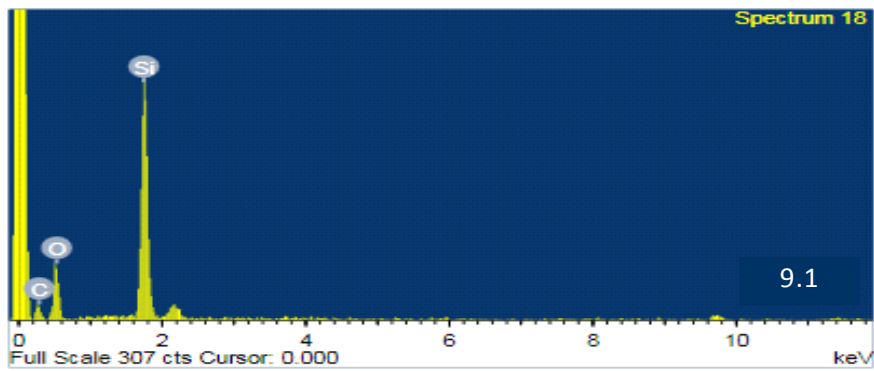
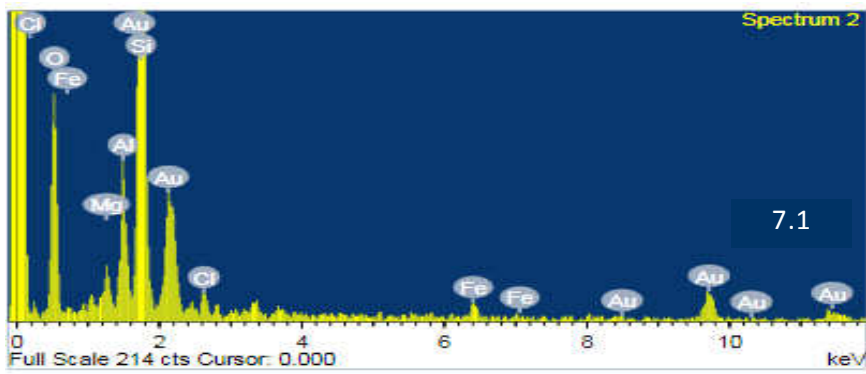
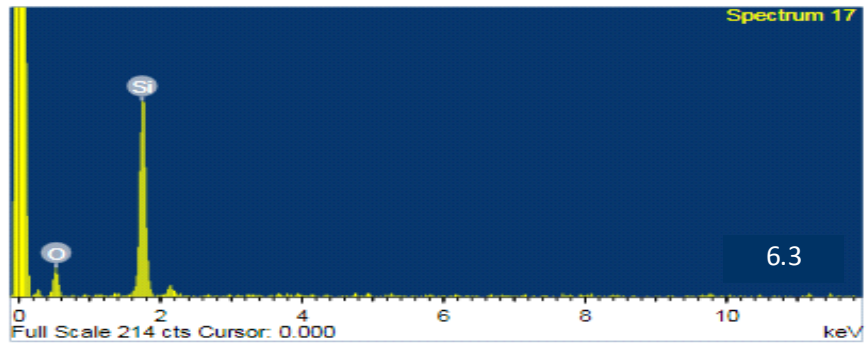
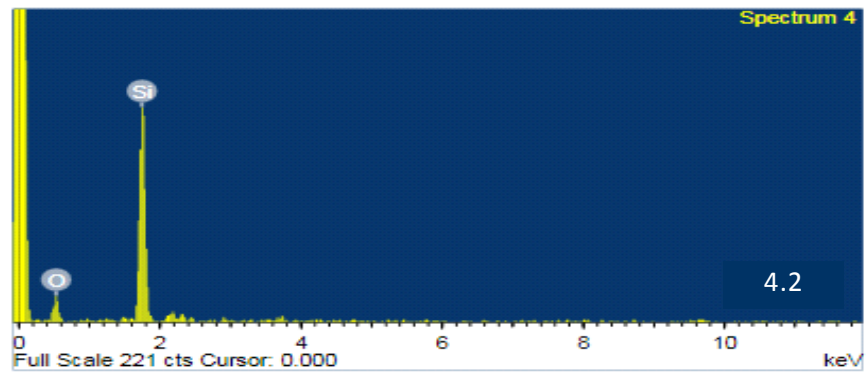


Bajos niveles de material particulado (imágenes más representativas)



Espectros EDX de las muestras más representativas





Hidrocarburos aromáticos policíclicos

7. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAPs)

7.1. Evaluación de los niveles de HAPs

En la tabla 7.1.1. se resumen las concentraciones medias de los 15 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) analizados en el material particulado (PM₁₀) recogido en las estaciones de Bertiz, Iturrama y Plaza de la Cruz durante 2009 (ver concentraciones diarias en las Tablas 5.I, 5.II, y 5.III del anexo 5). En las citadas muestras se analizaron los siguientes HAPs: acenafteno (ACE), acenaftileno (ACL), fluoreno (FLR), fenantreno (PHE), antraceno (ANT), fluoranteno (FTN), pireno (PYR), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (CHR), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo(a)pireno (BaP), dibenzo(a,h)antraceno (DahA), benzo(g,h,i)perileno (BghiP) e indeno(c,d)pireno (IND).

Tanto los 15 HAPs cuantificados individualmente como la suma de todos ellos exhibieron una marcada variación estacional en las tres áreas de muestreo. Dichas concentraciones fueron significativamente superiores durante los meses de otoño-invierno (22 septiembre-21 abril) con respecto a los meses de primavera-verano (22 abril-21 septiembre). Los valores de HAPs obtenidos durante los meses de otoño-invierno fueron aproximadamente cuatro veces superiores a los registrados en primavera-verano en el área de Bertiz, mientras que en las estaciones de Pamplona las concentraciones de HAPs durante los meses más fríos fueron dos veces superiores a los valores estivales. Numerosos estudios encontrados en la bibliografía indican el mismo comportamiento estacional (Park *et al.*, 2002; Guo *et al.*, 2003; Lodovici *et al.*, 2003; Callén *et al.*, 2011), atribuyendo este hecho a una mayor emisión de HAPs derivado del uso de combustibles fósiles en invierno (sistemas de calefacción), así como a la mayor estabilidad térmica y a las bajas temperaturas propias del periodo otoño-invierno, que dificultan la difusión de los contaminantes y la evaporación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos. La mayor diferencia estacional registrada en la estación rural de Bertiz con respecto a las estaciones de Pamplona, podría estar relacionada con el aporte extra de HAPs en invierno, derivado de la quema de biomasa, tan característica de la zona norte de Navarra (Lodovici *et al.*, 1998).

El benzo(a)pireno (BaP) es considerado el más potente agente cancerígeno y genotóxico de todos los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Por esta razón, en la Directiva 2004/107/CE se considera este compuesto como un indicador del riesgo cancerígeno de los HAPs en el aire ambiente, estableciendo un valor objetivo anual de 1 ng m⁻³ en la fracción PM₁₀.

Tabla 7.1.1. Concentración media y desviación estándar (D.E) anual, invernal (22 sep-21 abr) y estival (22 jun-21 sep) de los 15 HAPs analizados en las muestras de PM₁₀ en las estaciones de Bertiz, Iturrama y Plaza de la Cruz (2009).

ngm ⁻³	Bertiz						Iturrama						Plaza de la Cruz					
	Total		Invierno		Verano		Total		Invierno		Verano		Total		Invierno		Verano	
	Media	D.E	Media	D.E	Media	D.E	Media	D.E	Media	D.E	Media	D.E	Media	D.E	Media	D.E	Media	D.E
ACL	0,056	0,040	0,063	0,042	0,044	0,036	<LD		0,028	0,038	0,017	0,003	0,163	0,124	0,131	0,101	0,211	0,143
ACE	<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		0,116	0,571	0,174	0,734	0,027	0,015
FLR	0,018	0,010	0,020	0,010	0,016	0,010	0,028	0,014	0,027	0,013	0,030	0,014	0,073	0,186	0,096	0,238	0,037	0,019
PHE	0,030	0,032	0,037	0,040	0,020	0,013	0,109	0,071	0,123	0,075	0,087	0,056	0,058	0,033	0,070	0,030	0,029	0,017
ANT	0,008	0,021	0,012	0,030	0,005	0,004	0,012	0,026	0,014	0,035	0,008	0,006	0,008	0,007	0,006	0,005	0,011	0,010
FTN	0,039	0,051	0,055	0,061	0,015	0,006	0,153	0,086	0,159	0,074	0,145	0,097	0,100	0,059	0,121	0,059	0,054	0,019
PYR	0,037	0,051	0,052	0,060	0,013	0,007	0,149	0,085	0,162	0,083	0,130	0,083	0,123	0,072	0,146	0,077	0,075	0,024
BaA	0,054	0,058	0,068	0,070	<LD		0,042	0,022	0,045	0,024	0,037	0,013	0,069	0,050	0,085	0,053	0,034	0,007
CHR	0,030	0,047	0,037	0,052	0,008	0,015	0,087	0,059	0,099	0,058	0,065	0,053	0,114	0,092	0,147	0,096	0,046	0,014
BbF	0,168	0,269	0,235	0,304	0,026	0,028	0,104	0,094	0,139	0,102	0,045	0,029	0,104	0,089	0,134	0,094	0,039	0,011
BkF	0,038	0,032	0,047	0,038	<LD		0,066	0,066	0,090	0,074	<LD		0,067	0,069	0,088	0,075	<LD	
BaP	0,037	0,036	0,047	0,044	<LD		0,037	0,025	0,045	0,028	<LD		0,052	0,038	0,064	0,041	<LD	
IND	0,072	0,084	0,100	0,097	<LD		0,043	0,032	0,053	0,036	<LD		0,073	0,060	0,093	0,063	0,029	0,007
DahA	<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD		<LD	
BghiP	0,046	0,072	0,062	0,088	<LD		0,035	0,033	0,043	0,037	<LD		0,088	0,080	0,116	0,082	0,028	0,015
HAP	0,635		0,834		0,147		0,864		1,027		0,564		1,205		1,471		0,619	

Durante 2009 no se superó dicho valor en ninguna de las áreas estudiadas. Las estaciones de Bertiz e Iturrama mostraron valores medios de $0,037 \text{ ng m}^{-3}$, mientras que en Plaza de la Cruz la concentración de BaP alcanzó una media ligeramente superior ($0,052 \text{ ng m}^{-3}$).

En la Tabla 7.1.2. se representa la contribución de cada uno de los 15 HAPs analizados en el material particulado de Bertiz, Iturrama y Plaza de la Cruz con respecto a la totalidad de HAPs. Del conjunto de compuestos analizados, el benzo(b)fluoranteno (BbF) fue el HAP más abundante en la estación rural de Bertiz, alcanzando una media anual de $0,168 \text{ ng m}^{-3}$, valor que constituye un 28% del total de HAPs. Diversos autores (Bourotte *et al.*, 2005; Ravindra *et al.*, 2006) relacionan dicho hidrocarburo con emisiones derivadas de los vehículos diésel. A este respecto, la proximidad de una gasolinera a la zona de muestreo, así como el empleo de tractores en las actividades agrícolas de los campos circundantes, podrían explicar los elevados valores de BbF registrados.

Tabla 7.1.2. Contribución de cada uno de los HAPs analizados en las estaciones de Bertiz, Iturrama y Plaza de la Cruz con respecto al total de HAPs.

Contribución (%)	Bertiz	Iturrama	Plaza de la Cruz
ACL	9,1	<LD	13,6
ACE	<LD	<LD	9,7
FLR	3,0	3,4	6,1
PHE	4,9	13,4	4,8
ANT	1,4	1,4	0,6
FTN	6,4	18,8	8,3
PYR	6,1	18,3	10,3
BaA	8,8	5,2	5,7
CHR	5,0	10,6	9,6
BbF	27,6	12,8	8,7
BkF	6,2	8,1	5,6
BaP	6,1	4,5	4,3
IND	11,8	5,3	6,1
DahA	<LD	<LD	<LD
BghiP	7,5	4,3	7,3

En la estación de Iturrama, los HAPs más abundantes fueron aquellos relacionados con la quema de combustibles fósiles, tales como fenantreno (PHE), fluoranteno (FTN) y pireno (PYR). Por el contrario, en la estación de tráfico de Plaza de la Cruz la distribución de los 15 HAPs resultó ser más homogénea, no encontrándose ningún hidrocarburo con una contribución sobresaliente.

Con respecto a la distribución espacial, la estación de Plaza de la Cruz, que es la que presenta mayor densidad de tráfico, mostró niveles medios de HAPs ($1,20 \text{ ng m}^{-3}$) superiores a las estaciones de Iturrama y Bertiz. A su vez, la concentración de HAPs registrada en la estación urbana de Iturrama ($0,86 \text{ ng m}^{-3}$) fue superior a la observada en el emplazamiento rural de Bertiz

(0,63 ng m⁻³). Las diferencias en los niveles medios de HAPs registrados en las tres estaciones de muestreo resultaron ser significativas, según se deduce de los resultados obtenidos tras la aplicación del test de t-student (intervalo de confianza del 95%).

En general, las concentraciones de HAPs obtenidas en Navarra fueron significativamente inferiores a la mayoría de estudios publicados (Tabla 7.1.3.). Diversos trabajos realizados en las ciudades de Errenteria y Zaragoza, ambas cercanas a Navarra, mostraron concentraciones de HAPs superiores a las registradas en Pamplona y Bertiz. No obstante, se han encontrado diversos estudios llevados a cabo en regiones de Inglaterra (Brisbane, PM₁₀) y Estados Unidos (Atlanta, PM_{2,5}) que evidencian niveles de HAPs muy similares a los determinados en este estudio. Un trabajo desarrollado en seis ciudades europeas, Duisburgo, Praga, Amsterdam, Helsinki, Barcelona y Atenas (Saarnio *et al.*, 2008), aun mostrando en todos los casos valores de HAPs superiores, sitúa a Helsinki como la ciudad que más se asemeja a Pamplona. Dichos resultados, tal y como se ha ido analizando en capítulos anteriores, corroboran la buena calidad del aire de la ciudad de Pamplona, destacando la baja influencia de la actividad industrial y del tráfico rodado en los niveles de hidrocarburos aromáticos policíclicos, así como las peculiares condiciones climatológicas, que favorecen la dispersión de los contaminantes.

Tabla 7.1.3. Comparación de la concentración de HAPs obtenidos en Navarra durante 2009 y aquellas presentadas en otros estudios.

	Estación	HAPs (ng m ⁻³)			Bibliografía
		Total	Invierno	Verano	
Bertiz	rural	0,6	0,8	0,1	
Iturrama	urbana	0,9	1,0	0,6	
Plaza de la Cruz	tráfico	1,2	1,5	0,6	
Brisbane, UK^a	urbana			0,5	^a Lim <i>et al.</i> , 2005
	tráfico			1,2	
	tráfico			6,0	
Atlanta, EE.UU^b	urbana		1,3	1,1	^b Li <i>et al.</i> , 2009 (PM _{2,5})
	sub-urbana-tráfico		1,9	1,4	
	rural		0,9	0,8	
Bélgica^c	urbana	7,4-8,7			^c Ravindra <i>et al.</i> , 2006
	sub-urbana	4,5			
	rural	0,9			
Francia^d	urbana			21,4	^d Albinet <i>et al.</i> , 2007
	sub-urbana			4,4	
	rural			16,0	
Errenteria, España^e	sub urbana	4,6			^e Barrero y Cantón, 2007
Zaragoza, España^f	urbana	6,0			^f Callén <i>et al.</i> , 2008
Sao Paulo, Brasil^g	urbana			13,3	^g Bourotte <i>et al.</i> , 2005
Hong kong^h	tráfico	44,5	5,8	54,7	^h Guo <i>et al.</i> , 2003

Con el fin de estudiar la influencia de ciertos parámetros meteorológicos y la presencia de contaminantes gaseosos en la dinámica de los HAPs analizados en las muestras de PM₁₀, se llevó a cabo un análisis de correlación de Pearson para las estaciones de Iturrama y Plaza de la Cruz.

Tal y como se aprecia en las Tablas 7.1.4., no se ha detectado ninguna correlación significativa entre la concentración de los HAPs y los parámetros meteorológicos: humedad relativa (HR), precipitación acumulada (PPT) y presión atmosférica (P). Sin embargo, parámetros como la temperatura (T) y, en la estación de Iturrama, la velocidad del viento (V), mostraron correlaciones negativas. El aumento de temperaturas facilita la degradación de los HAPs, especialmente de aquellos más volátiles, mientras que las rachas de viento más intensas favorecen la difusión y dilución de los contaminantes atmosféricos.

Tabla 7.1.4. Matriz de correlación de Pearson entre los HAPs y otros parámetros meteorológicos y contaminantes gaseosos en las estaciones de Iturrama (A) y Plaza de la Cruz (B).

A	PM ₁₀	HAP	SO ₂	CO	NO	NO ₂	O ₃	PPT	T	V	HR	P
PM ₁₀	1	0,40**	0,51**	0,49**	0,44**	0,43**	-0,22	-0,33*	0,11	-0,44**	-0,25	0,32*
HAP		1	0,32*	0,55**	0,64**	0,55**	-0,46**	0,06	-0,41**	-0,36**	0,02	0,06
SO ₂			1	0,42**	0,38**	0,34*	-0,18	-0,22	0,02	-0,35**	-0,24	0,18
CO				1	0,88**	0,81**	-0,75**	0,20	-0,41**	-0,63**	0,36**	-0,08
NO					1	0,84**	-0,85**	0,18	-0,38**	-0,74**	0,31*	-0,03
NO ₂						1	-0,61**	0,23	-0,36**	-0,65**	0,22	-0,23
O ₃							1	-0,21	0,46**	0,71**	-0,53**	0,04
PPT								1	-0,23	-0,10	0,51**	-0,55**
T									1	-0,01	-0,54**	0,33*
V										1	-0,11	0,01
HR											1	-0,24
P												1

B	PM ₁₀	HAP	SO ₂	CO	NO	NO ₂	O ₃	PPT	T	V	HR	P
PM ₁₀	1	0,27*	0,47**	0,15	0,19	0,34**	-0,03	-0,29*	0,09	-0,12	-0,26	0,33*
HAP		1	0,26	0,29*	0,44**	0,46**	-0,31*	0,10	-0,57**	-0,12	0,26	-0,03
SO ₂			1	-0,02	0,14	0,30*	-0,03	-0,32*	0,12	-0,25	-0,34**	0,21
CO				1	0,55**	0,56**	-0,42**	0,20	-0,43**	-0,12	0,32*	-0,09
NO					1	0,78**	-0,82**	0,19	-0,50**	-0,57**	0,42**	-0,02
NO ₂						1	-0,53**	0,14	-0,35**	-0,45**	0,16	-0,08
O ₃							1	-0,19	0,33*	0,63**	-0,45**	0,04
PPT								1	-0,21	-0,05	0,51**	-0,53**
T									1	0,02	-0,64**	0,22
V										1	-0,16	-0,12
HR											1	-0,27*
P												1

** Correlación significativa al 99%

* Correlación significativa al 95%

Atendiendo a los contaminantes gaseosos, se apreciaron correlaciones positivas con las concentraciones de HAPs en el caso de NO, NO₂, CO y, en menor medida, el SO₂. Del mismo modo, las concentraciones de PM₁₀ registradas en Iturrama y Plaza de la Cruz mostraron correlaciones positivas y significativas con los valores de HAPs. Estos resultados sugieren un aporte común para todos los contaminantes, probablemente relacionado con procesos de combustión y emisiones ligadas al tráfico. Por el contrario, la correlación encontrada entre los HAPs y el O₃ fue negativa, sugiriendo que la rápida formación de ozono en atmósferas urbanas podría favorecer la degradación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (Lodovici *et al.*, 2003).

7.2. Determinación de las fuentes de emisión de HAPs

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en el material particulado pueden ser emitidos directamente por diversas fuentes de contaminación local o ser transportados desde zonas lejanas. El estudio de las ratios de diferentes HAPs, así como los análisis de componentes principales (ACP), constituyen las técnicas más empleadas en la identificación de las principales fuentes de emisión de HAPs.

7.2.1. Diagnóstico de las ratios

Numerosos autores han puesto de manifiesto la capacidad de los HAPs para actuar como trazadores de diferentes fuentes de emisión. Como resultado de diversos estudios, Kulkarni y Venkataraman (2000) identificaron los siguientes HAPs como trazadores: PHE, FTN y PYR como indicadores de procesos de quema de combustibles fósiles; BaP y FTN se asocian a la combustión de madera; BghiP e IND se encuentran relacionados al uso de gasolina y de diésel y finalmente FTN, PYR, BbF y BkF son considerados trazadores de las emisiones derivadas de vehículos diésel. La anterior clasificación es, no obstante, bastante subjetiva, por lo que varía sustancialmente de unos trabajos a otros. Por ejemplo, según Khalili *et al.* (1995), los compuestos PHE, FTN y PYR, además de trazadores de combustión, también son emitidos en procesos de quema de madera, mientras que los compuestos BaA y CHR son considerados como trazadores de la quema de combustibles fósiles.

En la Tabla 7.2.1. se exponen las ratios calculadas a partir de las concentraciones medias anuales de los HAPs determinados en Bertiz, Iturrama y Plaza de la Cruz. La ratio obtenida en cada caso, está relacionada con la fuente de emisión mayoritaria de dichos HAPs. La ratio FNT/FNT+PYR obtenida en las tres estaciones de muestreo fue igual o inferior a 0,5, indicativo de emisiones relacionadas con el uso de gasolina (Sicre *et al.*, 1987). Los valores de IND/IND+BghiP mostrados

por las estaciones de Pamplona (0,57 en Iturrama y 0,46 en Plaza de la Cruz) y Bertiz (0,65) fueron significativos de emisiones por vehículos diésel, (Kavouras *et al.*, 2001), del mismo modo que la ratio BaP/BghiP (0,60-0,98) indicó emisiones derivadas del tráfico rodado.

Tabla 7.2.1. Comparación entre las ratios obtenidas en las estaciones de Bertiz, Iturrama y Plaza de la Cruz y las principales fuentes de emisión de HAPs.

	FNT/(FNT+PYR)	IND/(IND+BghiP)	BaA/BaP	PYR/BaP	BaP/BghiP	Bibliografía
Bertiz	0,50	0,65	1,18	0,97	0,96	^a Rogge <i>et al.</i> , 1993a
Iturrama	0,51	0,57	1,36	4,98	0,98	^a Mandalakis <i>et al.</i> , 2002
Plaza de la Cruz	0,45	0,46	1,32	2,36	0,60	^a Fang <i>et al.</i> , 2004 ^b Kavouras <i>et al.</i> , 2001
Gasolina	<0,5 ^a		0,5-0,7 ^c	0,85±0,38 ^d 1,5 ^e	0,3-0,4 ^f	^c Li y Kames, 1993 ^d Khalili <i>et al.</i> , 1995
Diésel	>0,5 ^a	0,35-0,7 ^b	0,9-1,7 ^c	0,81±0,87 ^d 11 ^e	0,46-0,81 ^f	^e Masclat <i>et al.</i> , 1986 ^f Simcik <i>et al.</i> , 1999
Madera			1,0-1,5 ^c	0,71 ^d		
Tráfico rodado					0,3-0,78 ^f	

Li y Kamens (1993) establecieron la ratio BaA/BaP en 0,5 para trazar las emisiones de gasolina y en 1,0 para las emisiones conjuntas de diésel y combustión de madera. Los resultados obtenidos en el presente estudio fueron superiores a 1, indicando aportes procedentes tanto de la quema de madera como del uso de combustible diésel. La ratio PYR/BaP obtenida en la estación de Bertiz, con un valor de 0,97, se ha relacionado con las emisiones procedentes de vehículos de gasolina (Khalili *et al.*, 1995), mientras que los valores superiores obtenidos en Iturrama y Plaza de la Cruz (4,98 y 2,36 respectivamente) parecen indicar una mayor influencia de los vehículos diésel (Masclat *et al.*, 1986).

7.2.2. Análisis de componentes principales

Con objeto de identificar las posibles fuentes de procedencia de los distintos HAPs analizados y establecer alguna asociación en la dinámica y comportamiento de los mismos se realizó un Análisis de Componentes Principales (ACP) (Randolph *et al.*, 2003; Dallarosa *et al.*, 2005). Las variables tipificadas de las concentraciones de las 15 especies de HAPs estudiadas en los tres puntos de muestreo fueron sometidas al ACP con una rotación varimax, considerándose significativos los valores absolutos mayores que 0,4. A continuación se presentan los resultados del estudio de componentes principales realizado en cada uno de los tres puntos de muestreo.

Iturrama

En la Tabla 7.2.2. se recogen los factores resultantes del ACP para los distintos HAPs determinados en las muestras de la estación de Iturrama. El ACP permitió identificar tres factores diferenciados, que explicaron un 83% de la varianza total. Dichos factores fueron agrupados atendiendo al peso molecular de los distintos HAPs, mostrando una primera clasificación en relación a la volatilidad de los mismos: poco volátiles, semi-volátiles y muy volátiles.

El factor principal, con una contribución del 55%, englobó a los componentes ANT, FTN, PYR, BaA y CHR y, en menor medida, a FLR, PHE y BaP. Tal y como se ha descrito en otros trabajos, hidrocarburos como ANT, PHE, FTN, PYR, BaA y CHR son considerados trazadores de procesos de combustión de carbón (Simcik *et al.*, 1999; Ravindra *et al.*, 2006). Sin embargo, otros autores (Kulkarni y Venkataraman, 2000; Viana *et al.*, 2008b) asocian el FTN, PYR, BaP y CHR a la quema de madera y al uso de gas natural como combustible fósil.

Tabla 7.2.2. Análisis de componentes principales de los HAPs analizados en las muestras de PM₁₀ de la estación de Iturrama.

HAPs	Factor 1	Factor 2	Factor 3
ACL	-0,006	0,064	0,923
ACE	0,078	0,347	0,663
FLR	0,780	0,049	0,538
PHE	0,623	0,366	-0,138
ANT	0,866	0,066	-0,165
FTN	0,968	0,064	0,071
PYR	0,976	0,105	0,061
BaA	0,915	0,222	0,143
CHR	0,819	0,474	0,209
BbF	0,539	0,785	0,242
BkF	0,444	0,850	0,244
BaP	0,651	0,662	0,250
IND	0,024	0,773	0,229
DahA	0,242	0,767	-0,056
BghiP	-0,084	0,950	0,084
Autovalor	8,2	2,8	1,5
Varianza %	55	18	10

El segundo factor, en el que se correlacionaron los compuestos CHR, BbF, BkF, BaP, IND, DahA y BghiP, explicó un 18% de la varianza. Este grupo está constituido por HAPs de 5 y 6 anillos aromáticos con elevado peso molecular, presentes principalmente en la fase particulada. Dichos elementos son característicos de emisiones asociadas al tráfico rodado (Park *et al.*, 2002; Guo *et*

al., 2003; Sharma *et al.*, 2007). Si bien el ACP no permitió diferenciar entre emisiones producidas por vehículos diésel o gasolina, el estudio de las ratios expuesto en el apartado 7.2.1. parece indicar una mayor contribución de las emisiones diésel en la estación de Iturrama.

El tercer factor, que explicó un 10% de la varianza total, agrupó los hidrocarburos más ligeros ACL, ACE y FLR, presentes prioritariamente en fase gaseosa. Dichos compuestos se encuentran asociados a los productos inquemados de diésel y gasolina (Dallarosa *et al.*, 2005).

Plaza de la Cruz

En la Tabla 7.2.3. se exponen los tres factores obtenidos en el análisis de componentes principales para los distintos HAPs analizados en las muestras de PM₁₀ de la estación de Plaza de la Cruz, que explican un 89% de la varianza total. El primer factor, responsable del 69% de la varianza, se relaciona con emisiones derivadas del tráfico rodado (Sharma *et al.*, 2007), agrupando a los siguientes HAPs: PHE, FTN, PYR, BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IND, DahA y BghiP.

Tabla 7.2.3. Análisis de componentes principales de los HAPs analizados en las muestras de PM₁₀ de la estación de Plaza de la Cruz.

HAPs	Factor 1	Factor 2	Factor 3
ACL	-0,624	0,399	0,580
ACE	-0,269	0,881	0,013
FLR	0,194	0,795	-0,065
PHE	0,805	-0,081	-0,137
ANT	0,159	-0,120	0,943
FTN	0,946	-0,127	0,155
PYR	0,912	-0,180	0,175
BaA	0,954	-0,130	0,038
CHR	0,993	-0,033	-0,032
BbF	0,981	0,045	0,020
BkF	0,963	-0,054	-0,143
BaP	0,955	0,013	0,072
IND	0,980	0,016	-0,061
DahA	0,864	0,291	-0,061
BghiP	0,953	-0,115	0,012
Autovalor	10,3	1,7	1,3
Varianza %	69	11	9

El segundo factor, caracterizado por la presencia de ACE y FLR, representó el 11% de la varianza total. Dichos hidrocarburos se caracterizan por pertenecer al grupo de elementos emitidos como producto de los inquemados en los motores diésel y de gasolina, que normalmente son emitidos a poca distancia de la estación de muestreo (Bourotte *et al.*, 2005).

El tercer factor (9%), identificado por ANT y, en menor medida ACL, puede asociarse tanto a procesos de combustión de carbón como a la quema de madera (Khalili *et al.*, 1995; Guo *et al.*, 2003).

Bertiz

El análisis de componentes principales realizado con las muestras recogidas en la estación rural de Bertiz permitió la obtención de tres factores, explicando el 69% de la varianza total (Tabla 7.2.4.). Un primer factor, con una contribución del 44%, incluyó marcadores del tráfico, como BbF, BkF, IND, DahA y BghiP.

El segundo factor, caracterizado por la presencia de FLR, PHE, ANT y BkF representó el 16% de la varianza. Ciertos autores asocian los compuestos PHE y ANT con procesos de quema de madera (Khalili *et al.*, 1995; Ravindra *et al.*, 2006), mientras que FLR y PHE son considerados productos residuales de los procesos de incineración y de quema de biomasa (Fang *et al.*, 2004). En consecuencia, este segundo factor parece estar asociado a ambos orígenes.

Tabla 7.2.4. Análisis de componentes principales de los HAPs analizados en las muestras de PM₁₀ de la estación de Bertiz.

HAPs	Factor 1	Factor 2	Factor 3
ACL	-0,061	0,166	0,885
ACE	-0,492	0,148	0,450
FLR	0,069	0,526	0,392
PHE	0,077	0,659	0,213
ANT	-0,219	0,741	0,080
FTN	0,758	0,314	-0,100
PYR	0,769	0,102	-0,030
BaA	0,904	0,108	-0,073
CHR	0,566	0,116	0,715
BbF	0,862	-0,212	0,227
BkF	0,366	0,662	-0,120
BaP	0,860	0,138	0,141
IND	0,903	0,144	0,107
DahA	0,768	0,013	0,030
BghiP	0,911	-0,154	-0,086
Autovalor	6,5	2,4	1,3
Varianza %	44	16	9

El tercer factor explicó el 9% de la varianza total y agrupó a donde se engloban los hidrocarburos ACL, ACE y CHR. Tal y como se ha descrito anteriormente para las estaciones de Iturrama y Plaza de la Cruz, los hidrocarburos ACL y ACE se asocian generalmente con procesos de

combustión ligados al tráfico rodado. Así mismo, el CHR es emitido mayoritariamente por vehículos de motor diésel (Khalili *et al.*, 1995), lo que confirma a dicha fuente como la principal responsables de las emisiones.

En conclusión, el diagnóstico de las ratios y el análisis estadístico de los ACP permitió identificar el uso de combustibles fósiles (gas natural y carbón) y madera como principal fuente de emisión de los HAPs en la estación urbana de Iturrama. Sin embargo, en la estación de Plaza de la Cruz, que recordamos es una estación de tráfico, las emisiones de HAPs estuvieron ligadas principalmente al tráfico. En la estación rural de Bertiz, aquellos HAPs trazadores de emisiones derivadas del tráfico, quizás debido a la existencia de una gasolinera próxima al punto de muestreo, fueron los máximos contribuyentes de la concentración total de HAPs, si bien los procesos de quema de madera y biomasa parecen constituir otro tipo de fuente habitual de HAPs en la zona.

Discusión general de los resultados

8. DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS

Los resultados expuestos en los capítulos anteriores permiten la realización de un análisis global de la calidad del aire de la Comunidad Foral de Navarra durante 2009 y, en especial, de las tres estaciones de medida seleccionadas en este trabajo.

En primer lugar, cabe destacar el descenso de los niveles del material particulado y de los contaminantes gaseosos registrado en Pamplona durante los últimos cinco años (a excepción del SO_2 y NO_2 en Plaza de la Cruz), obteniéndose concentraciones mínimas del MPA durante 2009 (Figura 8.1.). Este hecho sugiere que la implantación de medidas correctoras con el fin de minimizar las emisiones de contaminantes podría estar dando los resultados esperados. Sin embargo, dicha disminución podría estar también relacionada con las características meteorológicas reinantes en 2009: una tasa de precipitación elevada, numerosos episodios de advección atlántica y pocos eventos de intrusión de material particulado de origen norteafricano. A este respecto, el estudio comparativo de los niveles de MPA registrados en Navarra durante 2009 con los obtenidos en otras estaciones del norte de España ubicó las estaciones de este estudio en la media nacional, lo que fortalece la hipótesis de que las condiciones meteorológicas de 2009 fueron las idóneas para la dispersión de los contaminantes.

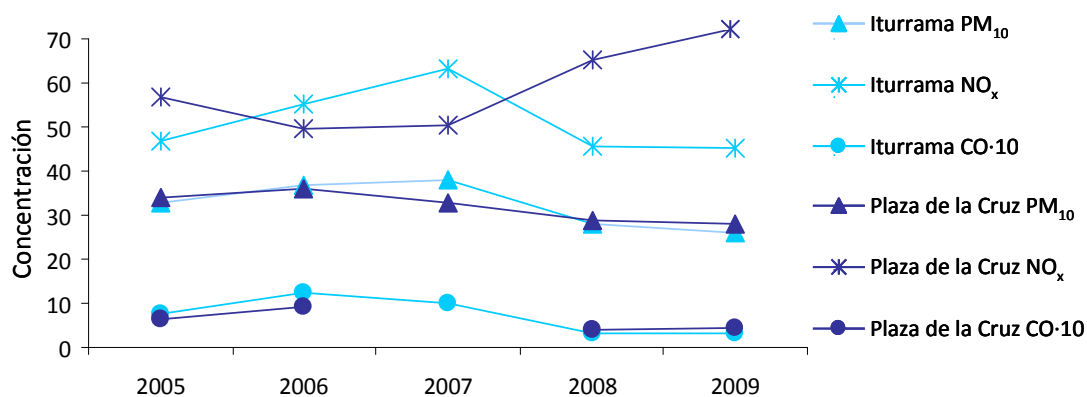


Figura 8.1. Concentración media anual de PM_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$), NO_x ($\mu\text{g m}^{-3}$) y CO (mg m^{-3}) durante 2005-2009 en las estaciones de Iturrama y Plaza de la Cruz.

Por otro lado, en ningún caso se superaron las concentraciones límite establecidas por la legislación. Las concentraciones medias anuales de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ fueron, en todos los casos, inferiores a 40 y 25 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente, y el número de superaciones diarias del límite de 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ no alcanzaron las 35 veces establecidas como máximo por la Directiva 2008/50/EC. Por otra parte, en el presente estudio tampoco se superaron en ningún momento los valores límite

establecidos en las Directivas 1999/30/CE y 2004/107/CE, donde se establecen los valores límite de aquellos metales (Ni, As, Cd y Pb) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (Benzo(a)pireno) con propiedades tóxicas o cancerígenas.

Sin embargo, cabe destacar el incremento significativo detectado en los niveles de NO₂ en la estación de Plaza de la Cruz durante los últimos cinco años (Figura 8.1.). La concentración media alcanzada en 2009 superó el límite establecido por la legislación (Directiva 2008/50/CE). A este respecto, la realización de una campaña de medida especial por parte del Departamento de Desarrollo Rural y Medio Ambiente del Gobierno de Navarra, comprobó que los altos valores de NO₂ registrados podrían estar influenciados por la cercanía de una vía con tráfico moderado o intenso y con una parada de autobús en las inmediaciones.

Los niveles medios de MPA registrados en Navarra mostraron una dinámica creciente desde la estación rural de Bertiz hasta la estación de tráfico-urbana de Plaza de la Cruz. Sin embargo, la diferencia entre Iturrama y Plaza de la Cruz fue mínima, indicativo de que el factor tráfico en Plaza de la Cruz no representa el principal origen del MPA.

La composición química del MPA registrada en Navarra (OM+EC, material mineral, CIS y aerosol marino) fue similar a la registrada en estaciones de fondo rural, urbano y de tráfico de España y Europa. Sin embargo, las concentraciones de aquellos compuestos más directamente relacionados con emisiones de origen antrópico (industria, tráfico...), tales como metales e hidrocarburos aromáticos policíclicos, mostraron concentraciones significativamente inferiores a las registradas en otras estaciones de características similares.

Con estos resultados, se puede confirmar la escasa influencia de la actividad industrial y el tráfico rodado en el material particulado atmosférico, así como el buen estado de la calidad del aire de la Comunidad Foral de Navarra.

El episodio meteorológico más frecuente durante el año de estudio fue la entrada de masas de aire procedentes del océano atlántico. La renovación de las masas de aire y las precipitaciones asociadas a dichos episodios originan el descenso de los niveles de MPA. Así, a lo largo de 2009, se registraron 16 eventos de advección atlántica con niveles de PM₁₀ inferiores a 15 µg m⁻³, caracterizados por exhibir altos contenidos de aerosol marino. Además, también se identificaron 22 eventos, de varios días de duración con altos niveles de PM₁₀ y PM_{2,5}, clasificados como: intrusiones de masas de aire de Europa (EU), episodios de contaminación local, intrusiones de material mineral del norte de África (NAF) y episodios regionales de recirculación. El más frecuente de todos ellos fue el relacionado con los procesos de contaminación local registrados en

Pamplona. Estos episodios exhibieron altas concentraciones de material carbonoso (OM+EC) y contaminantes gaseosos (CO, SO₂ y NO_x), relacionados con emisiones urbanas locales tales como el tráfico, los sistemas de calefacción o la industria.

Durante los eventos EU y NAF se produjeron aportes de material particulado a larga distancia. Los aportes europeos sucedieron principalmente durante los meses de invierno, siendo los causantes del 80% de las superaciones del límite diario de 50 µg m⁻³ registradas en Pamplona durante 2009. El MPA analizado durante tales escenarios mostró concentraciones de nitrato secundario muy elevadas; así mismo, los estudios de SEM-EDX indicaron la presencia de partículas esféricas de carbono y conglomerados de C, Ca y Si relacionados con el uso de combustibles fósiles, así como agregados de hollín emitidos por los vehículos diésel.

Debido a su proximidad al norte de África, la Península Ibérica recibe numerosas emisiones de material particulado de origen africano, aumentado en gran medida las concentraciones de fondo de las ciudades españolas. En 2009, el 22% de los eventos con altas concentraciones de MPA registrados en Pamplona fueron atribuidos a episodios norteafricanos. Sin embargo, a diferencia de otros años y de estaciones del sureste de la Península, en este estudio, dichas intrusiones no causaron un incremento significativo en la media anual del MPA ni en el número de superaciones diarias. El análisis físico-químico del MPA reveló altos contenidos de Al, Ca, Fe, K, Ti y La, elementos que forman parte de arcillas y silicatos, hecho que fue comprobado mediante los análisis de SEM-EDX, técnica que reveló igualmente la existencia de partículas de procedencia sahariana, tales como fragmentos de diatomeas o partículas de cuarzo.

En un 20% de los días de muestreo, principalmente en primavera, se registraron concentraciones de PM₁₀ superiores en la estación rural de Bertiz que en las estaciones de Pamplona. Dichos episodios se caracterizaron por presentar altas concentraciones de potasio, uno de los principales trazadores inorgánicos de la quema de biomasa y siega de pastizales

Comparando las características físico-químicas del material particulado en las tres estaciones de muestreo, Bertiz, Iturrama y Plaza de la Cruz, se puede estimar la contribución regional, urbana y de tráfico de los componentes del PM₁₀. De este modo, elementos típicamente crustales, tales como Al, SiO₂ y Fe, el material carbonoso (OM+EC) y los metales Cu, Sn y Sb, se encuentran asociados al tráfico, con contribuciones que oscilan entre un 23 y un 36%. Los elementos de origen mineral ven aumentada su concentración en la estación de tráfico de Plaza de la Cruz a causa de la resuspensión provocada por la acción del tráfico rodado, mientras que los metales y el material carbonoso provienen de emisiones directamente relacionadas con el tráfico.

Por otro lado, los elementos que mayor contribución de origen urbano presentaron fueron la materia mineral y los compuestos inorgánicos secundarios (CIS). En el presente estudio se deduce que el 54% del polvo mineral proviene directamente de la actividad urbana, principalmente originado por la erosión del pavimento de las carreteras y las actividades industriales y de demolición. El 34% de los compuestos inorgánicos secundarios fueron originados en Pamplona, atribuyéndose el 64% restante a una contribución de fondo regional. Metales como Mn, Zn, As, Hg y Pb mostraron concentraciones similares en Iturrama y Plaza de la Cruz, sugiriendo un aporte derivado de los procesos industriales llevados a cabo en los polígonos situados a las afueras de Pamplona. Este hecho fue corroborado por la distribución de dichos metales en función de la rosa de los vientos, ya que todos ellos exhibieron valores máximos con direccionalidad norte.

Con respecto a la distribución espacial de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, éstos presentaron concentraciones medias más elevadas en Plaza de la Cruz que en Iturrama, y éstos a su vez fueron mayores que los registrados en la estación rural de Bertiz.

Con el fin de apoyar las hipótesis descritas anteriormente, se realizaron una serie de estudios estadísticos mediante el modelo "Positive Matrix Factorization" (PMF) y un análisis de componentes principales (ACP) para la identificación y contribución de las fuentes que afectaron a la composición química del MPA.

Tras la aplicación del modelo PMF se obtuvieron cinco factores con influencia en la masa del PM_{10} y $PM_{2,5}$ recogido en la estación de Iturrama y Plaza de la Cruz: *tráfico*, *nitrate secundario*, *sulfato secundario*, *crustal* y *marino*, con muy buena estimación de los niveles reales del MPA ($R = 0,76 - 0,85$). Por otro lado, en la estación de Bertiz se identificaron cuatro factores, los mismos que en Pamplona, a excepción del factor tráfico, que no apareció en esta ubicación (Figura 8.2.)

El factor de origen mineral, caracterizado por la presencia de Ca, Mg, Fe y K, presentó la mayor contribución a la masa del PM_{10} en Iturrama y Plaza de la Cruz (35% y 47% respectivamente). Sin embargo, en la fracción $PM_{2,5}$ el factor más relevante fue el sulfato secundario (NH_4^+ , SO_4^{2-} y carbono), mostrando contribuciones de un 33% y un 36% en cada una de las estaciones mencionadas.

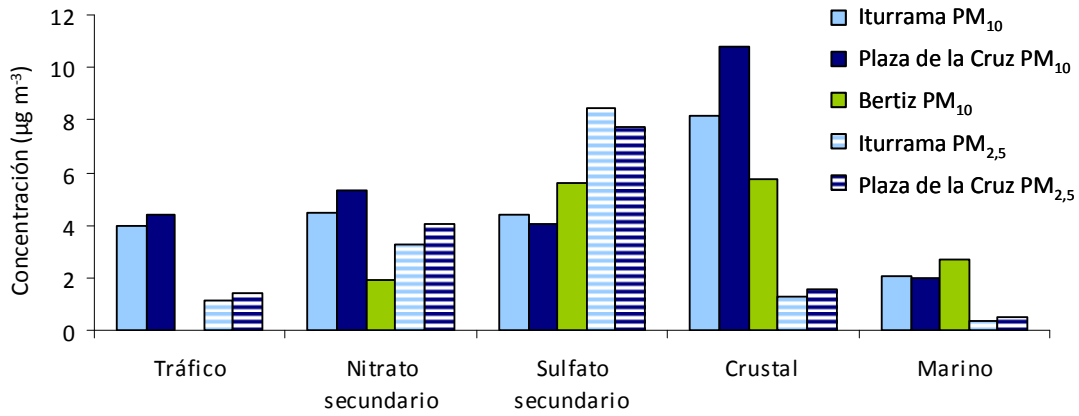


Figura 8.2. Contribución media ($\mu\text{g m}^{-3}$) de los factores obtenidos por el modelo PMF en Iturrama, Plaza de la Cruz y Bertiz (2009).

El factor tráfico, caracterizado por presentar elevados niveles de C, Fe, Mn, Zn, Cu, Sn y Sb, presentó contribuciones similares en las estaciones de Iturrama y Plaza de la Cruz. Además, el modelo PMF agrupó todos los elementos traza en un mismo factor, no permitiendo separar las fuentes ligadas al tráfico de las derivadas de actividades industriales, consecuencia de la escasa influencia de las emisiones relacionadas con los procesos industriales situados en el entorno de Pamplona.

La aplicación del modelo PMF en la estación rural de Bertiz no permitió la identificación de un factor relacionado con la quema de biomasa. Sin embargo, esporádicamente se registraron episodios de contaminación local en Bertiz, pudiendo estar relacionados con trabajos silvícolas y quema de madera.

Cabe destacar también que en Bertiz la contribución marina alcanzó un 16%, frente al 9% y 8% de Iturrama y Plaza de la Cruz respectivamente, resultado relacionado con la mayor proximidad de Bertiz al mar Cantábrico.

Por otro lado, el análisis de componentes principales realizado con los HAPs permitió identificar el uso de combustibles fósiles (gas natural, carbón) y madera como principal fuente de emisión de los HAPs en la estación urbana de Iturrama, y las emisiones derivadas de tráfico rodado en la estación urbana de tráfico de Plaza de la Cruz. En la estación rural de Bertiz, a pesar de que los HAPs trazadores de las emisiones derivadas del tráfico fueron los máximos contribuyentes a la concentración total de HAPs, la quema de madera y biomasa constituyó la segunda fuente más relevante de emisiones de HAPs.

Conclusiones

9. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se han extraído las siguientes conclusiones:

1. El desarrollo del método de digestión del MPA requirió de la incorporación de los procesos de evaporación y adición de ácido bórico para la total eliminación del ácido fluorhídrico y, por tanto, para la correcta determinación de los elementos alcalinos, alcalinotérreos y tierras raras. La validación realizada con el material de referencia CTA-FFA 1 demostró la precisión y reproducibilidad del método, obteniéndose porcentajes de recuperación entre 80-98% y CV% inferiores al 10%. Los límites de detección (LD) fueron similares a los encontrados en la bibliografía y el 86-100% de las muestras de PM₁₀ y PM_{2,5} analizadas en el presente estudio mostraron concentraciones por encima del LD.
2. Las concentraciones medias de PM₁₀ y PM_{2,5} en las estaciones de Iturrama (26 µg m⁻³ y 17 µg m⁻³, respectivamente), Plaza de la Cruz (28 µg m⁻³ y 19 µg m⁻³, respectivamente) y Bertiz (PM₁₀, 16 µg m⁻³) se situaron en la media de las concentraciones registradas en distintas estaciones del norte de España durante 2009.
3. Tanto los niveles medios anuales de MPA como el número de superaciones del límite diario en las tres estaciones de estudio cumplieron los requisitos establecidos por la Legislación (Directiva 2008/50/CE). Tampoco se superaron los valores límite de aquellos elementos traza (Ni, As, Cd y Pb) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (Benzo(a)pireno) con propiedades tóxicas o cancerígenas (Directiva 1999/30/CE y 2004/107/CE).
4. En 2009 se han registrado en Pamplona los niveles de PM₁₀ más bajos de los últimos cinco años. Este hecho se atribuye a las características meteorológicas de 2009, que favorecieron la dispersión de los contaminantes: numerosos episodios de advección atlántica, tasa de precipitación elevada y escasa influencia de los eventos de intrusión de masas de origen norteafricano.
5. La concentración media de NO₂ registrada en Plaza de la Cruz en 2009 (43,5 µg m⁻³) superó el límite legal establecido por la Directiva 2008/50/CE. Un estudio realizado por el Departamento de Desarrollo Rural y Medio Ambiente del Gobierno de Navarra comprobó la acumulación de dicho contaminante en la estación de medida por la cercanía de una vía con tráfico moderado o intenso y por una parada de autobús en las inmediaciones.

6. La composición química del MPA registrada en Navarra, teniendo en cuenta los componentes mayoritarios (OM+EC, material mineral, CIS y aerosol marino), estuvo en consonancia con la composición mostrada por estaciones de fondo rural, urbano y de tráfico de España y Europa. Sin embargo, las concentraciones de aquellos compuestos más directamente relacionados con emisiones de origen antrópico, tales como metales e hidrocarburos aromáticos policíclicos, mostraron concentraciones significativamente inferiores a las registradas en otras estaciones de características similares. Estos hechos corroboran que la calidad del aire de la Comunidad Foral de Navarra goza de buena salud, destacando la escasa influencia de la actividad industrial y el tráfico rodado en la contaminación atmosférica global.
7. El episodio meteorológico más frecuente fue la entrada de masas de aire procedentes del océano atlántico (60%), situación de gran capacidad de renovación de la atmósfera y, por tanto, característico por presentar bajas concentraciones de MPA y altos contenidos de aerosol marino. Por otro lado, también se identificaron 22 eventos de varios días de duración con altos niveles de MPA ($42\text{-}44\ \mu\text{g m}^{-3}$ en PM_{10} y $27\text{-}30\ \mu\text{g m}^{-3}$ en $\text{PM}_{2,5}$). Dichos eventos se clasificaron como intrusiones de masas de aire de Europa (EU), episodios de contaminación local, intrusiones de material mineral procedentes del norte de África (NAF) y episodios regionales de recirculación.
8. El análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX) permitió la detección de partículas de procedencia sahariana, tales como fragmentos de diatomeas, partículas de cuarzo y arcillas en aquellas muestras con influencia norte africana. Sin embargo, las muestras de origen europeo presentaron partículas esféricas de carbono y conglomerados de C, Ca y Si, relacionados con el uso de combustibles fósiles, así como agregados de hollín emitidos por los vehículos diésel, evidenciando la diversa composición del MPA asociado a los distintos orígenes de éste.
9. La comparativa entre las tres estaciones de muestreo, Bertiz, Iturrama y Plaza de la Cruz, permitió estimar la contribución regional, urbana y de tráfico de los componentes de PM_{10} . Entre el 23% y el 36% de las concentraciones de Al, SiO_2 , Fe, OM+EC, Cu, Sn y Sb registradas en la estación de Plaza de la Cruz se encuentran asociadas al tráfico, mientras que el 64% y 34% del material mineral y de los compuestos inorgánicos secundarios, respectivamente, provienen directamente de la actividad urbana. Los metales Mn, Zn, As, Hg y Pb mostraron concentraciones similares en Iturrama y Paza de la Cruz, lo que sugiere

- un aporte derivado de los procesos industriales llevados a cabo en los polígonos situados a las afueras de Pamplona más que del tráfico.
10. La aplicación del modelo "Positive Matrix Factorization "(PMF) identificó cinco factores con influencia en la masa de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en Iturrama y Plaza de la Cruz: cristal, nitrato secundario, sulfato secundario y tráfico. Dichos factores explicaron en Iturrama el 96% y 98% de la masa medida en las fracciones PM_{10} y $PM_{2,5}$ respectivamente, y el 101% (PM_{10}) y 90% ($PM_{2,5}$) de la masa del MPA en Plaza de la Cruz. En la estación de Bertiz, se obtuvieron 4 factores, explicando el 95% de la masa de PM_{10} : cristal, nitrato secundario, sulfato secundario y aerosol marino.
 11. El factor tráfico, caracterizado por presentar elevados niveles de C, Fe, Mn, Zn, Cu, Sn y Sb, presentó contribuciones ligeramente más elevadas en la estación de Plaza de la Cruz que en Iturrama. Aun así, esta diferencia resultó ser menor a la observada en otros estudios similares. Además, el modelo PMF agrupó todos los elementos traza en un mismo factor, no permitiendo separar las fuentes ligadas al tráfico de las derivadas de actividades industriales. Estos hechos no hacen más que corroborar, por una parte, la escasa influencia de las emisiones relacionadas con los procesos industriales situados en el entorno de Pamplona y por otra, la pequeña diferencia en cuanto a densidad de tráfico entre las estaciones de Iturrama y Plaza de la Cruz.
 12. El análisis de componentes principales realizado con los HAPs permitió identificar el uso de combustibles fósiles (gas natural, carbón) y de madera como principal fuente de emisión de los HAPs en la estación urbana de Iturrama, a diferencia de Plaza de la Cruz, en donde las emisiones por parte de vehículos diésel y de gasolina constituyeron la principal contribución de HAPs. En la estación rural de Bertiz, aquellos HAPs trazadores de emisiones derivadas del tráfico fueron los máximos contribuyentes a la concentración total de HAPs. A escasos metros de la estación de medida se encuentra una gasolinera, circunstancia que podría explicar la elevada contribución de los HAPs. Por otro lado, los procesos de quema de madera y biomasa parecen constituir otro tipo de fuente habitual de HAPs en la estación rural de Bertiz.

Recomendaciones y futuras investigaciones

10. RECOMENDACIONES Y FUTURAS INVESTIGACIONES

El presente trabajo ha evidenciado la buena calidad del aire existente en la Comunidad Foral de Navarra. Sin embargo, se han identificado ciertos episodios de contaminación donde tanto las condiciones meteorológicas como las fuentes de emisión fueron las apropiadas para provocar un aumento significativo en los niveles de los contaminantes atmosféricos. Aunque la situación no es alarmante, sí que sería recomendable la ejecución de una serie de medidas para prevenir los posibles eventos de contaminación asociados a este tipo de circunstancias.

Para la efectividad de las medidas que se detallan a continuación, se considera de vital importancia el compromiso de la ciudadanía, lo cual implica la realización de campañas informativas en las que se explique de forma pormenorizada la incidencia que el MPA puede tener en la salud y las medidas que se pueden adoptar para minimizar sus riesgos y emisiones.

Entre las principales medidas que se pueden implementar con este fin destacan las siguientes:

1. Promover la investigación y la implantación de nuevas tecnologías que permitan reducir las emisiones del MPA y sus gases precursores procedentes de focos industriales y tráfico:
 - Utilizar combustibles con ultra-baja concentración de N y S.
 - Favorecer la aplicación de tecnologías de baja emisión de NO_x (EGR, SRC), así como el uso de filtros de partículas en vehículos diésel (renovación del parque móvil).
 - Fomentar la compra de vehículos eléctricos, creando infraestructuras que se amolden a las necesidades de este tipo de vehículos (puntos de recarga) e incentivando económicamente a aquellos que apuestan por ellos, comenzando por el transporte público.
 - Disminuir el consumo de combustibles fósiles en beneficio de las energías renovables.
2. Realizar un estudio relacionando densidad de tráfico y contaminación, mejorando la regulación del tráfico en aquellos casos que se estime oportuno. A este respecto, la adopción de medidas como la creación de zonas peatonales, la prohibición de circulación de camiones por ciertas áreas y la reorientación del tráfico en zonas de mucha densidad de vehículos, constituyen ejemplos eficientes para la reducción de los niveles de MPA.

3. Prever con eficacia los episodios de acumulación de contaminantes con el fin de implantar medidas algo más drásticas en estas situaciones e informar a la población, especialmente a los grupos de mayor riesgo.

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo se han planteado algunas líneas de investigación que podrían desarrollarse en un futuro con el fin de obtener un mayor conocimiento del MPA en Navarra y, de este modo, ser más eficientes en la reducción de este contaminante:

1. Prolongar en el tiempo trabajos como los que se recogen en esta Tesis, incluyendo nuevas zonas de estudio, para obtener una mejor visión de los niveles, dinámica y fuentes del MPA en Navarra. Asimismo, resultaría interesante ampliar los estudios a la medida del número de partículas y su distribución granulométrica en Pamplona, aspectos muy importantes en el control de emisiones de aerosoles urbanos.
2. Estudio intensivo del MPA en un entorno industrial de Pamplona, con el fin de caracterizar y cuantificar el aporte del MPA de origen industrial y separarlo de las emisiones del tráfico.
3. Realización de muestreos mediante una unidad móvil de control de calidad del aire para caracterizar la dinámica del tráfico en Pamplona, detectando aquellos puntos más contaminados para posteriormente reorientar el tráfico si fuera necesario.
4. El efecto del MPA en la vegetación es otro de los campos abiertos a la investigación. En una Comunidad con un patrimonio forestal tan importante como el de Navarra sería muy positivo realizar estudios encaminados a conocer mejor dichos efectos.
5. Asimismo, también sería recomendable continuar con la caracterización de la fracción orgánica del MPA, ampliando el estudio al análisis de hidrocarburos alifáticos y los compuestos orgánicos secundarios, ya que todavía queda mucho por estudiar del comportamiento de los compuestos orgánicos en los aerosoles atmosféricos.

Bibliografía

11. BIBLIOGRAFÍA

Adachi, K., Tainosho, Y., 2004. Characterization of heavy metals particles embedded in tire dust. *Environment International* 30, 1009-1017.

Adams, P.J., Seinfeld, J.H., Koch, D.M., 1999. Global concentrations of tropospheric sulphate, nitrate and ammonium aerosol simulated in general circulation model. *Journal of Geophysical Research* 104, 13791-13823.

Aguinaga, I., Guillén, F., Oviedo, P.J., Floristán, M.Y., Laborda, M.S., Martínez, M.T., Martínez, M.A., 1999. Efectos a corto plazo de la contaminación atmosférica sobre la mortalidad: resultados del proyecto EMECAM en la ciudad de Pamplona, 1991-1995. *Revista Española de Salud Pública* 73, 253-258.

Airbase (<http://air-climate.eionet.europa.eu/databases/airbase/>)

Alastuey, A., Querol, X., Castillo, S., Escudero, M., Ávila, A., Cuevas, E., Torres, C., Romero, P.M., Expósito, F., García, O., Diaz, J.P., Van Dingenen, R., Putuad, J.P., 2005. Characterization of TSP and PM_{2.5} at Izaña, and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002). *Atmospheric Environment* 39, 4715-4728.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentration and sources. *Science of the Total Environment* 384, 280-292.

Allen, G., Sioutas, C., Koutrakis, P., Reiss, R., Lurmann, F.W., Roberts, P.T., Burton, R.M., 1997. Evaluation of the TEOM method for the measurement of ambient particulate mass in urban areas. *Journal of the Air & Waste Management Association* 47, 682-689.

Alloway, B.J., Ayres, D.C., 1997. Inorganic Pollutants: Chemical Principles of Environmental Pollution. *Blackie Academic & Professional Eds.* 2nd Edition.

Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A., 2005. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast. *Atmospheric Environment* 39, 3127-3138.

Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A., 2006. Approaching PM_{2.5} and PM_{2.5-10} source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution. *Science of the Total Environment* 368, 663-674.

Alonso, L., Gangoiti, G., Navazo, M., Millán, M., Mantilla, E., 2000. Transport of tropospheric ozone over the Bay of Biscay and the Eastern Cantabrian coast of Spain. *Journal of Applied Meteorology* 39, 475-486.

Amato, F., Pandolfi, M., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., 2009. Spatial and chemical patterns of PM₁₀ in road dust deposited in urban environment. *Atmospheric Environment* 43, 1650-1659.

Artiñano, B., Salvador, P., Alonso, D.G., Querol, X., Alastuey, A., 2003. Anthropogenic and natural influence on the PM₁₀ and PM_{2.5} aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes. *Environmental Pollution* 125, 453-465.

Ausset, P., Del Monte, M., Lefèvre, R.A., 1999. Embryonic sulphated black crusts on carbonate rocks in atmospheric simulation chamber and in the field: role of carbonaceous fly-ash. *Atmospheric Environment* 33, 1525-1534.

Ávila, A., Queralt, I., Alarcón, M., 1997. Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over North-Eastern Spain. *Journal of Geophysical Research* 102, 21977-21996.

Baek, S.O., Goldstone, M.E., Kirk, P.W.W., Lester, J.N., Perry, R., 1991. Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban environment. *Chemosphere* 22, 503-520.

Báez, P.A., García, M.R., Del C. Torres, B.M., Padilla, H.G., Belmont, R.D., Amador, O.M., Villalobos-Pietrini, R., 2007. Origin of trace elements and inorganic ions in PM₁₀ aerosols to the South of Mexico City. *Atmospheric Research* 85, 52-63.

Barrero, M.A., Cantón, L., 2007. Organic composition of atmospheric urban aerosols: variations and source of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Research* 85, 288-299.

Birmili, W., Allen, A.G., Bary, F., Harrison, R.M., 2006. Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Environmental Science and Technology* 40, 1144-1153.

Bourotte, C., Forti, M.C., Taniguchi, S., Bicego, M.C., Lotufo, P.A., 2005. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in Sao Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment* 39, 3799-3811.

Brunekreef B., Fosber B., 2005. Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health. *European Respiratory Journal* 26, 309-318.

Bukowiecki, N., Dommen, J., Prévôt A.S.H., Weingartner, E., Bltensperger, U., 2003. Fine and ultrafine particles in the Zürich (Switzerland) area measured with a mobile laboratory: an assessment of the seasonal and regional variation throughout a year. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 1477-1494.

Bytnerowicz A., Omasa K., Paolletti E., 2007. Integrated effects of air pollution and climate change on forest: A northern hemisphere perspective. *Environmental Pollution* 147, 438-445.

Callén, M.S., de la Cruz, M.T., López, J.M., Murillo, R., Navarro, M.V., Mastral, A.M., 2008. Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PHA) at Zaragoza (Spain). *Chemosphere* 73, 1357-1365.

Callén, M.S., de la Cruz, M.T., López, J.M., Navarro, M.V., Mastral, A.M., 2009. Comparison of receptor models for source apportionment of PM10 in Zaragoza (Spain). *Chemosphere* 76, 1120-1129.

Callén, M.S., de la Cruz, M.T., López, J.M., Mastral, A.M., 2011. PAH in airborne particulate matter carcinogenic character of PM10 samples and assessment of energy generation impact. *Fuel Processing Technology* 92, 176-182.

Campos-Ramos, A., Aragón-Piña, A., Galindo-Estrada, I., Querol, X., Alastuey, A., 2009. Characterization of atmospheric aerosols by SEM in rural areas in the western part of México and its relation with different pollution sources. *Atmospheric Environment* 43, 6159-6167.

Cheng, M.T., Lin, Y.C., Chio, C.P., Wang, C.F., Kuo, C.Y., 2005. Characteristics of aerosols collected in central Taiwan during Asian dust event in spring 2000. *Chemosphere* 61, 1439-1450.

Chester, R., Nimmo, M., Preston, M.R., 1999. The trace metal chemistry of atmospheric dry deposition samples collected at Cap Ferrat: a coastal site in the Western Mediterranean. *Marine Chemistry* 68, 15-30.

Curtius, J., 2006. Nucleation of atmospheric aerosol particles. *C.R. Physique* 7, 1027-1045.

Dallarosa, J.B., Teixeira, E.C., Pires, M., Fachel, J., 2005. Study of the profile of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles (PM10) using multivariate methods. *Atmospheric Environment* 39, 6587-6596.

Decreto Foral 68/2008 de 17 de junio, por el que se declara zona especial de conservación el Señorío de Bertiz y se aprueba su III Plan Rector de Uso y Gestión.

Directiva 80/778/CEE del Consejo de 15 de julio de 1980 relativa a los valores límite y a los valores guía de calidad atmosférica para el anhídrido sulfuroso y las partículas en suspensión.

Directiva 89/427/CEE del Consejo de 21 de junio de 1989 por lo que se modifica la Directiva 80/779/CEE relativa a los valores límite y a los valores guía de calidad atmosférica para el anhídrido sulfuroso y las partículas en suspensión.

Directiva 1999/30/CE del Consejo de 22 de abril de 1999 relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente.

Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de Unión Europea de 15 de diciembre de 2004 relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.

Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de Unión Europea del 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.

Dockery, D.W., Stone, P.H., 2007. Cardiovascular Risk from Fine Particulate Air Pollution. *NEJM* 356, 511-513.

Dongarrá, G., Manno, E., Varrica, D., Vultaggio, M., 2007. Mass levels, crustal component and trace elements in PM10 in Palermo, Italy. *Atmospheric Environment* 41, 7977-7986.

Draxler, R.R., Rolph, G.D., 2003. HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html). NOAA Air Resources Laboratory.

EC, 2001. Guidance to Member States on PM10 monitoring and interoperations of the reference method. EC Working Group on PM, Air Quality Steering Group, D.G. Environment.

- Englert, N., 2004.** Fine particles and human health-a review of epidemiological studies. *Toxicology letters* 149, 235-242.
- EPA, 2009.** Integrated Science Assessment for Particulate Matter. EPA.
- Etayo, J., Gómez – Bolea, A., 1989.** Líquenes y contaminación en Pamplona. Príncipe de Viana: *Suplemento de Ciencias* 9, 167-195.
- Escudero, M., Querol, X., Ávila, A., Cuevas, E., 2007a.** Origin of the exceedances of the European daily PM limit value in regional background areas of Spain. *Atmospheric Environment* 41, 730-744.
- Escudero, M., Querol, X., Alastuey, A., Pérez, N., Ferreira, F., Alonso, S., Rodríguez, S., Cuevas, E., 2007b.** A methodology for the quantification of the net African dust load in air quality monitoring networks. *Atmospheric Environment* 41, 5516-5524.
- Fang, G.C., Wu, Y.S., Chen, M.H., Ho, T.T., Huang, S.H., Rau, J.Y., 2004.** Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002-2003. *Atmospheric Environment* 38, 3385-3391.
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2001.** Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the Northeastern United States. *Environmental Science and Technology* 35, 2665-2675.
- Friedrich, R., 2009.** Natural and biogenic emissions of environmentally relevant atmospheric trace constituents in Europe. *Atmospheric Environment* 43, 1377-1379.
- Gangoiti, G., Alonso, L., Navazo, M., Albizuri, A., Pérez-Landa, G., Matabuena, M., Valdenebro, V., García, J.A., Millán, M., 2002.** Regional transport of pollutants over the Bay of Biscay: analysis of an ozone episode under a blocking anticyclone in west-central Europe. *Atmospheric Environment* 36, 1349-1361.
- Gehrig, R., Buchmann, B., 2003.** Characterizing seasonal variation and spatial distribution of ambient PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations based on long-term Swiss monitoring data. *Atmospheric Environment* 37, 2571-2580.
- Grantz, D.A., Garner, J.H.B., Johnson, D.W., 2003.** Ecological effects of particulate matter. *Environment International* 29, 213-239.

Grivas, G., Chaloulakou, A., Samara, C., Spyrellis, N., 2004. Spatial and temporal variation of PM10 mass concentrations within the greater area of Athens, Greece. *Water, Air, and Soil Pollution* 158, 357-371.

Grossi, C.M., Esbert, R.M., Diaz-Pache, F., 1998. Degradación y durabilidad de materiales rocosos de edificación en ambientes urbanos. *Materiales de Construcción* 48, 5-25.

Guo, H., Lee, S.C., Ho, K.F., Wang, X.M., Zou, S.C., 2003. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 37, 5307-5317.

Hays, M., Smith, N.D., Kinsey, J., Dong, Y., Kariher, P., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbon size distributions in aerosols from appliances of residential wood combustion as determined by direct thermal desorption GC/MS. *Journal of Aerosol Science* 34, 1061–1084.

Harri, S.J., Maricq, M.M., 2001. Signature size distribution for diesel and gasoline engine exhaust particulate matter. *Journal of Aerosol Science* 32, 749-764.

Hazi, Y., Heikkinen, M.S.A., Cohen, B.S., 2003. Size distribution of acidic sulfate ions in fine ambient particulate matter and assessment of source region effect. *Atmospheric Environment* 37, 5403-5413.

Heimbürger, L.E., Migon, C., Dufour, A., Chiffolleau, J.F., Cossa, D., 2010. Trace metal concentrations in the North-western Mediterranean atmospheric aerosol between 1986 and 2008: Seasonal patterns and decadal trends. *Science of the Total Environment* 408, 2629-2638.

Herman, R.M., Bhartia, P.K., Torres, O., Hsu, N.C., Seftor, C., Celarier, E., 1997. Global distribution of UV-absorbing aerosols from Nimbus-7/TOMS data. *Journal of Geophysical Research* 102, 16911-16923.

Hidy, G.M., 1994. Atmospheric sulphur and nitrogen oxides. Academic Press Limited.

Ho, K.F., Lee, S.C., Chiu, G., 2002. Characterisation of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at roadside monitoring station. *Atmospheric Environment* 36, 57–65.

Ho, K.F., Lee, S.C., Chan, C.K., Yu, J.C., Chow, J.C., Yao, X.H., 2003. Characterization of chemical species in PM2.5 and PM10 aerosols in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 37, 31-39.

Hoek, G., Brunekreef, B., Golbohm, S., Fischer, P., Van den Brandt, P.A., 2002. Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study. *The Lancet* 360, 1203-1209.

Holmes, L.J., Robinson, V.J., Makinson, P.R., Livens, F.R., 1995. Multi-elemental determination in complex matrices by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Science of Total Environment* 173-174, 345-350.

Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., Vonmont, H., 2005. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment* 39, 637-651.

Husain, L., Dutkiewicz, V.A., Khan, A.J., Ghauri, B.M., 2007. Characterization of carbonaceous aerosols in urban air. *Atmospheric Environment* 41, 6872-6883.

IPPC 2001. Climate Change 2001: The Scientific Basis. *Cambridge University Press*.

IPPC 2007. Climate Change 2007: The Scientific Basis. *Cambridge University Press*.

Jacobson, M.C., Hansson, H.C., Noone, K.J., Charlson, R.J., 2000. Organic atmospheric aerosols: review and state of the science. *Reviews of Geophysics* 38, 267-294.

Jeong, C.H., Hopke, P.K., Chalupa, D., Utell, M., 2004. Characteristics of nucleation and growth events of ultrafine particles measured in Rochester, NY. *Environmental Science and Technology* 38, 1933-1940.

Jiménez, P., Parra, R., Gassó, S., Baldosano, J.M., 2005. Modelling the ozone weekend effect in very complex terrains: a case study in the Northeastern Iberian Peninsula. *Atmospheric Environment* 39, 429-444.

Jo, W.K., Park, J.H., 2005. Characteristics of roadside air pollution in Korean metropolitan city (Daegu) over last 5 to 6 years: temporal variations, standar exceedances, and dependence on meteorological conditions. *Chemosphere* 59, 1557-1573.

Jones, A.M., Harrison, R.M., 2005. Interpretation of particulate elemental and organic carbon concentrations at rural, urban and kerbside sites. *Atmospheric Environment* 39, 7114-7126.

Kallos, G., Kotroni, V., Lagouvardos, K., 1997. The regional weather forecasting system Skiron: an overview. In: Proceeding of the symposium on regional weather prediction on parallel computer environments, University of Athens, Greece, 109-122.

Karanasiou, A.A., Thomaidis, N.S., Eleftheriadis, K., Siskos, P.A., 2005. Comparative study of pretreatment methods for the determination of metals in atmospheric aerosols by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta* 65, 1196-1202.

Karthikeyan, S., Joshi, U.M., Balasubramanian, R., 2006. Microwave assisted sample preparation for determining water-soluble fraction of trace elements in urban airborne particulate matter: Evaluation of bioavailability. *Analytica Chimica Acta* 576, 23-30.

Kavouras, I.G., Koutrakis, P., Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E.G., Von Baer, D., Oyola, P., 2001. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environmental Science and Technology* 35, 2288-2294.

Keuken, M., Van der Gon, H.D., Van der Valk, K., 2010. Non-exhaust emissions of PM and the efficiency of emission reduction by road sweeping and washing in the Netherlands. *Science of the Total Environment* 408, 4591-4599.

Khalilli, N.R., Scheff, P.A., Holsen, T.M., 1995. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment* 29, 533-542.

Khan, M.F., Shirasuna, Y., Hirano, K., Masunaga, S., 2010. Characterization of PM_{2.5}, PM_{2.5-10} and PM₁₀ in ambient air, Yokohama, Japan. *Atmospheric Research* 96, 159-172.

Koçak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N., 2007. Contribution of natural sources to high PM₁₀ and PM_{2.5} events in the eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 41, 3806-3818.

Kukkonen, J., Pohjola, M., Sokhi, R.S., Luhana, L., Kitwiroon, N., Fragkou, L., Rantamäki, M., Berge, E., Ødegaard, V., Slørdal, L.H., Denby, B., Finardi, S., 2005. Analysis and evaluation of selected local-scale PM₁₀ air pollution episodes in four European cities: Helsinki, London, Milan and Oslo. *Atmospheric Environment* 39, 2759-2773.

Kulkarni, P., Venkataraman, C., 2000. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmospheric Environment* 34, 2785-2790.

Kulkarni, P., Chellam, S., Flanagan, J.B., Jayanty, R.K.M., 2007. Microwave digestion – ICP-MS for elemental analysis in ambient airborne fine particulate matter: rare earth elements and validation using a filter borne fine particle certified reference material. *Analytica Chimica Acta* 599, 170-176.

Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.M., Birmili, W., McMurry, P.H., 2004. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observation. *Journal of Aerosol Science* 35, 143-176.

Kulshrestha, A., Gursumeeran Satsangi, P., Masih, J., Taneja, A., 2009. Metal concentration of PM_{2.5} and PM₁₀ particles and seasonal variations in urban and rural environment of Agra, India. *Science of the Total Environment* 407, 6169-6204.

Lee, W.J., Wang, Y.F., Lin, T.C., Chen, Y.Y., Lin, W.C., Cheng, J.T., 1995. PAH characteristics in the ambient air of traffic-source. *Science of the Total Environment* 159, 185–200.

Ley Foral 501/2009. de 20 de octubre, de la Consejera de Desarrollo Rural y Medio Ambiente, por la que se regula el régimen excepcional de concesión de autorizaciones para el uso del fuego como herramienta en el tratamiento de los pastos naturales y realización de trabajos selvícolas.

Li, S.-M., Winchester, J.W., 1989. Geochemistry of organic and inorganic ions of late winter arctic aerosols. *Atmospheric Environment* 23, 2401-2415.

Li, C.K., Kamens, R.M., 1993. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as sources signatures in receptor modelling. *Atmospheric Environment* 27A, 523-532.

Li, Z., Porter, E.N., Sjödin, A., Needham, L.L., Lee, S., Russel, A.G., Mulholland, J.A., 2009. Characterization of PM_{2.5} bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta-Seasonal variations at urban, suburban, and rural ambient air monitoring sites. *Atmospheric Environment* 43, 4187-4193.

Lim, M.C.H., Ayoko, G.A., Morawska, L., 2005. Characterization of elemental and polycyclic aromatic hydrocarbon compositions of urban air in Brisbane. *Atmospheric Environment* 39, 463-476.

Lin, C., Chen, S., Huang, K., 2005. Characteristics of metals in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected besides a heavily trafficked road. *Environmental Science and Technology* 39, 8113-8122.

Lodovici, M., Akpan, V., Casalini, C., Zappa, C., Dolara, P., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in *Lacjrus Noblaw* leaves as a measure of air pollution in urban and rural sites of Tuscany. *Chemosphere* 36, 1703-1712.

Lodovici, M., Venturini, M., Marini, E., Grechi, D., Dolara, P., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons air levels in Florence, Italy, and their correlation with other air pollutants. *Chemosphere* 50, 377-382.

López, J.M., Callén, M.S., Murillo, R., García, T., Navarro, M.V., de la Cruz M.T., Mastral, A.M., 2005. Levels of selected metals in ambient air PM10 in an urban site of Zaragoza (Spain). *Environmental Research* 99, 58-67.

Mandalakis, M., Tspakis, M., Tsoga, A., Stephanou, E.G., 2002. Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmospheric Environment* 36, 4023-4035.

Mariani, R.L., Mello, W.Z., 2007. PM2.5-10, PM2.5 and associated water-soluble inorganic species at coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro. *Atmospheric Environment* 41, 2887-2892.

Marrero, J., Rebagliati, R.J., Gómez, D., Smichowski, P., 2005. A study of uniformity of elements deposition on glass fiber filters after collection of airborne particulate matter (PM10), using a high-volume sampler. *Talanta* 68, 442-447.

Masclat, P., Mouvier, G., Nikolau, K., 1986. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment* 20, 439-446.

Matter, U., Siegmann, H.C., Burtcher, H., 1999. Dynamic field measurements of submicron particles from diesel engines. *Environmental Science and Technology* 33, 1946-1952.

Mayer, H., 1999. Air pollution in cities. *Atmospheric Environment* 33, 4029-4037.

Mazzei, F., Alessandro, A., Lucarelli, F., Nava, S., Prati, P., Valli, G., Vecchi, R., 2008. Characterization of particulate matter sources in an urban environment. *Science of the Total Environment* 401, 81-89.

Mészáros, E., 1993. Global and Regional Changes in Atmospheric Composition. Lewis Publications, Boca Raton.

Millán, M.M., Mantilla E., Salvador, R., Carratalá, A., Sanz, M.J., Alonso, L., Gangoití, G., Navazo, M., 2000. Ozone cycles in the western Mediterranean basin: interpretation of monitoring data in complex terrain. *Journal of Applied Meteorology* 4, 487-507.

Mingorance, M.D., Pérez-Vázquez, M.L., Lachiaga, M., 1993. Microwave digestion method for the atomic spectrometric determination of some elements in biological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 8, 853-858.

Minguillón, M.C., Querol, X., Alastuey, A., Monfort, E., Mantilla, E., Sanz, M.J., Roig, A., Renau, A., Felis, C., Miró, J.V., Artíñano, B., 2007. PM₁₀ speciation and determination of air quality target levels. A case study in highly industrialized area of Spain. *Science of the Total Environment* 372, 382-396.

Mkoma, S.L., Maenhaut, W., Chi, X., Wang, W., Raes, N., 2008. Characterization of PM₁₀ atmospheric aerosols for the wet season 2005 at two sites in East Africa. *Atmospheric Environment* 43, 631-639.

MMA (Ministerio de Medio Ambiente), 2010. Procedimiento para la determinación 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.

Moller, D., 1984. On the global natural sulphur emission. *Atmospheric Environment* 18, 29-39.

Monks, P.S., 2000. A review of the observations and origins of the spring ozone maximum. *Atmospheric Environment* 34, 3545-3561.

Mönkkönen, P., Uma, R., Srinivasam, D., Koponen, I.K., Lehtinen, K.E.J., Hämeri, K., Suresh, R., Sharma, V.P., Kulmala, M., 2004. Relationship and variations of aerosol number and PM₁₀ mass concentration in highly polluted urban environment- New Delhi, India. *Atmospheric Environment* 38, 425-433.

Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Salvador, P., Sánchez de la Campa, A., Artíñano, B., De la Rosa, J., Gibbons, W., 2006. Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosols cocktail. *Atmospheric Environment* 40, 6791-6803.

Na, K., Cocker, D.R., 2009. Characterization and source identification of trace elements in PM_{2.5} from Mira Loma, Southern California. *Atmospheric Research* 93, 793-800.

Norbeck, J.M., Durbin, T.D., Truex, T.J., 1998. Measurement of primary particulate matter emissions from light-duty motor vehicles. *Center of Environmental Research and Technology, University of California*.

Oliveira, C., Pio, C., Caseiro, A., Santos, P., Nunes, T., Mao, H., Luahana, L., Sokhi, R., 2010. Road traffic impact on urban atmospheric aerosol loading at Oporto, Portugal. *Atmospheric Environment* 44, 3147-3158.

Paatero, P., 1997. Least square formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 37, 23-35.

Paatero, P., Hopke, P.K., 2003. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Analytica Chimica Acta* 490, 277-289.

Pakkanen, A., Hillamo, R.E., Aurela, M., Andersen, H.V., Grundahl, L., Ferm, M., Persson, K., Karlsson, V., Reissell, A., Royset, O., Floisand, I., Oyola, P., Ganko, T., 1999. Nordic intercomparison for measurement of major atmospheric nitrogen species. *Journal of Aerosol Science* 30, 247-263.

Pakkanen, A., Kerminen, V.M., Korhonen, C.H., Hillamo, R., Aarnio, P., Koskentalo, T., Maenhaut, W., 2001a. Urban and rural ultrafine (PM_{0.1}) particles in the Helsinki area. *Atmospheric Environment* 35, 4593-4607.

Pakkanen, A., Loukkola, K., Korhonen, C.H., Aurela, M., Makela, T., Hillamo, R.E., Aarnio, P., Koskentalo, T., Kousa, A., Muenhaut, W., 2001b. Source and chemical composition of atmospheric fine and coarse particles in Helsinki area. *Atmospheric Environment* 35, 5381-5391.

Park, S.S., Kim, Y.J., Kang, C.H., 2002. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment* 36, 2917-2924.

Park, S.S., Ondov, J.M., Harrison, D., Nair, N.P., 2005. Seasonal and short-term variations in particulate atmospheric nitrate in Baltimore. *Atmospheric Environment* 39, 2010-2020.

Parra, M.A., Santiago, J.L., Martín, F., MaArtilli, A., Santamaría, J.M., 2010. A methodology to urban air quality assessment during large time periods of winter using computational fluid dynamic models. *Atmospheric Environment* 44, 2089-2097.

Pejenaute Goñi, J.M., 1993. El clima de Pamplona. Colección de temas de pamploneses 26. Ayuntamiento de Pamplona.

Pekney, N.J., Davidson, C.I., 2005. Determination of trace elements in ambient aerosols samples. *Analytica Chimica Acta* 540, 269-277.

Pérez, N., Pey, J., Castillo, S., Viana, M., Alastuey, A., Querol, X., 2008. Interpretation of the variability of levels of regional background aerosols in Western Mediterranean. *Science of the Total Environment* 407, 527-540.

Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., 2009. Variation of levels and composition of PM10 and PM2.5 at an insular site in Western Mediterranean. *Atmospheric research* 94, 285-299.

Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., 2010. Discriminating the regional and urban contributions in the North-Western Mediterranean: PM levels and composition. *Atmospheric Environment* 44, 1587-1596.

Piñeiro-Iglesias, M., Grueiro-Noche, P., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., 2004. Assessment of methodologies for airborne BaP analysis. *Science of the Total Environment* 334-335, 377-384.

Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F., 1998. Atmospheric aerosol over Alaska. Elemental composition and sources. *Journal of Geophysical Research* 103, 19045-19057.

Pope, C., Burnet, R., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D., 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA* 287, 1132-1141.

Pope, C., Burnet, R., Thurston, G.D., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Godleski, J.J., 2004. Cardiovascular mortality and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Circulation* 109, 71-77.

Pope, C., Dockery, D.W., 2006. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal Air Waste Manage Association* 56, 709-742.

Putuad, J.P., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., 2004. A European aerosol phenomenology-2: Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2579-2595.

Putuad, J.P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrus, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Herrmann, H., Hitznerberger, R., Hüglin, C., Jones, A.M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Koussa, A., Kuhlbusch, T.A.J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Pusbaum, H., Querol, X., Rodríguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Scheneider, J., Spindler, G., Ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F., 2010. A European aerosol phenomenology-3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment* 44, 1308-1320.

Querol, X., Alastuey, A., Puigercus, J.A., Mantilla, E., Miró, J.V., López-Soler, A., Plana, F., Artíñano, B., 1998. Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: particle levels and sources. *Environmental Environment* 32, 1963-1978.

Querol, X., Alastuey, A., López Soler, A., Plana, F., Puigercus, J.A., Mantilla, E., Palau, J.L., 1999. Daily evolution of sulphate aerosols in rural areas, northeastern Spain-elucidation of an atmospheric reservoir effect. *Environmental Pollution* 105, 397-407.

Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cost, N., Massagué, G., Puig, O., 2001. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan Area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment* 35, 6407-6419.

Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Plana, F., Ruiz, C., 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particles in an industrialized urban site in southwestern Spain. *Atmospheric Environment* 36, 3113-3125.

Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Viana, M.M., Artíñano, B., Salvador, P., Mantilla, E., Garcia do Santos, S., Fernández Patier, R., de la Rosa J., Sánchez de la Campa, A., Menéndez, M., Gil, J.I., 2004a. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *Science of the Total Environment* 334-335, 359-376.

Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., Rodríguez, S., Artíñano, B., Salvador, P., Garcia do Santos, S., Fernández Patier, R., Ruiz, C.R., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Menéndez, M., Gil, J.I., 2004b. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain. *Journal of Aerosol Science* 35, 1151-1172.

Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M.M., Castillo, S., Pey, J., Rodríguez, S., Artíñano, B., Salvador, P., Sánchez, M., Garcia do Santos, S., Herce Garraleta, M.D., Fernández Patier, Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Sanz, M.J., Palomo-Marín, R., Pinilla-Gil, E., Cuevas, E., de la Rosa J., Sánchez de la Campa, A., 2008. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999-2005. *Atmospheric Environment* 42, 3964-3979.

Querol, X., Pey, J., Pandolfi, M., Alastuey, A., Cusack, M., Pérez, N., Moreno, T., Viana, M.M., Mihalopoulos, N., Kallos, G., Kleanthous, S., 2009. African dust contribution to mean ambient PM10 mass-levels across the Mediterranean Basin. *Atmospheric Environment* 43, 4266-4277.

Randolph, K., Larsen, Joel, E.B., 2003. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods. *Environment Science and Technology* 37, 1873-1881.

Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., Bleux, N., Berghmans, P., Van Grieken, R., 2006. Seasonal and site specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment* 40, 771-785.

Real Decreto 1613/1985 de 1 de agosto, por el que se modifica parcialmente el Decreto 833/1975, de 6 de febrero, y se establece nuevas normas de calidad del aire en lo referente a contaminación por dióxido de azufre y partículas.

Real Decreto 1321/1992 de 30 de octubre, por el que se modifica parcialmente el Real Decreto 1631/1985, de 1 de agosto, y se establece nuevas normas de calidad del aire en lo referente a contaminación por dióxido de azufre y partículas.

Richer, H., Howard, J.B., 2000. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot (a review of chemical reaction pathways). *Progress in Energy and Combustion Science* 26, 565–608.

Riga-Karandinos, A.N., Saitanis, C., 2005. Comparative assessment of ambient air quality in two typical Mediterranean coastal cities in Greece. *Chemosphere* 59, 1125-1136.

Rocha, T., Horvath, H., Oliveira, J., Duarte, A., 1999. Trends in alkanes and PAHs in airborne particulate matter from Oporto and Vienna: identification and comparison. *The Science of the Total Environment* 236, 231-236.

Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Kallos, G., Kakaliagou, O., 2001. Saharan dust contributions to PM₁₀ and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment* 35, 2433-2447.

Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., 2003. Events affecting levels and seasonal evolution of airborne particulate matter concentrations in the western mediterranean. *Environmental Science and Technology* 37, 216-222.

Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., Alarcón, M., Mantilla, E., Ruiz, C.R., 2004. Comparative PM₁₀-PM_{2.5} source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain. *Science of the Total Environment* 328, 95-113.

Rodríguez, S., Van Dingenen, R., Putuad, J.P., Dell'Acqua, A., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Chenery, S., Ho, K.F., Harrison, R., Tardivo, R., Scarnato, B., Gemelli, V., 2007. A study on the relationship between mass concentration, chemistry and number size distributions of urban fine aerosols in Milan, Barcelona and London. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 2217-2232.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Marurek, M.A., Cass, G.R., Simonei, B.R.T., 1993a. Sources of Fine Organic Aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology* 27, 636-651.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Marurek, M.A., Cass, G.R., 1993b. Sources of Fine Organic Aerosol. 3. Road Dust, Tire Debris, and Organometallic Brake Lining Dust: Roads as Sources and Sinks. *Environmental Science and Technology* 27, 1892-1904.

Rose, D., Wehner, B., Ketzler, M., Engler, C., Voigtlander, J., Tuch, T., Wiedensohler, A., 2006. Atmospheric number size distributions of soot particles and estimation of emission factors. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 1021-1031.

Rudnick, L.R., Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. Treatise on Geochemistry. Eds. Elsevier Pergamon.

Saarikoski, S., Sillanpää, M., Sofiev, M., Timonen, H., Saarnio, K., Teinilä, K., Karppinen, A., Kukkonen, J., Hillamo, R., 2007. Chemical composition of aerosols during a major biomass episode over northern Europe in spring 2006: experimental and modelling assessments. *Atmospheric Environment* 41, 3577-3589.

Saarnio, K., Sillanpää, M., Hillamo, R., Sandell, E., Pennanen, A.S., Salonen, R.O., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in size segregated particulate matter from six urban sites in Europe. *Atmospheric Environment* 42, 9087-9097.

Saliba, N.A., El Jam, F., El Tayar, G., Obeid, W., Roumie, M., 2010. Origin and variability of particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) mass concentrations over an Eastern Mediterranean city. *Atmospheric Research* 97, 106-114.

Sánchez de la Campa, 2003. Geoquímica del material particulado atmosférico de Huelva, suroeste de España.

Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J.D., Querol, X., Alastuey, A., Mantilla, E., 2007. Geochemistry and origin of PM₁₀ at rural background site in southwestern Spain. *Atmospheric Research* 103, 305-316.

Santacatalina, M., Reche, C., Minguillón, M.C., Escrig, A., Sanfelix, V., Carratalá, A., Nicolás, J.F., Yubero, E., Crespo, J., Alastuey, A., Monfort, E., Miró, J.V., Querol, X., 2010. Impact of fugitive emissions in ambient PM levels and composition a case study in Southeast Spain. *Science of the Total Environment* 408, 4999-5009.

Schaap, M., Müller, K., ten Brink, H.M., 2002. Constructing the European aerosol nitrate concentration field from air quality analysed data. *Atmospheric Environment* 36, 1323-1335.

Shah, M.H., Shaheen, N., 2010. Seasonal behaviours in elemental composition of atmospheric aerosols collected in Islamabad, Pakistan. *Atmospheric Research* 95, 210-223.

Sharma, H., Jain V.K., Khan, Z.H., 2007. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of Delhi. *Chemosphere* 66, 302-310.

Schoket, B., Poirier, M.C., Mayer, G., Tórók, G., Kolozsi-Ringelhann, A., Bognár, G., Bigbee, W.L., Vincze, I., 1999. Biomonitoring of human genotoxicity induced by complex occupational exposures. *Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 445, 193-203.

Seinfeld, J.M., Pandis, S.N., 1998. Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change. John Wiley & Sons.

Sicre, M.A., Marty, J.C., Saliot, A., Aparicio, X., Grimalt, J., Albaigés, J., 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in the Mediterranean aerosol. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 29, 73-94.

Simcik, M.F., Eisenreich, S.J., Lioy, P.J., 1999. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment* 33, 5071-5079.

Smith, D.J.T., Harrison, R.M., 1996. Concentration trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in UK atmosphere. *Atmospheric Environment* 30, 2513-2525.

Srám, R.J., Binková, B., 2000. Molecular epidemiology studies on occupational and environmental exposure to mutagens and carcinogens, 1997-1999. *Environmental Health perspectives* 108, 57-70.

Sternbeck, J., Sjöding, A., Andréasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment* 36, 4735-4744.

Swami, K., Judd, C.D., Orsini, J., Yang K.X., Husain, L., 2001. Microwave assisted digestion of atmospheric aerosol samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry determination of trace elements. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 369, 67-70.

Talbot, R.W., Stein K.M., Harriss R.C., Cofer III W.R., 1988. Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids. *Journal of Geophysical Research* 93, 1638-1652.

Tertre, A., Medina, S., Samoli, E., Forsberg, B., Michelozzi, P., Boumghar, A., Vonk, J.M., Bellini, A., Atkinson, R., Ayres, J.G., Sunyer, J., Schwartz, J., Katsouyanni, K., 2002. Short-term effects of particulate air pollution on cardiovascular diseases in eight European cities. *J. Epidemiol. Community Health* 56, 773-779.

Tie, X., Wu, D., Brasseur, G., 2009. Lung cancer mortality and exposure to atmospheric aerosol particles in Guangzhou, China. *Atmospheric Environment* 43, 2375-2377.

Tomadin, L., Lenaz, R., Lamduzzi, V., Mazzucotelli, A., Vannucci, R., 1984. Wind-blown dusts over the central Mediterranean. *Oceanologica Acta* 7, 13-23.

Torres, O., Bhartia, P.K., Herman, J.R., Ahmand, Z., Gleason, J., 1998. Deviation of aerosol properties from satellite measurements of backscattered ultraviolet radiation: Theoretical basis. *Journal of Geophysical Research* 103, 17099-17110.

Torres, O., Bhartia, P.K., Herman, J.R., Sinyuk, A., Ginoux, P., Holben, B., 2002. A long-term record of aerosol optical depth from TOMS observation and comparison to AERONET measurements. *Journal of Atmospheric Science* 59, 398-413.

Tsai, J.H., Chen, S.J., Huang, K.L., Lin, Y.C., Lee, W.J., Lin, C.C., Lin, W.Y., 2010. PM, carbon, and PAH emissions from diesel generator fuelled with soy-biodiesel blends. *Journal of Hazardous Materials* 179, 237-243.

UN/ECE 2004. Mapping manual Chapter 3:52. www.icpmapping.org.

UNE-EN 14907/2005. Calidad del aire ambiente. Método gravimétrico para la determinación de la fracción másica PM 2.5 del material particulado en suspensión.

Utsunomiya, S., Jensen, K., Keeler, G., Ewing, R., 2004. Direct identification of trace metals in fine and ultrafine particles in Detroit urban atmosphere. *Environmental Science And Technology* 38, 2289-2297.

Vardoulakis, S., Kassomenos, P., 2008. Source and factor affecting PM10 levels in two European cities: Implication for local air quality management. *Atmospheric Environment* 42, 3949-3963.

Venkataraman, C., Lyons, J.M., Friedlander, S.K., 1994. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 1. Sampling, measurement methods, and source characterization. *Environmental Science and Technology*. 28, 555–562.

Vera Castellano, A., López Cancio, J., Santana Alemán, P., Santana Rodríguez, J., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particles in the city of Las Palmas de Gran Canaria. *Environment International* 1039, 1–6.

Veysseyre, A., Moutard, K., Ferrari, C., Van de Velde, K., Barbante, C., Cozzi, G., Capodaglio, G., Boutron, C., 2000. Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results. *Atmospheric Environment* 35, 415-425.

Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Cuevas, E., Rodríguez, S., 2002. Influence of African dust on the levels of atmospheric particulate in Canary Island air quality network. *Atmospheric Environment* 36, 5861-5875.

Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Gangoiti, G., Menéndez, M., 2003. PM levels in the Basque Country (Northern Spain) analysis of a 5 year data record and interpretation of seasonal variations. *Atmospheric Environment* 37, 2879-2891.

Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., 2006. Chemical characterization of PM episodes in NE Spain. *Chemosphere* 62, 947-956.

Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Ballester, F., Llop, S., Esplugues, A., Fernández-Patier, R., García dos Santos, S., Herce, M.D., 2008a. Characterising exposure to PM aerosols for an epidemiological study. *Atmospheric Environment* 42, 1552-1568.

Viana, M., López, J.M., Querol, X., Alastuey, A., Garcia-Gacio, D., Blanco-Heras, G., López-Mahía, P., Piñeiro-Iglesias, M., Sanz, M.J., Sanz, F., Chi, X., Maenhaut, W., 2008b. Tracers and impact of

open burning of rice straw residues on PM in Eastern Spain. *Atmospheric Environment* 42, 1941-1957.

Vinies, P., Husgafvel-Pursiainen, K., 2005. Air pollution and cancer: biomarker studies in human populations. *Carcinogenesis* 26, 1846-1855.

Wahlin, P., Berkowicz, R., Palmgren, F., 2006. Characterisation of traffic-generated particulate matter in Copenhagen. *Atmospheric Environment* 40, 2151-2159.

Warneck, P., 1988. Chemistry of the natural atmosphere. International Geophysics Series. Wiley & Sons, 41. Academy Press, 757.

Wurzler, S., Reisin, T.G., Levin, Z., 2000. Modification of mineral dust particles by cloud processing and subsequent effects on drop size distribution. *Journal of Geophysical Research* 105, 4501-4512.

Xie, R.K., Seip, H.M., Leinum, J.R., Winje, T., Xiao, J.S., 2005. Chemical characterization of individual particles (PM10) from ambient air in Guiyang City, China. *Science of the Total Environment* 343, 261-272.

Yang, K.X., Swami, K., Husain, L., 2002. Determination of trace metals in atmospheric aerosols with a heavy matrix of cellulose by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B* 57, 73-84.

Yarwood, G., Grant, J., Koo, B., Dunker, A.M., 2008. Modelling weekday to weekend changes in emissions and ozone in the Los Angeles basin for 1997 and 2010. *Atmospheric Environment* 42, 3765-3779.

Yin, J., Harrison, R.M., 2008. Pragmatic mass closure study for PM1, PM2.5 and PM10 at roadside, urban background and rural sites. *Atmospheric Environment* 42, 980-988.

Yongjie, Y., Yuesi, Wang, Tianxue, W., Wei, L., Ya'nan, Z., Liang, L., 2009. Elemental composition of PM2.5 and PM10 at Mount Gongga in China Turing 2006. *Atmospheric Research* 93, 801-810.

Zabalza, J., 2007. Estudio del material particulado y otros contaminantes atmosféricos en Navarra.

Zhiyuan, C., Shichang, K., Dahe, Q., 2009. Seasonal features of aerosol particles recorded in snow from Mt. Qomolangma (Everest) and their environmental implications. *Journal of Environmental Science* 21, 914-919.

Zong-bo, S., Ke-bin, H., Xue-chun, Y.U., Zhi-liang, Y., Fu-mo, Y., Yong-liang, M., Rui, M., Ying-tao, J., Jie, Z., 2007. Diurnal variation of number concentration and size distribution of ultrafine particles in the urban atmosphere of Beijing in winter. *Journal of Environmental Science* 19, 933-938.