



HADA

Herramienta Automática de Diagnóstico Ambiental
Programa LIFE ENV/E/000274

ESTUDIO DE CONTRIBUCIÓN DE FUENTES EN PM10 EN EL PUERTO DE TARRAGONA

Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera"
CSIC

Barcelona, Septiembre 2005



ÍNDICE

RESUMEN	2
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	4
METODOLOGÍA	
A. Medidas en tiempo real de niveles de PM10, PM2.5 y PM1	6
B. Muestreo de PM10	6
C. Tratamiento de la muestra	6
D. Análisis	8
E. Contribución de fuentes	9
F. Determinación del origen de las masas de aire	9
RESULTADOS	
A. Niveles medios de PM10/PM2.5/PM1 y gases	11
B. Caracterización química de los niveles de material particulado en suspensión y comparación con los niveles de una estación de fondo urbano	15
C. Evolución temporal de niveles de componentes de PM10: identificación de aportes en episodios concretos	20
D. Análisis factorial: identificación de fuentes y cuantificación de fuentes	26
CONCLUSIONES	32
AGRADECIMIENTOS	37
BIBLIOGRAFIA	38
ANEXO: ORIGEN DE LAS MASAS DE AIRE	39

RESUMEN

El objetivo de esta tarea es la estimación de las contribuciones a los niveles de PM10 de las diferentes fuentes de emisión, tanto natural como urbanas/industriales, en el área del puerto de Tarragona. Para ello se ha realizado la caracterización química de 92 muestras diarias de PM10 (partículas de diámetro $<10\mu\text{m}$) recogidas periódicamente (a razón de 2 muestras consecutivas de 24h por semana) en la cabina para la medida de la calidad del aire que la Autoridad Portuaria de Tarragona (APT) ha instalado en el Puerto de Tarragona. A partir de la composición química de las muestras diarias se ha aplicado un análisis de componentes principales (ACP) para la identificación de las fuentes y la cuantificación de su contribución a la masa de PM10, tanto a escala diaria como anual. Los resultados se han comparado con los obtenidos en 2001 en una estación de fondo urbano de Tarragona (DARP), ubicada en la terraza de un edificio a unos 2 Km. del puerto, obteniéndose concentraciones muy similares en ambos emplazamientos para la mayoría de los componentes analizados.

A partir de una agrupación simple de los componentes mayoritarios de PM10, se han obtenido contribuciones medias anuales de compuestos secundarios inorgánicos (CSI) de $10.3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, en APT, y $10.2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Tarragona, y de materia orgánica más carbono elemental (OM+EC) de $8.2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ en APT y 8.8 en Tarragona. Solamente se aprecian diferencias significativas en el caso de la componente mineral, siendo ligeramente superior en la APT ($11.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) que en la ciudad ($9.2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$). Esta diferencia podría atribuirse, bien a un mayor aporte crustal en 2004 respecto a 2001, o bien a un mayor aporte de este tipo de materiales en el puerto de Tarragona, probablemente debido a la manipulación de materias minerales.

El estudio de la evolución temporal de las concentraciones de los componentes mayores y traza de PM10 ha permitido identificar picos de concentración de elementos que se habían identificado como trazadores de la manipulación de graneles (tal como se ha reflejado en el informe relativo a la caracterización de materiales), coincidiendo con la descarga de los citados materiales en el puerto. Por tanto se ha podido demostrar el impacto de las emisiones de determinadas actividades portuarias en los niveles y composición del PM10 en el Puerto.

La aplicación del ACP ha permitido identificar 7 factores 1) mineral; 2) tráfico; 3) aerosoles secundarios; 4) aerosol marino. Además se identifican 3 factores, de los cuales 2 están caracterizados por las asociaciones V/N y P/Ca que puede estar relacionado con la manipulación de graneles en el Puerto y otra debido a la resuspensión del mineral de manganeso trasegado en el puerto. (Mn y el Co).

La aplicación del análisis de regresión multi-lineal a los resultados de este análisis ha permitido calcular las siguientes contribuciones medias a los niveles de PM10 para cada una de las 5 fuentes: 1. Tráfico: $16\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, el 30% del PM10; 2. Crustal (17% de PM10, $10.5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$); 3. Aerosoles secundarios: $7\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, 15% de PM10; 4. Manipulación/resuspensión de coque y de mineral de Mn: $6.5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, 14% de PM10; 5. Aerosol marino, $4.1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, 9% de PM10. La comparación de los resultados obtenidos en este estudio con los previamente obtenidos en una cabina de fondo urbano de Tarragona pone de manifiesto una mayor contribución del tráfico en el Puerto de Tarragona. Ello debe atribuirse a la mencionada acción del tráfico pesado en el puerto, que disgrega el material previamente depositado en superficie facilitando su resuspensión. De esta manera, la contribución del tráfico se ve notablemente incrementada, mientras que la contribución crustal disminuye (con respecto a la determinada en el fondo urbano) ya que parte de este material ha sido asociado a las emisiones propias del tráfico.

A partir de estos resultados se puede concluir que las emisiones de relacionadas con las actividades del Puerto contribuyen a incrementar los valores medios anuales de PM10 en $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de materia mineral, como máximo, en el área urbana de Tarragona. Estos mayores aportes de material mineral en el puerto hay que atribuirlos principalmente al efecto del tráfico pesado que facilita la disgregación del material pulverulento depositado y su resuspensión.

En base a estos resultados se sugiere la adopción de medidas dirigidas a minimizar la cantidad o el tiempo de depósito de material pulverulento en los muelles para evitar su resuspensión por el tráfico. Asimismo se sugiere reducir las posibles pérdidas de material durante su transporte (lonas para cubrir el material). También se plantea la necesidad de aplicar medidas correctoras que permitan reducir la resuspensión o movilización del material acumulado en parvas.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Las principales tareas de investigación del equipo del Instituto de Ciencias del CSIC en el proyecto HADA se centran en tres aspectos específicos del mismo, recogidos en el convenio de colaboración entre el Ente Público de Puertos del Estado-CIEMAT-CSIC.

1. Estimación de las contribuciones a los niveles de PM10 de las diferentes fuentes de emisión, tanto natural como urbanas/industriales, en el área del puerto de Tarragona y estudio de la variación temporal de los niveles de partículas en tres rangos granulométricos (PM10, PM2.5 y PM1). Corresponde a la Fase 2 del proyecto.
2. Desarrollo de campañas de medida y muestreo para la caracterización del material particulado atmosférico de actividades concretas. Corresponde con la Fase 3 de las tareas del proyecto.
3. Comparación simultánea de las medidas de PM10 del espectrómetro láser con las medidas del captador de alto volumen de referencia, efectuadas según punto IV del anexo XI del Real Decreto 1073/2002. Fase 4.1 de las tareas del proyecto.

El presente informe se centra en el objetivo 1, que consiste en el estudio de los niveles de partículas en suspensión registrados y muestreados en una estación de control de calidad del aire de la Autoridad Portuaria de Tarragona (ATP). Ello se corresponde con la Fase 2 de las tareas del proyecto y del citado convenio, la cual se consiste en: “Establecimiento de las bases de conocimiento que permitan cuantificar las contribuciones en los niveles de PM10 de fuentes de emisión en las zonas portuarias. Para ello se efectuará una estimación de las contribuciones a los niveles de PM10 de las diferentes fuentes de emisión, tanto naturales como urbanas/industriales en el área del puerto de Tarragona.”.....”Así mismo se pretende obtener una serie temporal de niveles de PM10, PM2.5 y PM1 en la misma estación que se ubique el captador de PM10 para determinar la variación temporal de los niveles de partículas en los tres rangos granulométricos citados.”

En el citado Convenio también se especifica que: “La Autoridad Portuaria de Tarragona, en adelante APT, será la encargada de adquirir los equipos necesarios para la realización del muestreo mediante captador de alto volumen y la medida en continuo de niveles de PM10, PM2.5 y PM1, previa tramitación del expediente de contratación correspondiente. Así mismo la APT será responsable de ejecutar el muestreo (con filtros acondicionados que el CSIC suministrará) y el mantenimiento de los equipos.”

La Cabina de la APT fue implementada en 2004, estando totalmente equipada en el Agosto. En estas fechas se inicio la medida en tiempo real de los niveles de fracciones granulométricas de PM y el muestreo periódico de PM10 para la posterior caracterización química y la realización, en base a esta, de los estudios de contribución de fuentes.

Además de los estudios citados enfocados a identificar las fuentes y cuantificar su contribución a la masa de PM10 se pretende realizar una estimación de lo que supone los aportes de las actividades portuarias a los niveles de PM10 en medio ambiente en el área de Tarragona. Para ello se han comparado estos resultados con los obtenidos en 2001 en una estación de fondo urbano de Tarragona (en al azotea de la sede del Departament de Agricultura Ramaderia i Pesca; DARP, de la Generalitat de Catalunya) aplicando una metodología similar. La diferencia entre los aportes de las fuentes identificadas en ambos estudios nos permitirá cuantificar la contribución al PM10 atribuible a las actividades portuarias.

En la Figura 1 se indica la ubicación exacta de la cabina de la ATP para las medidas de la calidad del aire en el Puerto de Tarragona, y la localización de la cabina de la terraza del DARP donde se recogieron datos durante el año 2001, a unos 2 km de la cabina de la ATP.

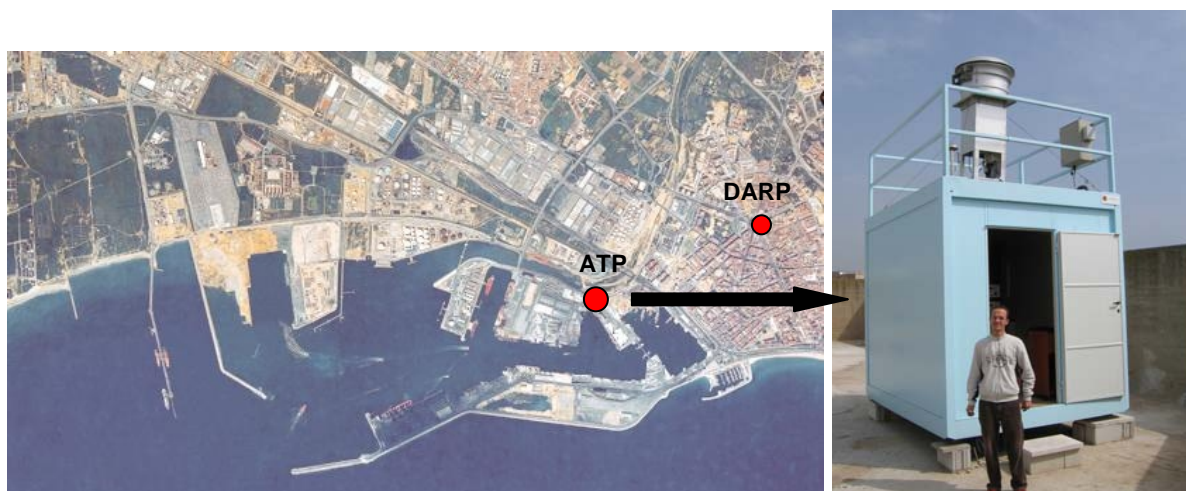


Figura 1. Plano del puerto de Tarragona señalando la ubicación de las cabinas de calidad del aire de la ATP y del DARP(izquierda) y fotografía de la cabina de la ATP.

METODOLOGÍA

A. Medidas en tiempo real de niveles de PM10, PM2.5 y PM1

La cabina de la ATP se equipó en agosto de 2004 con un espectrómetro Láser GRIMM, modelo 1108 (Figura 2), que es un equipo automático que permite la medida en tiempo real de los niveles de PM10, PM2.5 y PM1 de manera simultánea. El equipo está programado para tomar medidas cada 10 minutos, y las medidas se exportan en medias horarias y diarias. El instrumento utilizado no está equipado ni con calentador de la toma de aire ni con diluidor para reducir la humedad de la fracción de aire muestreada. El mantenimiento del equipo y la exportación de los datos la llevan a cabo Ingenieros Asesores. Los datos nos son suministrados posteriormente por técnicos de la Autoridad Portuaria de Barcelona.

De acuerdo a los requerimientos del convenio de colaboración entre el Ente Público de Puertos del Estado-CIEMAT-CSIC, (Objetivo 3, Fase 4.1 de las tareas del proyecto) se ha realizado la comparación simultánea de las medidas de PM10 del espectrómetro láser con las medidas de un captador de alto volumen de referencia, efectuadas según punto IV del anexo XI del Real Decreto 1073/2002. De este modo, las medidas de PM10 obtenidas con el espectrómetro láser han sido corregidas de acuerdo a los factores de corrección obtenidos a partir del estudio de inter-comparación (ver informe de inter-comparación, correspondiente a la Fase 4.1 de las tareas del proyecto).

B. Muestreo de PM10

En paralelo a las medidas en tiempo real, se utilizó un equipo gravimétrico de alto volumen TISCH ENVIRONMENTAL (68 m³/h), que es el equipo de referencia según la Directiva 1999/30/CE para el muestreo de PM10 (Figura 2). Las partículas se recogieron en filtros de micro fibra de cuarzo Schleicher and Schuell QF 20, suministrados por el Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera” (ICT-JA), del CSIC, previamente acondicionados y pesados.

El muestreo se realizó en días móviles, a razón de dos muestras de 24 horas consecutivas por semana. El muestreo se llevo a cabo por Ferrán Clua y Joan Miró del

Departament de Agricultura Ramaderia i Pesca (DARP) de la Generalitat de Catalunya en Tarragona. En el periodo anual de 22/09/04 al 12/09/05, se han recogido un total de 92 muestras diarias (24h) de PM10 que suponen el 100% de los muestreos previstos y el 25% del total de los días del año. Los filtros, una vez utilizados, eran retornados al ICT-JA, donde se estabilizaban y se pesaban de nuevo, en condiciones controladas de humedad y temperatura, para determinar gravimetricamente los niveles de PM10. Una vez realizada esta tarea se procede a la preparación de la muestra para su análisis.

C. Tratamiento de la muestra

De cada uno de los filtros se obtuvieron 3 fracciones para los siguientes tratamientos previos al análisis:

1. Una fracción de aprox. 150 cm² de cada filtro se digería en medio ácido para determinar las concentraciones de diversos elementos de interés (Ca, S, Al, Fe, V, K, Ti, Na, Mg, Mn, Pb, Sr, Ba, Zn, Cu, Cr, As, P, Ni, Co). Esta digestión se llevaba a término por el siguiente procedimiento:

- La fracción de aprox. 150 cm² de cada filtro se introduce en bombas de PFA de 60 mL (75 psi) junto con 2.5 ml HNO₃ y 5 ml HF. Se cierra la bomba y se somete a 90 °C 8 h en una estufa convencional de laboratorio. Una vez transcurrido este tiempo, se saca la bomba de la estufa y se enfrían a temperatura ambiente.
- Se abre la bomba, y tras añadir 2.5 ml HClO₄, se lleva a evaporación total sobre una placa a 200 °C.
- Una vez obtenido un residuo seco este se disuelve por adición de 2.5 ml de HNO₃, se añade agua bi-distilada (grado MilliQ) y se enrasa a 50 ml en un matraz aforado para obtener soluciones finales del 5% HNO₃ que son posteriormente analizadas.

Además se analizaron blancos de filtros (cuyos contenidos en elementos analizados se substraen de las concentraciones de las digestiones de las muestras) y patrones de referencia certificados (NBS1633b) siguiendo las mismas pautas para asegurar la calidad de los resultados analíticos.

2. Otra fracción de aprox. 75 cm² de cada filtro se sometía a un lixiviado mediante agua de-ionizada (50 ml de agua grado Mili-Q) en un baño ultrasónico para la determinación de fases solubles (SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺).

3. Finalmente, una fracción del filtro se reservaba para la determinación del contenido en C_{total} a partir de secciones de una pulgada de diámetro.



Figura 2. Instrumentación de la cabina de la ATP: (de izquierda a derecha) Espectrómetro automático Láser GRIMM 1108, equipo gravimétrico de alto volumen TISCH ENVIRONMENTAL y monitores para la medida de gases (SO_2 , NO_x , CO)

D. Análisis

A partir de las soluciones obtenidas y las fracciones de filtro descritas en la sección anterior se realizaron los siguientes análisis:

- Las concentraciones en elementos mayores y traza en las soluciones resultantes de la digestión ácida de los filtros y de los materiales pulverulentos se analizaron mediante Espectrometría de Emisión Atómica con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-AES) y Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-MS).
- A partir de los lixiviados de los filtros se determinaron las concentraciones de SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- mediante Cromatografía Iónica y las de NH_4^+ mediante colorimetría FIA.
- Los niveles de C_{total} se determinan con un analizador elemental CHNS, que mide el CO_2 (por E-IFR) producido por la oxidación del C presente en la muestra.

Además de estas determinaciones directas, se obtiene la determinación indirecta de SiO_2 y CO_3^{2-} a partir de ecuaciones experimentales obtenidas en trabajos anteriores por el

grupo de investigación: $2.5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{SiO}_2$ y $1.5 \cdot \text{Ca} + 2.5 \cdot \text{Mg} = \text{CO}_3^{2-}$. Otro cálculo indirecto es la concentración de SO_4^{2-} marino, obtenida indirectamente a partir de la concentración de Na^+ (mayoritariamente de origen marino) según el ratio molar $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$ en agua marina (8.33 eq/eq, Drever 1982). Estas determinaciones indirectas no son aplicables en algunos de los materiales analizados, ya que como en el caso del clinker, el Ca no está asociado al CO_3^{2-} sino que esta en forma de silicatos por lo que tampoco es posible deducir la concentración de esta fase a partir del contenido en aluminio.

Así pues, una vez determinados indirectamente los contenidos en CO_3^{2-} y SO_4^{2-} marino, se procedió a la determinación de las concentraciones de SO_4^{2-} no marino (mayoritariamente de origen antropogénico) y las de $\text{C}_{\text{no mineral}}$ (o $\text{C}_{\text{elemental+orgánico}}$), mediante la substracción de los niveles de SO_4^{2-} marino del SO_4^{2-} total y del C como CO_3^{2-} , C_{total} , respectivamente.

Esta metodología permite determinar entre el 75 y el 85% de la masa total de PM10, correspondiendo la fracción indeterminada a agua y hereoátomos.

E. Contribución de fuentes

Una vez determinadas las concentraciones de los elementos mayores y traza en cada muestra diaria se ha realizado un análisis factorial para la identificación de fuentes y un análisis de regresión multilinear para la cuantificación de la contribución de cada una de las fuentes identificadas a la masa de PM10.

Estos resultados se han comparado con los obtenidos en 2001 en una estación de fondo urbano de Tarragona (en la azotea del DARP). De este modo se puede cuantificar la contribución al PM10 atribuible a las actividades portuarias.

F. Determinación del origen de las masas de aire

Paralelamente al muestreo del material particulado se ha realizó una interpretación minuciosa del origen de las masas de aire que afectan a cada una de las zonas de estudio cada día de muestreo, mediante mapas meteorológicos y retrotrayectorias. Además la detección de intrusiones de masas de aire con altos niveles de partículas procedentes del Sahara/Sahel se realizó con la información suministrada por los mapas de índices de aerosoles de la NASA y SKIRON, los mapas de espesor óptico de aerosoles y de polvo en

superficie de la Meteorology Division del Naval Research Laboratory, USA, y por las imágenes satélite de la NASA (MODIS). De este modo se pueden identificar episodios de aporte de masas de aire externas cargadas de material particulado que puedan afectar los niveles ambientales de PM10 en el Puerto y en el entrono urbano de Tarragona. Algunos de estos resultados se presentan en el ANEXO.

RESULTADOS

A. Niveles medios de PM10/PM2.5/PM1 y gases

De acuerdo a los requisitos de la Directiva 1999/30/CE relativa a los niveles de PM10, se ha realizado la validación de datos obtenidos con el monitor láser. En la Figura 3 se presenta los resultados de la inter-comparación entre los niveles de PM10 obtenidos con el monitor GRIMM 1108 y un equipo gravimétrico TISCH Environmental, de referencia según la EN1234-1. Se han obtenido 58 parejas de datos (no se ha desechado ninguno) obteniendo un coeficiente de regresión R^2 de 0.9, y una pendiente de 1.2. Finalmente el factor de corrección aplicado ha sido 0.85, multiplicándose todas las medias diarias de PM10 obtenidas con el monito GRIMM por el citado factor.

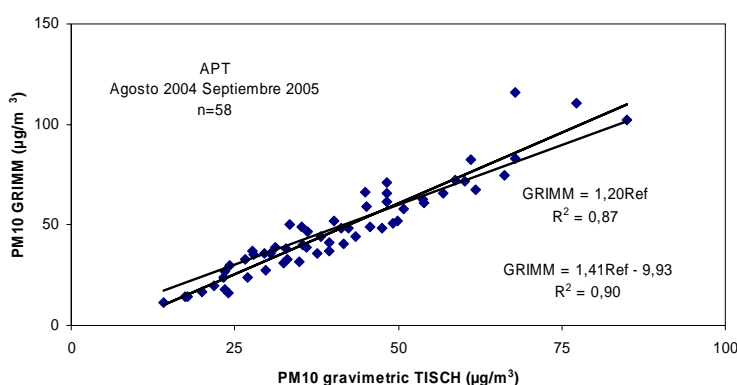


Figura 3. Inter-comparación de los resultados obtenidos con el monitor automático láser GRIMM 1108 y el equipo gravimétrico de referencia TISCH Environmental.

En el periodo comprendido entre mayo de 2004 a julio de 2005, con una cobertura de datos del 77% de los días, se han registrado unos niveles medios de $37 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, $21 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y $15 \mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$, una vez corregidos por el correspondiente factor. Estos valores son muy similares a los obtenidos en 2001 en la cabina de fondo urbano del DARP de Tarragona ($37 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, $23 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y $18 \mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$).

En la Tabla 1 y Figura 4 se muestran las medias mensuales de los niveles de PM10, PM2.5 y PM1 obtenidos con el monitor GRIMM1108, a partir de las medias diarias corregidas, obtenidas en la cabina de la APT en el periodo de estudio. Las medias mensuales máximas de PM se alcanzan en noviembre del 2004 y marzo del 2005 con valores de $49 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, 28 y $32 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$, y 23 y $24 \mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$, respectivamente. A partir de las medias mensuales obtenidas no se evidencia una variación estacional muy

clara, pero hay que tener en cuenta que la disponibilidad de datos ha sido muy baja con coberturas de datos inferiores al 50% para los meses de agosto y octubre de 2004 y mayo-junio de 2005. No obstante, se observan máximos en marzo y junio-julio de 2005, probablemente relacionados a la mayor frecuencia de aportes desde el norte de África y de los episodios de recirculación regional (en verano) en estos periodos. También se identifica un máximo en invierno (noviembre de 2004) debido a la menor dispersión de contaminantes en la época invernal.

En la Figura 5 se presenta la evolución de los niveles medios diarios de PM10, PM2.5 y PM1, señalando los episodios con niveles superiores a 50 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$. En invierno se identifican varios episodios con niveles elevados de partículas caracterizados por una granulometría muy fina, que suelen corresponderse con episodios regionales. Es el caso del episodio regional identificado en el periodo del 21 al 28 de noviembre de 2004 con niveles medios de 76 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, 66 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y 59 $\mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$, donde el PM2.5 supone el 87 % de PM10 y el PM1 el 78%.

Tabla 1. Medias mensuales de los niveles de PM1, PM2.5 y PM10. N: número de días con datos validos de PM; n>50: número de días que superan el nivel medio diario de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, NAF: días de superación coincidentes con un episodio de intrusión de masas de aire del Sahara. Se indican las concentraciones medias mensuales de los contaminantes gaseosos medidos en la cabina de la APT.

Mes	N	PM10	PM2.5	PM1	n>50	NAF	SO ₂	NO	NO ₂	NO _x	CO
may-04	31	33	18	13	3	0	6	8	25	37	0.1
jun-04	30	34	18	11	1	0	6	7	24	33	0.2
jul-04	26	21	14	11	0	0	2	2	10	12	0.1
ago-04	11	21	14	10	0	0	10	8	20	31	0.2
sep-04	20	38	20	13	3	0	4	9	28	42	0.2
oct-04	14	40	19	12	5	1	6	22	37	70	0.3
nov-04	30	49	28	23	11	0	11	23	38	73	0.2
dic-04	27	33	17	13	2	0	8	33	34	84	0.4
ene-05	31	38	22	19	7	1	11	23	36	72	0.3
feb-05	28	33	18	14	5	0	8	20	34	65	0.5
mar-05	31	49	32	24	14	5	9	16	35	59	0.5
abr-05	24	35	21	13	4	0	5	11	26	43	0.4
may-05	16	41	24	15	4	2	3	16	30	54	0.2
jun-05	5	46	29	19	1	0	2	5	27	35	0.3
jul-05	26	45	27	16	9	1	7	5	24	32	0.2
MEDIA	350	37	21	15	69	10	7	14	29	49	0.3

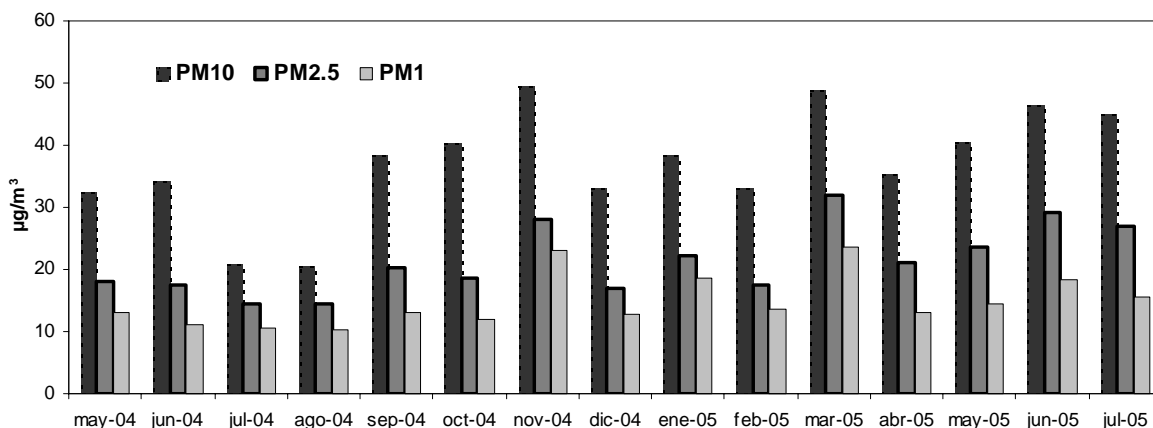


Figura 4. Niveles de medias mensuales de PM10, PM2.5 y PM1.

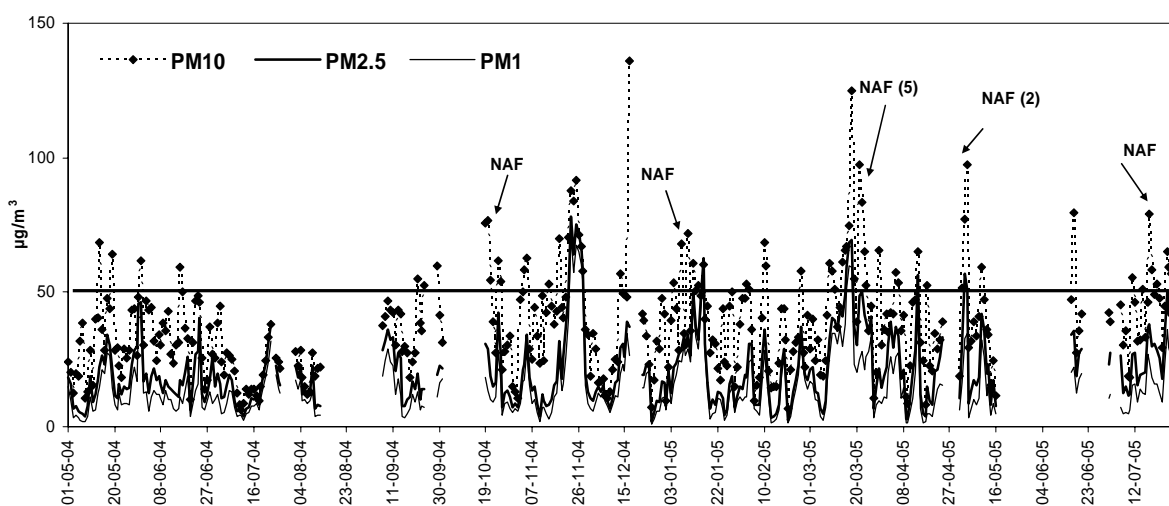


Figura 5. Niveles diarios de PM10, PM2.5 y PM1. Se indican las superaciones del valor límite diario ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) atribuibles a episodios saharianos (NAF)

Se identifican otros episodios con niveles elevados de PM10 y granulometría relativamente gruesa, como el identificado el 19 al 26 de marzo de 2005, con concentraciones medias de $59 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, $40 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y $26 \mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$, donde el PM2.5 supone el 68 % de PM10 y el PM1 el 43%. Como en este caso, estos episodios suelen coincidir con el aporte de material particulado desde el norte de África.

En muchas ocasiones se superponen los dos tipos de episodios. Hay que tener en cuenta que la baja disponibilidad de datos, principalmente en el periodo estival (junio a septiembre) dificulta la interpretación de una tendencia estacional.

En el periodo estudiado (equivalente a un periodo anual), se han contabilizado un total de 69 superaciones (Tabla 1) del valor límite diario establecido por la Directiva 1999/30/CE para 2005 ($50\mu\text{g}/\text{m}^3$), siendo 10 coincidentes con episodios de aporte de masas de aire desde el norte de África (NAF), (Tabla 1 y Figura 5). Por tanto, aun descontando las superaciones atribuibles a episodios de origen natural (NAF) se excedería el numero de superaciones permitido por la citada directiva para 2005 (35 superaciones año).

En la Figura 6 se presenta la evolución de los niveles medios diarios de los contaminantes gaseosos registrados en la cabina de control de la calidad del aire de la APT. Las concentraciones medias de los contaminantes gaseosos registrados en la cabina de la APT se presentan en la Tabla 1. Los valores medios obtenidos de NO, NO₂ y CO son $14\mu\text{gNO}/\text{m}^3$, $29\mu\text{gNO}_2/\text{m}^3$, $0.3\text{ mgCO}/\text{m}^3$. Estos valores son claramente inferiores a los registrados en la cabina de la Plaza de la Generalitat en 2001, de $47\mu\text{gNO}/\text{m}^3$, $37\mu\text{gNO}_2/\text{m}^3$, $0.5\text{ mgCO}/\text{m}^3$, debido a que está claramente influenciada por el tráfico. Por el contrario estos niveles son similares a los obtenidos en una estación de fondo urbano como es la cabina del Parc de la Ciutat, con valores medios en 2004, de $28\mu\text{gNO}_2/\text{m}^3$, $0.8\text{ mgCO}/\text{m}^3$. Respecto al SO₂ los niveles medios registrados en el puerto son de $7\mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$, similares a los obtenidos en las estaciones con impacto de las emisiones industriales como en Sant Salvador y Universidad Laboral ($7\mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$) y superiores a los registrados en las estaciones de fondo urbano y tráfico, como son en la Plaza de la Generalitat en 2001 y en el Parc de la Ciutat en 2004, de $4\mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$ en ambos casos.

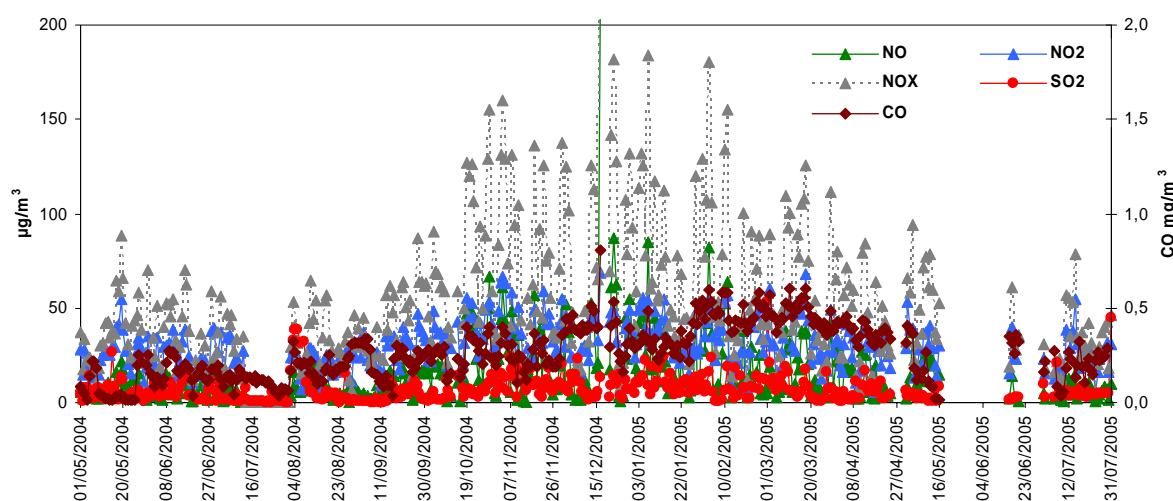


Figura 6. Evolución de niveles diarios de gases.

Los niveles de NO, NO₂, CO, claramente asociados al tráfico, presentan una evolución estacional muy marcada caracterizada por máximos invernales y mínimos en verano. Esta tendencia es característica de ambientes urbanos en el este de la Península Ibérica y refleja mayores tasas de emisión y menores condiciones dispersivas, favoreciendo la acumulación de estos contaminantes en invierno.

En el caso del SO₂, no se aprecia una tendencia estacional clara, debido a que su origen está relacionado con las actividades industriales y portuarias, ambas por término general independientes de la época del año y hora del día. Es por ello que se registran niveles diarios relativamente constantes.

B. Caracterización química de los niveles de material particulado en suspensión y comparación con los niveles de una estación de fondo urbano

En la Tabla 2 se presentan las concentraciones medias de elementos mayores y traza en PM₁₀ en la cabina de la APT en el periodo del 22 de Septiembre de 2004 al 12 de Septiembre de 2005. Además, se presentan los datos obtenidos, para un periodo anual en 2001, en la estación de fondo urbano de Tarragona, ubicada en la terraza del edificio del DARP. En la Tabla 2 también se indican los rangos de concentración determinados para elementos traza en diferentes estaciones urbanas de diferentes zonas de España (Querol et al. 2004).

La concentración media anual de PM₁₀ obtenida en la cabina de la APT a partir de la pesada de los filtros es de 40 µg/m³. Este valor es ligeramente superior al obtenido a partir de las medidas en continuo utilizando el monitor láser (37 µg/m³); esta diferencia puede deberse a la baja disponibilidad de datos obtenida con el monitor en el periodo estival. Por otra parte, la comparación con los resultados obtenidos en 2001 en una estación de fondo urbano en Tarragona, localizada a unos 2km de la cabina de la APT, demuestra que la concentración media anual de PM₁₀, si consideramos las medidas gravimétricas (Tabla 2) es ligeramente superior en el puerto (40 µg/m³) que en el fondo urbano (37 µg/m³).

Tabla.2. Niveles medios de componentes mayores (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y elementos traza (en ng/m^3) en PM10 en la cabina de la APT en el puerto de Tarragona en el periodo 22/09/04 a 12/09/2005, y en las estación de fondo urbano DARP en Tarragona en 2001. Se incluyen los rangos de concentraron de componentes mayores y traza en PM10 en estaciones de fondo urbano de España (Querol et al 2004)

Localización	APT		DARP		rango fondo urbano en España
Fechas muestreo nº muestreos	22/09/2004 a 12/09/2005 92		09/01 a 27/12/2001 90		
	Media	Desv. St	Media	Desv. St	
$\mu\text{g}/\text{m}^3$					
PM10	40	15	37	13	30-47
OM+EC	8.2	4.6	8.8	3.4	4-11
CO ₃ ²⁻	3.6	1.7	3.3	1.8	1.6-3.9
SiO ₂	3.0	2.5	2.2	1.6	1.8-5.8
Al ₂ O ₃	1.0	0.8	0.8	0.6	0.7-1.9
Ca	1.9	1.0	1.8	1.1	1-2.0
K	0.3	0.2	0.3	0.1	0.2-0.5
Na	1.0	0.7	1.2	0.6	0.4-2.3
Mg	0.3	0.1	0.3	0.1	0.15-0.7
Fe ₂ O ₃	0.9	0.5	0.6	0.3	0.4-1.0
SO ₄ ²⁻ marino	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2-0.9
SO ₄ ²⁻ no marino	5.1	2.8	4.9	2.7	2.5-5
NO ₃ ⁻	3.6	2.9	3.9	2.9	1.4-3.1
Cl ⁻	0.6	0.6	0.8	0.8	0.7-1.3 (6.6 canarias)
NH ₄ ⁺	1.6	1.6	1.5	1.3	1.3-2
recuperado%	78	10	82	8	
ng/m^3					
Li	0.6	0.8	0.4	0.2	0.2-0.7
P	76	73	29	17	18-32 (>80 Huelva)
Sc	0.1	0.3	0.3	0.3	0.1-0.3
Ti	31	31	23	14	20-85
V	11	8	8	6	5-15
Cr	4	2	3	2	1-8 (25 siderurgia)
Mn	33	73	9	6	10-25 (85 siderurgia)
Co	0.3	0.2	0.2	0.1	0.2-0.5
Ni	6	3	4	3	2-7 (30 siderurgia)
Cu	25	16	33	28	20-50 (100 metalurgia)
Zn	37	21	35	22	20-100 (415 siderurgia)
Ga	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2-0.4
Ge	0.3	0.2	0.1	0.2	0.1-0.3
As	0.8	0.6	0.8	0.5	0.3-1.8
Se	0.4	0.5	0.5	0.5	0.3-1.1
Rb	0.8	0.5	0.8	0.5	0.6-1.8
Sr	5.7	3.2	4.8	2.7	2-6
Y	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1-0.4
Zr	5.9	4.6	2.3	2.6	2-4
Mo	4.2	2.3	2.2	3.0	1-21
Cd	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2-0.8
Sn	2.7	1.9	1.7	0.7	1-4
Sb	3.0	1.9	6.9	11.9	1-10
Cs	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Ba	13	8	12	5	15-40
LREE	1.2	1.2	1.4	0.9	0.8-2.6
HREE	0.2	0.2	0.4	0.4	0.15-0.6
Hf	0.5	0.6	0.2	0.2	0.1-0.35
Tl	0.0	0.0	0.3	0.4	0.1-0.3
Pb	12	11	25	18	10-60
Bi	0.3	0.3	0.2	0.4	0.1-0.5
Th	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1-0.4
U	0.2	0.2	0.3	0.5	0.2-0.5

Los componentes mayoritarios se han agrupado de acuerdo a su origen mayoritario en: compuestos corticales (ó crustales, aquellos compuesto típicos de la corteza terrestre); compuestos secundarios inorgánicos (formados a partir de precursores gaseosos); carbono elemental y materia orgánica (EC+OM); aerosol marino (compuesto por Na, Cl y una fracción del sulfato). En la Figura 7 se presenta la contribución media anual (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y %) de cada uno de los tipos de compuestos a la masa de PM10. La diferencia entre la masa total determinada (suma de las concentraciones de todos los compuestos analizados) y la concentración de PM10, corresponde a la fracción indeterminada, que supone el 23% de la masa total, y está principalmente relacionada con agua de constitución del aerosol).

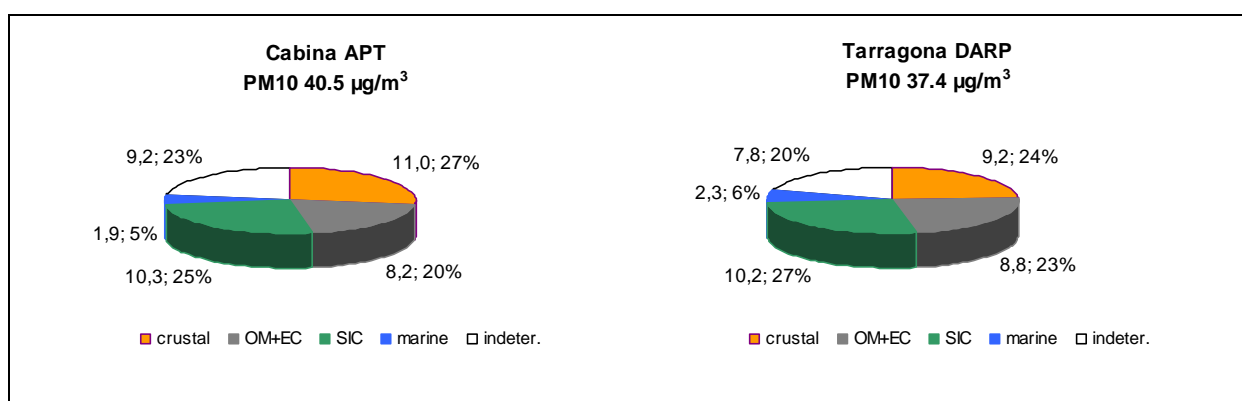


Figura 7. Niveles en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de componentes mayores en muestras de PM10. Determ.: determinado; SIC: compuestos inorgánicos secundarios. Porcentaje de composición según los códigos definidos respecto al total de la masa de PM10.

Compuestos secundarios inorgánicos (CSI): Los compuestos secundarios ($10.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) contribuyen, como valor promedio anual, al 25% de la masa de PM10. Uno de los compuestos dominantes es el SO_4^{2-} no marino (nm) con una concentración medida para el periodo considerado de $5.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, y concentraciones medias diarias comprendidas entre 0.7 y $14.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Las concentraciones de NO_3^- están comprendidas entre 0.2 a $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con una concentración media anual de $3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Estas concentraciones pueden considerarse elevadas, aunque están en el rango de las determinadas en la costa mediterránea en España (Tabla 2, Querol et al. 2004). El amonio presenta concentraciones entre <0.1 a $9.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con una concentración media anual de $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Existe una correlación clara entre las concentraciones de sulfato y nitrato y de amonio ($R^2=0.77$, Figura 8), siendo siempre muy superiores las concentraciones de la suma de los aniones que la de amonio. Por tanto, se deduce la presencia de compuestos ácidos, o bien

que el sulfato y el nitrato no están solo presentes como en forma de sulfato amónico (uno de los compuestos más estables y más frecuentes en la atmósfera), o nitrato amonico (volátil a temperaturas superiores a 25°C), sino que deben estar asociados a otros cationes como Ca o Na, en forma de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (yeso), Na_2SO_4 , NaNO_3 , o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

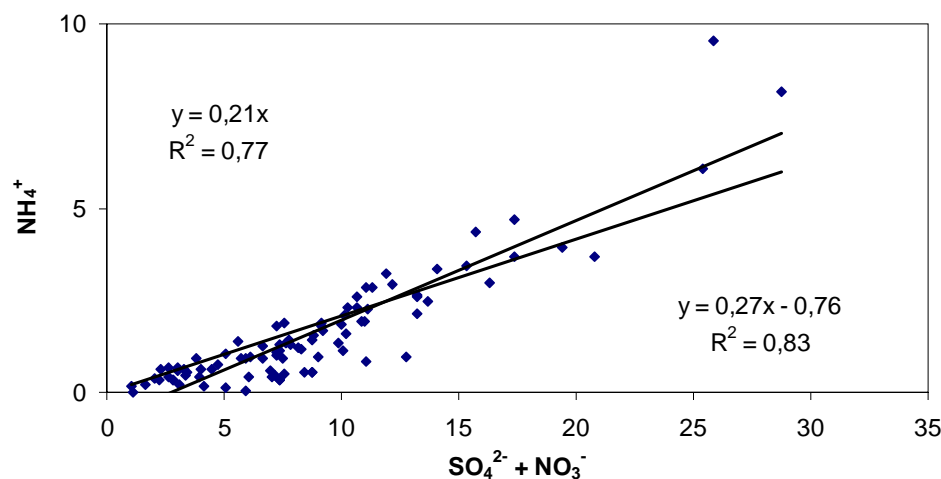


Figura 8. Correlación entre las concentraciones medias diarias (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ y NH_4^+

A partir de la comparación con los datos obtenidos en la estación de fondo urbano en Tarragona en 2001 se demuestra que las concentraciones de CSI son muy similares en ambos emplazamientos, con valor medio anual de $10.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el Puerto y 10.2 en el fondo urbano (Tabla 2 y Figura 7). La similitud de las contribuciones de estos compuestos en ambas localidades se explica por la naturaleza secundaria de estos compuestos, su distribución granulométrica fina y su mayor tiempo de residencia y distancia de transporte en la atmósfera.

Componente crustal: Respecto a los elementos crustales, estos suponen como valor medio anual $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ que equivale al 27% del PM_{10} . Como se observa en la Figura 7 y Tabla 2, la componente crustal es ligeramente superior en la APT que en la ciudad ($9.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Esta diferencia podría atribuirse, bien a un mayor aporte crustal en 2004 respecto a 2001, o bien a un mayor aporte de este tipo de materiales en el puerto de Tarragona, probablemente debido a la manipulación de materias minerales.

Cabe resaltar las concentraciones relativamente elevadas de Ca, registradas tanto en el Puerto, con una concentración media anual de $1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (valores máximos diarios de hasta $4.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$), como en la estación de fondo urbano con una concentración media anual de $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Estas concentraciones están en el rango de las determinadas en otras áreas

urbanas del Mediterráneo, pero son superiores a las determinadas en otras áreas de la Península. Del mismo modo, la concentración media de Fe_2O_3 obtenida en el Puerto ($0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es más elevada que la obtenida en la estación de fondo urbano ($0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y esta en el rango máximo de las concentraciones obtenidas en otras zonas de España ($0.4\text{-}1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Tabla 2).

Aerosol marino: la contribución del aerosol marino es muy similar en ambas estaciones, aunque sorprendentemente es ligeramente superior en la ciudad ($2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) que en el puerto ($1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 5% del PM10, Figura 7). Esta diferencia debe atribuirse a variaciones interanuales.

Materia orgánica más carbono elemental (OM+EC): Otros compuestos mayoritarios son el carbono orgánico y elemental, con concentraciones medias diarias comprendidas entre 1.4 y $22.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, que suponen $8.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (20% del valor medio de PM10) como media anual. La concentración media obtenida es muy similar a la medida en 2001 en la estación de fondo urbano ($8.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Elementos traza (metales): La suma de todos los elementos traza analizados equivale a $0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($273 \text{ ng}/\text{m}^3$) como valor medio anual, que contribuye en menos del 1% a la masa media anual de PM10. Respecto a los elementos traza contemplados en las directivas de calidad del aire cabe resaltar que la concentración media anual de Pb obtenida en la APT ($12 \text{ ng}/\text{m}^3$) es claramente inferior al límite medio anual ($500 \text{ ng}/\text{m}^3$) establecido por la Directiva 1999/30/CE. Del mismo modo las concentraciones medias anuales obtenidas para As, Cd y Ni (0.8 , 0.2 y $6.1 \text{ ng}/\text{m}^3$, respectivamente) son claramente inferiores a los valores medio anuales establecidos como valores objetivo por la Directiva 2005/107/CE para 2012 ($6 \text{ ngAs}/\text{m}^3$, $5 \text{ ngCd}/\text{m}^3$, y $20 \text{ ngNi}/\text{m}^3$).

La comparación de las concentraciones obtenidas en el Puerto de Tarragona con las medidas realizadas en estaciones urbanas de otras áreas de España (utilizando la misma metodología y en periodos anuales) permiten concluir que en el Puerto de Tarragona se miden concentraciones elevadas de P ($76 \text{ ng}/\text{m}^3$), que están en el rango de las obtenidas en Huelva ($>80 \text{ ng}/\text{m}^3$) debido a la industria fertilizante de esta ciudad. En el resto de las áreas estudiadas los niveles de P están comprendidos entre 18 y $32 \text{ ng}/\text{m}^3$. También destaca la concentración media de Mn ($33 \text{ ng}/\text{m}^3$) por ser claramente superior a la media determinada para el fondo urbano en España (entre $10\text{-}25 \text{ ng}/\text{m}^3$). Estos altos niveles de P y Mn pueden estar relacionados con la naturaleza de algunos de los graneles trasegados en el puerto.

C. Evolución temporal de niveles de componentes de PM10: identificación de aportes en episodios concretos

En las Figuras 9 y 10 se muestra la evolución temporal para el periodo de estudio de las concentraciones medias diarias de componentes mayoritarios de PM10 seleccionados. Además, se indican aquellos días coincidentes con los días de muestreo en que ha tenido lugar el aporte de polvo del norte de África (NAF), los episodios de recirculación regional (REG), o en que se han manipulado diferentes graneles.

Generalmente se distinguen dos grupos de elementos: aquellos que presentan una evolución estacional marcada y los que se caracterizan por máximos episódicos sin tendencia clara.

En la Figura 9 arriba, se muestra la serie temporal de los niveles medios diarios de los compuestos secundarios inorgánicos (NO_3^- , SO_4^{2-} antropogénico y NH_4^+) y se indican los días coincidentes con episodios de recirculación regional (REG) y episodios de aportes de material mineral desde el norte de África (NAF). Respecto al sulfato, los niveles de fondo son claramente más elevados en verano (Figura 9, arriba). Esta evolución, con máximos estivales de sulfatos, ha sido ampliamente descrita en la Península Ibérica y en el ámbito mediterráneo (Querol et al 1998 y 1999, Rodríguez et al 2001 y 2002) y se atribuye entre otros factores a la mayor velocidad de formación del sulfato en la época estival resultado de la mayor insolación y temperatura. Superpuesta a esta tendencia se identifican episodios con niveles elevados de sulfato, en muchas ocasiones simultáneos con altas concentraciones de nitrato y amonio.

Del mismo modo, los nitratos presentan una evolución similar a la descrita para el sulfato, con niveles de fondo más elevados en verano y episodios intensos en invierno simultáneos. Generalmente se ha descrito una evolución temporal para los nitratos caracterizada por máximos invernales y mínimos en verano, debido a la inestabilidad del nitrato amónico a temperaturas relativamente elevadas (Figura 9).

Los episodios identificados con niveles elevados de sulfato, nitrato y amonio suelen ser coincidentes con episodios de recirculación regional (26/11/04 y 17/03/05) o bien con episodios norteafricanos, como los identificados el 12/01/05 o el 24/03/05. Durante los episodios de recirculación regional, no hay advección de las masas de aire resultando en el

envejecimiento de los aerosoles y el incremento los niveles de PM. Durante estos episodios se favorece la formación y acumulación de los compuestos secundarios inorgánicos.

La materia orgánica y el carbono elemental (OM + EC) se caracterizan por una evolución estacional con máximos invernales (Figura 9, centro) con episodios superpuestos. En ambientes urbanos estos compuestos suelen estar relacionados con las emisiones del tráfico, aunque en el área de estudio también pueden atribuirse a las emisiones de los buques, a los procesos industriales del complejo petroquímico o bien a las descargas de cereales y carbón o coque. En la figura 9 se aprecia como muchos de los máximos de C registrados coinciden con la manipulación de cereales (mandioca, trigo, etc) o de carbón, que pueden contribuir a incrementar los niveles de OM+EC en zonas próximas. En algunas ocasiones se registran picos de OM+EC simultáneos a episodios regionales.

Cabe destacar que los elementos crustales no presentan una tendencia estacional definida (Figura 9, abajo). Diferentes trabajos (Querol et al 1998 y 1999, Rodríguez et al., 2001 y 2002) han demostrado que en el Mediterráneo los elementos crustales maximizan su concentración en verano debido a la mayor resuspensión del material particulado mineral del suelo. Además suelen presentar máximos esporádicos que coinciden con intrusiones de masas de aire cargadas de material particulado mineral desde el norte de África. La ausencia de un máximo claro en verano para los componentes crustales fue ya identificada en la ciudad de Tarragona (Viana 2003), y en este caso puede deberse a la proximidad de las fuentes de emisión de muchos de estos componentes. Tal como se observa en la Figura 9 (abajo) muchos de los episodios con registros elevados y simultáneos de elementos típicamente crustales como Al, Fe, y Ca coinciden con episodios de aporte de materia mineral desde el norte de África (NAF, en la Figura 9). No obstante, también se registran episodios con altos niveles de estos componentes minerales durante la manipulación de graneles minerales como la andalucita (Figura 9, abajo). En ocasiones se registran picos de concentración de Ca, no simultáneos a los de Al y Fe, que suelen coincidir con la manipulación de clinker o cemento (Figura 9, abajo). Estos resultados están de acude con los perfiles químicos determinados para estos materiales (ver informe sobre Caracterización de Graneles, Fase 3 del Proyecto HADA.)

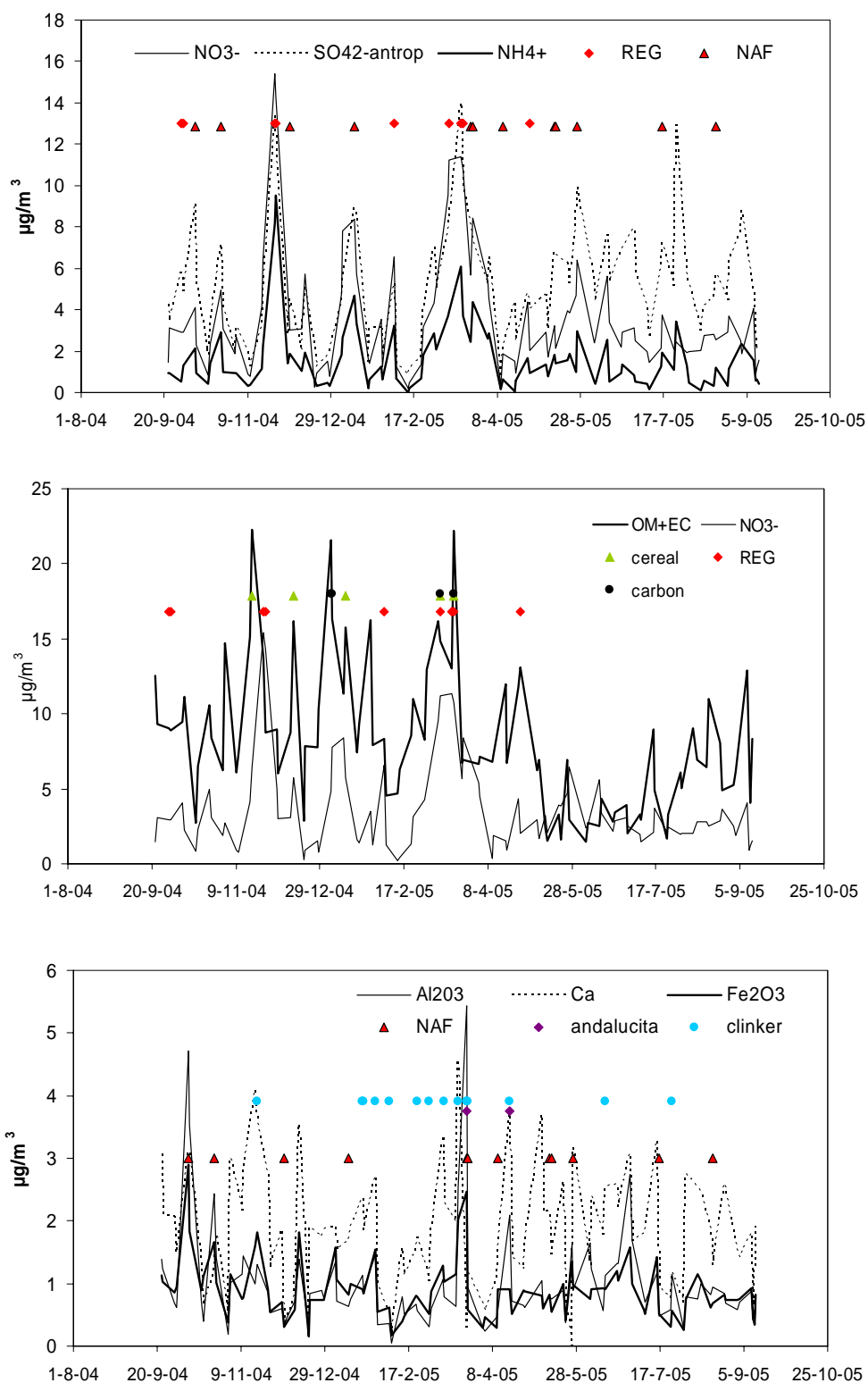


Figura 9. Serie temporal de los niveles medios diarios de los compuestos secundarios inorgánicos (NO_3^- , SO_4^{2-} antropogénico y NH_4^+ ; arriba), materia orgánica más carbono elemental (OM+EC, centro), y componentes crustales (Al_2O_3 , Ca, y Fe_2O_3 , abajo) para el periodo comprendido entre el 22 de Septiembre de 2004 y el 12 de Septiembre de 2005. Se indican los días con aporte de polvo del norte de África (NAF), los episodios de recirculación regional (REG), y los días con descarga de cereales, carbón, andalucita y clinker,

Muchos elementos traza no presentan una variación estacional definida debido en parte a su origen industrial/cargas/descargas. En muchos casos se identifican concentraciones muy elevadas de alguno de los componentes estudiados. En el caso del P, que en ocasiones pueden alcanzar concentraciones medias diarias de 290, 332 y 548 $\mu\text{gP}/\text{m}^3$ para los días 25 de mayo de 2005, 2 de Noviembre del 2004 y 18 de marzo de 2005, respectivamente, estos máximos corresponden con días de operaciones de carga-descarga de fosfatos en el puerto (Figura 10, arriba).

En el caso del Mn se identifican dos días con niveles muy elevados (367 y 523 $\mu\text{gMn}/\text{m}^3$, para los días 13 y 23 de mayo de 2005, respectivamente) que no coinciden con ninguna actividad de carga/descarga de este tipo de material. Por el contrario, los días en que han tenido lugar operaciones de carga o descarga de mineral de manganeso coincidente con días de muestreo no se han registrado niveles elevados de este metal (Figura 10, arriba). Ello puede deberse a que el impacto del material pulverulento en los niveles de PM10 muestreados dependerán de la distancia del punto de operación a la cabina y de la dirección del viento. Por otra parte, en el puerto de Tarragona el mineral de manganeso se suele acumular en parvas hasta que se retira el material mediante su carga en camiones. Durante este proceso, el mineral de Mn puede ser disgregado por la acción del tráfico y resuspendido por el viento, de modo que se pueden producir niveles altos de Mn en aire ambiente en días no coincidentes con su descarga de los barcos.

En la Figura 10, centro, se muestra la evolución temporal de los niveles de Ni y V, trazadores del coque (ver informe relativo a la caracterización de graneles). Como se observa en la figura, los mayores niveles de V y Ni se registran de manera simultánea y coinciden en todos los casos con la manipulación del coque.

La Figura 10, abajo, muestra los niveles medios diarios de Li, Ga y Be para el periodo de estudio. Estos elementos se han seleccionado porque el incremento simultáneo de los 3 puede caracterizar la descarga de Andalucita, y efectivamente, los niveles máximos detectados para los días 23 de Marzo y 18 de abril de 2004 conjuntamente para estos 3 elementos coinciden con los días de muestreo con operaciones de carga y descarga de este material.

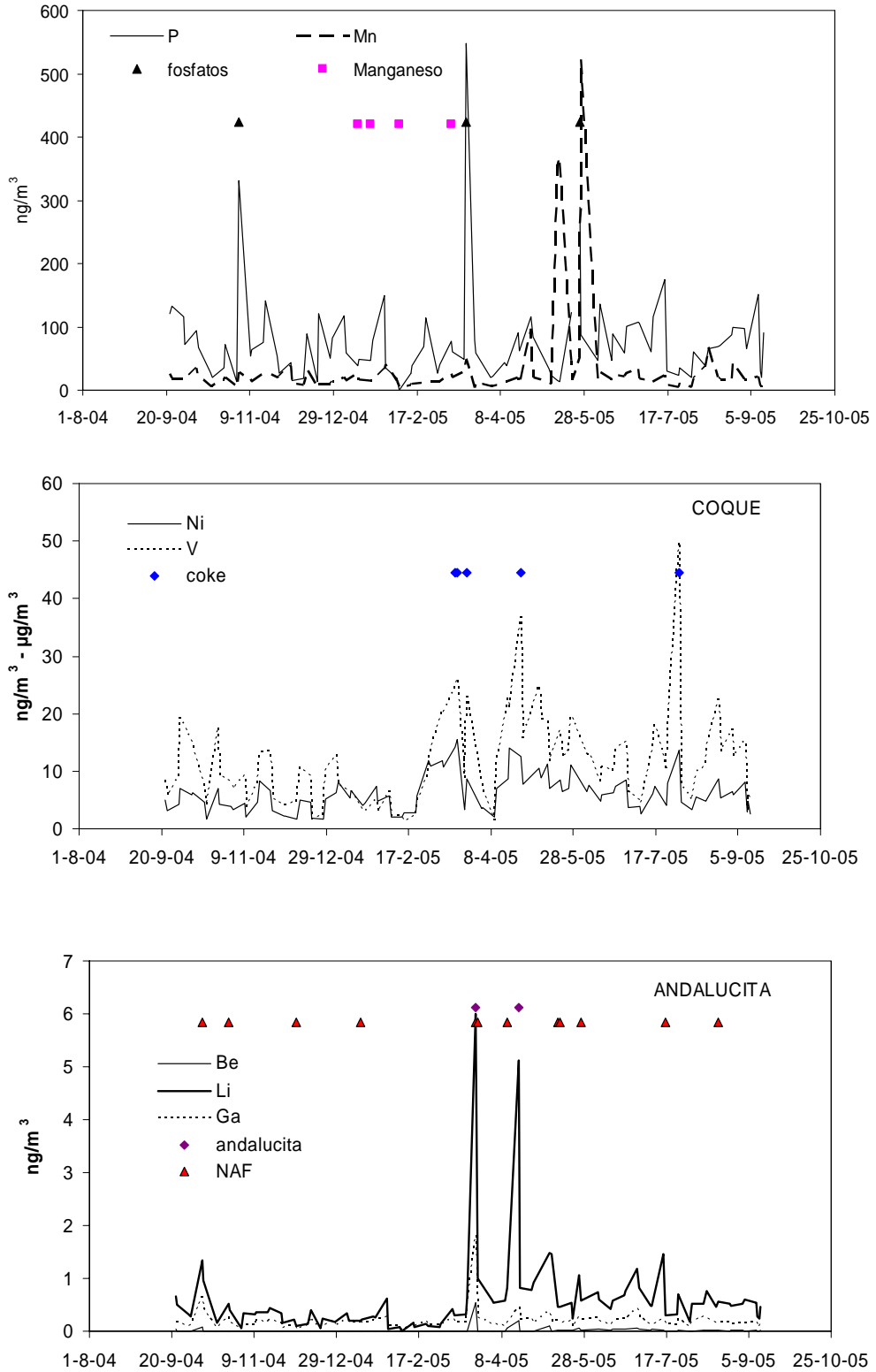


Figura 10. Serie temporal de los niveles medios diarios de elementos traza en PM10. Arriba: serie temporal de P y Mn; Centro: Ni y V; y abajo: Be, Li, Ga. Se indican los días con aporte de polvo del norte de África (NAF), así como los días con descarga de andalucita; fosfatos, manganeso y de coque (coque).

En la Figura 11 se muestra la evolución temporal de los niveles de As, Cu, Pb, y Sn. Esta asociación de elementos es típica de las cenizas de pirita, aunque alguno de estos elementos también puede ser emitido por el tráfico rodado (Cu, Pb, Sn) u otras fuentes (ver informe relativo a la caracterización de graneles). Como se observa en la Figura 11, solo un episodio con altos niveles de estos elementos se corresponde con una operación de descarga de pirita, el 13 de diciembre de 2004. El resto de los episodios pueden ser atribuidos a otras fuentes o a la resuspensión por la acción del tráfico y/o del viento de material previamente depositado en el muelle.

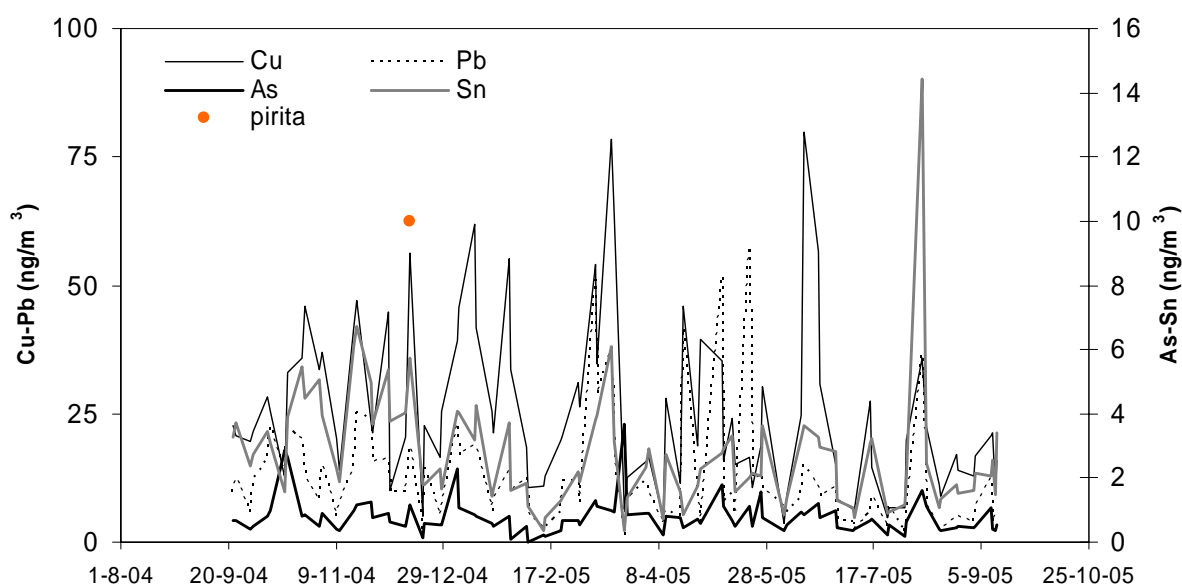


Figura 11. Niveles medios diarios de Cu, As, Pb, Sn para el periodo comprendido entre el 22 de Septiembre de 2004 y el 12 de Septiembre de 2005.

D. Análisis factorial: identificación de fuentes y cuantificación de fuentes

Una vez descritos los niveles y la evolución estacional de los distintos componentes analizados, se ha realizado un análisis de componentes principales y de regresión multi-lineal con objeto de identificar y cuantificar la contribución media de cada una de las fuentes obtenidas a los niveles de PM10 en Tarragona. Como resultado de un primer análisis de componentes principales se han obtenido siete fuentes, que explican el 78% de la varianza de las muestras. A partir de los perfiles químicos obtenidos, las 7 fuentes identificadas son (ver Tabla 3):

1. La primera de las fuentes, crystal representa el 31% de la varianza de las muestras, y agrupa elementos de origen típicamente cristal como Al_2O_3 , Rb, Sr, Ti, Fe, Ba, y As. En la misma fuente componentes como K, Mg, Co P, y Ba y presentan también factores de carga (loading factors) elevados pero menos significativos. La presencia de As en este factor se debe a su carácter trazador de intrusiones africanas, como se ha demostrado en Canarias o en el fondo urbano de Tarragona (Viana 2003). El origen de estos elementos crustales puede encontrarse en procesos de resuspensión local o de erosión del firme por el tráfico (Ca, K, Mg) o bien en el transporte a larga distancia, como ocurre en el caso de aportes de material particulado africano durante episodios de intrusión de masas de aire norteafricano (cuyos trazadores suelen ser Al_2O_3 , SiO_2 , Ti, Rb, Sr y Fe, entre otros).
2. El segundo factor representa el 16% de la varianza de las muestras y comprende los principales trazadores de las emisiones del tráfico, como son Cu, Zn, Sn, Pb, Cd, Sb, OM+EC, Cr, Ca, Fe, KNO_3^- , y Ba. La asociación de Zn y Fe a este factor ha sido descrita por Sternbeck et al (2002). El Sb suele ser considerado un buen trazador de estas emisiones. Dado que la actividad del tráfico emite partículas en el proceso de combustión pero también como consecuencia de la erosión del firme y el desgaste de frenos y ruedas, esta fuente presenta también asociados elementos crustales como K, y Ca.
3. El tercer factor representa el 9% de la varianza de las muestras y esta representado por los aerosoles secundarios dado el mayor peso dentro de este factor de SO_4^{2-} , NO_3^- , y NH_4^+ . Estas partículas se han producido a partir de la transformación de precursores gaseosos y suelen tener una granulometría fina ($<2.5\mu\text{m}$). Su origen podría estar relacionado con las emisiones del complejo petroquímico próximo, aunque también pueden tener un origen externo o regional dada su alto tiempo de residencia en la atmósfera.

4. El cuarto factor, 7% de la varianza de las muestras, agrupa al Mn y el Co. El origen de este factor no está claro, aunque como se ha observado en el estudio de las series temporales podría estar relacionado con la resuspensión del mineral de manganeso trasegado en el puerto.
5. El perfil químico del quinto factor se corresponde con el del aerosol marino, ya que se compone esencialmente de Na, Cl y Mg, y representa el 6% de la varianza de las muestras.
6. El sexto factor, supone el 5% de la varianza y está representado por la asociación de V y Ni. Estos elementos suelen estar asociados a SO_4^{2-} , dado su origen relacionado las emisiones de industrias petroquímicas y/o refinerías o centrales térmicas. En este caso, la ausencia de SO_4^{2-} puede atribuirse a que estos elementos estén relacionados con la resuspensión del coque en el puerto, tal como se ha evidenciado a partir del estudio de las series temporales.
7. Por último el séptimo factor, correspondiente a la asociación de P, Ca, y Mg (4% de la varianza) estaría relacionado con la resuspensión de graneles de fosfatos cálcicos.

Tabla 3. Resultados del análisis de componentes principales aplicado a los datos de PM10 obtenidos para Tarragona durante el periodo 2004-2005. En columnas aparecen los factores principales o fuentes identificadas y los pesos (loading factors) ordenados para cada elemento significativo de dicha fuente.

Factor 1 Crustal		Factor 2 Tráfico		Factor 3 Secundarios		Factor 4 Manganeso		Factor 5 Marino		Factor 6 V/Ni		Factor 7 Fosfatos	
Al ₂ O ₃	0,9	Cu	0,8	NH ₄ ⁺	0,9	Mn	0,9	Na	0,9	V	0,9	Ca	0,6
Rb	0,9	Zn	0,8	NO ₃ ⁻	0,8	Co	0,8	Cl	0,7	Ni	0,9	P	0,5
Sr	0,9	Sn	0,8	SO ₄ ²⁻	0,8			Mg	0,5			Mg	0,5
Ti	0,9	Pb	0,8	K	0,5								
Fe ₂ O ₃	0,9	Cd	0,7	Cd	0,4								
Ba	0,6	Sb	0,7										
As	0,6	OM+EC	0,7										
K	0,5	Cr	0,5										
Mg	0,4	Ca	0,5										
Co	0,4	Fe ₂ O ₃	0,4										
P	0,4	K	0,4										
Ca	0,4	NO ₃ ⁻	0,4										
		Ba	0,4										
% Var.=31		% Var.=16		% Var.=9		% Var.=7		% Var.=6		% Var.=5		% Var.=4	

A partir de los resultados obtenidos en este análisis se ha realizado una regresión multi-lineal de las fuentes halladas sobre los niveles de PM10 con objeto de calcular la contribución media de cada una de las fuentes a los niveles de PM10. Los resultados obtenidos fueron incongruentes dada la baja contribución a la masa de los factores 4, 6, y 7. Por ello se realizó otro análisis factorial limitando el número máximo de factores a 5. De esta manera, aunque no se identifican todas las fuentes posibles si que se puede calcular la contribución a la masa de PM10 de aquellas fuentes de mayor impacto en los niveles de PM. Los resultados de este análisis limitado a 5 factores se presentan en la Tabla 4. En este caso los resultados obtenidos permiten explicar el 69% varianza de las muestras.

Los factores identificados son similares a los obtenidos en el análisis previo, aunque en este caso no se evidencian los factores relacionados con el manganeso y los fosfatos, con las siguientes consideraciones:

- El Mn y Co, que antes es agrupaban en un factor independiente ahora se agrupan en el factor definido para V/Ni. Ello se puede deber al hecho de que en ambos caso su origen esta relacionado con la resuspensión de graneles en el Puerto.
- Ha incrementado la carga de Ca y P en el factor asociado al tráfico.

Tabla 4. Resultados del análisis de componentes principales aplicado a los datos de PM10 obtenidos para Tarragona durante el periodo 2004-2005, limitando el número máximo de factores a 5. En columnas aparecen los factores principales o fuentes identificadas y los pesos (loading factors) ordenados para cada elemento significativo de dicha fuente.

Factor 1 Crustal		Factor 2 Trafico		Factor 3 Ni/V		Factor 4 Secundario		Factor 5 Marino	
Al ₂ O ₃	0,9	Cu	0,8	Ni	0,8	NH ₄ ⁺	0,9	Na	0,9
Rb	0,9	OM+EC	0,8	V	0,7	NO ₃ ⁻	0,8	Cl	0,6
Ti	0,9	Zn	0,8	Mn	0,7	SO ₄ ²⁻	0,7	Mg	0,6
Sr	0,9	Cd	0,7	Co	0,7	Cd	0,4		
Fe ₂ O ₃	0,8	Sb	0,7	SO ₄ ²⁻	0,4				
Li	0,8	Sn	0,7	Cr	0,4				
As	0,6	Ca	0,6						
Ba	0,6	K	0,6						
K	0,5	Fe ₂ O ₃	0,5						
Co	0,5	Ba	0,5						
Mg	0,4	NO ₃ ⁻	0,5						
Cr	0,3	P	0,4						
P	0,3	Cr	0,4						
Ca	0,3								
% Var.=29		% Var.=16		% Var.=10		% Var.=8		% Var.=6	

Con la intención de confirmar la calidad de los resultados obtenidos a través de la regresión multi-lineal, se ha realizado una correlación entre los niveles diarios experimentales de PM10 y los calculados a partir del modelo, y los resultados se muestran en la Figura 12. El elevado valor de R^2 (0.89), confirma la validez del análisis.

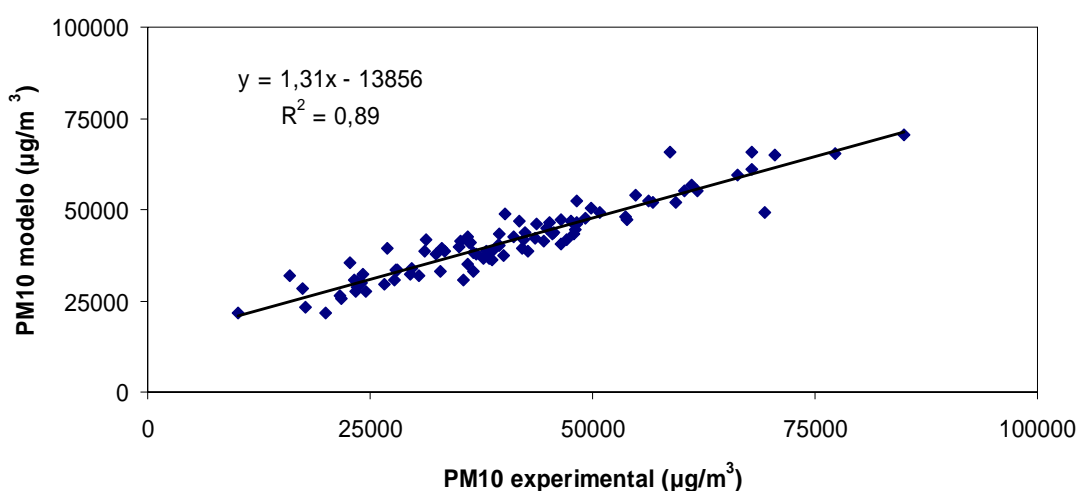


Figura 12 Correlación entre los valores de PM10 obtenidos durante el muestreo y aquellos obtenidos a partir del modelo (valores diarios).

La aplicación del análisis de regresión multi-lineal a los resultados de este análisis ha permitido calcular la contribución media de cada una de las fuentes a los niveles de PM10 en la cabina del puerto de Tarragona en el periodo de estudio (Figura 13).

La contribución más importante es la del tráfico que supone el 30% del PM10 $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$, (Figura 13). Le siguen, con un porcentaje de contribución muy similar, la fuente crustal (17% de PM10, $10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), el factor correspondiente a los aerosoles secundarios (15% de PM10, $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$), y la fuente relacionada con la manipulación del coque (representado por la asociación V/Ni) que en este caso también agrupa los aportes de mineral de Mn. Esta fuente mixta, relacionada con la resuspensión de algunos de los graneles manipulados en el puerto supone el 14% de PM10, equivalente a $6.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Por último, la fuente marina, que representa únicamente el 9% de la masa de PM10 ($4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). El 1% de la masa ($0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es indeterminado.

Esta composición demuestra así la relevancia de los aportes antropogénicos en el Puerto de Tarragona (65% de PM10), aunque también los naturales (26%) y en especial la

fuentes crustal, que como ya ha sido comentado representa tanto los aportes recibidos desde largas distancias (África) como los procesos de resuspensión local.

Esta composición no concuerda con la obtenida a partir de la agrupación de componentes analizados químicamente (ver Figura 7). En este caso se ha incrementado el porcentaje de contribución de la fuente marina, probablemente por que el análisis ha incluido un fracción de otros elementos agrupados en este factor. Pero el cambio más significativo se refiere a la disminución de la contribución de la fuente crustal y al incremento del aporte del tráfico. Esta diferencia puede atribuirse a que una fracción importante del material mineral depositado en el suelo (que en el análisis previo habíamos considerado en el grupo de elementos crustales, dado su carácter eminentemente mineral) es resuspendido por acción del tráfico, que además contribuye a disgregar el material pulverulento depositado.

Del mismo modo, la comparación de los resultados obtenidos en este estudio con los previamente obtenidos por Viana (2003) en una cabina de fondo urbano de Tarragona (Figura 14), ponen de manifiesto una mayor contribución del tráfico en el Puerto de Tarragona respecto al fondo urbano en Tarragona. Ello debe atribuirse a la mencionada acción del tráfico pesado en el puerto, que disgrega el material previamente depositado en superficie facilitando su resuspensión. De esta manera, la contribución del tráfico se ve notablemente incrementada, mientras que la contribución crustal disminuye (con respecto a la determinada en el fondo urbano) ya que parte de este material ha sido asociado a las emisiones propias del tráfico.

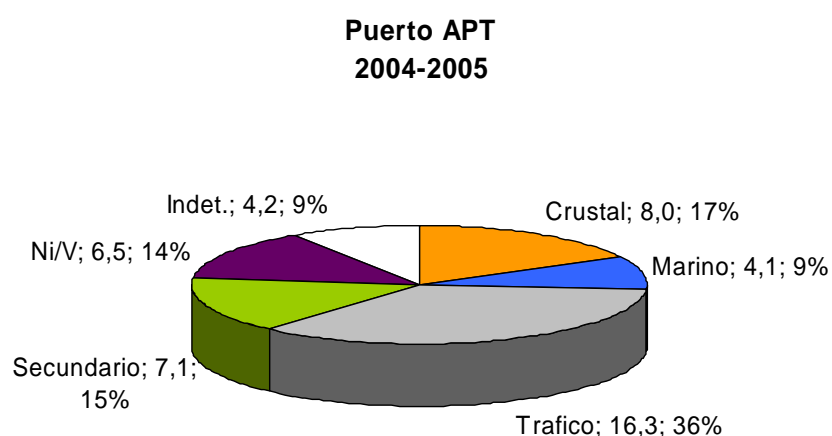


Figura 13. Contribución de fuentes a la media anual PM10 a partir de los factores determinados por el modelo de receptor para los datos obtenidos durante el periodo comprendido entre septiembre 2004 y septiembre 2005.

Fondo urbano Tarragona 2001

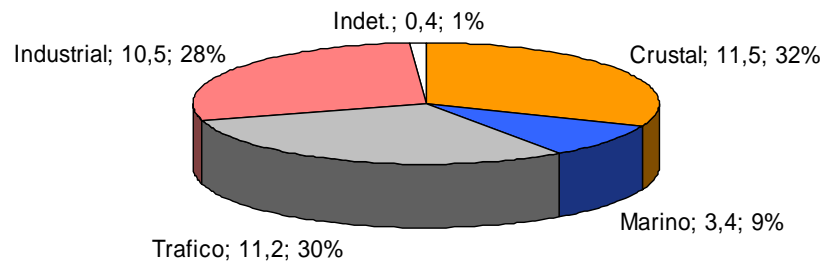


Figura 14. Contribución de fuentes a la media anual PM10 a partir de los factores determinados por el modelo de receptor para los datos obtenidos en la estación de fondo urbano de Tarragona en 2001, (Viana 2003).

Las fuentes identificadas en este estudio como V/Ni y aerosoles secundarios corresponden al fuente identificada en el fondo urbano de Tarragona como industrial. La mayor distancia de la cabina de fondo urbano a los focos de emisión dificulta la discriminación de estas fuentes y las agrupa en una fuente única.

CONCLUSIONES

Niveles de PM y gases:

- Los niveles medios registrados en la cabina de control ambiental de la ATP y corregidos por el correspondiente factor, para el periodo de estudio comprendido entre mayo de 2004 a julio de 2005 fueron $37 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, $21 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y $15 \mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$, cubriendo el 77% de los días (350 días, equivalente a un periodo anual).
- Los mayores niveles de PM se registran en noviembre del 2004 y marzo y junio-julio del 2005. Ello se debe a: la mayor frecuencia de episodios de aporte de masas de aires desde el norte de África en marzo y verano; a la mayor resuspensión de material mineral del suelo y a la mayor frecuencia de episodios de recirculación regional de masas de aire en verano; y a la menor dispersión de los contaminantes de origen local en invierno.
- Se han contabilizado un total de 69 superaciones del valor límite diario establecido por la Directiva 1999/30/CE para 2005 ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$), siendo 10 coincidentes con episodios de aportes de material mineral desde el norte de África. Aún descontando estas superaciones las 59 superaciones restantes exceden el número de superaciones permitido por la citada directiva para 2005 (35 superaciones/año).
- Se identifican episodios con niveles elevados de PM caracterizados por una granulometría muy fina que suelen corresponderse con episodios de recirculación regional. Otros episodios con niveles elevados de PM₁₀ muestran una granulometría relativamente gruesa y suelen coincidir con la intrusión de masas de aire desde el Sahara/Sahel.
- Los niveles medios diarios determinados para NO, NO₂ y CO están en el rango de los medidos en estaciones de fondo urbano en el área y están asociados a las emisiones del tráfico, con una evolución estacional muy marcada caracterizada por máximos invernales (menor dispersión). En el caso del SO₂, los niveles son similares a los obtenidos en cabinas con influencia de emisiones industriales; así, no se aprecia una tendencia estacional clara, debido a que su origen está relacionado con las actividades industriales y portuarias, ambas en general independientes de la época del año y hora del día.

Caracterización química de PM₁₀

- La concentración media anual de PM10 determinada gravimetricamente para el periodo comprendido entre el 22 de Septiembre de 2004 y el 12 de Septiembre de 2005, es de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Los compuestos secundarios (con valor promedio anual de $10.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) contribuyen al 25% de la masa de PM10. Se observa un exceso de $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ con respecto a NH_4^+ , que indica, bien la presencia de compuestos ácidos, o bien que el sulfato y/o nitrato están parcialmente asociados a otros cationes como Ca^{2+} o Na^+ .
- La componente crustal supone como valor medio anual $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$, que equivale al 27% del PM10. La contribución del aerosol marino es $1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, correspondiente al 5% del PM10, y el carbono orgánico y elemental, que suponen $8.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (20% del valor medio de PM10) como media anual.
- A partir de la comparación entre los resultados obtenidos en la cabina de la APT y en la de fondo urbano de Tarragona-DARP, se puede concluir que, de manera aproximada, las emisiones de relacionadas con las actividades del Puerto de Tarragona contribuyen a incrementa los valores medios anuales de PM10 en $2\text{-}3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de materia mineral. Las emisiones de otros compuestos no se reflejan en un incremento significativo de las concentraciones de partículas respecto a las obtenidas en el fondo urbano. No se descarta que las emisiones de combustión en el Puerto de Tarragona puedan tener un impacto en las concentraciones de PM10 en el área. Tanto en el caso de los componentes corticales como de los otros compuestos considerados, el impacto de las actividades portuarias puede se muy importante en días determinados, pudiendo contribuir a la superación del valor límite diario establecido por la Directiva 1999/30/CE ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$).
- Respecto a los elementos traza contemplados en las directivas de calidad del aire cabe resaltar que, en ningún caso, las concentraciones medias anuales exceden los valores limite establecidos por la Directiva 1999/30/CE ($500 \text{ ngPb}/\text{m}^3$) no los valores objetivo establecidos por la Directiva 2005/107/CE para 2012 ($6 \text{ ngAs}/\text{m}^3$, $5 \text{ ngCd}/\text{m}^3$, y $20 \text{ ngNi}/\text{m}^3$).
- La comparación de las concentraciones de los elementos traza obtenidas en la ATP con las medidas realizadas en estaciones urbanas de otras áreas de España permiten concluir que en el Puerto de Tarragona se miden concentraciones relativamente elevadas de P ($76 \text{ ng}/\text{m}^3$) y de Mn ($33 \text{ ng}/\text{m}^3$).

Evolución temporal de niveles de componentes de PM10: identificación de aportes en episodios concretos

- El sulfato se caracteriza por episodios elevados de SO_4^{2-} a lo largo de todo el año, siendo los niveles de fondo claramente más elevados en verano debido a la mayor velocidad de formación del sulfato en la época estival resultado de la mayor insolación y temperatura. Los nitratos presentan una evolución similar a la descrita para el sulfato, con niveles de fondo más elevados en verano y episodios intensos en invierno.
- Los episodios identificados con niveles elevados de sulfato, nitrato y amonio suelen ser coincidentes con episodios de recirculación regional o bien con episodios norteafricanos.
- La materia orgánica y el carbono elemental se caracterizan por una evolución estacional con máximos invernales con episodios superpuestos. En el puerto estos compuestos pueden estar relacionados con las emisiones del tráfico, a las emisiones de los buques, a los procesos industriales del complejo petroquímico o bien a las descargas de cereales y carbón o coque.
- Para el resto de componentes/elementos es difícil identificar tendencias estacionales claras en el puerto de Tarragona, debido principalmente a los siguientes factores: gran variedad de materiales manipulados en el puerto, proximidad de la cabina de muestreo a la fuente de emisión, dirección del viento, disgregación de contaminantes por la acción del tráfico y resuspensión de los materiales depositados en el muelle.
- La interpretación de la evolución temporal de los componentes químicos determinados en PM10 ha permitido identificar cuando una determinada operación ha tenido un impacto en los niveles de PM. Este estudio revelado que, en determinadas ocasiones, los procesos de resuspensión por el viento de materiales acumulados en los muelles, o de materiales depositados y disgregados por la acción del tráfico, puede tener un mayor impacto en los niveles de PM que las operaciones de carga y descarga propiamente dichas.

Identificación de fuentes y cuantificación de fuentes

- El análisis de componentes principales ha identificado siete fuentes que explican el 78% de la varianza de las muestras en PM10. A partir de los perfiles químicos obtenidos, las siete fuentes han sido:
 1. Fuente crustal: Al_2O_3 , Rb, Sr, Ti, Fe, Ba, y As, y en menor medida K, Mg, Co P, y Ba El origen de estos elementos crustales puede encontrarse en procesos de resuspensión local o de erosión del firme por el tráfico o bien en el transporte a larga distancia, como los episodios de aporte de material particulado desde el Norte de África.

2. Tráfico: Cu, Zn, Sn, Pb, Cd, Sb, OM+EC, Cr, Ca, Fe, K NO₃⁻, y Ba. Las emisiones de estos elementos están reaccionados tanto con la emisión por combustión, la erosión del firme y el desgaste de frenos y ruedas.
 3. Aerosoles secundarios: SO₄²⁻, NO₃⁻, y NH₄⁺. Su origen podría estar relacionado con las emisiones del complejo petroquímico próximo, aunque también pueden tener un origen externo o regional dada su alto tiempo de residencia en la atmósfera.
 4. Resuspensión del mineral de manganeso trasegado en el puerto. (Mn y el Co).
 5. Aerosol marino: Na, Cl y Mg.
 6. Asociación de V y Ni: resuspensión del coque en el puerto.
 7. Asociación de P, Ca, y Mg, estaría relacionado con la resuspensión de graneles de fosfatos cálcicos.
- Dada la baja contribución en masa al PM10 de los factores 4 y 7, se ha realizado otro análisis factorial limitando el número máximo de factores a 5. De esta manera, los factores identificados son similares a los obtenidos en el análisis previo, aunque en este caso no se evidencian los factores relacionados con el manganeso, que ahora se agrupan en el factor definido para V/Ni, y los fosfatos, de modo que se incrementa la carga de Ca y P en el factor asociado al tráfico.
 - La aplicación del análisis de regresión multi-lineal a los resultados de este análisis ha permitido calcular las siguientes contribuciones medias a los niveles de PM10 para cada una de las 5 fuentes: 1. Tráfico: 16 µg/m³, el 30% del PM10; 2. Crustal (17% de PM10, 10.5 µg/m³); 3. Aerosoles secundarios: 7 µg/m³, 15% de PM10; 4. Manipulación/resuspensión de coque y de mineral de Mn: 6.5 µg/m³, 14% de PM10; 5. Aerosol marino, 4.1 µg/m³, 9% de PM10.
 - La comparación de los resultados obtenidos en este estudio con los previamente obtenidos en una cabina de fondo urbano de Tarragona pone de manifiesto una mayor contribución del tráfico en el Puerto de Tarragona. Ello debe atribuirse a la mencionada acción del tráfico pesado en el puerto, que disgrega el material previamente depositado en superficie facilitando su resuspensión. De esta manera, la contribución del tráfico se ve notablemente incrementada, mientras que la contribución crustal disminuye (con respecto a la determinada en el fondo urbano) ya que parte de este material ha sido asociado a las emisiones propias del tráfico.

Recomendaciones

En base a los resultados obtenidos, teniendo en cuenta la variabilidad temporal y espacial de los niveles de los componentes de PM10, las fuentes identificadas y su contribución en PM10, así como la comparación con los resultados obtenidos en una

estación de fondo urbanos de Tarragona, ponen de manifiesto la relevancia de contribución antropogénica (60%) en PM10 en el puerto de Tarragona, siendo un 50% de esta atribuible al tráfico.

La magnitud del aporte del tráfico en el puerto de Tarragona es muy superior a la identificada en estaciones de fondo de Tarragona, en gran medida por la contribución de la resuspensión de material pulverulento por el tráfico pesado. Por tanto, la adopción de medidas dirigidas a minimizar la cantidad o el tiempo de depósito de material pulverulento en los muelles tendrían un impacto significativo en la mejora de la calidad del aire en el puerto. Una posibilidad sería limpiar (por ejemplo lavar con agua) los muelles después de la manipulación de materiales susceptibles de incrementar los niveles de material particulado, como puede ser el clinker, mineral de manganeso o fosfatos, cereales, etc.

Es conveniente reducir las pérdidas de material durante el transporte en el puerto, por lo que los camiones cargados deberían estar provistos de lonas para cubrir el material.

El material depositado en el muelle también puede ser resuspendido por el viento. Este proceso puede tener cierta importancia en el caso de materiales acumulados en parvas, que se acumulan en los muelles durante un tiempo. En estos casos, es necesaria la aplicación de medidas que disminuyan la resuspensión de este material, como puede ser la utilización de parapetos para disminuir el impacto del viento o la utilización de productos que reduzcan la movilización del material.

AGRADECIMIENTOS

Los resultados expuestos en el presente informe han sido obtenidos de un proyecto de investigación del programa LIFE (HADA) financiado por Puertos del Estado. Agradecemos muy especialmente a D. Andrés Guerra, de Puertos del Estado y a D. J.A. Luaces, Joan Basora y Andrea Lorente de la Autoridad Portuaria de Tarragona, su interés, colaboración y ayuda en el desarrollo del estudio.

Los autores de este trabajo quieren mostrar su gratitud a una serie de herramientas proporcionadas de forma gratuita a través de la www por la Nasa (MORDIS), el Grupo de Predicción Meteorológica de la Universidad de Atenas (SKIRON), la Marine Meteorology Division (Naval Research Laboratory, USA, NAAPS), la NOAA (Air Resources Laboratory, modelo HYSPLIT), y el Euro-Mediterranean Centre on Insular Coastal Dynamics (ICoD).

BIBLIOGRAFIA

- Directiva europea 1999/30/CE Council Directive relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxide of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air. The Council of the European Union.
- Querol X., Alastuey A., Puigercus J.A., Mantilla E., Miró J.V., López-Soler A., Plana F. y Artíñano B. (1998) Seasonal Evolution of Suspended Particles Around a Large Coal-Fired Power Station: Particle Levels and Sources. *Atmospheric Environment* **32** (11), 1963-1978.
- Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A., Plana F. Puigercus J.A, Ruiz C.R., Mantilla E. and Juan R. (1999) Seasonal evolution of atmospheric suspended particles around a coal-fired power station: Chemical Characterisation. *Atmospheric Environment* **32** (4): 719-7318
- Querol X., Alastuey A., Viana M.M., Rodriguez S., Artíñano B., Salvador P., Garcia Dos Santos S., Fernandez Patier R., Ruiz C., de la Rosa J., Sanchez de la Campa A., Menendez M., Gil J.I. (2004). Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain. *Journal of Aerosol Science*, **35**, 1151-1172
- Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Kallos G. y Kakaliagou O. (2001) Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and E. Spain. *Atmospheric Environment* **35**, 2433-2447.
- Rodríguez S., Querol X., Alastuey A. y Plana F. (2002a) Sources and processes affecting levels and composition of atmospheric aerosol in the Western Mediterranean. *Journal of Geophysical Research* **107** (D24), 4777.
- Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono.
- Sternbeck J., Sjödin A. y Andréasson K. (2002) Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment* **36**, 4735-4744.
- Viana Rodríguez, M. (2003) Discriminación de fuentes de PM10 y PM2.5 en tres áreas climáticas de España. Tesis de doctorado. Universidad de Barcelona.

ANEXO: ORIGEN DE LAS MASAS DE AIRE

Además de la caracterización química, se ha realizado la interpretación del origen de las masas de aire durante los días de muestreo con el fin de identificar posibles aportes externos de material particulado atmosférico (MPA) a la zona de estudio que puedan impactar en los niveles de MPA. Para ello se han utilizado las siguientes herramientas y productos, disponibles en internet:

- Modelo de Hysplit 4 para el cálculo y análisis de retrotrayectorias, <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>
- Mapas de índices de aerosoles TOMS (<http://jwocky.gsfc.nasa.gov>).
- Mapas de aerosoles SKIRON (www.forecast.uoa.gr).
- Imágenes de satélite SeaWIFS (SeaWIFS Project Image Archive, http://seawifs.gsfc.nasa.gov/cgi/brs/seawifs_subreg.pl) y Modis: de la NASA <http://rapidfire.sci.gsfc.nasa.gov/gallery/>
- Mapas de aerosoles de la Marine Meteorology Division del Naval Research Laboratory, USA (NRL) (<http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol>). Los cálculos NAAPS-NRL incluyen mapas de distribución de espesor óptico y de concentración en superficie de polvo mineral, sulfato y materia carbonosa (originada durante la quema de biomasa).
- Predicciones acerca de niveles de polvo mineral en superficie utilizando el modelo DREAM, Dust Regional Atmospheric Model, disponible en <http://www.bsc.es/projects/earthscience/DREAM/>

Las Figuras A1 a A4 presentan ejemplos de días con altos niveles de partículas debido al aporte de polvo desde el Norte de África (NAF) correspondientes a los días *24 Octubre del 2004, 12 Enero, 22 de marzo y 2 de mayo del 2005*. En estos casos las retrotrayectorias indican un claro origen de las masas de aire en el Norte de África y tanto los mapas de aerosoles, como las imágenes satélite muestran el aporte de material particulado sobre el levante de la Península Ibérica.

La Figura A5 muestra un ejemplo de episodio de contaminación regional. En este caso, el análisis de retrotrayectorias utilizando el modelo Hysplit muestra un desarrollo espacial de las trayectorias muy corto, debido a que durante estos episodios la advección es mínima, resultando en la acumulación del material particulado. Tal como muestra el mapa de aerosoles NRL, durante este episodio incrementan las concentraciones de sulfatos en el área de estudio.

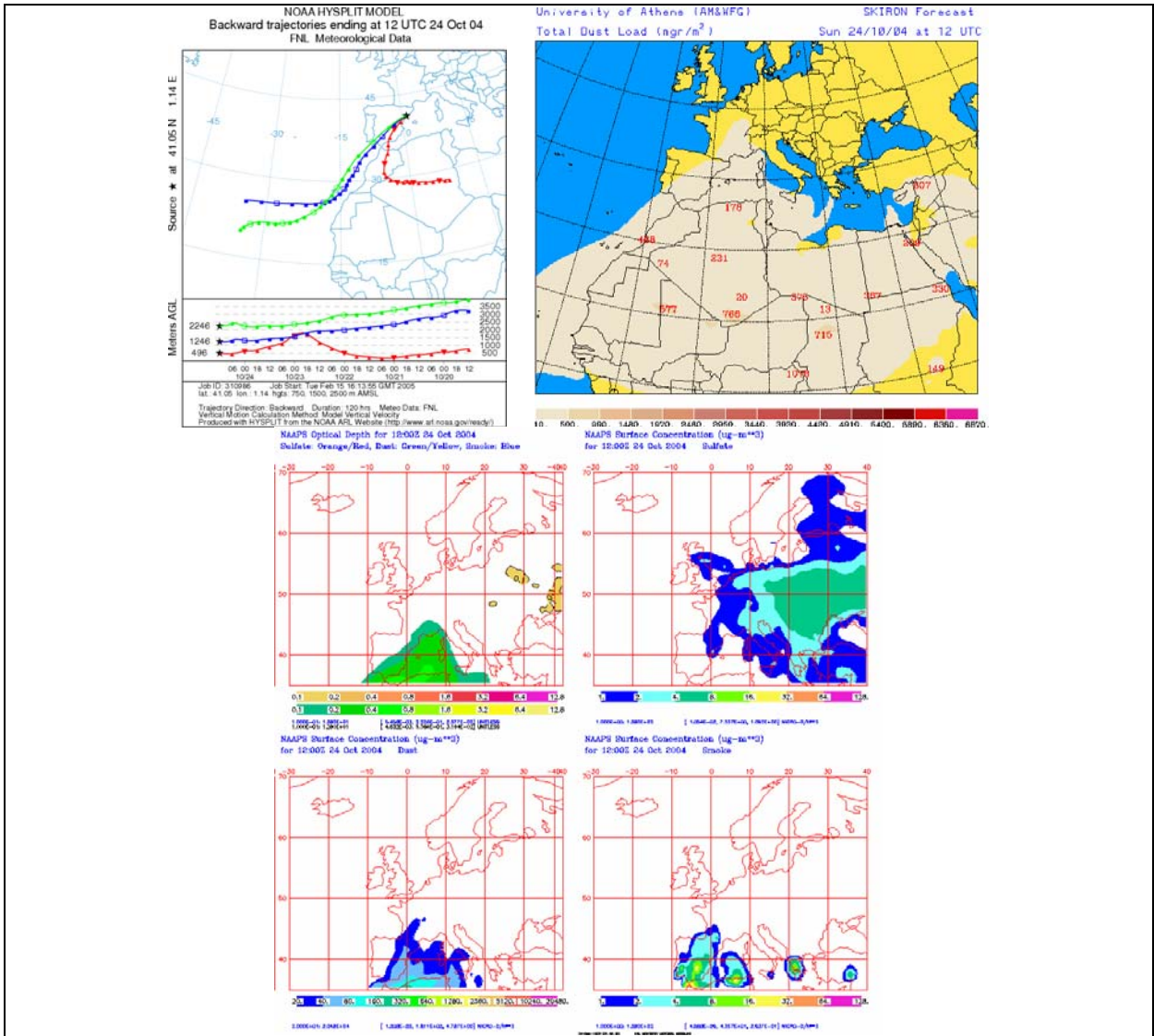


Figura A1. Ejemplo del día 24 Octubre del 2004 con episodio de polvo procedente del Norte de África.

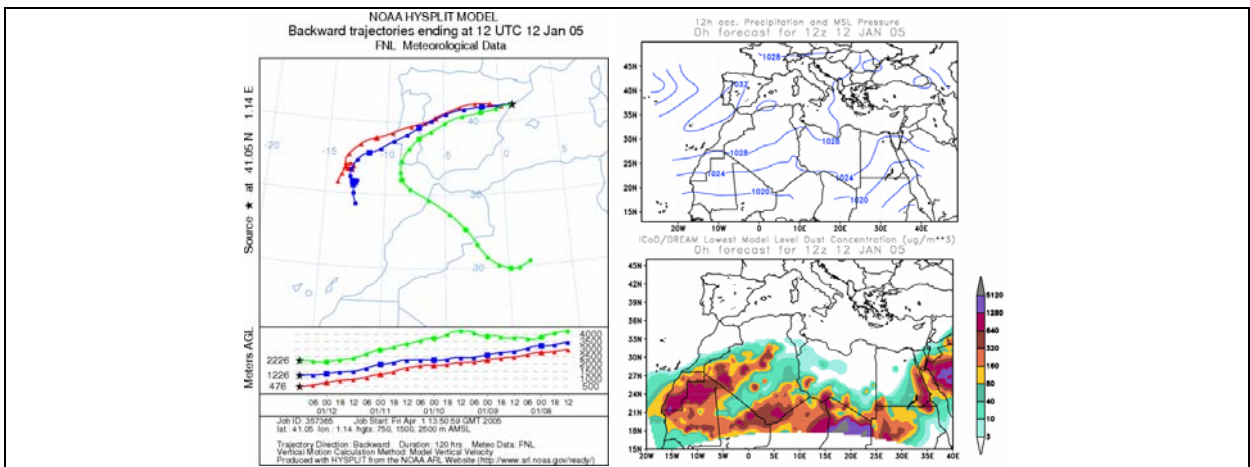


Figura A2. Ejemplo del día 12 Enero del 2005 con episodio de polvo procedente del Norte de África.

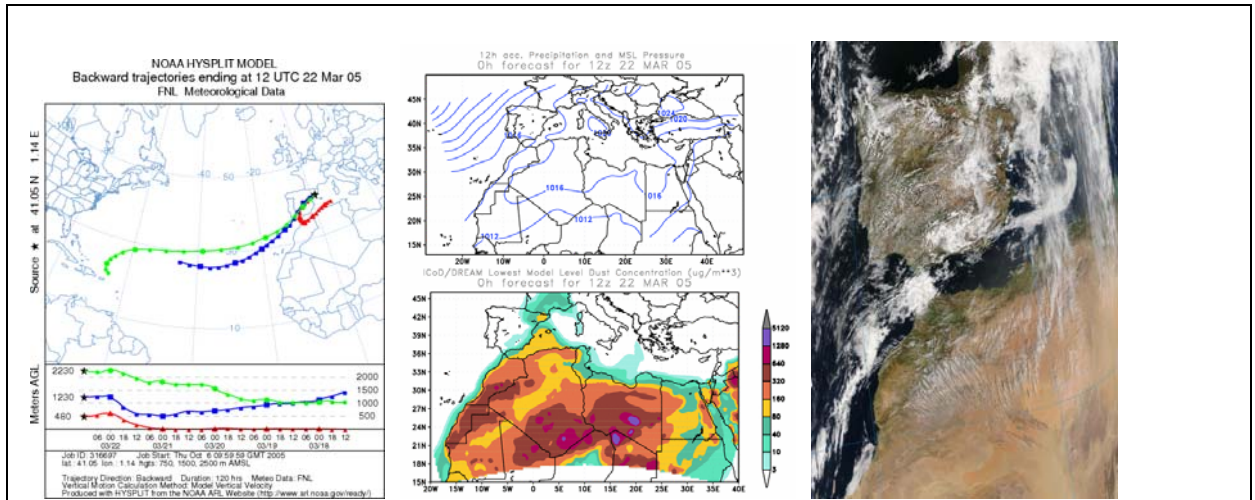


Figura A3. Ejemplo del día 22 Marzo del 2005 con episodio de polvo procedente del Norte de África.

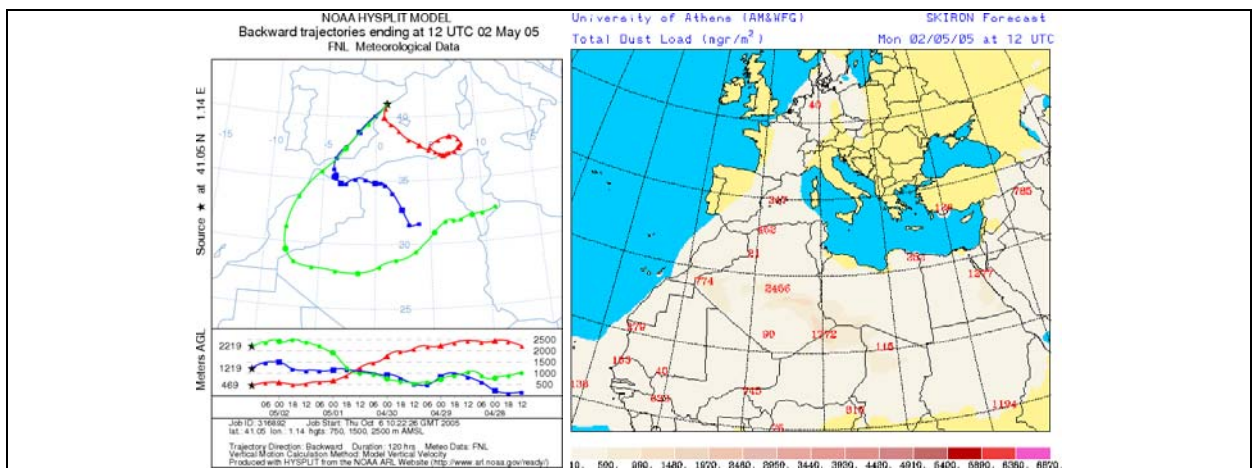


Figura A4. Ejemplo del día 2 Mayo del 2005 con episodio de polvo procedente del Norte de África.

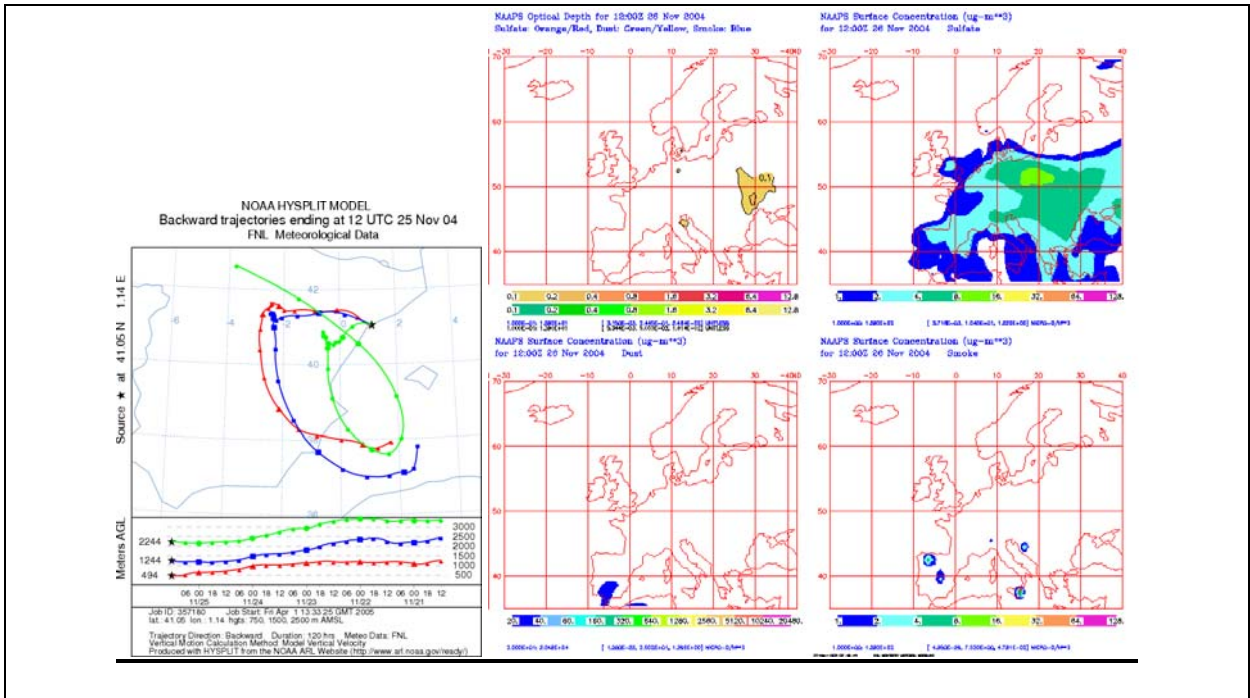


Figura A5. Ejemplo del día 26 de Noviembre de 2004 con episodio de contaminación regional con altas concentraciones en sulfatos.