

PALMA DE MALLORCA

1. Niveles y composición media del material particulado atmosférico (PM10, PM2.5)

En el periodo comprendido entre el 08/01/2004 y el 29/07/2005 se realizó el muestreo de PM10 y PM2.5 en la estación de control de la calidad del aire situada en el Castillo de Bellver, próxima a la ciudad de Palma de Mallorca (Baleares). Este muestreo se realizó con equipos de alto volumen MCV-CAV equipados con cabezales de corte (MCV) para PM10 y PM2.5. El muestreo, hasta el 28/02/2005, fue planeado a razón de dos muestras semanales simultáneas, en días móviles, para PM10 y PM2.5. Posteriormente se realizó una campaña de muestreo con el fin de caracterizar mejor los episodios de transporte de masas de aire desde el Norte de África y los episodios de recirculación de masas de aire. Esta campaña comenzó en marzo de 2005 pero por problemas técnicos tuvo que ser interrumpida hasta final de junio del mismo año, cuando se realizó un muestreo intensivo que duró hasta el 29/07/2005. En todo el periodo, de las 115 muestras que se tomaron de cada fracción, fueron válidas 97 de PM10 y 103 de PM2.5, lo que supone un 84% y 90% de disponibilidad de muestras sobre el muestreo planeado inicialmente.

Todas las muestras válidas obtenidas fueron analizadas mediante diferentes técnicas con el fin de obtener una caracterización química completa del material particulado atmosférico en las fracciones granulométricas consideradas. Los niveles medios calculados como promedio para este periodo de muestreo fueron $29 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $20 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$. Estos niveles son similares a los obtenidos mediante las medidas automáticas (mediante un equipo automático BETA para la medida de PM10), $25 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, con una disponibilidad de datos del 89%. Esta pequeña diferencia observada entre el promedio derivado de las medidas automáticas (corregidas con el factor obtenido por la intercomparación con las gravimétricas), correspondientes a todo el periodo de muestreo, con las medidas gravimétricas, correspondientes únicamente a los días de muestreo, indican la representatividad del muestreo realizado.

Los resultados del análisis químico de las muestras de PM10 y PM2.5 se reflejan en la Tabla 1. Aparecen los valores promedio, máximos y mínimos de los componentes mayoritarios y trazas. El porcentaje de determinación promedio obtenido para PM10 y PM2.5, que es la suma de los componentes mayoritarios y trazas con respecto a la masa total, es del 84% para PM10 y 81% para PM2.5.

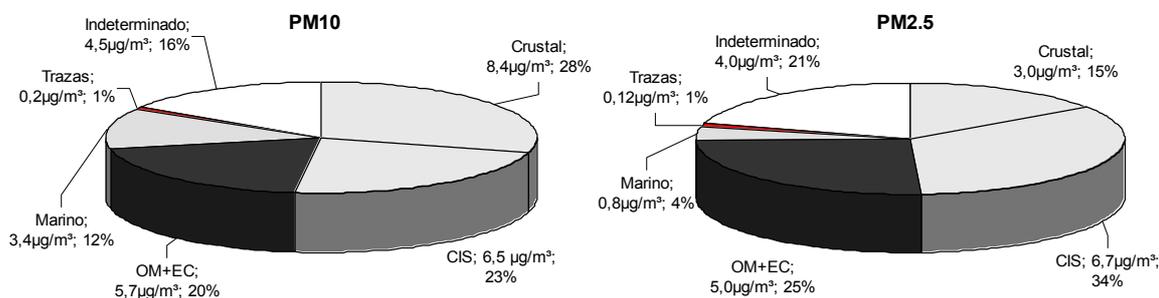


Figura 1. Composición del PM10 y PM2.5 en el Castillo de Bellver en el periodo 08/01/2004-28/02/2005. CIS (compuestos inorgánicos secundarios), OM+EC (materia orgánica + carbono elemental).

Los componentes mayoritarios en PM10 (Figura 1) son los elementos crustales, 8.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, que suponen el 28% de la masa de PM10. De entre éstos, destacan los carbonatos (CaCO_3 y MgCO_3) que suman 4.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, y el SiO_2 , 1.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. A continuación están los compuestos inorgánicos secundarios (CIS), 6.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 23% de la masa de PM10. Entre ellos, el componente mayoritario es el sulfato no marino (4.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), seguido por nitrato (2.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y amonio (1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Los compuestos carbonosos no minerales (OM+EC) suman 5.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM10 y suponen el 20% de la masa en PM10. El aerosol marino registra niveles promedio de 3.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, constituyendo el 12% del PM10. Por último, los elementos traza son los que abundan en menor proporción, sumando únicamente 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ al PM10. La fracción de masa de PM10 no determinada alcanza el 16% y equivale a 4.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. En su mayoría, esta fracción está constituida por agua de formación presente en las especies particuladas y por agua condensada no eliminada durante la estabilización del filtro.

La composición descrita indica que buena parte de las partículas de la fracción PM10 pueden tener origen natural ya que dominan los componentes crustales y el aerosol marino. Sin embargo son abundantes las partículas de carbonosas y las de tipo secundario, cuyo origen es fundamentalmente antropogénico, derivados probablemente de emisiones del tráfico rodado y marítimo en su mayoría.

Tabla 1. Composición media, máxima y mínima de los diferentes componentes (mayoritarios y trazas) analizados para las fracciones PM10 y PM2.5 de las muestras obtenidas en el Castillo de Bellver en el periodo 08/01/2004-29/07/2005.

PM10					PM2.5				
	Media	Máxima	Mínimo		Media	Máxima	Mínima		
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	28.8	66.6	12.0		$\mu\text{g}/\text{m}^3$	19.3	37.0	7.0
N		97			N		103		
OM+EC	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	5.0	14.1	0.8	OM+EC	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	5.1	14.7	5.1
SiO_2	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.1	17.0	0.3	SiO_2	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.9	4.7	0.9
CO_3^{2-}	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.1	12.4	0.4	CO_3^{2-}	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.0	2.9	1.0
Al_2O_3	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.7	5.7	0.1	Al_2O_3	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.3	1.6	0.3
Ca	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.3	6.1	0.2	Ca	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.4	1.4	0.4
Fe	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.3	2.3	0.1	Fe	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.1	0.4	0.1
K	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.3	1.5	0.1	K	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.1	0.5	0.1
Na	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.7	5.7	0.2	Na	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.4	2.0	0.4
Mg	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.4	1.5	0.1	Mg	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.2	0.4	0.2
P	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.02	0.09	<0.001	P	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.01	0.10	<0.001
SO_4^{2-}	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	4.1	11.7	1.2	SO_4^{2-}	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.9	10.7	1.2
NO_3^-	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.2	8.4	0.8	NO_3^-	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.9	8.3	0.9
Cl^-	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.1	8.6	0.4	Cl^-	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.4	1.6	0.4
NH_4^+	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.5	8.0	0.3	NH_4^+	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.0	6.8	2.0
Crustal	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	8.4	38.6	1.3	Crustal	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.0	11.6	0.6
CIS	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	6.5	24.3	2.6	CIS	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	6.7	21.6	2.5
OM+EC	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	5.7	16.9	0.8	OM+EC	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	5.1	14.7	0.0
Marino	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.4	13.7	0.7	Marino	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.8	2.6	0.3
Trazas	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.2	0.6	0.1	Trazas	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.1	0.5	0.0
Suma	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	24.3	60.1	9.7	Suma	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	16	35.7	7.0
Analizado	%	85	125	42	Analizado	%	79	116	42

Tabla 1 (continuación). Composición media, máxima y mínima de los diferentes componentes (mayoritarios y trazas) analizados para las fracciones PM10 y PM2.5 de las muestras obtenidas en el Castillo de Bellver en el periodo 08/01/2004-29/07/2005.

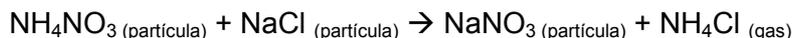
PM10				PM2.5					
		Media	Máximo	Mínimo		Media	Máximo	Mínima	
Li	ng/m ³	0.3	2.0	<0.05	Li	ng/m ³	0.1	0.5	<0.05
Be	ng/m ³	0.0	0.2	<0.05	Be	ng/m ³	0.0	0.1	<0.05
Sc	ng/m ³	0.1	0.3	<0.05	Sc	ng/m ³	0.0	0.1	<0.05
Ti	ng/m ³	20	170	2.66	Ti	ng/m ³	7	42	0.11
V	ng/m ³	6	23	<0.05	V	ng/m ³	5	19	0.60
Cr	ng/m ³	5	33	1.31	Cr	ng/m ³	4	14	<0.05
Mn	ng/m ³	4	26	0.43	Mn	ng/m ³	2		<0.05
Co	ng/m ³	0.5	3.1	<0.05	Co	ng/m ³	0.4	5.0	<0.05
Ni	ng/m ³	3.2	11.3	<0.05	Ni	ng/m ³	2.8	11.1	5.52
Cu	ng/m ³	37	93	7.43	Cu	ng/m ³	38	120	3.63
Zn	ng/m ³	45	327	10.11	Zn	ng/m ³	34	301	<0.05
Ga	ng/m ³	0.2	0.8	<0.05	Ga	ng/m ³	0.1	0.3	<0.05
Ge	ng/m ³	0.2	1.2	<0.05	Ge	ng/m ³	0.2	0.9	<0.05
As	ng/m ³	0.4	1.2	0.03	As	ng/m ³	0.3	0.9	<0.05
Se	ng/m ³	0.5	2.5	<0.05	Se	ng/m ³	0.3	1.2	<0.05
Rb	ng/m ³	0.5	3.8	0.13	Rb	ng/m ³	0.3	0.8	<0.05
Sr	ng/m ³	3	16	0.37	Sr	ng/m ³	1	4	<0.05
Y	ng/m ³	0.2	1.0	<0.05	Y	ng/m ³	0.1	0.3	1.01
Zr	ng/m ³	9	17	2.15	Zr	ng/m ³	8	17	<0.05
Nb	ng/m ³	0.1	0.9	<0.05	Nb	ng/m ³	0.0	0.2	<0.05
Mo	ng/m ³	2.1	19.8	<0.05	Mo	ng/m ³	2.0	21.0	<0.05
Cd	ng/m ³	0.2	0.6	<0.05	Cd	ng/m ³	0.2	0.6	0.12
Sn	ng/m ³	2.1	6.3	0.42	Sn	ng/m ³	1.7	5.7	0.04
Sb	ng/m ³	1.5	8.9	0.30	Sb	ng/m ³	1.0	8.5	<0.05
Cs	ng/m ³	0.0	0.3	<0.05	Cs	ng/m ³	0.0	0.1	<0.05
Ba	ng/m ³	4	15	<0.05	Ba	ng/m ³	2	19	<0.05
La	ng/m ³	0.2	1.5	0.01	La	ng/m ³	0.1	0.4	<0.01
Ce	ng/m ³	0.4	3.5	0.01	Ce	ng/m ³	0.2	0.7	<0.01
Pr	ng/m ³	0.1	0.4	0.01	Pr	ng/m ³	0.0	0.2	<0.01
Nd	ng/m ³	0.2	1.5	0.01	Nd	ng/m ³	0.1	0.6	<0.01
Sm	ng/m ³	0.1	0.3	<0.01	Sm	ng/m ³	0.0	0.2	<0.01
Eu	ng/m ³	0.0	0.1	<0.01	Eu	ng/m ³	0.0	0.1	<0.01
Gd	ng/m ³	0.1	0.2	<0.01	Gd	ng/m ³	0.0	0.2	<0.01
Tb	ng/m ³	0.0	0.1	<0.01	Tb	ng/m ³	0.0	0.0	<0.01
Dy	ng/m ³	0.0	0.2	<0.01	Dy	ng/m ³	0.0	0.2	<0.01
Ho	ng/m ³	0.0	0.0	<0.01	Ho	ng/m ³	0.0	0.0	<0.01
Er	ng/m ³	0.0	0.2	<0.01	Er	ng/m ³	0.0	0.2	<0.01
Tm	ng/m ³	0.0	0.1	<0.01	Tm	ng/m ³	0.0	0.0	<0.01
Yb	ng/m ³	0.0	0.2	<0.01	Yb	ng/m ³	0.0	0.2	<0.01
Lu	ng/m ³	0.0	0.0	<0.01	Lu	ng/m ³	0.0	0.0	<0.01
Hf	ng/m ³	0.6	2.2	0.04	Hf	ng/m ³	0.5	0.7	<0.01
Ta	ng/m ³	0.1	0.9	<0.01	Ta	ng/m ³	0.0	0.3	<0.01
W	ng/m ³	0.1	1.3	<0.01	W	ng/m ³	0.1	0.4	<0.01
Tl	ng/m ³	0.1	0.6	<0.01	Tl	ng/m ³	0.1	0.2	1.18
Pb	ng/m ³	7	27	1.77	Pb	ng/m ³	6	30	<0.01
Bi	ng/m ³	0.1	0.4	<0.01	Bi	ng/m ³	0.1	0.2	<0.01
Th	ng/m ³	0.1	0.7	0.01	Th	ng/m ³	0.1	0.6	<0.01
U	ng/m ³	0.2	1.7	0.01	U	ng/m ³	0.2	2.2	<0.01

En PM2.5 aumenta la importancia relativa de la fracción carbonosa y de los compuestos inorgánicos secundarios con respecto al PM10, representando los CIS el 34% con 6.7 µg/m³ y la suma de OM+EC el 25% con 5.1 µg/m³. La fracción crustal se reduce considerablemente en esta fracción, representando el 15% del PM2.5 con 3.0 µg/m³. El componente marino supone el 4% y contribuye con 0.8 µg/m³. Por último, los elementos traza suman 0.1 µg/m³. El 21% del PM2.5 queda sin determinar, lo que supone 4.0 µg/m³. En PM2.5 la contribución natural es menos evidente que en PM10 ya que la granulometría de las partículas de este origen suele ser en su mayor parte > 2.5 µm. Las partículas de origen antropogénico derivadas de procesos de combustión, o aquellas de origen secundario formadas a partir de precursores gaseosos son de granulometría esencialmente fina, y están presentes tanto en PM10 como en PM2.5.

2. Granulometría y balance iónico

Atendiendo a la distribución granulométrica de los componentes mayoritarios se observa que:

-El sulfato (considerado todo como sulfato no marino) presenta una granulometría esencialmente fina, inferior a 2.5 µm, del mismo modo que ocurre con el amonio; por el contrario el nitrato está presente tanto en la fracción inferior a 2.5 µm como en la fracción 2.5-10 µm (Figura 2). El ratio para el amonio es superior a 1, lo cual se explica por volatilización de parte de este compuesto del PM10 debido a reacción en el filtro del NH₄NO₃ con el NaCl, resultando en la pérdida de NH₄Cl y la formación de NaNO₃ según la siguiente reacción:



En PM2.5 esta reacción no se produce debido a que el NaCl queda retenido en el ciclón y no reacciona con el NH₄NO₃ acumulado en el filtro. El balance iónico de estos componentes muestra que el sulfato está en su mayoría en forma de sulfato amónico tanto en PM10 como en PM2.5, aunque en PM10 pueden existir otras fases como CaSO₄ en mucha menor proporción. El nitrato en PM2.5 está asociado a amonio, sin embargo, la fracción gruesa de este componente está neutralizado en forma de NaNO₃ y Ca(NO₃)₂ (Figura 3).

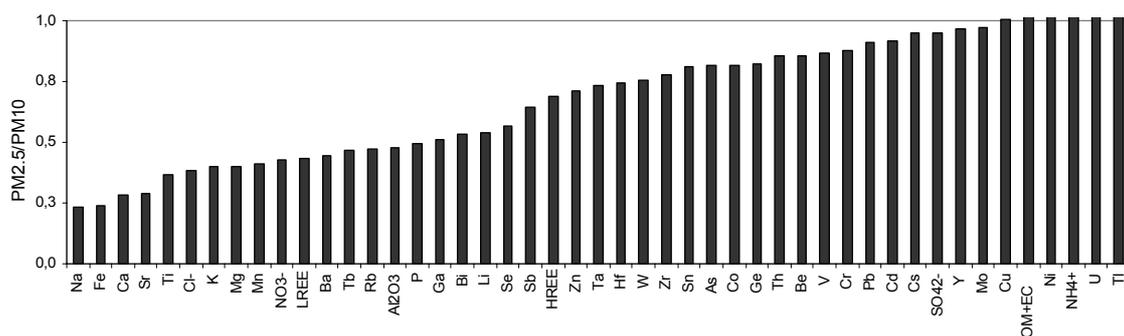


Figura2. Relación PM2.5/PM10 de las concentraciones de los diferentes componentes determinados simultáneamente en la estación de Castillo de Bellver entre 8/01/2004 y 29/07/2005. OM+EC (Materia orgánica + Carbono elemental), LREE (Tierras raras ligeras), HREE (Tierras raras pesadas).

-Los elementos de naturaleza típicamente crustal (Al, Fe, Ca, Sr, Ti, K, Mg, Mn) se concentran en la fracción 2.5-10 µm.

-Los elementos típicamente de origen antropogénico (Pb, Cd, V, Ni, entre otros) así como los compuestos carbonosos, son de granulometría fina.

La distribución granulométrica del conjunto de elementos analizados se presenta en la Figura 2. Se han diferenciado tres grupos en función de la dominancia en una u otra fracción. De este modo pueden distinguirse:

a) Componentes mayoritariamente presentes en la fracción fina (abundancia PM2.5/PM10 > 70%): Sb, HREE, Zn, Ta, Hf, W, Zr, Sn, As, Co, Ge, Th, Be, V, Cr, Pb, Cd, Cs, SO₄²⁻, Y, Mo, Cu, OM+EC, Ni, NH₄⁺, U, Tl. En esta fracción se concentran la mayor parte de los metales pesados, las tierras raras pesadas, además de los compuestos carbonosos y el sulfato y nitrato amónico.

b) Componentes mayoritariamente presentes en la fracción gruesa (abundancia PM2.5/PM10 <40%): Na, Fe, Ca, Sr, Ti, Cl⁻, K, Mg. Son los elementos típicamente de naturaleza crustal, que forman parte de los carbonatos (Ca, Mg (CO₃)), en ocasiones el Sr sustituyendo al Ca o Mg; las arcillas (Fe, K, Ti, Na, Mg); y el aerosol marino (Cl⁻, Na⁺).

c) Componentes con distribución granulométrica intermedia entre ambos grupos (abundancia PM2.5/PM10 entre 40-70%): Mn, NO₃⁻, LREE, Ba, Tb, Rb, Al, P, Ga, Bi, Li, Se. En este grupo se encuentran algunos componentes mayoritariamente con origen crustal (Mn, LREE, Rb, Al), el P, y los compuestos de nitrato sódico y cálcico.

En la Figura 3 se muestran balances iónicos para PM10 y PM2.5. Para PM10 se han considerado cuatro periodos de correlación. El primero de ellos, entre 08/01/2004-17/06/2004, está representado el balance entre las especies ácidas (NO₃⁻ + SO₄²⁻) frente a NH₄⁺. Se obtiene una correlación buena con una R²= 0.66, y la pendiente de la recta es próxima a 0.5. Se observa un exceso de amonio general para casi todas las muestras en este periodo. En el segundo periodo considerado, entre 10/07/2004-08/11/2004, la correlación se ha hecho entre NO₃⁻ + SO₄²⁻ frente a NH₄⁺ + exceso de Na⁺. La R²=0.74 y la pendiente próxima a 0.9, indicando la buena correlación entre estas especies. Para el tercer periodo considerado en PM10, entre 15/11/2004-14/03/2005, se ha hecho la correlación entre NO₃⁻ + SO₄²⁻ frente a NH₄⁺, obteniéndose una R²=0.89 y una pendiente de 0.68. Por último se ha hecho la correlación entre NO₃⁻ + SO₄²⁻ frente a NH₄⁺ + exceso de Na⁺ para el periodo 21/03/2005-29/07/2005, obteniéndose una R²=0.82 y una pendiente de 1.1. En PM2.5 se presenta la correlación única, entre la suma de nitrato y sulfato frente al amonio. La correlación es mejor que para PM10, con una R²= 0.73. Es preciso destacar que el sulfato y nitrato amónico son las especies dominantes en PM10 durante los periodos de invierno (08/01/2004-17/06/2004 y 08/11/2004-14/03/2005), sin embargo se detectan otras especies abundantes como CaSO₄ y NaNO₃ durante los meses estivales (10/07/2004-08/11/2004 y 21/03/2005-29/07/2005). Bajo episodios de intrusión de masas de aire africano (que se producen esencialmente en verano y en marzo) se observan incrementos marcados en los niveles de NO₃⁻ y SO₄²⁻. Estos incrementos en los niveles de estos componentes se relacionan con la reacción local de las especies ácidas con el polvo mineral y el aerosol marino, traduciéndose en el incremento en los niveles de aerosoles de origen secundario (Alastuey et al., 2005)

En PM2.5 las especies dominantes son el sulfato, nitrato y amonio. Las reacciones de formación de compuestos inorgánicos secundarios a partir de materia mineral y/o aerosol marino se producen en mucha menor medida dada la granulometría esencialmente gruesa del aerosol marino y los carbonatos.

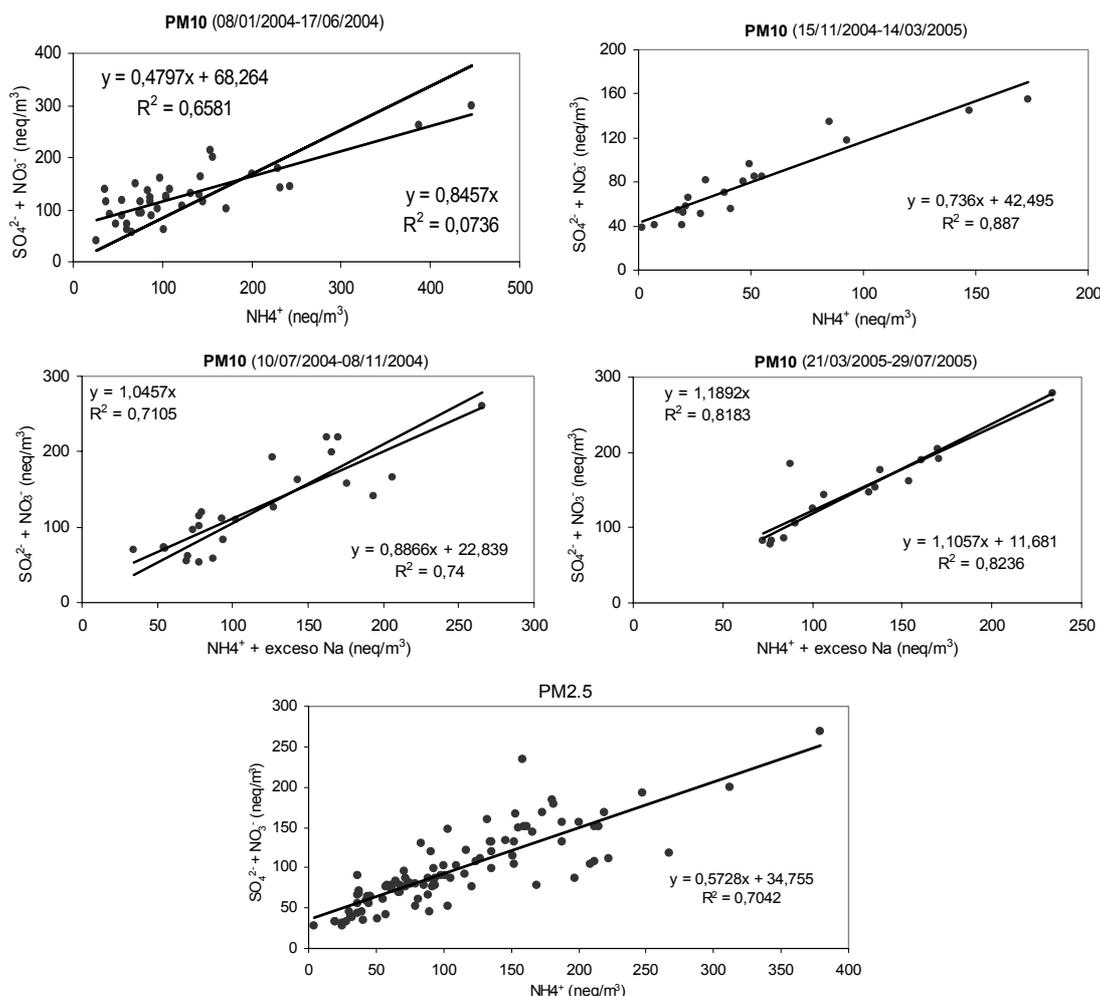


Figura 3. Balance iónico (neq/m³) entre NO₃⁻ + SO₄²⁻ frente a NH₄⁺ en PM10 entre 08/01/2004-17/06/2004 y 15/11/2004-14/03/2005, entre NO₃⁻ + SO₄²⁻ frente a NH₄⁺ + exceso de Na⁺ para los periodos 10/07/2004-08/11/2004 y 21/03/2005-29/07/2005; y entre NO₃⁻ + SO₄²⁻ frente a NH₄⁺ en PM2.5.

En la Figura 4 está representado el balance iónico (neq/m³) para el aerosol marino (considerado como suma de Na⁺ y Cl⁻). Se han considerado los mismos cuatro periodos a la hora de hacer la correlación entre estos elementos. El primero desde 08/01/2004-17/06/2004, con una correlación muy buena entre estos dos componentes ($R^2=0.86$); el segundo periodo desde el 10/07/2004-08/11/2004, donde no se observa correlación entre estos dos elementos; y el tercero entre 15/11/2004-14/03/2005, otra vez con una correlación buena ($R^2=0.70$) entre ambos componentes si bien los niveles de Na⁺ duplican a los de Cl⁻; por último la correlación para el último periodo considerado, 21/03/2005-29/07/2005, es mala ($R^2=0.37$). La falta de correlación entre Na⁺ y Cl⁻ observada para los periodos de verano se debe a probablemente a la volatilización de Cl⁻ por reacción de las partículas de aerosol marino con las partículas de (NH₄)₂SO₄, resultando en la pérdida de NH₄Cl; pero sobretodo por reacción del NaCl con el HNO₃ (gas), resultando en la formación de NaNO₃ y la pérdida de HCl (Harrison y Pio, 1983; Pio y Lopes, 1998) según la siguiente reacción:



Esta reacción se favorece a altas temperaturas, con lo cual el déficit de Cl⁻ y NH₄⁺ es mayor en verano y menor en invierno. Además, en este periodo se registraron

importantes aportes de Na^+ contenido en la materia mineral debido a la ocurrencia de varios episodios de intrusión africana.

El la Figura 4b se ha representado el defecto de NH_4^+ observado en PM10 con respecto a los niveles de este componente en PM2.5. Como es de esperar, el defecto es mayor en verano, coincidente en el tiempo con la pobre correlación entre Na^+ y Cl^- y la mayor relación $\text{NaNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$.

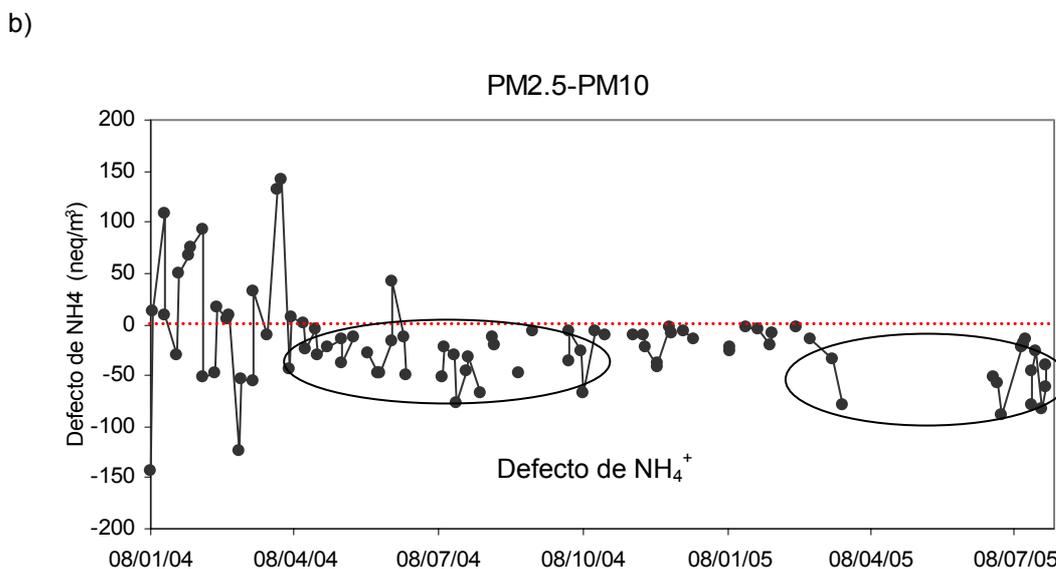
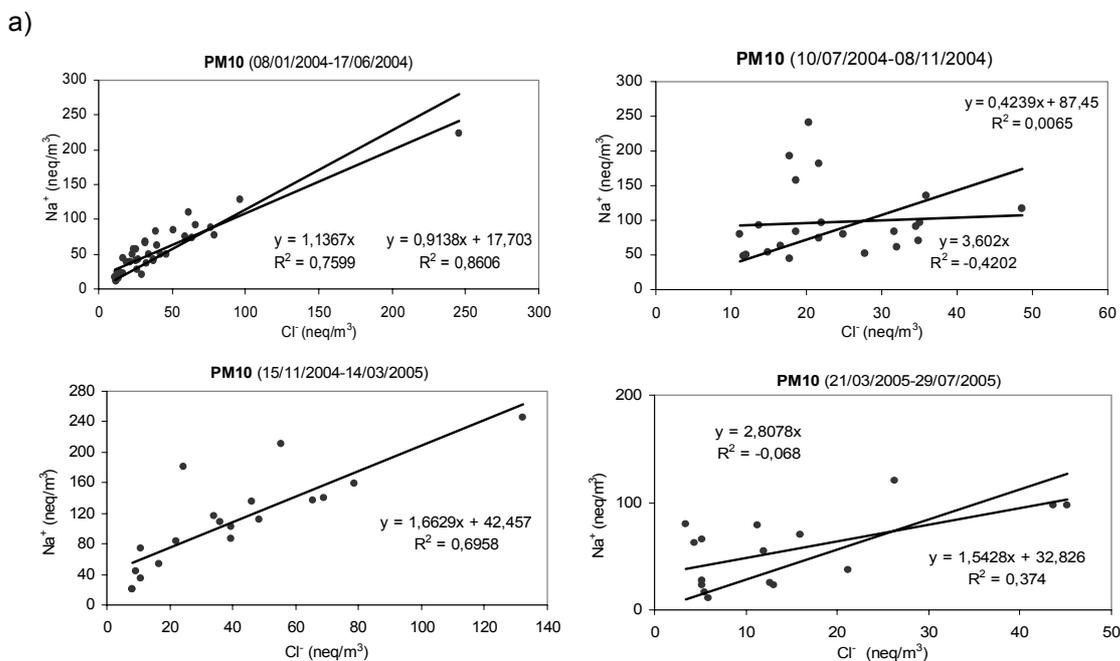


Figura 4
 a) balance iónico (neq/m³) entre Na^+ y Cl^- en los cuatro periodos considerados para PM10.
 b) defecto de NH_4^+ en PM10 con respecto a PM2.5 (neq/m³).

3. Evolución estacional

La variación en los niveles de PM10 y PM2.5 está fuertemente influenciada por los diferentes episodios de partículas (Figura 5) que se registraron durante el periodo de estudio, de este modo, es muy evidente en ambas fracciones el impacto que suponen los episodios africanos (de forma aleatoria a lo largo de todo el periodo), y los

episodios de estancamiento atmosférico (que se registraron intensamente en Febrero y Marzo de 2004).

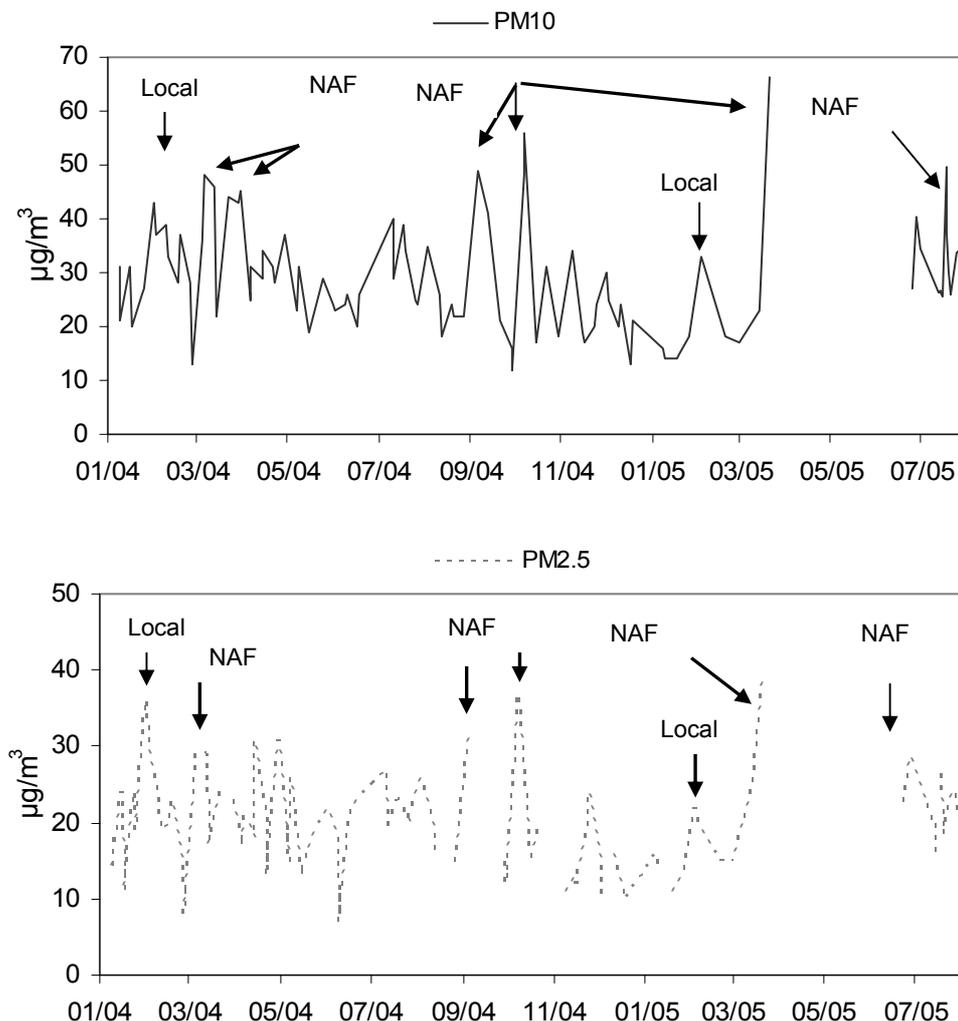


Figura 5. Niveles de PM10 y PM2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) registrados en Castillo de Bellver en el periodo comprendido entre 08/01/2004 y 29/07/2005.

Del mismo modo que ocurre con los niveles de partículas, los niveles de los componentes determinados en ambas fracciones (PM10 y PM2.5) presentan evoluciones estacionales definidas. Los aportes de tipo crustal registran los incrementos más acusados en episodios de transporte de masas de aire desde el Norte de África.

Como puede verse en la Figura 6, están representados para PM10 los elementos crustales mayores (Al, Ca, Fe, Mg, K) y traza (Ti, Mn, Sr, REE) más característicos. Es destacable el hecho de que las intrusiones registradas en marzo de 2004 y 2005 tuvieran una carga crustal dominada por Al_2O_3 mientras que las registradas en Septiembre y Octubre, presentaron una carga crustal dominada por el Ca. Este hecho puede ser indicativo de orígenes diferentes de las masas de aire dentro del Norte de África, que se traduce en el transporte de partículas de diferente composición química. Además de este hecho, se evidencia el fondo local elevado en los niveles de los elementos que forman parte de los carbonatos (Ca, Mg, Mn, Sr) desde el periodo estival hasta el final del muestreo, lo cual se explicaría por los fenómenos de resuspensión a nivel local y regional (principalmente en verano) favorecida por la escasez de precipitaciones.

Por tanto puede distinguirse una cierta tendencia estacional que vendría marcada por niveles de componentes crustales mínimos en Abril-Mayo y Diciembre-Enero y un máximo suave desde final de Mayo hasta Septiembre-Octubre, con los máximos puntuales bajo episodios de advección desde el Norte de África.

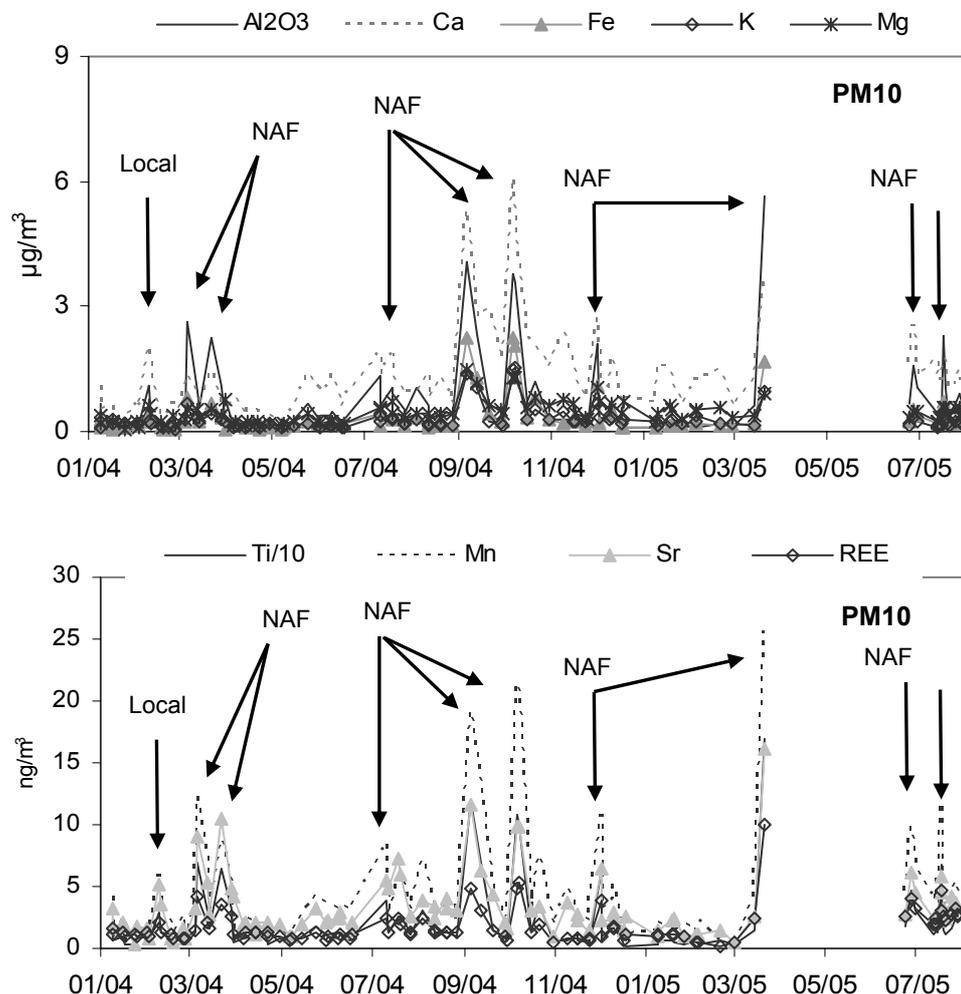


Figura 6. Niveles de componentes crustales mayores ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) y traza (ng/m^3) en PM10 registrados en Castillo de Bellver en el periodo comprendido entre 08/01/2004 y 29/07/2005.

En PM2.5 la evolución de los componentes crustales (Figura 7) está dominada, como en PM10, por la ocurrencia de episodios africanos, cuando se registran los niveles máximos de estos componentes, no obstante se observa como los niveles de fondo de todos los componentes representados (los mismos que para PM10) aumentan claramente en verano, para ser mínimos el resto del periodo (a excepción de los días de evento africano). Este hecho se debe probablemente a la resuspensión que se produce a nivel local y regional. A nivel local la resuspensión es más evidente en PM10 que en PM2.5. Las partículas crustales de origen local tienen una vida corta en la atmósfera y se depositarán por diferentes métodos (vía húmeda o seca); sin embargo, los episodios de recirculación regional que se producen en verano en toda la cuenca mediterránea suponen una excepción a este hecho. Las masas de aire se envejecen, aumentando la concentración de aerosoles de tipo secundario y de partículas de origen cristal. La granulometría de los aerosoles durante este tipo de episodios es esencialmente fina. Este hecho explicaría los niveles de fono elevados de

Ca, Mg, Sr y Mn (elementos constituyentes de los carbonatos) registrados en PM2.5 durante el periodo estival.

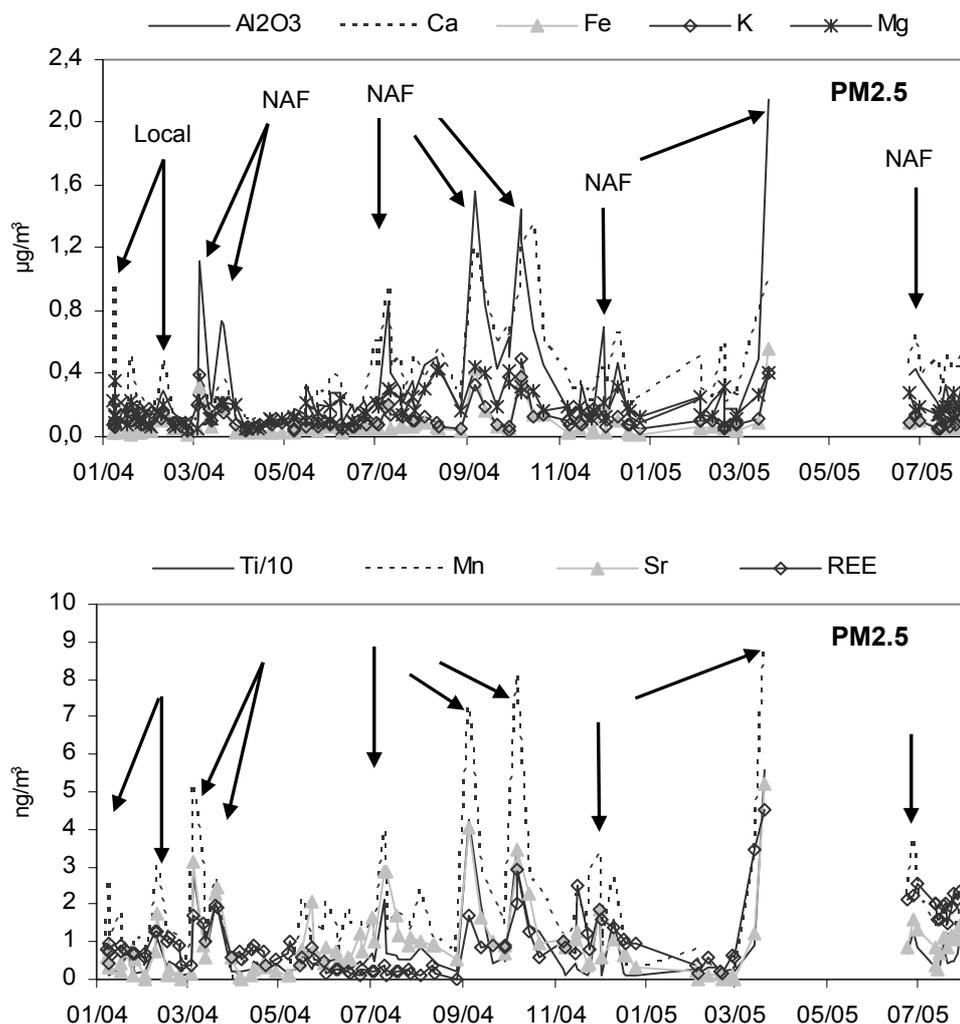
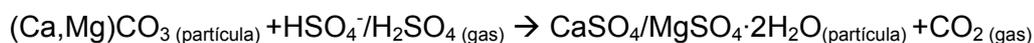


Figura 7. Niveles de componentes crustales mayores ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) y traza (ng/m^3) en PM2.5 registrados en Castillo de Bellver en el periodo comprendido entre 08/01/2004 y 29/07/2005.

Los componentes de PM10 asociados a emisiones locales (Figura 8), bien sean emisiones de la zona portuaria, del tráfico de la ciudad de Palma de Mallorca o de otras fuentes antropogénicas locales presentan una evolución estacional marcada por un máximo en el invierno de 2004 en los niveles de nitrato en forma de NH_4NO_3 (consecuencia del estancamiento atmosférico provocados por situaciones anticiclónicas) y máximos absolutos episódicos de V y Ni (generalmente trazadores de la combustión de fuel-oil en centrales termoeléctricas, procesos industriales o motores de buques); y máximo estival para los niveles de sulfato en forma de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ así como de los niveles de fondo de V y Ni. Además de la influencia antropogénica directa, se detectan incrementos en los niveles de SO_4^{2-} y NO_3^- bajo episodios de advección desde el Norte de África, y en menor medida bajo episodios de recirculación regional. Este fenómeno, para el caso del SO_4^{2-} , podría explicarse por la reacción que sufren los carbonatos con el SO_2 local (en forma de HSO_4^- y/o H_2SO_4), que originaría partículas secundarias de CaSO_4 y MgSO_4 principalmente según la siguiente reacción:



Además, el HNO_3 reaccionaría con los carbonatos o el aerosol marino para formar $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y NaNO_3 respectivamente. De este modo, durante los eventos africanos suele detectarse un incremento de la carga de material particulado atmosférico ya que las partículas de naturaleza mineral pueden activar la formación de partículas de origen secundario (Alastuey et al., 2005).

De los compuestos inorgánicos secundarios es importante resaltar que los niveles de NH_4NO_3 , especie estable termodinámicamente a bajas temperaturas (en invierno) fueron extraordinariamente elevados al inicio del estudio como consecuencia de los intensos y prolongados episodios de contaminación local, y fueron muy bajos en el invierno de 2005 debido a que predominaron las advecciones intensas, que producen la renovación constante de las masas de aire.

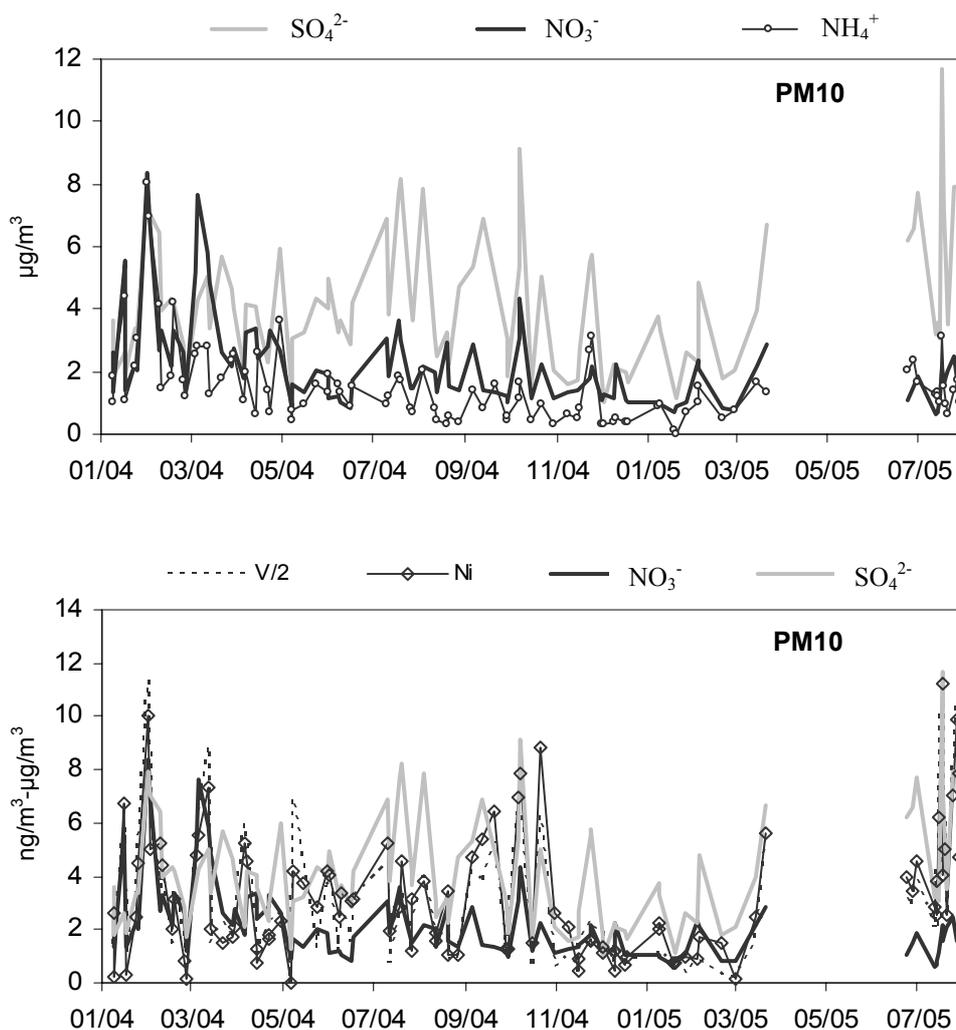


Figura 8. Niveles de SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ y niveles de SO_4^{2-} , NO_3^- , V y Ni en PM10 registrados en Castillo de Bellver en el periodo comprendido entre 08/01/2004 y 29/07/2005.

Para PM2.5, la evolución de los componentes secundarios y de los metales asociados, principalmente V y Ni, es muy similar a la observada en PM10 (Figura 9). La diferencia más importante se encuentra en los niveles de NO_3^- , que en PM2.5 son muy inferiores, no registrándose máximos durante eventos africanos, siendo sin embargo muy similares durante los eventos de contaminación local. Por tanto, la granulometría del nitrato, como se comentó anteriormente es básicamente gruesa, exceptuando la especie NH_4NO_3 , cuya granulometría es fina. El sulfato, principalmente en forma de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ es de granulometría fina, ya que se registran niveles similares en ambas

fracciones. Únicamente se detectan niveles inferiores en PM2.5 con respecto a PM10 bajo eventos africanos, en cuyo caso la parte de sulfato presente en PM10 y no en PM2.5 estaría en forma de CaSO_4 y/o MgSO_4 , o incluso en forma de Na_2SO_4 . Los niveles de V y Ni, al ser elementos presentes en compuestos de granulometría fina, presenta la misma evolución que la descrita en PM10, con máximos episódicos de estos elementos registrados durante los episodios de contaminación local registrados en febrero y marzo de 2004, y máximos de fondo en verano (Figura 9).

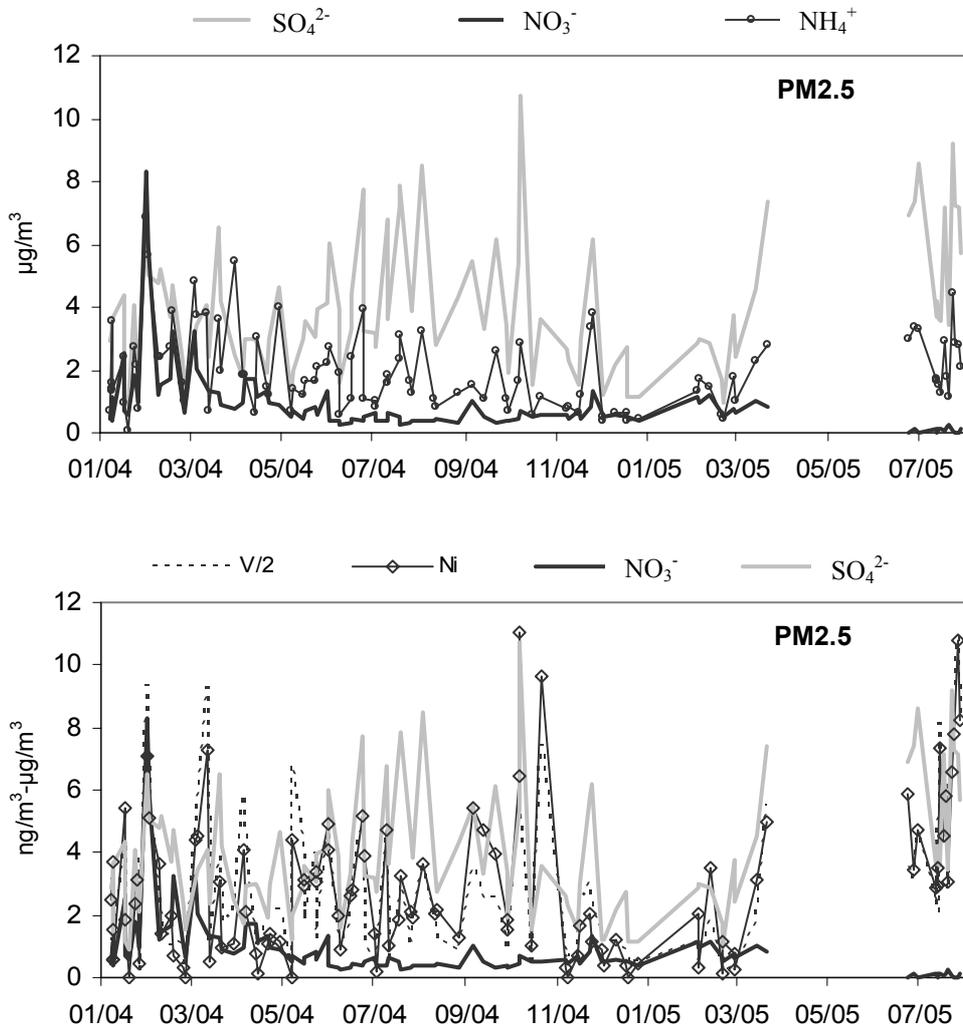


Figura 9. Niveles de SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ y niveles de SO_4^{2-} , NO_3^- , V y Ni en PM2.5 registrados en Castillo de Bellver en el periodo comprendido entre 08/01/2004 y 29/07/2005.

En lo referente a la evolución estacional en los niveles de OM+EC y algunos metales como Pb y Sb (Figura 10), se observa una cierta tendencia estacional, con niveles ligeramente más elevados en invierno, no obstante se registran episodios que no responden a ningún patrón estacional (31/05-01/06/2004). Además del máximo invernal de OM+EC se registró un máximo secundario en verano, cuyo origen debe encontrarse probablemente en las emisiones de la zona portuaria, contribución regional, o incluso en emisiones biogénicas.

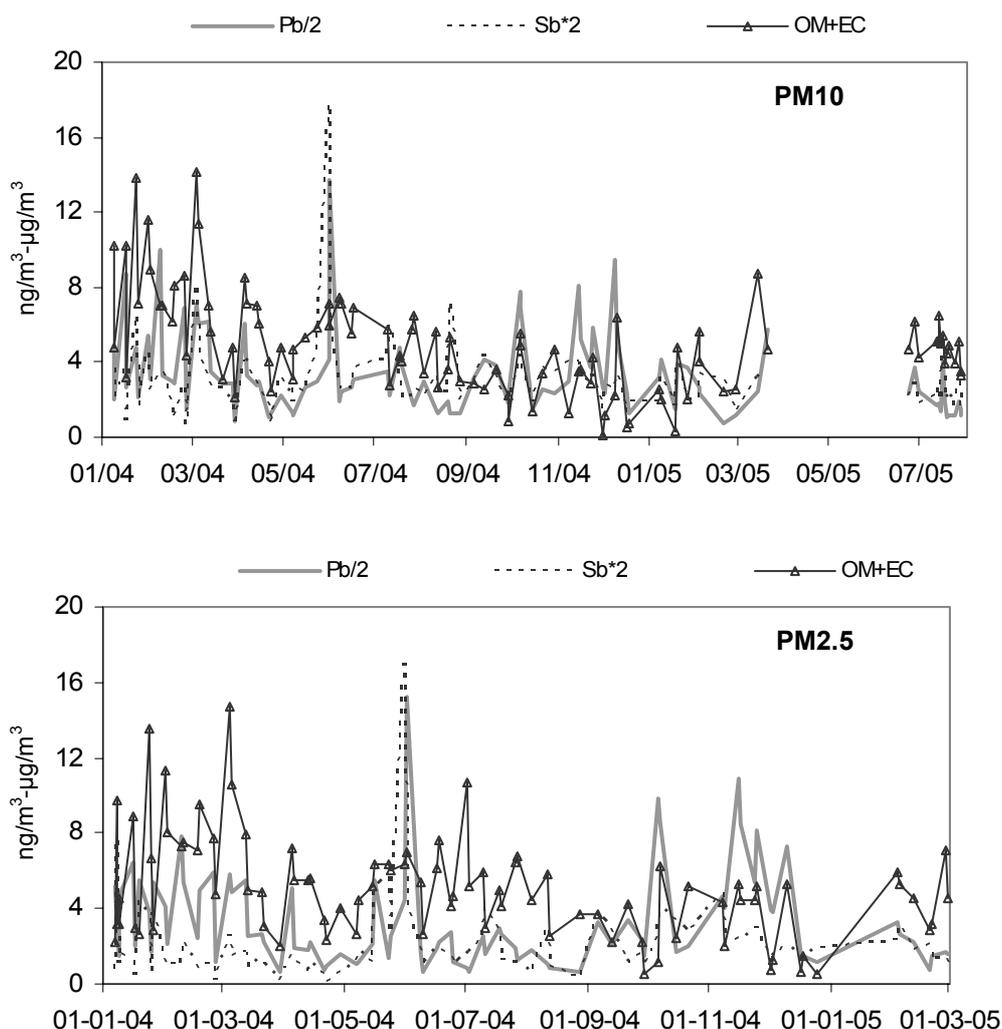


Figura 10. Niveles de Pb, Sb (ng/m^3) y OM+EC ($\mu\text{g/m}^3$) en PM10 y PM2.5 registrados en Castillo de Bellver en el periodo comprendido entre 08/01/2004 y 29/07/2005.

Por último, el aerosol marino presenta una evolución estacional marcada por un mínimo en verano, y máximos en otoño-invierno (Figura 10). Esta evolución es más clara en PM10, donde se aprecia además como los niveles de Cl^- no siguen una evolución paralela con los de Na^+ , debido a las reacciones comentadas anteriormente de volatilización de este elemento. Los niveles de Na^+ varían entre menos de $1\mu\text{g/m}^3$ hasta $5.7\mu\text{g/m}^3$ registrados bajo un episodio de advección intensa desde el Noroeste. Los niveles de Cl^- varían entre $0.4\mu\text{g/m}^3$ y $8.6\mu\text{g/m}^3$, registrados otro día con intensa advección del Noroeste. En PM2.5 los niveles de Cl^- y Na^+ son siempre inferiores a $2\mu\text{g/m}^3$, y al igual que en PM10, se observan picos de concentración de estos componentes bajo escenarios de advección intensa del Noroeste y Norte principalmente.

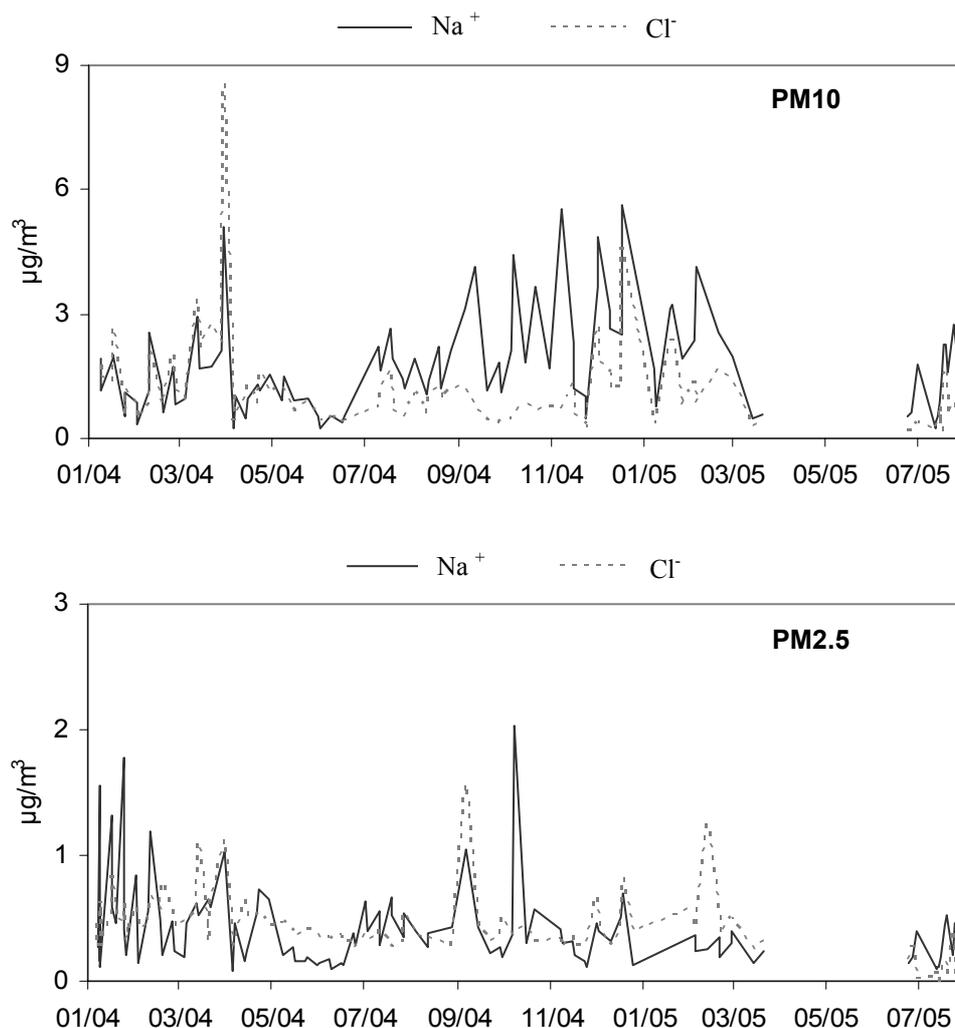


Figura 11. Niveles de Na^+ y Cl^- en PM10 y PM2.5 registrados en Castillo de Bellver en el periodo comprendido entre 08/01/2004 y 29/07/2005.

4. Relación entre niveles y componentes de PM10, PM2.5 y la dirección del viento

Con el fin de obtener información referente al origen de los diferentes componentes de PM10 y PM2.5 se ha realizado la correlación entre los promedios diarios obtenidos para cada uno de los componentes y el promedio en la dirección de viento para cada uno de los días. En la Figura 12 se muestran algunos de los componentes más característicos para PM10.

El aerosol marino, representado por el Na^+ , es importante en todas las direcciones a excepción de las comprendidas entre $90\text{-}210^\circ$.

El resto de componentes analizados presentan una clara bi- direccionalidad consecuencia del predominio de desarrollo diario de brisas, con lo cual es difícil discriminar el origen mediante este método. Este hecho se observa de igual forma para PM10 y PM2.5 por lo cual solamente se han incluido las rosas de vientos para PM10.

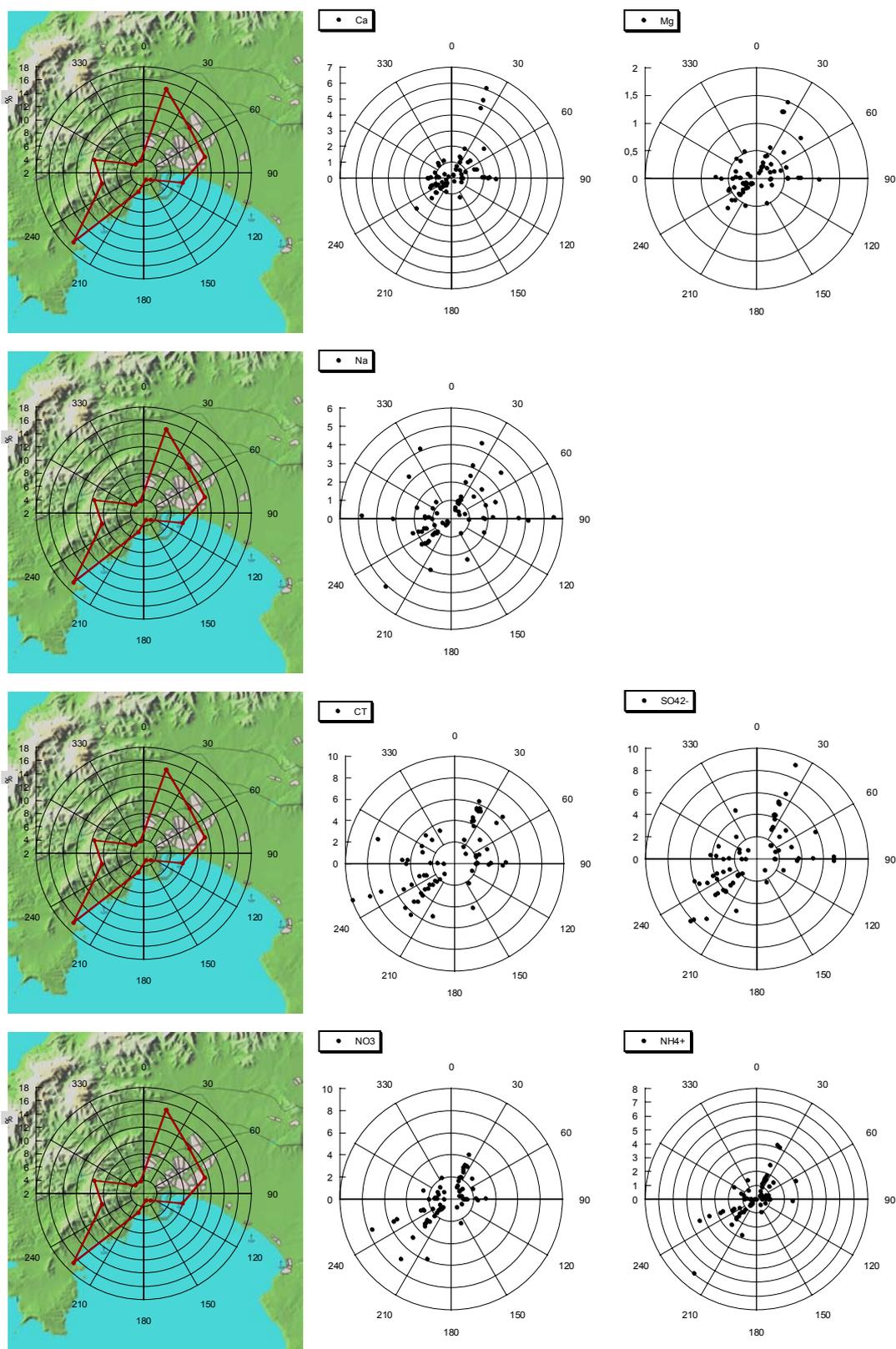


Figura 12. Distribución espacial según la rosa de los vientos de las concentraciones medias diarias en PM10 de diferentes elementos y compuestos en el Castillo de Bellver. Las escalas representan la concentración del elemento ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ o ng/m^3) en círculos concéntricos.

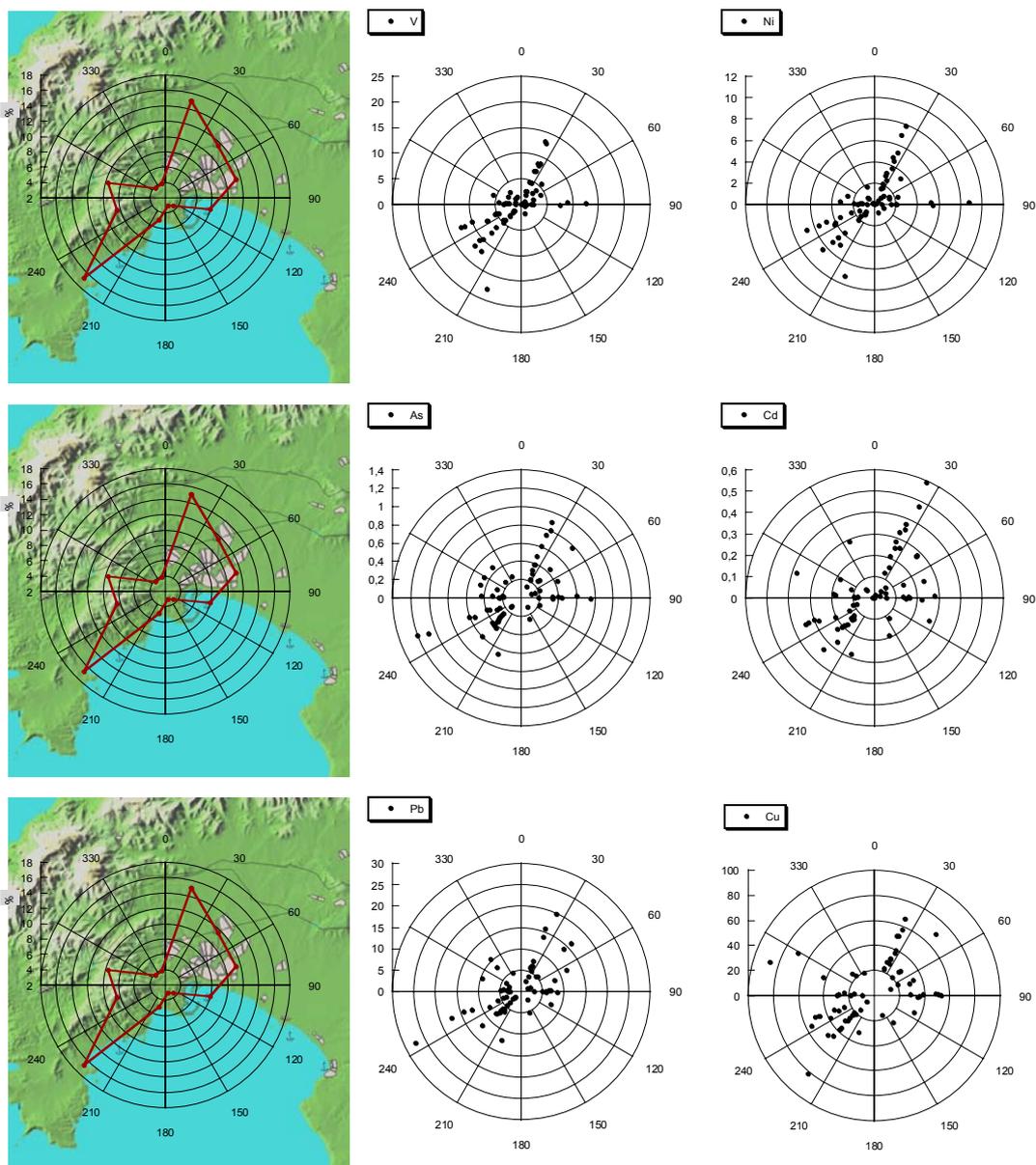


Figura 12 (continuación). Distribución espacial según la rosa de los vientos de las concentraciones medias diarias en PM10 de diferentes elementos y compuestos en el Castillo de Bellver. Las escalas representan la concentración del elemento ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ o ng/m^3) en círculos concéntricos.

5. Contribución de fuentes para PM10 y PM2.5

Los resultados obtenidos hacen difícil separar claramente factores/fuentes individuales. En febrero y marzo de 2004 se produjeron episodios de contaminación local agudos y episodios africanos intensos, mientras que en el invierno 2004-2005 dominó la advección intensa y en consecuencia no se desarrollaron episodios de contaminación destacables.

Las herramientas PCA se alimentan de una base de datos con concentraciones de casi todas las fuentes elevadas al principio del estudio, siendo muy inferiores durante buena parte de la segunda mitad. Por ello es difícil separar fuentes individuales.

5.1. Fuentes de PM10

Una de las formas habituales utilizadas para la identificación y cuantificación de las fuentes que contribuyen a los niveles de PM10 en una determinada zona de estudio es posible a través de la aplicación de un modelo receptor como el análisis de contribución de fuentes (Thurston & Spengler, 1985). Este análisis consta de dos fases, la identificación de las fuentes por medio de un análisis factorial (FA) y la cuantificación de sus contribuciones por medio de la regresión multilínea (MLRA). La correcta aplicación de un análisis de este tipo requiere una base de datos en la que el número de casos (muestras) triple al menos el número de variables (elementos y compuestos analizados), condición que se cumple en el caso de Castillo de Bellver con un total de 97 muestras y 28 variables.

Tabla 2. Resultados del análisis de componentes principales aplicado a los datos de PM10 obtenidos para el Castillo de Bellver en el periodo 08/01/2004-29/07/2005. En columnas aparecen los factores fuente identificados y los "factor loading" para cada elemento, ordenados para cada factor de forma decreciente.

Crustal		Tráfico		Marino		Actividades Portuarias		Antropogénico		Combustión Fuel-Oil	
Al ₂ O ₃	0,98	Sn	0,83	Cl ⁻	-0,91	Zn	0,79	Sb	0,85	V	0,85
Ti	0,97	Cd	0,72	Na	-0,66	Na	0,65	Pb	0,53	Ni	0,84
Ce	0,96	OM+EC	0,71	Mg	-0,26	P	0,57	Ba	0,42	SO ₄ ²⁻	0,78
Mn	0,96	NO ₃ ⁻	0,71	NO ₃ ⁻	-0,26	Mg	0,53	OM+EC	0,37	NH ₄ ⁺	0,54
La	0,95	NH ₄ ⁺	0,64	Sn	-0,25	K	0,46	As	0,30	NO ₃ ⁻	0,40
Rb	0,95	As	0,61			Ca	0,40			Cu	0,29
Sr	0,93	Cu	0,51			Fe	0,31				
Fe	0,92	Pb	0,50								
K	0,84	V	0,28								
Ca	0,82										
Mg	0,74										
P	0,70										
Ba	0,59										
As	0,47										
SO ₄ ²⁻	0,36										
Ni	0,28	Ba	-0,29	Cu	0,32						
Expl.Var (µg/m ³)	10.6	3.9	1.8	2.4	1.5	3.0					
Varianza (%)	38	14	6	9	6	11					

En la Tabla 2 se muestra el análisis de componentes principales realizado a partir de las 97 muestras válidas de PM10 obtenidas en el Castillo de Bellver en el periodo 08/01/2004-29/07/2005, que ha permitido diferenciar seis factores o fuentes que en

conjunto explican el 83% de la varianza de las muestras. No se han presentado aquellos componentes con una varianza poco significativa (loading factor entre 0.25 y -0.25).

El primer factor (Tabla 2) contiene los elementos crustales característicos de las arcillas (Al, Fe, Ti, Ce, La, K, Rb) y de los carbonatos (Mg, Ca, Sr, Mn) con un “factor loading” superior a 0.74. Representa el 38% de la varianza del PM10 y explica 10.6 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ como promedio. Sus componentes se encuentran asociados a aportes externos (transporte de masas de aire desde el Norte de África) y a aportes locales (resuspensión provocada por el tráfico, en el puerto o de forma natural). Además de los elementos señalados anteriormente, contribuyen a este factor cristal otros como el P, Ba y As que se encuentran asociados tanto a los elementos crustales (arcillas, carbonatos, fosfatos u óxidos) como a otras fuentes (actividades portuarias, tráfico). El SO_4^{2-} aparece en este grupo con un “factor loading” menos representativo, y se encuentra en parte asociado con los elementos crustales debido probablemente a las reacciones de formación de partículas de CaSO_4 a partir del sulfato ácido local con las partículas de carbonato cálcico.

En segundo lugar aparece un factor formado metales pesados (Sn, Cd, As), compuestos inorgánicos secundarios, (NO_3^- y NH_4^+), y OM+EC. Los nitratos proceden de la oxidación del NO, y la OM+EC corresponde a emisiones directas y secundarias de motores. Todos estos componentes presentan un “factor loading” superior a 0.61. Menor contribución ejerce esta fuente a los niveles de otros metales pesados como Cu, Pb y V. Se encuentra anti-correlacionado con los niveles de Ba. Este factor representa las emisiones locales debidas posiblemente a tráfico rodado y marítimo. Representa el 14% de la varianza, explicando 3.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de los niveles de PM10.

En tercer lugar aparece el factor marino, caracterizado por Na^+ y Cl^- con “factor loading” negativos superiores a 0.66. Menor carga presentan otros componentes como Mg, NO_3^- y Sn. Este factor presenta anti-correlación con los niveles de Cu. En conjunto, el factor marino explica el 6% de la varianza, y en valores absolutos explica 1.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM10.

El cuarto factor aparece definido por Zn y Na, ambos componentes con una carga superior a 0.65. Otros componentes aparecen destacados (P, Mg, Ca, K, Fe). Este factor podría corresponder a las emisiones fugitivas derivadas de las actividades portuarias.

Aparece un quinto factor marcado por Sb mayoritariamente y una mezcla de otros componentes (Pb, Ba, OM+EC, As) que corresponde con emisiones antropogénicas locales cuyo origen no está identificado. Explica el 6% de la varianza y su contribución media a los niveles de PM10 roza los 1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Por otra parte aparece un sexto factor definido por V y Ni, con un “factor loading” superior a 0.84, y SO_4 y NH_4 , con “factor loading” superior a 0.54. Con este factor aparece asociado parte del NO_3^- . Ha sido definido como un factor de combustión de fuel-oil (Pacyna et al., 1998; Gao et al., 2002). Estos componentes son emitidos por fuentes que utilizan fuel-oil o coque de petróleo como combustible. En este caso corresponderá bien a la combustión en los motores de los buques que visitan el puerto de Palma de Mallorca, sito en las proximidades de la estación, o bien a otras fuentes (central térmica). En conjunto este factor representa el 11% de la varianza y explica como promedio 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de los niveles de PM10.

Una vez identificados los diferentes factores que contribuyen a los niveles de PM10 en el Castillo de Bellver y sus componentes principales, es posible obtener, mediante regresión multilínea, la contribución de cada factor para cada muestra (diaria). A partir de estos resultados será posible identificar el promedio anual de cada factor, así como la variación estacional de cada uno de los factores, en caso de que la haya. En la Figura 13 aparece representada la contribución promedio de cada uno de los factores durante el periodo estudiado. Como comparación, el modelo determina que el 16% del PM10 corresponde al factor crustal (27% si se suman los componentes crustales), el 16% al factor marino (11% si se suman los niveles de Cl^- y Na^+).

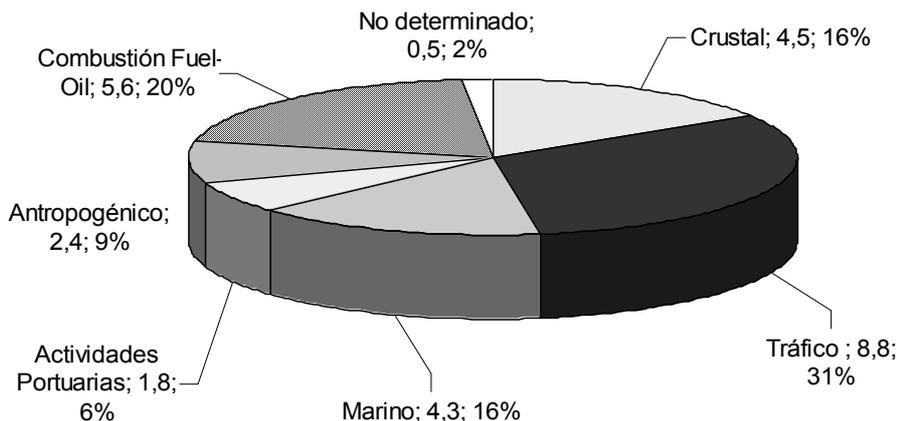


Figura 13. Contribución de cada uno de los factores obtenidos a los niveles de PM10, expresada dicha contribución en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y %.

El análisis cuantitativo de la contribución de fuentes refleja la importancia de los aportes antropogénicos, siendo las contribuciones del tráfico y la combustión de fuel-oil las más importantes $8.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $5.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Otras fuentes antropogénicas locales aportan una contribución muy inferior a los niveles de PM10 ($2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La contribución natural, en términos de promedio anual es importante, si bien menor que la contribución de las fuentes antropogénicas. De este modo, la fracción crustal, en su mayoría natural pero con una contribución menor de origen antropogénico, contribuye al PM10 con $4.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y el aerosol marino aporta $4.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, representando entre ambas algo más de 30% del total. La parte del PM10 no determinada por el modelo supone $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Se ha realizado la suma de las contribuciones diarias de cada uno de los factores obtenidos para reconstruir los niveles de PM10. Los resultados se presentan en la Figura 14, donde puede apreciarse que existe una buena correlación entre los niveles de PM10 originales y los niveles de PM10 reconstruidos a partir del modelo, con una $R^2 = 0.79$ y la pendiente de la recta de 1.

También se han comparado las contribuciones diarias de la fracción crustal y marina reales con aquellas reconstruidas por el modelo. En la Figura 15 puede apreciarse como ambos factores han sido bien reconstruidos por el modelo aplicado. Únicamente aparece el factor marino reconstruido por el modelo levemente sobrevalorado con respecto al factor marino experimental (suma de Cl^- y Na^+), y el factor crustal está ligeramente infravalorado en comparación con la suma de los componentes crustales.

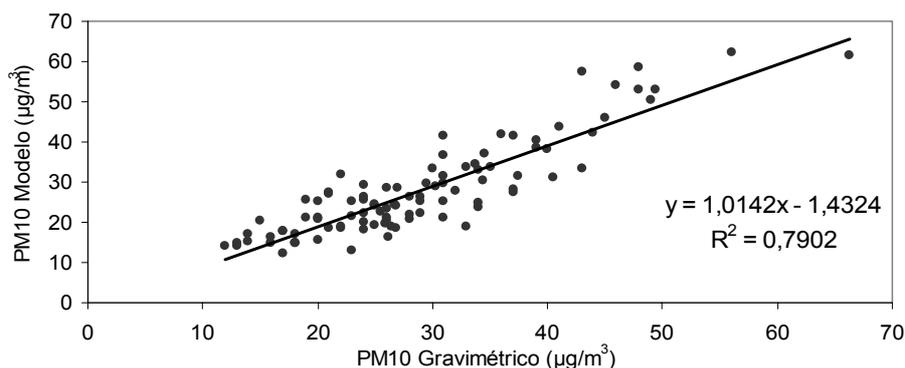


Figura 14. Correlación entre los niveles de PM10 obtenidos durante el muestreo y aquellos obtenidos a partir del modelo.

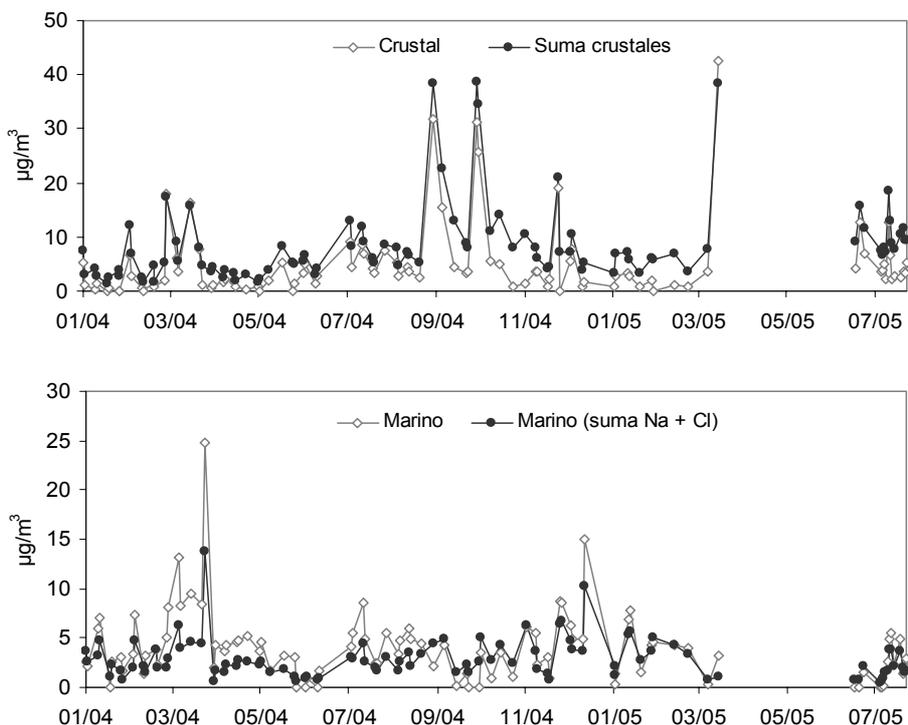


Figura 15. Correlación entre las contribuciones diarias crustal y marina reales y las reconstruidas por el modelo.

Análisis estacional de la contribución de los factores en PM10

La evolución estacional de cada uno de los factores obtenidos aparece representada en la Figura 15. Algunos de los factores presentan una cierta tendencia estacional.

El factor crustal muestra una cierta tendencia estacional, con máximos niveles de fondo en verano. Además se registran, en verano y en Marzo, los máximos absolutos relacionados con el transporte desde el Norte de África.

El factor tráfico es muy representativo al inicio del estudio (intensos episodios de contaminación local), siendo su contribución sensiblemente menor durante el resto del periodo estudiado. Los niveles más bajos se registraron en verano, incrementando levemente en otoño-invierno de 2004-2005.

El factor marino presenta una evolución inversa a la observada para el factor crustal, minimizando en verano y maximizando en otoño-invierno. Este hecho se debe a que en verano son menos frecuentes las advecciones atlánticas, que son las que aportan mayores niveles de aerosol marino. Además en esta época se produce volatilización del Cl⁻ como consecuencia de la reacción entre el aerosol marino con el sulfato y/o nitrato amónico o con el ácido nítrico.

Las actividades portuarias no presentan ningún tipo de evolución estacional. La contribución de este factor es baja durante la primera mitad del periodo y aumenta sensiblemente desde septiembre hasta febrero de 2005.

El factor antropogénico local no identificado no presenta ningún tipo de tendencia estacional. La contribución de este factor es continua pero en general poco importante, presentando algunos picos de cierta importancia.

La combustión de fuel-oil aparece como uno de los factores que más repercuten sobre los niveles de PM10. La tendencia estacional descrita por este factor viene marcada por un máximo estival y mínimos en otoño-invierno, a excepción del invierno de 2004, cuando se registraron importantes contribuciones de este factor como consecuencia de los intensos episodios de estancamiento atmosférico. La evolución estacional que presenta este factor se debe a las mayores emisiones que se producen en la época estival (combustión en central térmica + combustión barcos) y a la reducción de las condiciones dispersivas atmosféricas típicas del estío en la cuenca mediterránea (recirculación regional de las masas de aire).

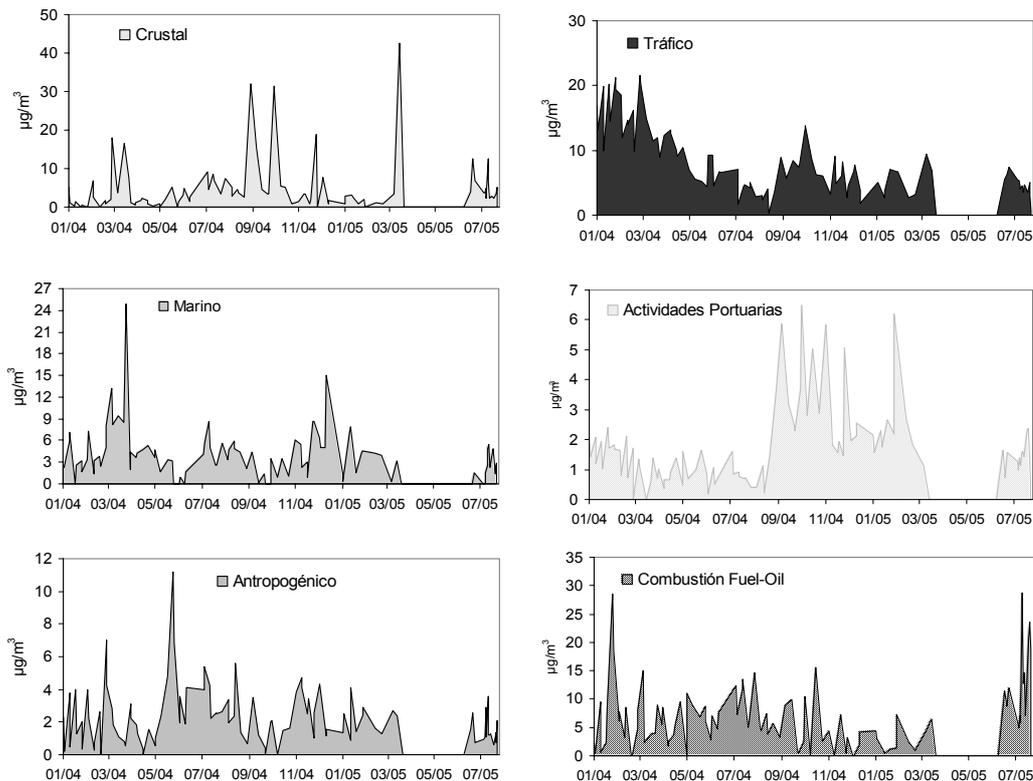


Figura 15. Evolución estacional de los seis factores extraídos del análisis de contribución de fuentes efectuado para PM10 en el Castillo de Bellver y precipitación diaria registrada (mm) en la propia estación de muestreo.

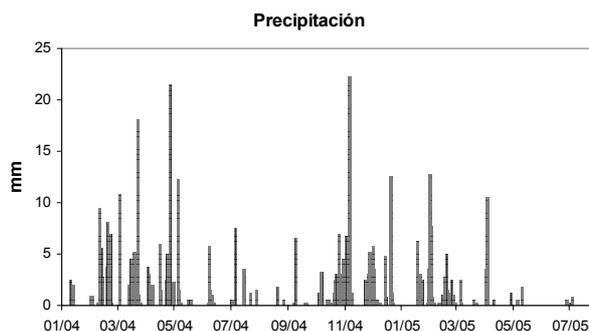


Figura 15 (continuación). Evolución estacional de los seis factores extraídos del análisis de contribución de fuentes efectuado para PM10 en el Castillo de Bellver y precipitación diaria registrada (mm) en la propia estación de muestreo.

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

La regresión multilineal, tomando como variable dependiente la concentración de cada componente de PM10, permite averiguar la contribución relativa de cada uno de los cinco factores identificados a los niveles de los componentes concretos. En este punto, es importante saber que no todos los factores contribuyen a las concentraciones de cada elemento, es más, en ocasiones se observan contribuciones negativas de algún factor para determinados elementos, en cuyo caso se ha considerado contribución nula de dicho factor a ese elemento. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4. Los porcentajes de determinación obtenidos por este método para cada uno de los elementos o compuestos oscilan entre el 95 y 144%. Según puede verse en la Tabla 4:

- El factor crustal contribuye entre el 84 y 117% a los niveles de Al_2O_3 , Ti, Mn, Rb, La y Ce. Además aporta entre el 39 y 66% del Ca, Fe, K, P, Sr y Ba
- El tráfico aporta entre el 86 y 89% de los niveles de Cd y Sn. También contribuye entre el 48 y 64% a los niveles de OM+EC, NO_3^- , NH_4^+ , Li, As y Pb.
- El factor marino aporta el 80% del Cl⁻ y el 43% del Na.
- Las emisiones derivadas de las actividades portuarias de reflejan el los niveles de P y Zn, con una contribución entre 69 y 88%. También aportan entre el 34 y 51% de los niveles de Ca, Fe, K, Na y Mg.
- El factor antropogénico incide marcadamente sobre los niveles de Sb, aportando el 85%. De forma menos importante, entre 24 y 56%, contribuye a los niveles de OM+EC, As, Ba y Pb.
- La combustión aporta entre el 85 y 93% del V y Ni, y entre el 39 y 49% del SO_4^{2-} y NH_4^+ .

Tabla 4. Contribución en % de cada uno de los cinco factores/fuentes identificados a los diferentes elementos y compuestos considerados para el análisis.

	Crustal	Tráfico	Marino	Actividades Portuarias	Antropogénico	Combustión Fuel-Oil	Suma
OM+EC		58			25	14	97
Al₂O₃	84	2		2		15	102
Ca	39			40	12	5	95
Fe	66	4		34			104
K	49	5	3	46			103
Na	4		43	51			98
Mg	27		20	42	5	3	97
SO₄²⁻	14	17		6	10	49	96
NO₃⁻	5	60	13		3	23	104
Cl⁻		15	80	2			97
NH₄⁺		64				39	102
Li	3	48		21	3	20	95
P	40			69	9		118
Ti	117	5				20	142
V	14	37				93	144
Mn	84	2		19	11	21	136
Ni	16	24		12	5	85	142
As	19	60	7	11	24	4	125
Rb	91	10	1		10	24	137
Sr	63		19		9	16	108
Cd	3	86			10	12	112
Sn		89	18				107
Sb	2	13		9	85	8	116
Ba	39				56	28	123
La	84	11	4		7	26	132
Ce	100	7	5		6	21	138
Pb	10	50		10	45		115
Zn	2			88	8	7	105

En la Figura 16 se ha representado la evolución estacional de la contribución de cada una de las fuentes identificadas a los diferentes elementos y compuestos considerados para el análisis. Junto con los resultados presentados en la Tabla 4, es posible establecer varios grupos de componentes a partir de las fuentes de las que provienen:

1. Componentes cuyos niveles dependen casi de forma exclusiva de una sola fuente (Al₂O₃, Ti, Mn, Rb, La, Ce, Cd, Sn, Cl⁻, Zn, Sb, V y Ni), presentando algunos de ellos cierta evolución estacional. La fuente crustal contribuye mayoritariamente a los niveles de Al₂O₃, Ti, Mn, Rb, La y Ce, y presentan cierta tendencia estacional con máximo en verano y marzo; el factor del tráfico rodado contribuye de forma mayoritaria a las concentraciones de Sn y Cd, siendo su impacto más importante al inicio del estudio; el Cl⁻ lo aporta mayoritariamente el factor marino, presentado máximos niveles en otoño-invierno; el Zn procede mayoritariamente de las actividades portuarias, sin observarse una tendencia estacional; el Sb tiene su origen mayoritariamente en el factor antropogénico, no presentando evolución estacional; y el V y Ni son emitidos principalmente por la combustión de fuel-oil, presentando mayores niveles en verano y en febrero-marzo de 2004.

2. Componentes de origen antropogénico con contribución de varias de las fuentes antropogénicas identificadas: OM+EC, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ y Pb. Algunos de estos componentes presentan cierta tendencia estacional según la fuente que los

emita. Por ejemplo los niveles de $OM+EC$, SO_4^{2-} , NH_4^+ derivados de la combustión de fuel-oil presentan un máximo en verano; los niveles de NO_3^- y NH_4^+ asociados al tráfico tienen tendencia a maximizar en invierno y minimizar en verano; los niveles de Pb derivados del factor antropogénico no presentan evolución estacional

3. Componentes crustales cuya contribución procede de varias fuentes (Ca, Fe, K, Mg, Sr y Ba) y presentan cierta tendencia estacional en función de la fuente que los emite. Estos componentes están presentes en la atmósfera por medio de fenómenos naturales (resuspensión natural o intrusiones africanas) pero también por causas antropogénicas (resuspensión provocada por el tráfico, construcción, descargas en la zona portuaria...), de ahí que estén vinculados a varias de las fuentes aunque su naturaleza sea crustal.

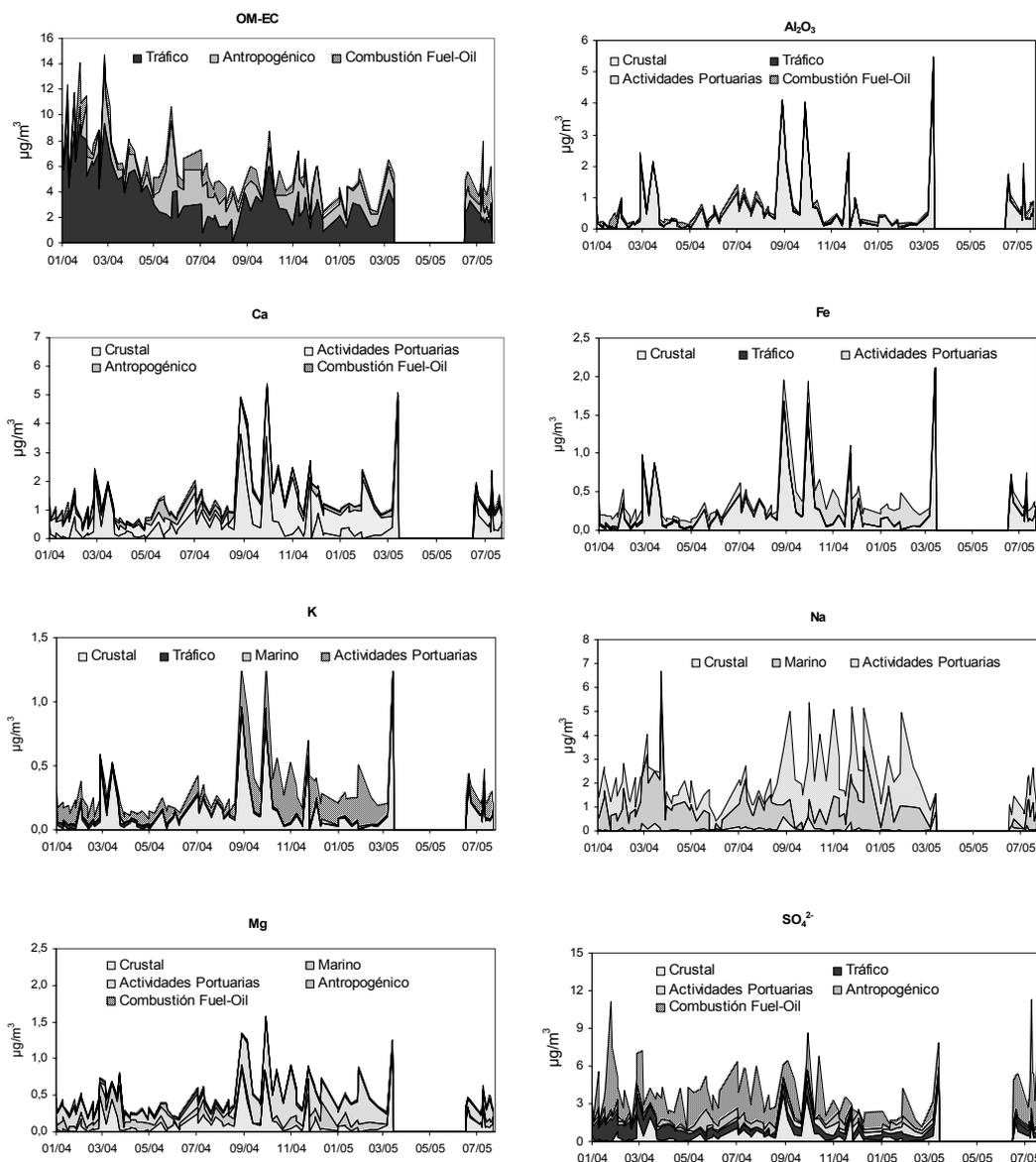


Figura 16. Evolución estacional de la contribución de las diferentes fuentes a los elementos y compuestos analizados.

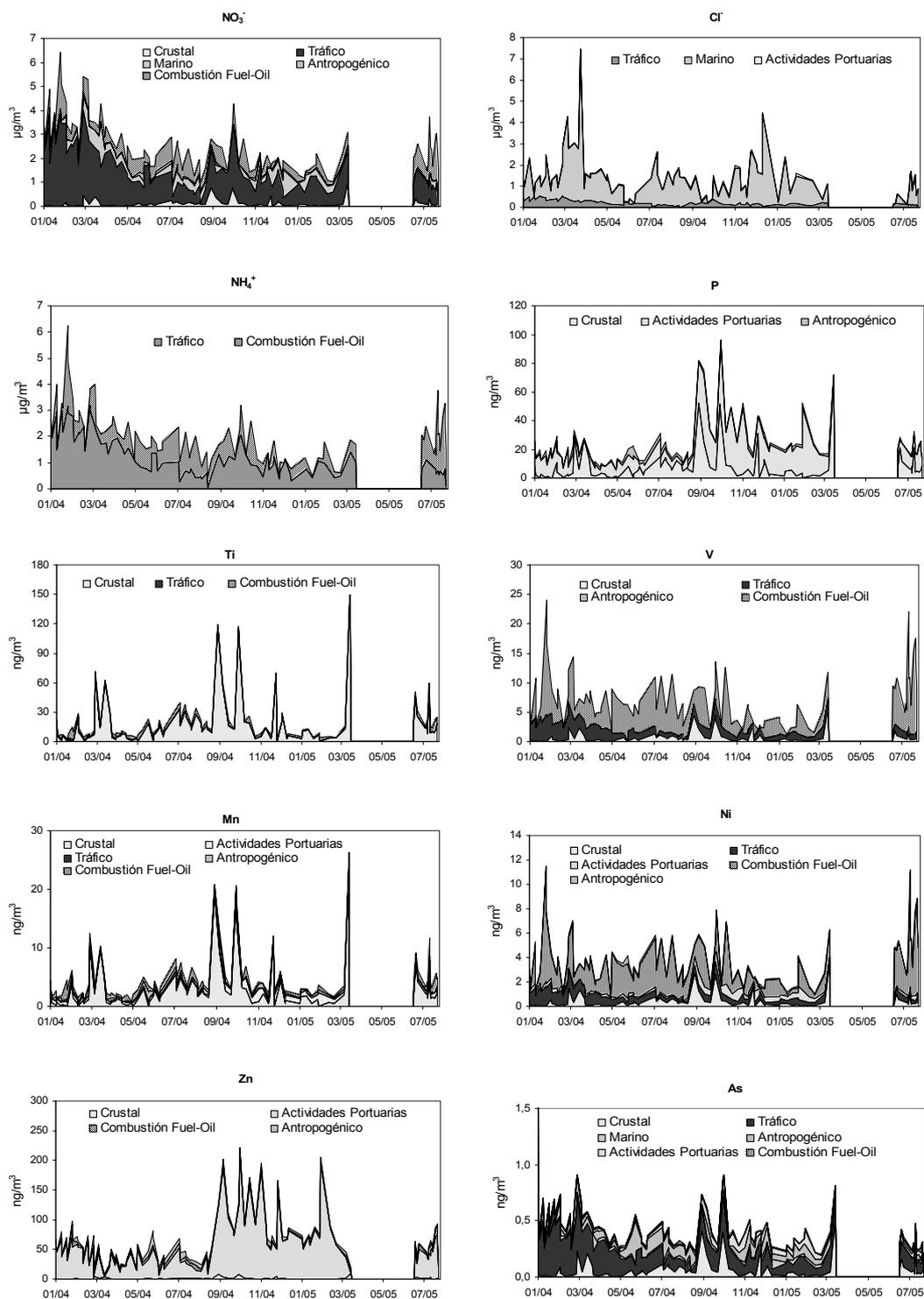


Figura 16 (continuación). Evolución estacional de la contribución de las diferentes fuentes a los elementos y compuestos analizados.

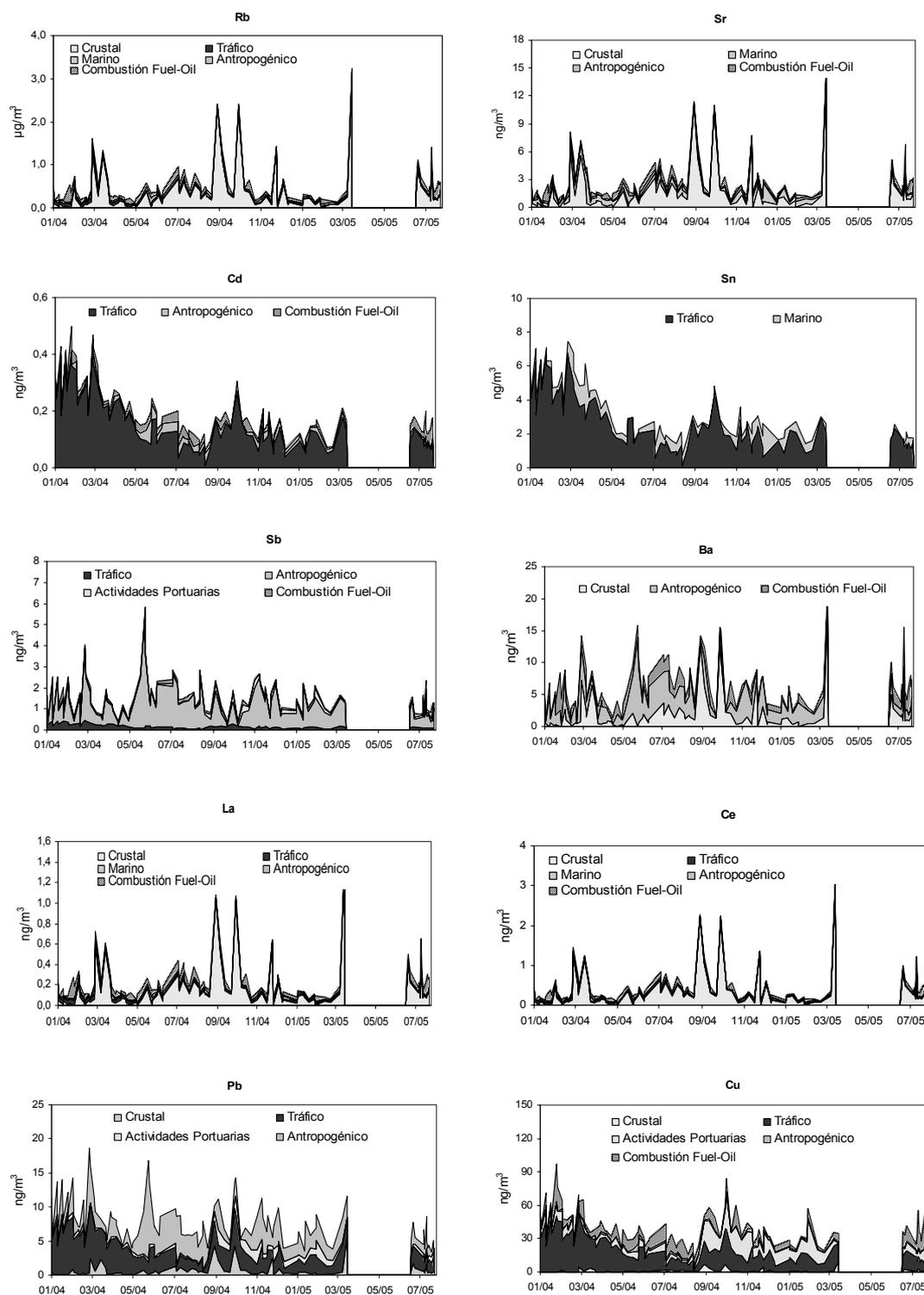


Figura 16 (continuación). Evolución estacional de la contribución de las diferentes fuentes a los elementos y compuestos analizados.

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

A través del estudio de contribución de fuentes, es posible obtener el perfil químico de los días en que se ha superado el valor límite de $50\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ establecido por la Directiva Europea de calidad del Aire 1999/30/CE.

Durante el periodo de estudio se contabilizaron por medio del equipo automático (corregidas las medidas con los factores obtenidos) 23 superaciones del valor límite diario, de las cuales solamente dos fueron coincidentes con el muestreo gravimétrico realizado. La aplicación del método de contribución de fuentes supone en algunos casos una cierta sobreestimación del PM10. En este caso esta sobreestimación ha supuesto que el modelo reconstruya ocho días en los cuales se sobrepasa el valor límite (los niveles de PM10 gravimétricos eran superiores a los $43 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Lo importante de este punto es averiguar cuales son los factores que han contribuido cada día a que se produzca dicha superación. Los resultados de este estudio pueden verse en la Figura 17, donde se representa en orden decreciente de izquierda a derecha la contribución de cada factor a los niveles de PM10 de cada una de las muestras. Lo que se observa casi todos los días en que se produjo superación es que los factores que más contribuyen al PM10 son las emisiones del tráfico, la combustión de fuel-oil y el factor crustal. La contribución de cada uno de los factores a los niveles de PM10 los días en que se ha producido superación del valor límite se resume en la Figura 18, donde aparecen diferenciadas las superaciones que han coincidido con evento africano (seis de las ocho ocurridas) y las dos superaciones por causas antropogénicas. Seis de los días coincidieron con evento africano, siendo la componente crustal dominante (49%), aunque el tráfico y la combustión de fuel-oil aportan en 20 y 17% respectivamente. Dos de los días, la superación se produjo por causas antropogénicas, representando el factor tráfico el 33% y la combustión de fuel-oil el 40% del total de PM10.

En conjunto puede concluirse que, los días en que se superó el valor límite en el Castillo de Bellver, la contribución crustal es dominante (38%) si bien el factor tráfico y la combustión de fuel-oil contribuyen de forma importante a los niveles de PM10 (23%). Las otras fuentes identificadas contribuyen en menor medida a los niveles de PM10. Por tanto, la mayor parte de las superaciones del valor límite en este emplazamiento se producen bajo eventos de advección desde el Norte de África, siendo la componente crustal la fracción mayoritaria. No obstante existe una carga importante de componentes de origen antropogénico. Como se ha comentado anteriormente, es probable que bajo eventos africanos se produzca un incremento de los aerosoles de origen secundario por reacción de los gases ácidos locales con las partículas minerales, lo que explicaría en parte la importancia de la contribución antropogénica bajo este tipo de episodios.

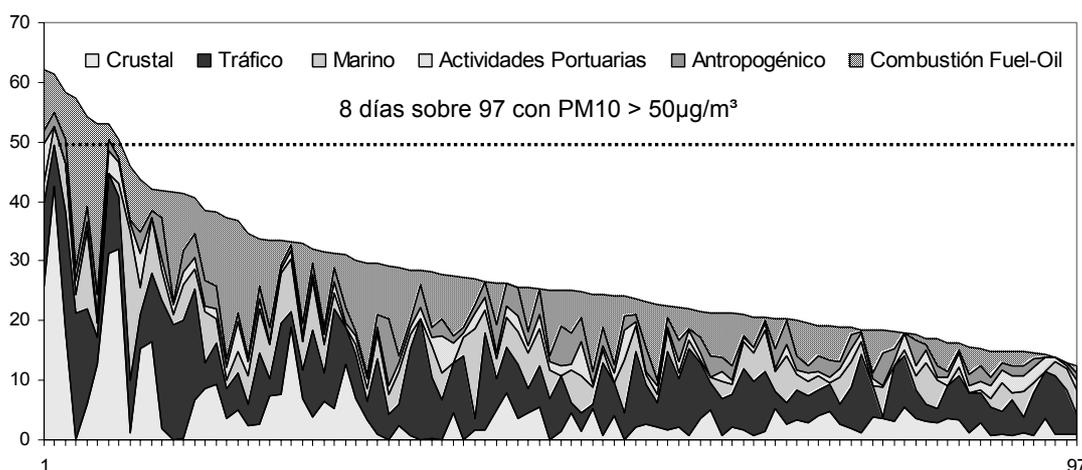


Figura 17. Contribución de las cinco fuentes identificadas a los niveles de PM10 para las 97 muestras seleccionadas, en orden decreciente según los niveles de PM10. Ha sido representado el valor límite diario de $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ que establece la Directiva Europea 1999/30/CE.

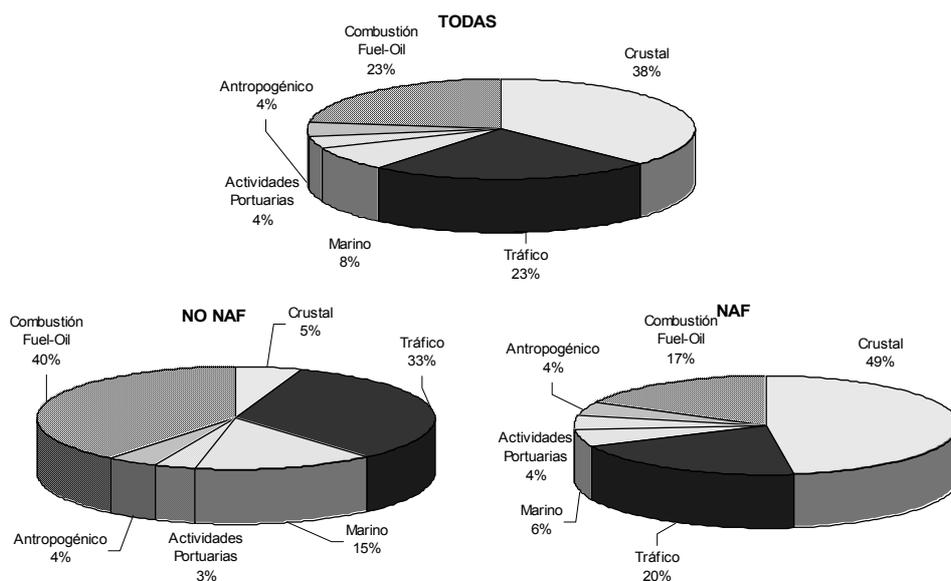


Figura 18. Contribución de las cinco fuentes identificadas a los niveles de PM10 para los días en que se superó el valor límite. Se ha diferenciado aquellos días en que esta superación coincidió con evento africano (cuatro días de seis).

5.2. Fuentes de PM2.5

El mismo tipo de análisis de contribución de fuentes y regresión multilineal realizado para las muestras de PM10 ha sido efectuado para las 103 muestras de PM2.5 analizadas. Este análisis ha permitido la identificación de cinco factores/fuentes que contribuyen a los niveles de PM2.5, que explican el 75% de la varianza.

El resultado de este análisis permite identificar unos factores muy similares (Tabla 5) a los que explican los niveles de PM10. Se ha obtenido un factor cristal definido por los mismos componentes que el obtenido en PM10, y que explica el 29% de la varianza. El segundo de los factores obtenidos es el factor tráfico, también presente en PM10, que explica el 14% de la varianza de PM2.5. En el análisis de los datos de PM2.5, el factor tráfico está asociado con el factor marino. A continuación aparece el factor combustión, también presente en PM10. En PM2.5 este factor representa el 15% de la varianza de las muestras, y está definido por los mismos componentes que en PM10. Posteriormente aparece el factor antropogénico, también presente en PM10, que explica en PM2.5 el 9% de la varianza. Finalmente aparece el factor actividades portuarias, también presente en PM10, que explica el 8% de la varianza de PM2.5.

El primero de los factores, el cristal está formado por Ti, Al₂O₃, Fe, Sr y Mn con un "factor loading" >0.89, además de K, Ca y Mg con "factor loading" >0.59.

El segundo factor obtenido corresponde al factor tráfico y el escaso aerosol marino presente en PM2.5. Los componentes que caracterizan este factor son el Sn, NO₃⁻, OM+EC y NH₄⁺ con un "factor loading" > 0.55, y Cl⁻, As y Na⁺ con un "factor loading" >0.36. Este factor aparece fuertemente anti-correlacionado con Ca y Mg.

El tercer factor obtenido viene determinado por V y Ni con un "factor loading" >0.84 y por SO₄²⁻ y NH₄⁺, con "factor loading" >0.65, que se interpreta como un factor relacionado con procesos de combustión de fuel-oil en buques o en centrales térmicas de fuel-oil. Ese factor aparece fuertemente anti-correlacionado con el Cl⁻.

A continuación aparece una fuente definida por Pb, As y Sb, elementos con “factor loading” >0.63. También están asociados con este factor parte de la OM+EC y Cu, con “factor loading” >0.26. Este factor, al igual que ocurre en PM10, corresponde con las emisiones antropogénicas de una o varias fuentes no identificadas.

Por último aparece un último factor definido por Na, Zn y Cu, con “factor loading” > 0.60, y Cl⁻, K, Mg y Ca con “factor loading” >0.31. Este factor aparece también en PM10 y se interpreta como la contribución de las actividades portuarias (carga y descarga, manejo de mercancías....) a los niveles de PM2.5.

Tabla 5. Resultados del análisis de componentes principales aplicado a los datos de PM2.5 obtenidos para el Castillo de Bellver en el periodo 08/01/2004-29/07/2005. En columnas aparecen los factores fuente identificados y los “factor loading” para cada elemento, ordenados para cada factor de forma decreciente.

Crustal	Tráfico (+ Marino)		Combustión Fuel-Oil		Antropogénico		Actividades Portuarias		
Ti	0,97	Sn	0,82	Ni	0,85	Pb	0,81	Na	0,74
Al ₂ O ₃	0,96	NO ₃ ⁻	0,74	V	0,84	As	0,70	Zn	0,63
Fe	0,96	OM+EC	0,57	SO ₄ ²⁻	0,79	Sb	0,63	Cu	0,60
Sr	0,90	NH ₄ ⁺	0,55	NH ₄ ⁺	0,65	OM+EC	0,29	Cl ⁻	0,33
Mn	0,89	Cl ⁻	0,50	Zn	0,38	Cu	0,26	K	0,31
K	0,76	As	0,38	OM+EC	0,38			Ca	0,31
Ca	0,69	Na	0,36	K	0,29			Mg	0,31
Mg	0,59	K	0,29	Cl ⁻	-0,52				
Zn	0,32	Sb	-0,26						
SO ₄ ²⁻	0,29	Ca	-0,48						
Cu	0,27	Mg	-0,51						
Ni	0,26								
Expl.Var (µg/m³)	6.3	3.2	3.3	1.9	1.9				
Varianza (%)	29	14	15	9	8				

Tras la obtención de los factores, al igual que se hizo para PM10, se efectuó la regresión multineal para obtener la contribución cuantitativa de cada uno de ellos en cada una de las muestras de PM2.5.

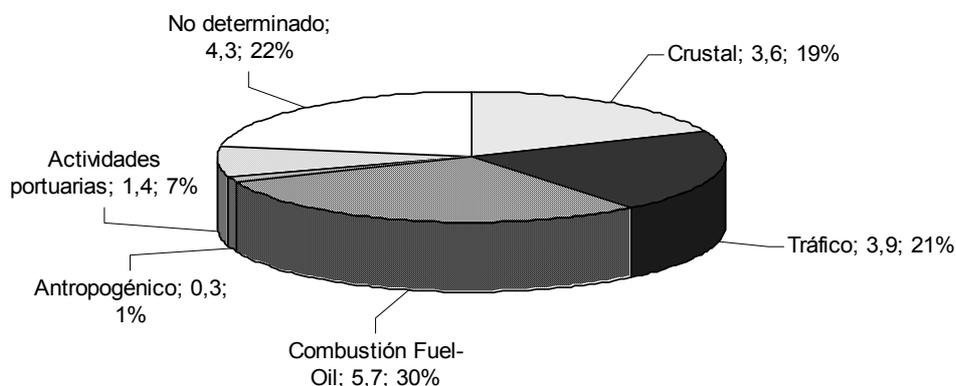


Figura 19. Contribución de cada uno de los factores obtenidos a los niveles de PM2.5, expresada dicha contribución en % y µg/m³.

La contribución promedio en el periodo de estudio se presenta en la Figura 19. La mayor contribución a los niveles de PM2.5 procede del factor de combustión, con 5.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, suponiendo el 30% del PM2.5, evidenciando la importante contribución local a los niveles de PM2.5 en el Castillo de Bellver. Seguidamente, el factor tráfico aporta al PM2.5 3.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, representando el 21%. Seguidamente se encuentra la fracción crustal, que contribuye a los niveles con 3.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, cualitativamente el 19%. La fuente antropogénica no identificada supone 0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, y representa el 1% del PM2.5. Finalmente, el aporte de las actividades portuarias adiciona 1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a los niveles de PM2.5, representando el 7% de éste. Existe una parte no determinada por el modelo que suma 4.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y supone el 22%.

La suma de las contribuciones individuales de cada factor a los niveles diarios de PM2.5 permite calcular los niveles de PM2.5 obtenidos por el modelo, que han sido comparados con los niveles originales (Figura 20). La correspondencia de los datos es buena exceptuando el periodo abril-mayo de 2004, cuando los niveles de PM2.5 obtenidos por el método gravimétrico son considerablemente superiores a los niveles reconstruidos por el modelo. Este hecho se debe probablemente a problemas en la pesada de los filtros relacionados con las condiciones climáticas de estos meses (elevada pluviometría). Aún así, los datos presentan una buena correlación, con una pendiente de 0.74 y una $R^2=0.74$.

La reconstrucción efectuada por el modelo reproduce adecuadamente el factor crustal (Figura 21).

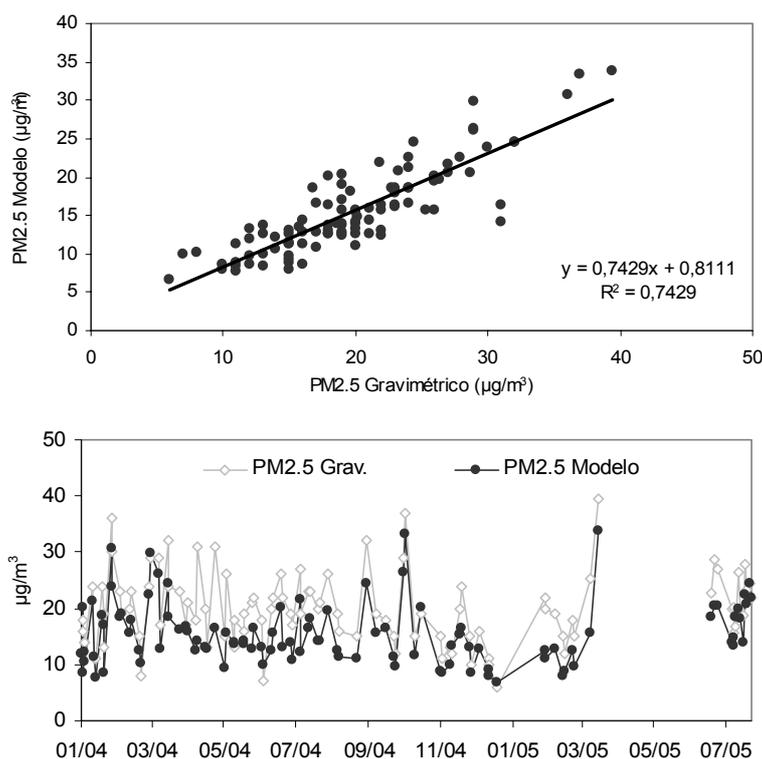


Figura 20. Correlación entre los niveles de PM2.5 obtenidos durante el muestreo y aquellos obtenidos a partir del modelo.

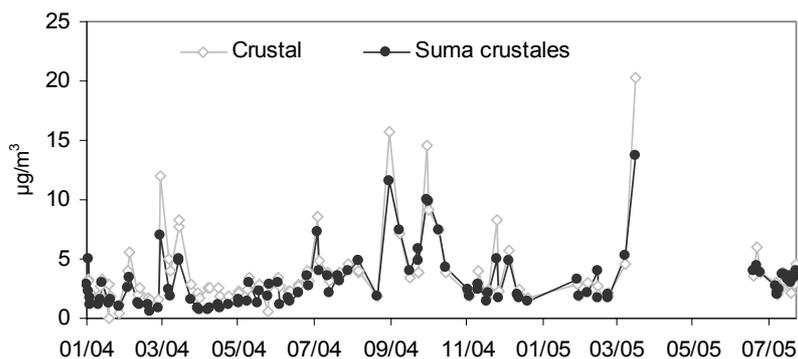


Figura 21. Correlación entre la contribución diaria crustal real y la reconstruida por el modelo.

Análisis estacional de la contribución de los factores de PM2.5

La evolución estacional de cada uno de los cinco factores/fuentes obtenidos para PM2.5 ha sido representada en la Figura 22. La evolución estacional que se observa es la misma que la definida para PM10. El factor crustal tiende a ser más importante en verano y en Marzo; el factor tráfico es más importante en invierno, y especialmente en febrero-marzo de 2004 debido a los intensos episodios de contaminación local que se produjeron; el factor combustión presenta niveles más elevados en verano y en febrero-marzo como consecuencia de los episodios de contaminación local que se registraron; el factor antropogénico no presenta ningún tipo de evolución estacional, del mismo modo que las actividades portuarias.

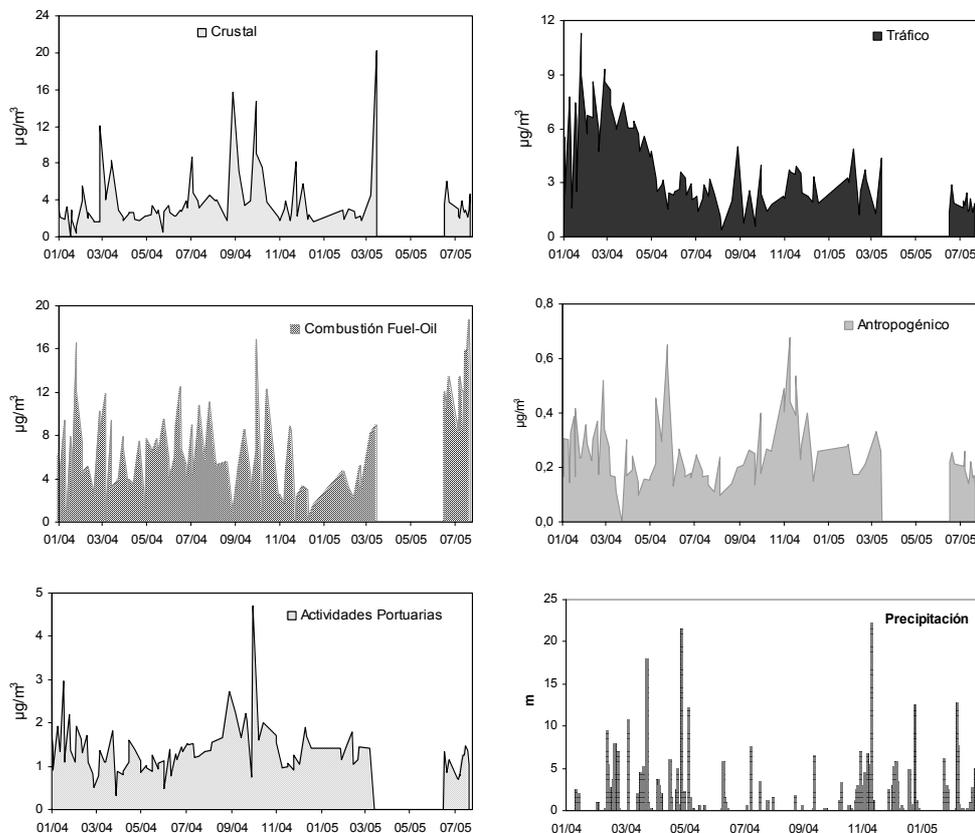


Figura 22. Evolución estacional de los cuatro factores extraídos del análisis de contribución de fuentes efectuado para PM2.5 en el Castillo de Bellver.

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

La regresión multilínea tomando como variable dependiente cada uno de los componentes de PM2.5 y como variables independientes los factores obtenidos, permite establecer la contribución relativa de cada factor a cada uno de los componentes de PM2.5. Los porcentajes de determinación obtenidos por este método para cada uno de los elementos o compuestos oscilan entre el 97 y 108%. Los resultados de este análisis se presentan en la Tabla 6:

- El factor crustal contribuye entre un 81 y 103% a los niveles de Al_2O_3 , Fe, Ti, Mn y Sr. Entre un 40 y 71% contribuye a los niveles de Ca, K y Rb.
- El factor tráfico aporta entre el 96 y 100% del NO_3^- y Sn. Además aporta entre 40 y 45% del OM+EC, NH_4^+ y Cd.
- La combustión de fuel-oil contribuye entre el 80 y 84 % a los niveles de V y Ni. Aporta entre el 57 y 63% del SO_4^{2-} y NH_4^+ .
- El factor antropogénico aporta entre el 66 y 87% del As, Sb y Pb.
- Las actividades portuarias contribuyen entre el 62 y 74% a los niveles de Na, Cu y Zn. Aportan además entre el 38 y 43% del Ca, Mg y Cl.

Tabla 6. Contribución en % de cada uno de los cuatro factores/fuentes identificados a los diferentes elementos y compuestos considerados para el análisis.

	Crustal	Tráfico-(marino)	Combustión Fuel-Oil	Antropogénico	Actividades Portuarias	Suma
OM+EC		41	29	27	4	101
Al_2O_3	90		3		10	104
Ca	40		7	15	38	99
Fe	96	1	8			106
K	55	17	16		18	106
Na	6	25			74	105
Mg	33		6	15	43	97
SO_4^{2-}	17		63	2	18	100
NO_3^-		100	7			108
Cl	13	38		3	43	97
NH_4^+		45	57			102
Ti	103		3			106
V	10	12	80			102
Mn	82		17	8		107
Ni	17		84	0	3	104
Cu	15	1		24	62	102
Zn	17		26		64	107
As	7	25		66	6	105
Rb	71	4	17	10		103
Sr	81		12		9	102
Cd	14	40	15	11	23	103
Sn		96			4	100
Sb	1			84	17	102
Pb	14	5		87		106

En la Figura 23 se ha representado la evolución estacional de las contribuciones de las fuentes para cada uno de los componentes de PM2.5 considerados en el análisis. Junto con los resultados presentados en la Tabla 5, el análisis permite establecer varios grupos de componentes a partir de las fuentes que los aportan:

1. Componentes cuyos niveles dependen casi de forma exclusiva de una sola fuente (Al_2O_3 , Fe, Ti, Mn, Sr, NO_3^- , Sn, V, Ni, Sb y Pb), que presentan algunos de ellos cierta evolución estacional. La fuente crustal contribuye mayoritariamente a los niveles de Al_2O_3 , Fe, Ti, Mn y Sr, y presentan cierta tendencia estacional con máximo de fondo en verano y marzo; el NO_3^- y Sn los aporta mayoritariamente el factor tráfico, siendo más elevados los niveles en invierno; la combustión contribuye casi de forma exclusiva a las concentraciones de V y Ni, presentando estos dos elementos una evolución estacional con máximo en verano y en febrero-marzo; y el factor antropogénico no identificado es el que aporta la mayor parte del Sb y Pb, no presentando tendencia estacional.

2. Componentes de origen antropogénico cuya contribución procede de varias fuentes (OM+EC, SO_4 , NH_4^+ , As, Cu, Zn, Cd) y presentan cierta tendencia estacional en función de la fuente que los emite. De este modo, la OM+EC asociada al tráfico presenta niveles máximos en invierno y mínimos en verano, al contrario que la parte asociada a la combustión, con máximo en verano; el SO_4^{2-} y el NH_4^+ presentan un máximo en verano en el caso de que la fuente emisora sea la combustión.

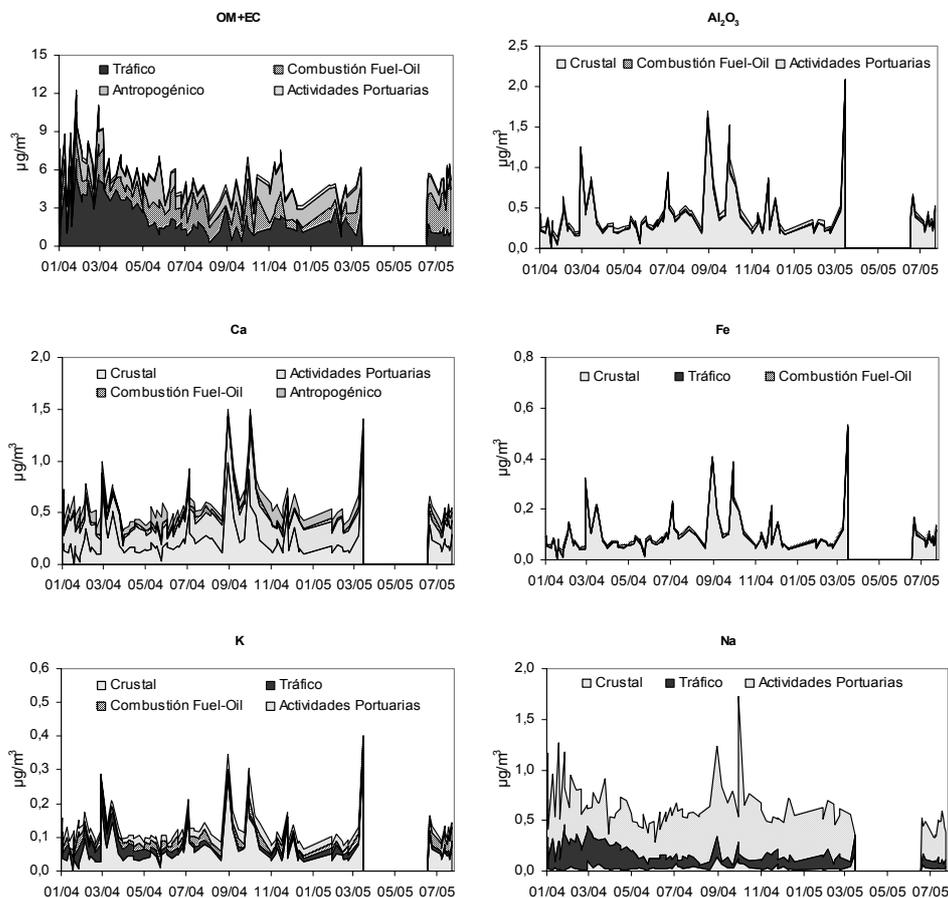


Figura 23. Evolución estacional de los cuatro factores extraídos del análisis de contribución de fuentes efectuado para PM2.5 en el Castillo de Bellver.

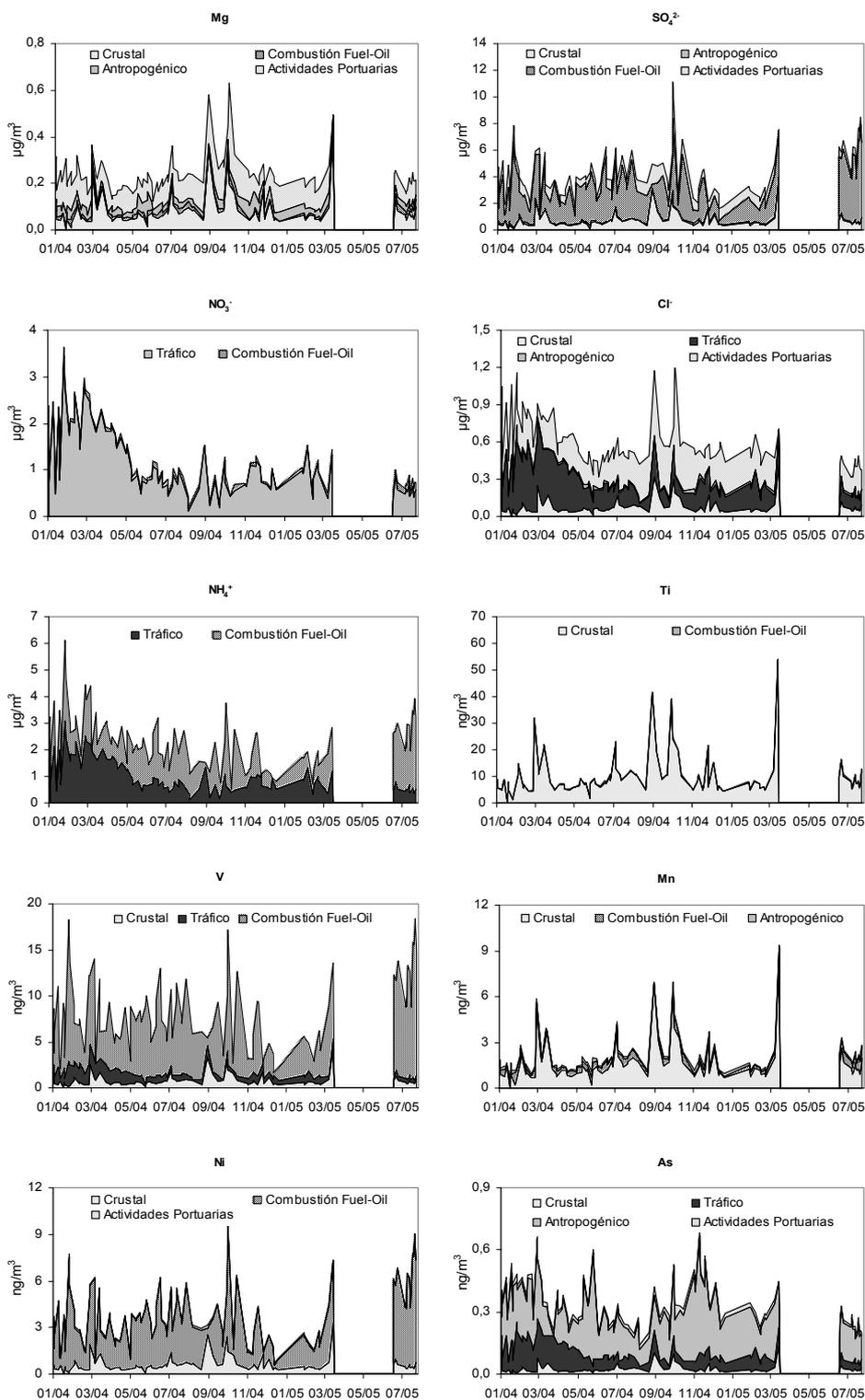


Figura 23 (continuación). Evolución estacional de los cuatro factores extraídos del análisis de contribución de fuentes efectuado para PM_{2.5} en el Castillo de Bellver.

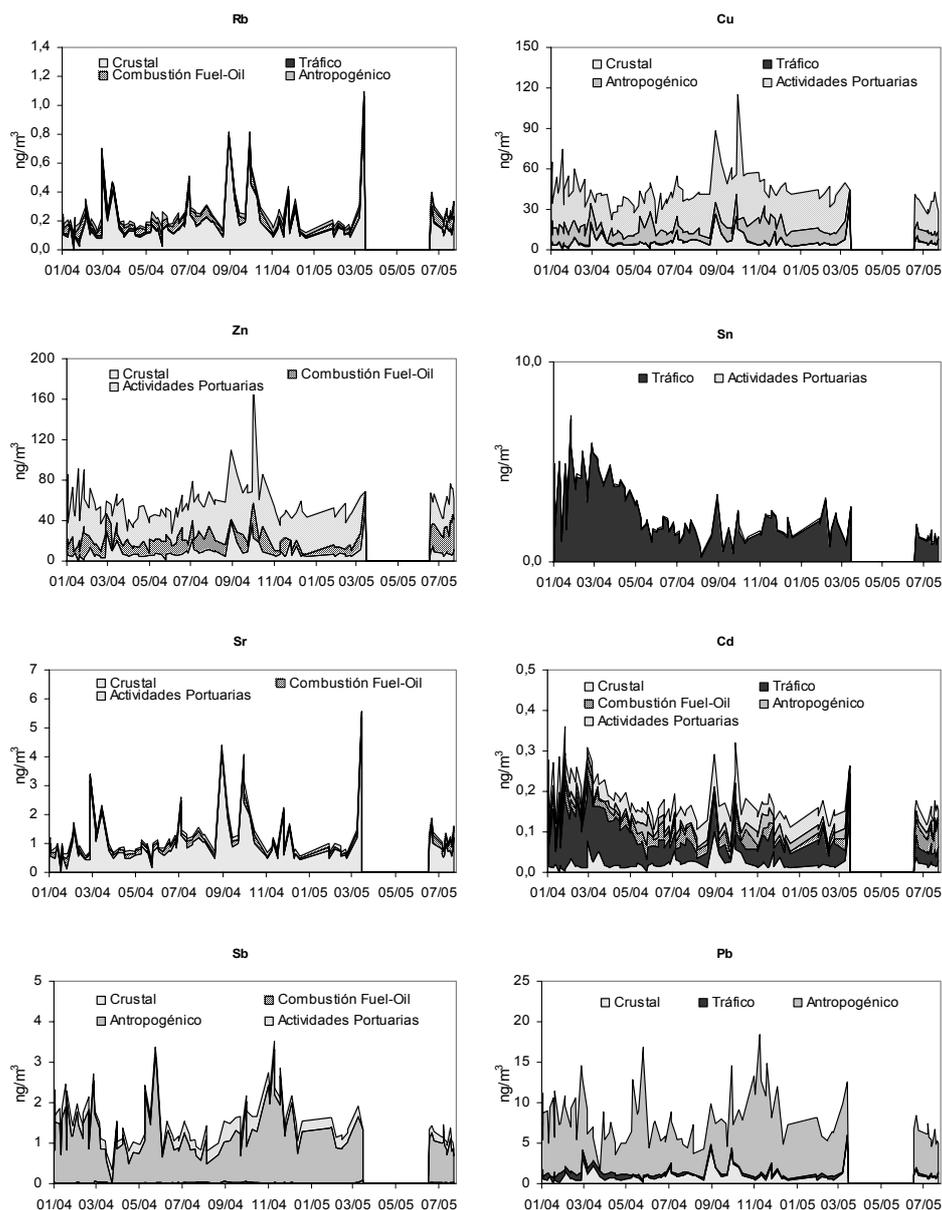


Figura 23 (continuación). Evolución estacional de los cuatro factores extraídos del análisis de contribución de fuentes efectuado para PM2.5 en el Castillo de Bellver.

6. Episodios de partículas

Como resultado de la interpretación de los niveles de partículas y de los factores obtenidos tras el análisis de contribución de fuentes, se han identificados los siguientes tipos de episodios:

- 6.1. Transporte intenso desde el Norte de África de material particulado de naturaleza crustal
- 6.2. Transporte desde el Norte de África de material particulado de naturaleza crustal. Reacción con las emisiones locales
- 6.3. Contaminación antropogénica local (tráfico + puerto + otras fuentes)
- 6.4. Aportes locales y/o regionales
- 6.5. Renovación de las masas de aire

6.1 Transporte intenso desde el Norte de África de material particulado de naturaleza crustal

Los episodios de transporte de masas de aire desde el Norte del continente africano tienen generalmente impacto sobre los niveles de partículas. Bajo advecciones intensas el impacto es evidente sobre los niveles de componentes crustales, que pueden llegar a suponer una importante parte de la masa total. En el ejemplo que se muestra (Figura 24) se presenta la composición de PM10 para el día 21 de marzo de 2005, cuando se registró un intenso episodio africano. Este día, los niveles de materia crustal alcanzaron los 42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sobre 62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, lo que supone un 68%.

Este tipo de advecciones son frecuentes durante el mes de marzo y en la época estival. En febrero de 2004 se registró un evento muy intenso de este tipo que desafortunadamente no fue muestreado, pero sin duda debió presentar una carga crustal mayoritaria.

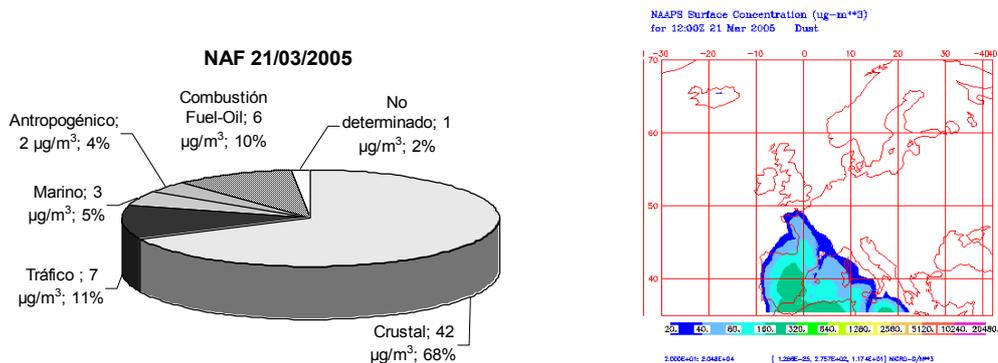


Figura 24. Contribución de cada una de las fuentes identificadas a los niveles de PM10 del día 21/03/2005 (izquierda). Mapa de aerosoles NAAPS para el 21/03/2005 a las 12:00z mostrando la concentración de partículas minerales de origen desértico a nivel de superficie (derecha).

6.2 Transporte desde el Norte de África de material particulado de naturaleza crustal. Reacción con las emisiones locales

Con frecuencia, el transporte de material particulado desde el Norte de África se produce en altura, y coincide con una situación de escaso gradiente barométrico en superficie (recirculación regional). Bajo este escenario se observan con frecuencia incrementos marcados en la concentración de partículas de origen mineral pero sobretodo de aerosoles secundarios, especialmente sulfato y nitrato. Estos incrementos, como ya ha sido comentado anteriormente, se deben a la reacción de los gases y/o partículas ácidas de origen local con las partículas minerales, especialmente con el carbonato cálcico. En la Figura 25 se muestra un ejemplo de esta situación ocurrida el 17/07/2005 donde puede verse como la contribución más importante a los niveles de PM10 se produce por la combustión de fuel-oil, 29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, y por la materia crustal, 13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La combustión de fuel-oil, en términos de masa se caracteriza fundamentalmente por los niveles de sulfato, nitrato, amonio y materia orgánica. La materia mineral reacciona con los gases locales de $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ y HNO_3 y forma partículas (que no se hubieran formado en ausencia de la materia mineral).

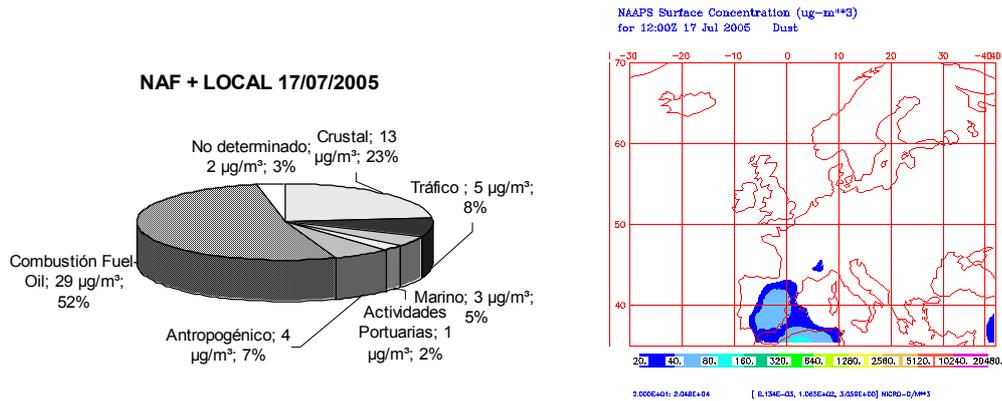


Figura 25. Contribución de cada una de las fuentes identificadas a los niveles de PM10 del día 17/07/2005 (izquierda). Mapa de aerosoles NAAPS para el 17/07/2005 a las 12:00z mostrando la concentración de partículas minerales de origen desértico a nivel de superficie (derecha).

6.3. Contaminación antropogénica local (tráfico + puerto + otras fuentes)

Durante los meses de otoño-invierno se producen, bajo condiciones anticiclónicas de escaso gradiente barométrico, episodios de contaminación local. Con este escenario, la circulación de las masas de aire a nivel de superficie es muy débil, produciéndose la acumulación de contaminantes junto a los focos emisores. En la Figura 26 se presenta la contribución de las diferentes fuentes en PM10 para el día 09/02/2004. Puede apreciarse como las fuentes antropogénicas (tráfico + actividades portuarias + antropogénico + combustión de fuel-oil) son las que aportan la mayor parte del PM10 (31 µg/m³ sobre 43 µg/m³, lo que supone el 71% del total). Además, es probable que buena parte de los componentes crustales tengan origen antropogénico (resuspensión originada por el tráfico).

Este tipo de situaciones fueron muy frecuentes e intensas al inicio del estudio (febrero y marzo de 2004) y alcanzaron gran duración temporal (episodios de más de una semana), pero generalmente suelen durar tres o cuatro días y no alcanzan tal intensidad.

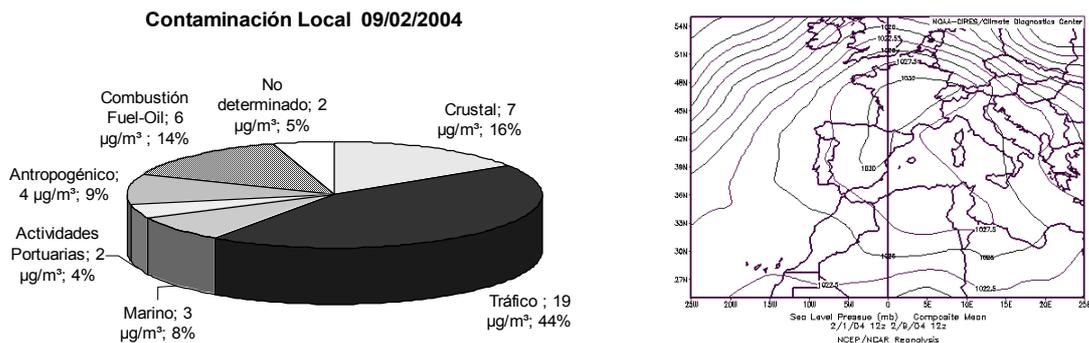


Figura 26. Contribución de cada una de las fuentes identificadas a los niveles de PM10 del día 09/02/2004 (izquierda). Mapa de presión a nivel de superficie para el periodo 01/02/2004-09/02/2004 (derecha).

6.4. Aportes locales y/o regionales

Durante la época estival es poco usual que se produzcan intensas advecciones dado que domina, sobre buena parte de la cuenca mediterránea, una situación de escaso gradiente barométrico. En este contexto, las brisas de mar a tierra y viceversa controlan el transporte de las masas de aire. El desarrollo diario de este sistema de

brisas y la escasa circulación sinóptica originan el envejecimiento de las masas de aire, que van incrementando la carga en material particulado, especialmente de aerosoles secundarios. Durante esta época del año, las elevadas temperaturas y la escasez de precipitaciones incrementan los fenómenos de resuspensión, cuyo efecto se evidencia en el incremento de los componentes crustales. En la Figura 27 se muestra la contribución de fuentes obtenida para el 10/07/2004. La combustión de fuel-oil aparece como la fuente principal (12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, que suponen el 30%). En términos de masa, la combustión de fuel-oil se caracteriza por los niveles de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, compuesto mayoritario de los aportes regionales. Las herramientas utilizadas para efectuar la contribución de fuentes asocian los niveles de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a una misma fuente, en este caso a la combustión de fuel-oil, por tanto se hace difícil diferenciar la contribución regional de la combustión. En esta misma figura se aprecia la importancia de la fracción crustal, que supone 9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y el 22% del PM10. En este caso la materia crustal es de origen local y/o regional.

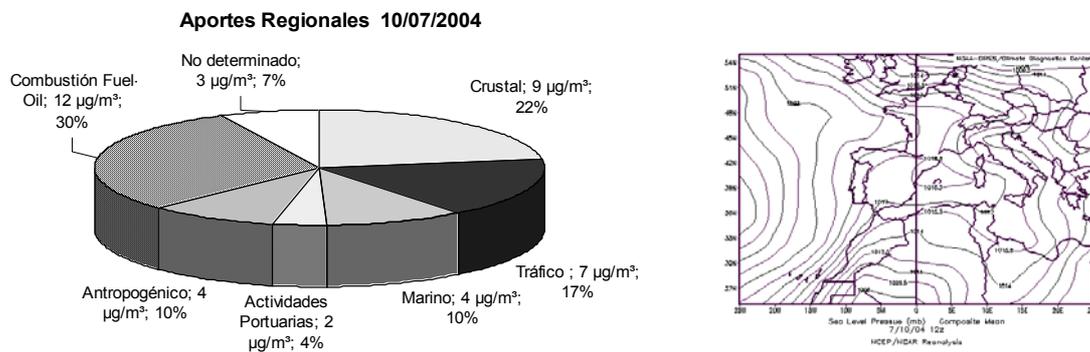


Figura 27. Contribución de cada una de las fuentes identificadas a los niveles de PM10 del día 10/07/2004 (izquierda). Mapa de presión a nivel de superficie para el 10/07/2004 (derecha).

6.5. Renovación de las masas de aire

Con cierta frecuencia se producen intensas advecciones de masas de aire que originan la renovación de la capa aérea. Bajo estos escenarios se produce una disminución de los niveles de partículas, descendiendo la contribución de las fuentes antropogénicas. En determinadas condiciones se pueden producir aportes importantes de aerosol marino, llegando a constituir el componente mayoritario de PM10.

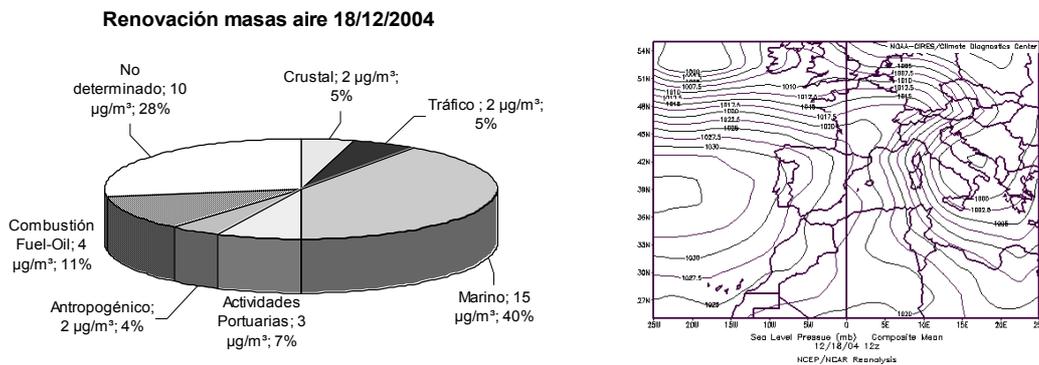


Figura 28. Contribución de cada una de las fuentes identificadas a los niveles de PM10 del día 18/12/2004 (izquierda). Mapa de presión a nivel de superficie para el 12/12/2004 (derecha). En la Figura 28 se presenta la contribución de las diferentes fuentes a los niveles de PM10 para el 18/12/2004, cuando se registró una advección intensa del Norte-

Noroeste. Este día el aerosol marino supuso el 40% de la masa de PM10, y la parte indeterminada casi el 30%.

7. Conclusiones

Desde enero de 2004 hasta julio de 2005 se efectuó el muestreo de los niveles de PM10 y PM2.5 en el Castillo de Bellver. El resultado de este estudio fue la obtención de 97 y 103 muestras válidas de PM10 y PM2.5 respectivamente, que posteriormente fueron analizadas.

Los niveles medios obtenidos para PM10 y PM2.5 fueron 29 y 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente.

Los niveles más elevados se registraron durante el invierno de 2004 como consecuencia de las pobres condiciones dispersivas que caracterizaron este periodo, lo que originó la acumulación de los contaminantes junto a los focos emisores. Junto con este periodo, los niveles más elevados se registran en verano, tanto en 2004 como en 2005, observándose un incremento paulatino en éstos desde el final de la primavera. Este hecho se relaciona con la mayor frecuencia de episodios de advección desde el Norte de África, el incremento en la resuspensión, la disminución de la ventilación de la cuenca mediterránea como consecuencia del bajo gradiente barométrico, y el incremento en las emisiones tanto de partículas como de precursores (incremento del turismo, y por tanto de la demanda eléctrica y el transporte). Además, las elevadas temperaturas y la alta humedad relativa favorecen la formación de aerosoles secundarios.

Los niveles más bajos se registran en primavera y otoño, coincidiendo con las épocas de mayor pluviometría e intensidad de las advecciones.

En términos de cumplimiento de la actual Directiva Europea de Calidad del Aire 1999/30/CE, el valor límite anual de PM10 para establecido para el año 2005 es superior al valor de PM10 registrado (40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ como valor límite anual frente a 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ como promedio de PM10 para el año 2004).

Considerando el número de superaciones del valor límite diario (VLD), la Directiva establece que el VLD no debe superarse más de 35 días al año, para el año 2005 y más de 7 días al año a partir del año 2010. Durante el 2004 se contabilizaron 16 superaciones de VLD, lo que sitúa esta estación dentro de los límites permitidos para el año 2005 pero no para el año 2010.

En cuanto a los niveles de PM2.5, la Directiva Europea ha propuesto como valor límite anual 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ frente a 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ como promedio anual en esta estación, no estableciéndose VLD, con lo cual se cumpliría la Directiva también para PM2.5

En cuanto a la composición química del PM10 y PM2.5 se tiene que:

- En PM10 dominan los componentes crustales, 8.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, que suponen el 28% de la masa. Seguidamente están los CIS, 6.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 23% de la masa. La OM+EC suma 5.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM10 y supone el 20% de la masa en PM10. El aerosol marino registra niveles promedio de 3.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, constituyendo el 12% del PM10. Por último, los elementos traza son los que abundan en menor proporción, sumando únicamente 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ al PM10. La fracción de masa de PM10 no determinada alcanza el 16% y equivale a 4.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

- En PM2.5 aumenta la importancia relativa de la fracción carbonosa y de los CIS con respecto al PM10, representando los CIS el 34% con 6.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y la suma de OM+EC el 25% con 5.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La fracción cristal se reduce considerablemente en esta fracción, representando el 15% del PM2.5 con 3.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. El componente marino supone el 4% y contribuye con 0.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Por último, los elementos traza suman 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. El 21% del PM2.5 queda sin determinar, lo que supone 4.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

La granulometría de los diferentes componentes analizados pone de manifiesto que los componentes crustales y el aerosol marino se concentran principalmente en la fracción $> 2.5 \mu\text{m}$, del mismo modo que el NO_3^- . El resto de componentes son de granulometría fina, con ratios PM2.5/PM10 próximos o iguales a 1. Por tanto la diferencia composicional entre el PM10 y PM2.5 se encuentra en la fracción cristal y el aerosol marino, principalmente.

Representando la concentración diaria de algunos de los componentes analizados se observa que para ambas fracciones:

- Los componentes crustales maximizan durante intrusiones de masas de aire de origen desértico si bien se observa un incremento en los niveles de fondo durante el verano, debido probablemente al incremento en la resuspensión.
- Los compuestos inorgánicos secundarios (NO_3^- , SO_4^{2-} y NH_4^+) alcanzaron niveles máximos durante el invierno de 2004. No obstante los niveles de sulfato incrementan en verano.
- Los niveles de OM+EC son más elevados en invierno, si bien se detecta un máximo más leve en verano relacionado con el incremento de las emisiones, la contribución regional o incluso las emisiones biogénicas (polen).

Con el análisis de contribución de fuentes realizado a las muestras de PM10 y PM2.5 se han identificado seis factores/fuentes que contribuyen a los niveles de PM10 y cinco a PM2.5. Los factores identificados fueron los mismos para PM10 y PM2.5, a excepción del factor marino, que no aparece individualizado en PM2.5. En resumen, los factores identificados fueron: factor cristal, factor tráfico, factor combustión de fuel-oil, factor antropogénico, factor actividades portuarias y factor marino.

Las fuentes de PM10 son, en orden decreciente en cuanto a contribución: tráfico ($8.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 31%), combustión de fuel-oil ($5.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 20%), cristal ($4.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 16%), marino ($4.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 16%), antropogénico ($2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 9%) y actividades portuarias ($1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 8%).

En PM2.5 son: combustión de fuel-oil ($5.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 30%), tráfico ($3.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 21%), cristal ($3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 19%), antropogénico ($1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 7%) y actividades portuarias ($0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1%).

Algunas de las fuentes identificadas presentan una tendencia estacional (la misma en ambas fracciones).

La fuente cristal es más importante en Marzo (impacto de intrusiones africanas) y en verano (mayor resuspensión y mayor frecuencia de episodios de transporte desde el Norte de África).

El factor tráfico contribuye de forma más importante en invierno y menor en verano debido probablemente a la menor dispersión atmosférica del invierno y a la formación de nitrato amónico (componente directamente ligado al tráfico, estable a bajas temperaturas).

La combustión de fuel-oil presenta un máximo invernal relacionado con la menor capacidad dispersiva de la atmósfera, y un máximo estival ligado a: envejecimiento de las masas de aire a escala regional, enriqueciéndose en aerosoles secundarios; incremento de las emisiones (barcos, central térmica); condiciones ambientales favorables a la formación de partículas secundarias (elevada temperatura y humedad relativa); mayores aportes minerales que favorecen la formación de partículas secundarias por reacción de los gases locales con la materia mineral.

El factor marino es más importante en otoño-invierno, consecuencia del incremento en la frecuencia e intensidad de las advecciones.

Los otros dos factores identificados, antropogénico y actividades portuarias, no presentan tendencia estacional.

La suma diaria de cada una de las fuentes identificadas permite reconstruir los niveles de PM10 y PM2.5. En general, la reconstrucción de los niveles de PM ha sido buena para ambas fracciones granulométricas. Para PM10 se ha realizado la evaluación de dichos niveles teniendo en consideración el número de superaciones del valor límite diario de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Se ha observado el perfil de fuentes de cada una de las superaciones y se pone de manifiesto que:

- La mayor parte de las superaciones (seis sobre ocho) fueron coincidentes con evento africano, representando la fracción crustal casi el 50% del PM10.
- El resto de superaciones se produjeron como consecuencia de emisiones locales, representando las fuentes antropogénicas el 80% del PM10.

Por tanto, parece evidente que, la mayor parte de las superaciones del valor límite diario establecido por la Directiva Europea de Calidad del Aire se deben a causas naturales; no obstante existen situaciones atmosféricas favorables a la acumulación de los contaminantes junto a los focos emisores, en cuyo caso los niveles de partículas tendrán un origen fundamentalmente local.

7. Bibliografía

Alastuey A., Querol X., Castillo S., Escudero M., Ávila A., Cuevas E., Torres C., Romero P. M., Expósito F., García O. y otros autores, 2005. Characterisation of TSP and PM2.5 at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002). *Atmospheric Environment*, 39, 4715-4728.

Gao Y., Nelson E. D., Field M. P., Ding Q., Li H., Sherrell R. M., Gigliotti C. L., Van Ry D. A., Glenn T. R. y Eisenreich S. J., 2002. Characterization of atmospheric trace elements on PM2.5 particulate matter over the New York–New Jersey harbor estuary. *Atmospheric Environment*, 36, 1077-1086.

Harrison R.M. y Pio C., 1983. Size differentiated composition of inorganic aerosol of both marine and polluted continental origin. *Atmospheric Environment*, 17, 1733-1738.

Hueglin C., Gehrig R., Baltensperger U., Gysel M., Monn C. y Vonmont H., 2005. Chemical characterisation of PM2.5, PM10 and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment*, 39, 637-651.

Pio C.A. y Lopes D.A., 1998. Chlorine loss from marine aerosol in a coastal atmosphere. *Journal of Geophysical Research* (103), 25263-25272.

Thurston G.D. y Spengler J.D., 1985. A quantitative assessment of source contribution to inhalable particulate matter pollution in the Metropolitan Boston. *Atmospheric Environment*, 19, 1, 9-25.

Wåhlin P., Berkowicz R. y Palmgren F., 2006. Characterisation of traffic-generated particulate matter in Copenhagen. *Atmospheric Environment*, 40, 2151-2159.