



INFORME FINAL CON LOS RESULTADOS DE LOS ESTUDIOS DESARROLLADOS EN EL CONVENIO DE COLABORACIÓN TÉCNICA Y CIENTÍFICA FIRMADO ENTRE EL ENTE PÚBLICO PUERTOS DEL ESTADO Y LA UPCT, TITULADO “EVALUACIÓN DE LAS CONSECUENCIAS AMBIENTALES DE LAS ALTERNATIVAS DE ACTUACIÓN RECOMENDADAS POR EL SISTEMA DE TOMA DE DECISIONES”.



Preparado por Stella Moreno Grau como I.P. del Convenio.

En el presente estudio han participado los miembros del grupo de investigación:

Stella Moreno Grau  
Joaquín Moreno Clavel  
José M<sup>a</sup> Moreno Grau  
Antonio García Sánchez  
Nuria Vergara Juárez  
Amadeo Pascual Hernández  
Lorenzo Vergara Pagán  
Lorenzo Vergara Juárez  
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

La toma de muestras ha sido realizada por:

Antonio Céspedes  
Autoridad Portuaria de Cartagena

## 1.-INTRODUCCIÓN

En el año 2004 se suscribió un convenio de colaboración entre el ENTE PÚBLICO PUERTOS DEL ESTADO y la UPCT, con el objetivo de recolectar datos, en el puerto de Cartagena, aplicables a una evaluación sistemática de las posibles consecuencias ambientales de las alternativas de actuación recomendadas por un sistema de toma de decisiones. Según indica el Convenio, estos datos permiten disponer a la Autoridad Portuaria de Cartagena de medida in situ de la eficacia de la implantación de buenas prácticas ambientales y de las medida de atenuación aplicadas en el puerto de Cartagena.

Para cumplir los objetivos del estudio se instalaron en el lugar indicado por el puerto de Cartagena dos equipos de muestreo, uno dependiente de la corriente eléctrica, un captador de alto volumen Graseby con cabezal homologado con punto de corte PM10, y un captador pasivo de materia particulada sedimentable, según lo descrito en la Orden Ministerial 10/8/1976, basado en el British Standard Dust Deposit Gauge (B.S. 1747). El captador de alto volumen entró en funcionamiento en diciembre de 2003, mientras que el de materia sedimentable lo hizo en abril de 2004.

El trabajo se acometió en un total de 6 fases que se han ido desarrollando según el esquema cronológico propuesto. En relación con la FASE 3, la toma de muestra ha sido secuencial, ya que, por decisión de la Autoridad Portuaria de Cartagena, no ha sido posible aplicar los sistemas de atenuación propuestos dadas las características de las labores desarrolladas en el puerto de Cartagena.

## 2.-MATERIAL Y MÉTODOS

### 2.1.-MATERIA PARTICULADA SEDIMENTABLE

La legislación española en la Orden de 10 de agosto de 1976 (Ministerio de la Gobernación), sobre Normas Técnicas para análisis y valoración de contaminantes atmosféricos de naturaleza química, establecía, como se comentó con anterioridad, el captador correspondiente a la normativa inglesa, siendo este modelo el que hemos empleado en este estudio.

La descripción completa del equipo captador es la que sigue:

**Soporte:** Es un trípode con una plataforma inferior para sostener el frasco y un ensanchamiento superior para alojamiento del embudo colector. Las dimensiones están indicadas en la figura 1. Este soporte está fabricado de acero inoxidable, estando protegido el embudo por un enrejado metálico y de plástico de 25

milímetros de malla para evitar que penetren en él hojas y materiales extraños a los que se desea determinar.

**Recipiente colector:** se trata de un gran embudo, de plástico en nuestro caso, no propenso a la acumulación electrostática cuyas dimensiones se expresan en la figura 2. Como especifica la Comisión Europea (2.000), el material del captador no debe interferir con el análisis del contenido de metales y metaloides de la muestra. Para cada embudo se determinará el factor de paso del peso en miligramos de materia recogida en dicho colector a  $\text{mg}/\text{m}^2$ .

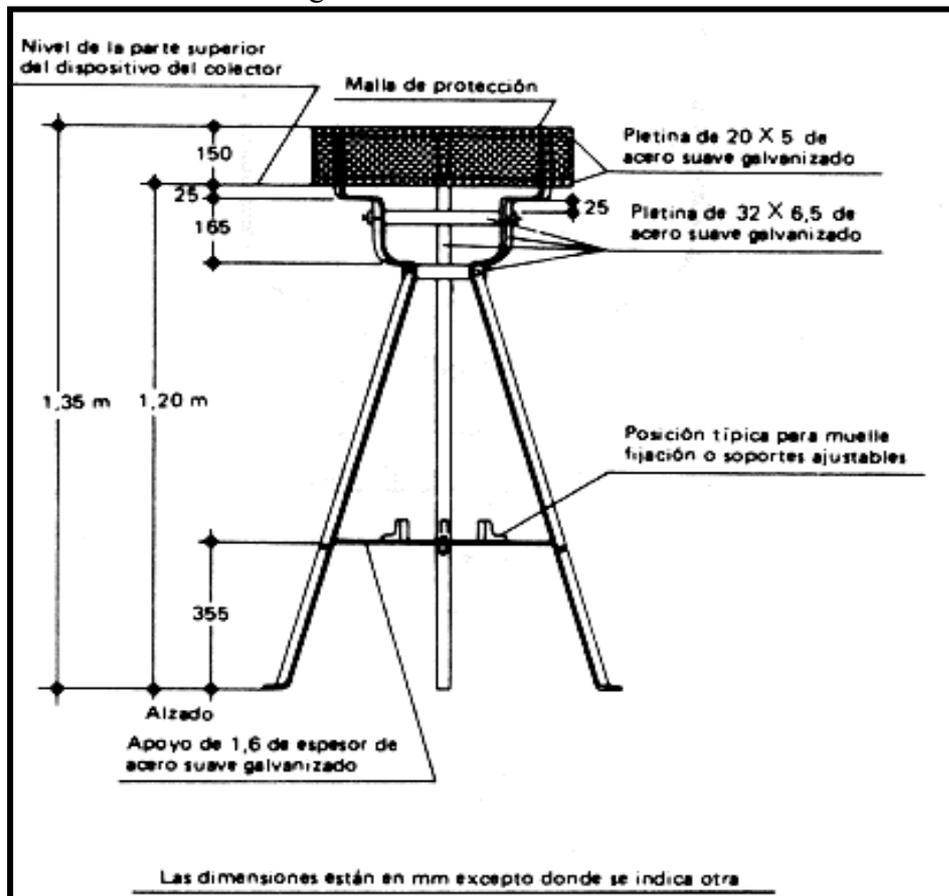
**Botellas colectoras:** suelen ser de un plástico adecuado, en nuestro caso polietileno, cuyas dimensiones son:

Altura: 45 cm (máximo)

Díámetro de boca: Externo, 8,9 cm máximo. Interno, 3,8-7,6 cm.

Capacidad: entre 10 y 20 litros.

Figura 1.- Esquema y dimensiones del captador de materia particulada sedimentable, según O.M. 10/08/76.

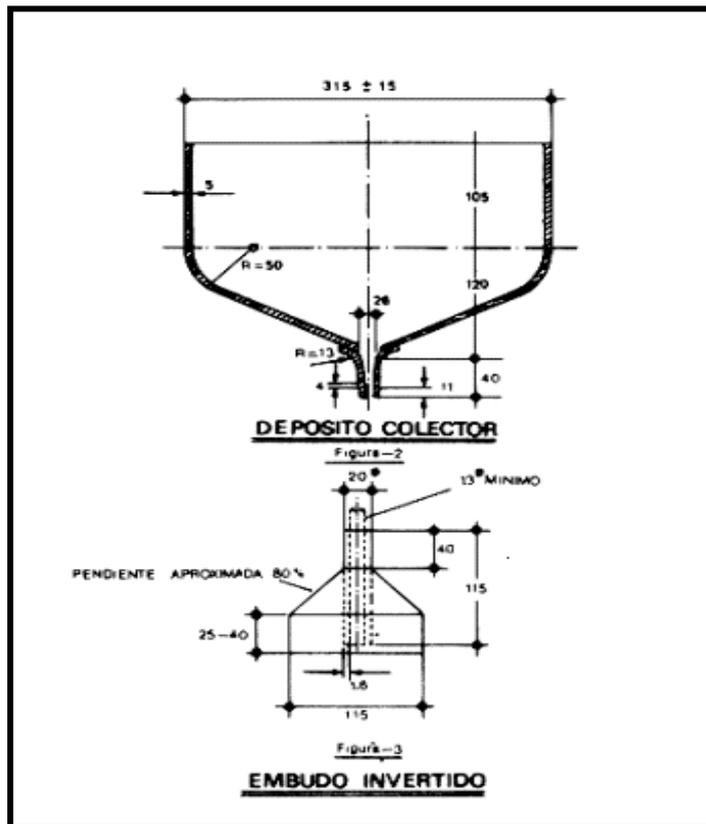


**Embudo invertido:** construido con polietileno, está colocado en la forma especificada en la figura 2. El embudo y su falda pueden moldearse conjuntamente formando una sola pieza.

**Tubo de conexión:** es la pieza de unión de la vasija colectora y el embudo invertido. Se realiza en material plástico o goma de la mejor calidad.

**Escobilla y tapón, espátula:** Es adecuada una escobilla con tapón de goma fijado en el mango. La espátula puede fabricarse fijando una banda de goma dura a un mango apropiado, *Métodos de análisis de contaminantes atmosféricos (1972)*.

Figura 2.- Esquema y dimensiones del recipiente colector y embudo invertido del captador de materia particulada sedimentable según O.M. 10/08/76.



Este equipo colector se colocará en un espacio abierto alejado de muros verticales, edificios, árboles, etc., que puedan interferir la determinación. Como criterio de alejamiento se puede considerar la distancia doble de la altura del objeto que interfiere.

El equipo colector deberá sujetarse al suelo por un medio asequible que evite su caída por el viento. También deberá estar alejado, dentro de lo posible, del alcance de personas o medios que puedan dañar el aparato. En este estudio el aparato ha sido ubicado en el lugar destinado para los muestreos de contaminación atmosférica por la Autoridad Portuaria de Cartagena, habiendo sido personal designado por la misma el encargado de la toma de muestra, para lo cual han sido instruidos por miembros de nuestro equipo de trabajo.

La muestra es recogida de modo pasivo, por deposición, una vez concluido el periodo de captación se procede del modo establecido en por la O. M. 10/8/1976. Se lleva a cabo un lavado del depósito, de manera que no queden partículas adheridas a él, mediante la aplicación de 500 mililitros de agua destilada y el uso de una varilla se arrastran las partículas hasta el frasco colector. A continuación se retira el frasco colector con el líquido y se sustituye por otro.

El frasco con el líquido recogido se traslada al laboratorio, con las anotaciones correspondientes a: punto de captación, fecha de recogida de la muestra, volumen de agua de lavado y si hubiere lugar, otras observaciones realizadas.

Una vez que la muestra llega al laboratorio es pasada a través de un tamiz de 1,5 mm, para separar materiales extraños, tales como hojas, insectos o ramitas.

Se lleva a cabo la medida del pH (Crison Micro pH 2000) y se separan por centrifugación la fracción soluble e insoluble de la muestra. Tras el proceso anterior se obtienen dos fracciones, una fracción sólida, que es insoluble en agua y una fracción líquida en la que están contenidas especies solubles.

La fracción líquida es medida, obteniéndose el volumen total, al que habrá que restar posteriormente los 500 ml de agua destilada que se añaden al recoger la muestra, para conocer el volumen de agua de lluvia. La fracción insoluble es llevada a sequedad en estufa (Heraeus E-42), a 105 °C, y determinado gravimétricamente su peso (Mettler AJ100), que denominamos peso de la fracción insoluble. Esta fracción es almacenada para el posterior estudio de los metales por espectrofotometría de absorción atómica. De un modo paralelo, es secada en estufa una parte alícuota de la fracción líquida y calculado gravimétricamente el residuo seco, que constituye el peso de la fracción soluble. Sumadas ambas fracciones calculamos el peso total sedimentado. Los resultados se expresan en  $\text{mg/m}^2$  y día, para lo cual es necesario conocer el número de días muestreados y la superficie de muestreo.

Para la determinación cromatográfica de los aniones estudiados, como medida preliminar (según nos aconseja DIONEX para trabajar con la columna IONPAC® AS14 ANALITICAL (4x 250 mm.)) se mide la conductividad de la fracción soluble, diluyendo la muestra con agua bidestilada ultrapura, hasta obtener una conductividad máxima de 200-250  $\mu\text{S}$ . En estas condiciones se analizan las muestras, filtrando a través de filtros MILLEX® milipore de 0,45  $\mu\text{m}$ . de poro y comparando los picos cromatográficos de cada anión con los obtenidos por patrones preparados en las mismas condiciones de conductividad a partir de sales suprapur® de la casa Merck. Las muestras se introducen en el cromatógrafo, bien directas, o diluidas 1:20 o 1:40 según el anión a determinar. Como eluyentes; para la cromatografía de aniones se ha utilizado carbonato sódico, Merck reactivo análisis (Ref.

6395) y bicarbonato sódico, PANREAC reactivo análisis (Ref. 121638), como regenerante se utilizó el ácido sulfúrico Merck (Ref. 732) reactivo análisis.

Para la determinación de los cationes en la fracción soluble del aerosol atmosférico sedimentable, se ha utilizado un cromatógrafo para cationes DIONEX DX 120. Para su cuantificación se utilizan las muestras directas o diluidas al 1:40, frente a patrones de los cationes investigados, realizados con sales suprapur® de la casa Merck. Para la cromatografía de cationes utilizamos como eluyente ácido metano sulfónico FLUKA (Ref. 64290), la regeneración se realiza en este cromatógrafo por un método electrolítico.

Para la cuantificación de los metales se ha utilizado la espectroscopía de absorción Atómica con llama, que se emplea tanto para determinar los elementos mayoritarios como minoritarios, debido fundamentalmente a la rapidez del análisis, la sensibilidad y la selectividad, *Ximénez Herraíz (1980)*,

Todos estos métodos analíticos han sido sometidos a las valoraciones de calidad recomendadas por la IUPAC, habiendo definido para todos ellos su sensibilidad, precisión y exactitud, así como el límite de detección y el de cuantificación. La tabla 1 recoge los parámetros de calidad más importantes.

Los resultados analíticos generados han permitido construir una base de datos en Microsoft Office Excel 2003, que ha sido importada al paquete estadístico SPSS 12.0 para Windows, que ha sido utilizado para los análisis estadísticos realizados. Se han encontrado de modo ocasional valores de concentración por debajo del límite de detección de la técnica, así en 7 muestras para el anión nitrato, 5 muestras para el fosfato, cuatro muestras para el catión amonio y una para el potasio. En estos casos para los análisis estadísticos el cálculo de la concentración se ha realizado con el valor correspondiente a la mitad del límite de detección (recogido en la tabla 1).

### **Modificaciones efectuadas respecto al convenio.**

1.-En los estadíos previos al estudio se pensó en muestreos mensuales, tal y como se recoge en el Convenio. Sin embargo, en la fase de anteproyecto se tanteó con la posibilidad de muestreos quincenales, la cantidad de materia particulada sedimentable recogida permite este periodo de muestreo por lo que se ha seguido con él todo el estudio, por lo tanto se han generado el doble de las muestras previstas.

2.-Se han obtenido concentraciones por encima del límite de detección de la técnica para los aniones de la fracción soluble nitrato y fosfato, por lo que han sido incluidos en la base de datos.

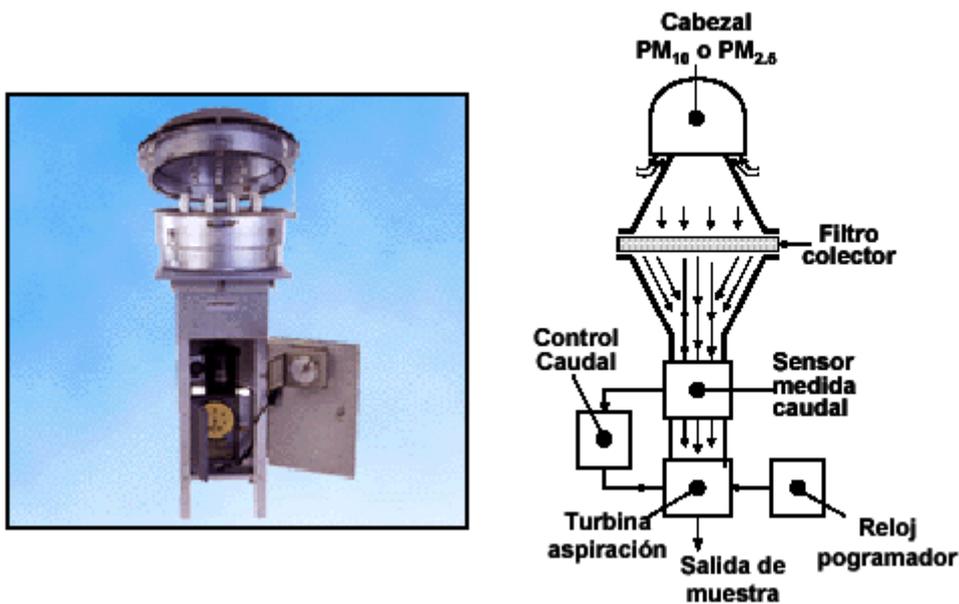
3.-Se han encontrado concentraciones por encima del límite de detección de la técnica para el catión amonio en la fracción soluble, por lo que también ha sido incluido en la base de datos.

## 2.2.-MATERIA PARTICULADA EN SUSPENSIÓN.

Para la realización del presente estudio se llevo a cabo la instalación de un captador de alto volumen Graseby Andersen con cabezal PM 10, ubicado en el mismo lugar que el captador de materia particulada sedimentable.

El captador Graseby Andersen consiste en un equipo de muestreo de PM10 de alto volumen con caudal de aspiración de  $68 \text{ m}^3/\text{h}$ , para la determinación de niveles y muestreo de PM10 con resolución diaria, figura 3. Este es el equipo de referencia de alto volumen para el muestreo de PM10 de la norma EN-1234-1. La materia particulada en suspensión es aspirada a través de la abertura circunferencial de la parte superior. Dentro del cabezal de muestreo, el flujo de aire se acelera a través de nueve boquillas impactoras y después es dirigido hacia la superficie de impactación. Posteriormente, el flujo de aire es conducido mediante 16 tubos a través de un tamiz al portafiltro. El portafiltro debe ser adecuado para la inserción de un filtro rectangular de 203 mm x 254 mm de tamaño. El área libre del aire muestreado que pasa a través del filtro debe ser de 180 mm x 220 mm.

Figura 3.- Captador Graseby Andersen



El instrumento de muestreo debe ser capaz de soportar condiciones climáticas externas, así por ejemplo el cabezal de muestreo y el portafiltro pueden estar hechos de aluminio anodinado.

El funcionamiento de este equipo es el siguiente: el aire penetra por el cabezal de corte (PM10) por efecto de la aspiración de la bomba, y atraviesa el filtro para ser finalmente expulsado por el extremo opuesto del equipo. Las partículas de diámetro seleccionado (PM10) son retenidas sobre el filtro. El equipo cuenta con un sensor para la medida del caudal de aspiración y un reloj programador para el control del tiempo de muestreo. Este captador debe operarse a un caudal constante de  $(68 \pm 2 \%) \text{ m}^3/\text{h}$  y se deben emplear bombas que tengan un caudal de más de  $100 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Se han utilizado filtros de fibra de vidrio de 150 mm, para la determinación gravimétrica del peso de la materia particulada en suspensión (TSP) y plomo. Para la determinación de los metales: plomo, cinc, cadmio, cobre, hierro y manganeso, se han utilizado filtros de microfibra de cuarzo de 150 mm, sustituyendo un día a la semana al filtro de fibra de vidrio, concretamente los miércoles.

Tanto los filtros de fibra de vidrio como los de fibra de cuarzo son pesados en la balanza Satorius Werke GMBH Göttingen, en atmósfera de humedad y temperatura controlada, e introducidos en una bolsa de plástico convenientemente etiquetada para su posterior traslado al punto de muestreo. Los filtros, tras el periodo de muestreo, son doblados por la mitad y reintroducidos en la bolsa, transportándose de nuevo al laboratorio. Una vez en el laboratorio, los filtros son pesados nuevamente en atmósfera de temperatura y humedad controlada para proceder al cálculo gravimétrico de las partículas totales en suspensión, TSP, que se efectúa dividiendo la diferencia entre el peso final y el inicial por el volumen de aire aspirado en el periodo de muestreo.

Superficies estandarizadas de ambos tipos de filtros son sometidas a los tratamientos específicos para la determinación de plomo sobre fibra de vidrio y, el conjunto de metales sobre cuarzo. La manipulación de los filtros se efectúa sobre una pieza de vidrio perfectamente limpia y seca, el corte se realiza con una cuchilla bien afilada utilizando una serie de plantillas, de superficie calibrada de acero inoxidable o metacrilato, construidas específicamente para esta aplicación.

El muestreo de aerosol en suspensión se inició el 5 de diciembre de 2003. Sin embargo, no disponemos de la codificación del tiempo recogido hasta el 22 de abril de 2004, por lo que la base de datos construida se inicia en esta fecha. No se han tomado muestras, por cuestiones laborales ligadas a la actividad del puerto ni los fines de semana, ni los festivos ni durante los periodos vacacionales. Tampoco ha estado operativo el aparato durante las operaciones de mantenimiento.

La incidencia en relación con el uso del equipo, más importante se produjo en marzo de 2005, el día 9 se procedió a un cambio rutinario de las escobillas, pero el día 10 el motor del equipo se paró. Se comprobó que había sido una avería del programador, por lo que se procedió a la adquisición de uno nuevo, que se instaló en el equipo el día 1 de abril, el día 4 de abril vuelve a pararse el equipo, por rotura de una de las escobillas, se procedió al cambio de las mismas y el día 11 se pone en marcha, iniciando el funcionamiento de modo aparentemente correcto, sin embargo, el día 12 el equipo no funciona, se comprueba que el motor se ha averiado, al ser imposible su arreglo, se decide pedir un motor nuevo, petición que se realiza el 29 de abril, el motor llega a Cartagena a mediados de junio de 2005, quedando colocado en el captador el día 15 de junio. Problemas con la sonda, obligan a su traslado al laboratorio para los ajustes necesarios, quedando el motor en funcionamiento en el mes de julio, ante la proximidad de las vacaciones estivales, y de mutuo acuerdo con el puerto de Cartagena, se decidió reinstalar el captador en el mes de septiembre, habiendo entrado en funcionamiento el día 12 de septiembre, coincidiendo con la reincorporación al trabajo de la persona encargada de la recogida de las muestras.

Para las determinaciones de elementos traza por análisis instrumental son necesarias las descomposiciones en medio ácido. Estas descomposiciones normalmente implican un periodo de tiempo importante, por lo que son la etapa limitante del proceso en muchos casos. El tiempo invertido en la disolución del analito y el gran número de muestras semanales generadas en este estudio nos llevaron a desarrollar una metodología que fuera rápida y multipuesto, por ello se eligió un sistema de digestión de microondas. El modelo utilizado es el modelo CEM-MARS 5 provisto de sondas para el control de presión y temperatura, y vasos cerrados de teflón, P.F.A. Los vasos de teflón tienen una capacidad de 120 ml, y están provistos de una válvula de seguridad que abre cuando la presión interna supera el valor de  $830 \pm 70$  KPA ( $120 \pm 10$  psig).

Para ambos tipos de filtros,  $50 \text{ cm}^2$  del mismo, se digieren con una mezcla de ácidos en vasos de teflón cerrados. Para la puesta a punto del método se ensayaron diferentes mezclas de ácidos, y sobre la base de los resultados de dichos análisis se determino trabajar con una mezcla de HF y de  $\text{HNO}_3$ . Los vasos se cierran utilizando la estación de cierre CEM Camping Station, que asegura el perfecto cierre de los vasos. Antes de cada uso se comprueba el correcto funcionamiento de las válvulas. Se utiliza un programa de digestión en microondas en dos etapas, la primera con un 80% de potencia durante 10 minutos y la segunda 70% de potencia durante 5 minutos. Se ha seguido un programa en dos etapas para garantizar la completa digestión de la muestra. Una vez finalizado el programa, se dejan enfriar los vasos y las muestras son trasvasadas a matraces aforados de teflón de 50 ml, aforadas con agua bidestilada y homogeneizadas para su posterior análisis por espectroscopia de absorción atómica con un nebulizador de alta sensibilidad.

Para la cuantificación de los metales se ha utilizado un equipo de absorción atómica Perkin Elmer Analyst 200, equipado con corrector de deuterio. El procedimiento de cuantificación es análogo al realizado con los metales en la fracción insoluble del depósito.

Los resultados analíticos generados han permitido construir una base de datos en Microsoft Office Excel 2003, que ha sido importada al paquete estadístico SPSS 12.0 para Windows, que ha sido utilizado para los análisis estadísticos realizados.

Con el fin de establecer comparaciones entre las variables análogas estudiadas en el aerosol sedimentable y en suspensión se ha codificado el fichero del aerosol en suspensión para los periodos de tiempo muestreados de materia particulada sedimentable, obteniendo así un nuevo fichero que recoge los valores medios de las variables estudiadas en el aerosol en suspensión para los periodos de muestreo de la sedimentable. A este se han agregado las variables estudiadas en el depósito. Sobre estos datos se han realizado diferentes tratamientos estadísticos.

### **Modificaciones efectuadas respecto al convenio.**

Aunque se disponen, e incluyen en el informe, datos del aerosol en suspensión que se extienden en el tiempo más de seis meses, en una reunión de coordinación acordamos centrar los datos estudiados a partir del 24 de noviembre de 2004, fecha en la que se inició el muestreo con filtros de fibra de cuarzo, por lo que el muestreo debería haber finalizado el 24 de mayo de 2004, la avería del captador nos ha obligado a

prolongar el muestreo. Como se dan las circunstancias de que, por razones relacionadas con la toma de muestra, únicamente disponemos de 11 muestras tomadas sobre filtros de fibra de cuarzo, sobre las 24 teóricas, en este periodo adicional de muestreo se tomarán sobre este material muestras suficientes para completar la cuantificación del resto de metales. Cuando finalice este periodo adicional de muestreo remitiremos la nueva base de datos junto con un anexo a este informe.

### 3.-RESULTADOS

En el CD-Rom que acompaña a la memoria se incluye la base de datos en Excel generada con los resultados analíticos.

#### 3.1.-MATERIA PARTICULADA SEDIMENTABLE.

En total entre el 27 de abril de 2004 y el 13 de julio de 2005 se han tomado 27 muestras de materia particulada sedimentable, en las que se han determinado las variables: pH, peso de la fracción soluble, peso de la fracción insoluble, peso total, cloruro, sulfato, fluoruro, nitrato, fosfato, calcio, magnesio, sodio, amonio y potasio en la fracción soluble. En las muestras 12 a 23, correspondientes a los seis meses fijados en el contrato, se han realizado también las determinaciones analíticas de los metales cadmio, cinc, cobre y hierro en la fracción insoluble. En la tabla 2 se muestra la identificación de las muestras estudiadas, en la tabla 3 se recoge la descripción estadística de cada variable. La figura 4 recoge como diagrama de líneas la evolución a lo largo del tiempo de estudio de los diferentes parámetros analíticos. En la figura 5 se recoge como diagrama de barras porcentual los pesos de las fracciones soluble e insoluble para cada una de las muestras estudiadas. En la tabla 4 se muestran las medias del periodo 2000-2004 para el captador de materia sedimentable de Los Mateos, junto con las obtenidas en este estudio en el captador ubicado en el puerto de Cartagena.

Con el fin de poner de manifiesto la existencia de diferencias con significación estadística entre los datos recogidos en el año 2004 y 2005, o entre las estaciones meteorológicas, se ha realizado la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis, no habiendo encontrado diferencias que alcancen significación al 99%, en todos los casos los niveles de significación de la prueba realizada se encuentran por encima de 0.10.

Para valorar la capacidad neutralizante del aerosol sedimentable estudiado, se ha obtenido la correlación entre las sumas de las concentraciones en términos de miliequivalentes de las especies aniónicas, sulfato y nitrato y las especies catiónicas ión hidrógeno, calcio y amonio, habiendo obtenido una correlación significativa al 99% (nivel de significación= 0,003) con un coeficiente de significación de 0.6, cuando se realiza la correlación entre la suma de aniones y los cationes calcio o amonio (siempre en términos de miliequivalentes) se obtiene significación estadística únicamente con el calcio, coeficiente de correlación 0.5, significativa al 99% (nivel de significación 0.004).

Con los analitos estudiados en la fracción soluble se ha efectuado un análisis de regresión, con el fin de definir el balance iónico obtenido. El coeficiente de correlación encontrado ha sido de 0.9 con significación estadística al 99% (nivel de significación

<0.001). La pendiente de la recta de regresión cationes vs aniones, es de 1.4 y la ordenada en el origen de 1.0.

Se han efectuado las correlaciones bivariadas entre las variables estudiadas, los coeficientes de correlación obtenidos aparecen en la tabla 5. No se han incluido las correlaciones entre los metales en la fracción soluble y las variables estudiadas en la fracción soluble ya que en todos los casos el nivel de significación es mayor de 0.03, significación estadística por debajo del 99%.

Tabla 2.-Identificación de las muestras estudiadas, fecha de inicio del muestreo y fecha de la finalización, número de días muestreados.

<b>muestra</b>	<b>Fecha inicio</b>	<b>Fecha fin</b>	<b>Días</b>
1	270404	110504	14
2	110504	250504	14
3	250504	140604	21
4	140604	280604	14
5	280604	140704	16
6	140704	280704	14
7	280704	010904	35
8	010904	160904	15
9	160904	300904	14
10	011004	151004	15
11	151004	291004	14
12	291004	121104	14
13	121104	261104	14
14	261104	131204	17
15	131204	281204	15
16	281204	140105	17
17	140105	310105	17
18	310105	140205	14
19	140205	010305	15
20	010305	160305	15
21	160305	300305	14
22	300305	120405	14
23	120405	270405	15
24	270405	120505	15
25	120505	270505	15
26	270505	130605	17
27	130605	280605	15

CONSECUENCIAS AMBIENTALES DE LAS ALTERNATIVAS DE ACTUACIÓN  
Proyecto HADA LIFE 02/ENV/E/274

Tabla 3.-Descripción estadística de las variables, pH (unidades de pH), peso soluble e insoluble (mg/m<sup>2</sup>y día). N=27.

pH			Estadístico	Error típ.
Media			7,8356	,14395
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior		7,5397	
	Límite superior		8,1315	
Media recortada al 5%			7,7789	
Mediana			7,7000	
Varianza			,559	
Desv. típ.			,74799	
Mínimo			6,79	
Máximo			10,02	
Rango			3,23	
Amplitud intercuartil			,96	
Asimetría			1,204	,448
Curtosis			1,872	,872

Peso soluble			Estadístico	Error típ.
Media			225,5919	22,47953
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior		179,3845	
	Límite superior		271,7992	
Media recortada al 5%			219,9062	
Mediana			218,0400	
Varianza			13643,890	
Desv. típ.			116,80706	
Mínimo			66,04	
Máximo			493,33	
Rango			427,29	
Amplitud intercuartil			185,40	
Asimetría			,647	,448
Curtosis			-,188	,872

Peso insoluble			Estadístico	Error típ.
Media			416,1348	47,42046
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior		318,6607	
	Límite superior		513,6090	
Media recortada al 5%			395,6424	
Mediana			418,6700	
Varianza			60714,900	
Desv. típ.			246,40394	
Mínimo			99,56	
Máximo			1180,67	
Rango			1081,11	
Amplitud intercuartil			264,13	
Asimetría			1,252	,448
Curtosis			2,393	,872

Tabla 3 (continuación).-Descripción estadística de las variables, peso total. Cloruro y nitrato en la fracción soluble (mg/m<sup>2</sup>y día). N=27.

Peso total			Estadístico	Error típ.
Media			641,7270	58,99379
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior		520,4636	
	Límite superior		762,9905	
Media recortada al 5%			622,4584	
Mediana			596,4400	
Varianza			93967,204	
Desv. típ.			306,54071	
Mínimo			206,90	
Máximo			1452,67	
Rango			1245,77	
Amplitud intercuartil			385,81	
Asimetría			,931	,448
Curtosis			1,010	,872

Cloruro			Estadístico	Error típ.
Media			23,8796	11,84188
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior		-,4617	
	Límite superior		48,2210	
Media recortada al 5%			12,1003	
Mediana			7,8600	
Varianza			3786,215	
Desv. típ.			61,53222	
Mínimo			3,45	
Máximo			327,20	
Rango			323,75	
Amplitud intercuartil			10,14	
Asimetría			4,964	,448
Curtosis			25,243	,872

Nitrato			Estadístico	Error típ.
Media			7,064667	1,5952700
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior		3,785542	
	Límite superior		10,343791	
Media recortada al 5%			6,393426	
Mediana			3,340000	
Varianza			68,712	
Desv. típ.			8,2892662	
Mínimo			,0130	
Máximo			26,8800	
Rango			26,8670	
Amplitud intercuartil			10,6300	
Asimetría			1,156	,448
Curtosis			,162	,872

Tabla 3 (continuación).-Descripción estadística de las variables, fosfato, sulfato y sodio en la fracción soluble (mg/m<sup>2</sup>y día). N=27.

Fosfato			Estadístico	Error típ.
Media			7,999333	2,5352766
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior		2,787998	
	Límite superior		13,210669	
Media recortada al 5%			5,792280	
Mediana			4,410000	
Varianza			173,546	
Desv. Típ.			13,173683	
Mínimo			,0000	
Máximo			66,8100	
Rango			66,8100	
Amplitud intercuartil			9,4300	
Asimetría			3,702	,448
Curtosis			16,037	,872

Sulfato			Estadístico	Error típ.
Media			44,6874	4,67362
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior		35,0806	
	Límite superior		54,2942	
Media recortada al 5%			43,0620	
Mediana			38,6500	
Varianza			589,754	
Desv. Típ.			24,28485	
Mínimo			12,57	
Máximo			108,10	
Rango			95,53	
Amplitud intercuartil			36,39	
Asimetría			1,040	,448
Curtosis			,742	,872

Sodio			Estadístico	Error típ.
Media			6,6793	1,69407
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior		3,1971	
	Límite superior		10,1615	
Media recortada al 5%			5,2150	
Mediana			3,7900	
Varianza			77,486	
Desv. Típ.			8,80263	
Mínimo			,72	
Máximo			43,28	
Rango			42,56	
Amplitud intercuartil			3,41	
Asimetría			3,366	,448
Curtosis			12,205	,872

Tabla 3 (continuación).-Descripción estadística de las variables amonio, potasio y magnesio en la fracción soluble (mg/m<sup>2</sup>y día). N=27.

Amonio			Estadístico	Error típ.
Media			2,85095	,819181
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior		1,16710	
	Límite superior		4,53480	
Media recortada al 5%			2,22642	
Mediana			1,12000	
Varianza			18,119	
Desv. típ.			4,256590	
Mínimo			,001	
Máximo			20,020	
Rango			20,019	
Amplitud intercuartil			4,119	
Asimetría			2,794	,448
Curtosis			9,791	,872

Potasio			Estadístico	Error típ.
Media			26,121137	10,426411 3
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior		4,689342	
	Límite superior		47,552932	
Media recortada al 5%			16,193621	
Mediana			8,260000	
Varianza			2935,171	
Desv. típ.			54,177222 1	
Mínimo			,0007	
Máximo			271,9000	
Rango			271,8993	
Amplitud intercuartil			15,2400	
Asimetría			4,014	,448
Curtosis			17,476	,872

Magnesio			Estadístico	Error típ.
Media			5,0107	1,19045
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior		2,5637	
	Límite superior		7,4578	
Media recortada al 5%			4,0751	
Mediana			2,2800	
Varianza			38,264	
Desv. típ.			6,18578	
Mínimo			,84	
Máximo			29,86	
Rango			29,02	
Amplitud intercuartil			2,74	
Asimetría			2,938	,448
Curtosis			9,834	,872

Tabla 3 (continuación).-Descripción estadística de las variables calcio en la fracción soluble, N= 27, y cinc y plomo en la fracción insoluble, N= 12. (mg/m<sup>2</sup>y día).

Calcio			Estadístico	Error típ.
Media			44,8544	6,00760
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior		32,5056	
	Límite superior		57,2032	
Media recortada al 5%			42,4848	
Mediana			35,4700	
Varianza			974,463	
Desv. típ.			31,21640	
Mínimo			4,61	
Máximo			127,00	
Rango			122,39	
Amplitud intercuartil			39,50	
Asimetría			1,286	,448
Curtosis			1,439	,872

Cinc			Estadístico	Error típ.
Media			10,3517	2,61261
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior		4,6013	
	Límite superior		16,1020	
Media recortada al 5%			9,7702	
Mediana			6,3100	
Varianza			81,909	
Desv. típ.			9,05035	
Mínimo			2,54	
Máximo			28,63	
Rango			26,09	
Amplitud intercuartil			16,33	
Asimetría			1,051	,637
Curtosis			-,369	1,232

Plomo			Estadístico	Error típ.
Media			,5217	,10402
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior		,2927	
	Límite superior		,7506	
Media recortada al 5%			,4913	
Mediana			,4250	
Varianza			,130	
Desv. Típ.			,36035	
Mínimo			,19	
Máximo			1,40	
Rango			1,21	
Amplitud intercuartil			,50	
Asimetría			1,417	,637
Curtosis			2,132	1,232

Tabla 3 (continuación).-Descripción estadística de las variables cobre, cadmio y hierro en la fracción insoluble (mg/m<sup>2</sup>y día). N=12.

Cobre		Estadístico	Error típ.
Media		,0975	,02474
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior Límite superior	,0430 ,1520	
Media recortada al 5%		,0917	
Mediana		,0500	
Varianza		,007	
Desv. Típ.		,08572	
Mínimo		,02	
Máximo		,28	
Rango		,26	
Amplitud intercuartil		,14	
Asimetría		1,120	,637
Curtosis		-,032	1,232

Cadmio		Estadístico	Error típ.
Media		,0375	,00906
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior Límite superior	,0176 ,0574	
Media recortada al 5%		,0361	
Mediana		,0250	
Varianza		,001	
Desv. típ.		,03137	
Mínimo		,01	
Máximo		,09	
Rango		,08	
Amplitud intercuartil		,06	
Asimetría		,849	,637
Curtosis		-,934	1,232

Hierro		Estadístico	Error típ.
Media		6,4383	1,29417
Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior Límite superior	3,5899 9,2868	
Media recortada al 5%		6,2054	
Mediana		4,2850	
Varianza		20,098	
Desv. típ.		4,48313	
Mínimo		2,22	
Máximo		14,85	
Rango		12,63	
Amplitud intercuartil		8,36	
Asimetría		,865	,637
Curtosis		-,831	1,232

CONSECUENCIAS AMBIENTALES DE LAS ALTERNATIVAS DE ACTUACIÓN  
 Proyecto HADA LIFE 02/ENV/E/274

Figura 4.- Materia particulada sedimentable: pH (unidades de pH), pesos de las fracciones soluble, insoluble, total. Cloruro, nitrato, fosfato y sulfato en la fracción soluble.

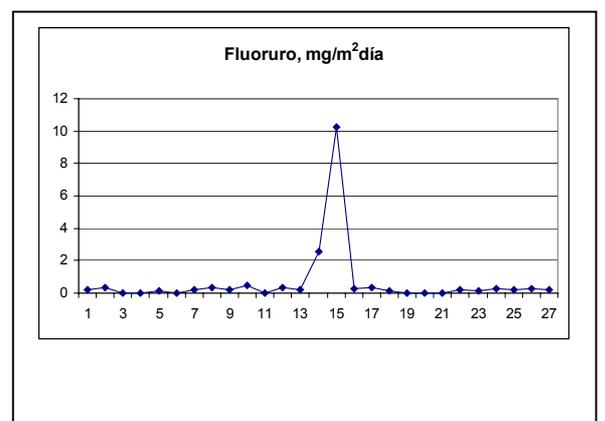
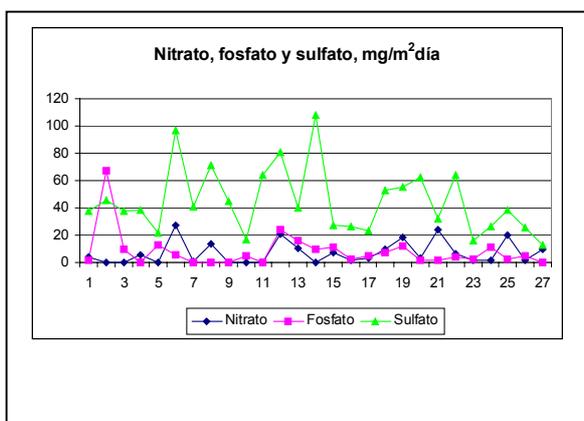
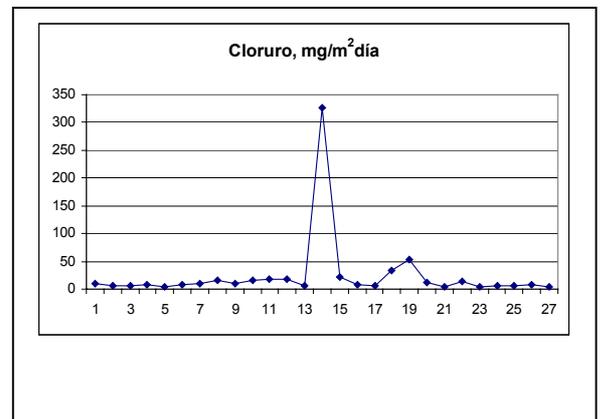
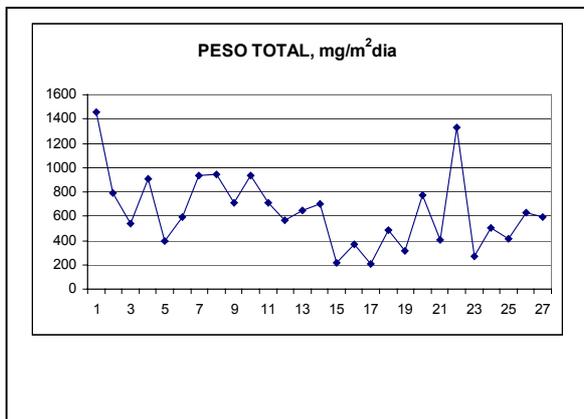
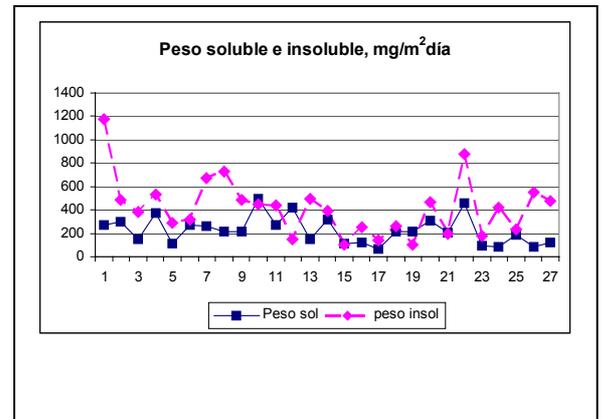
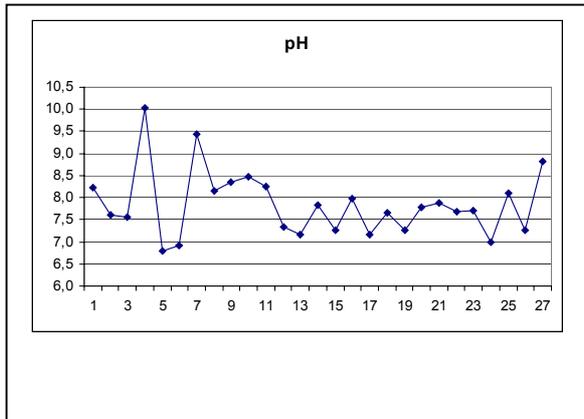


Figura 4 (continuación).- Materia particulada sedimentable: Sodio, amonio, potasio, magnesio y calcio en la fracción soluble. Cinc, hierro, plomo, cobre y cadmio en la fracción insoluble.

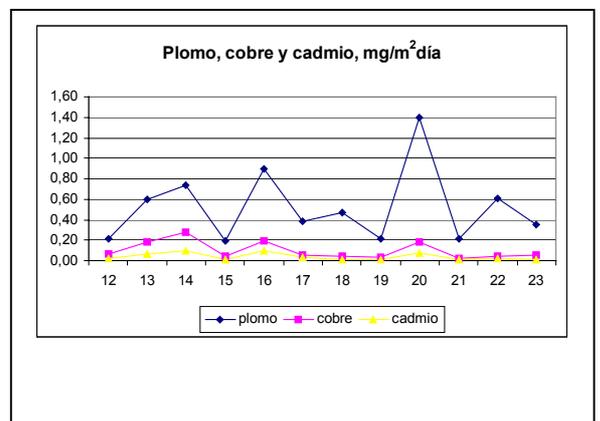
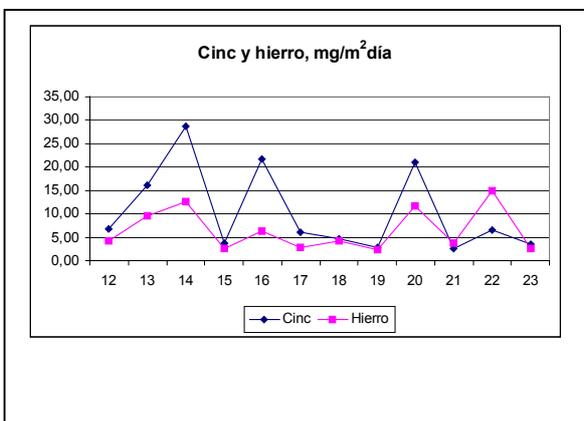
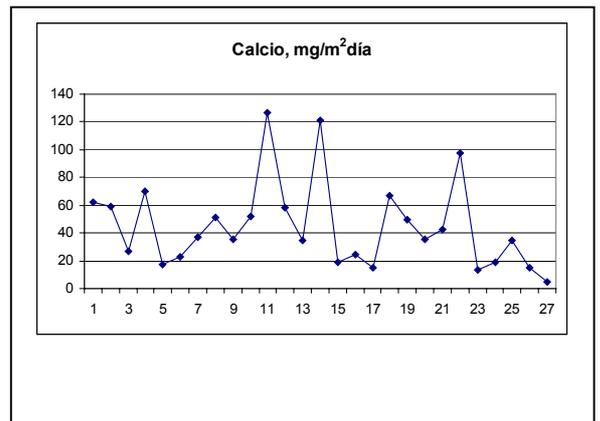
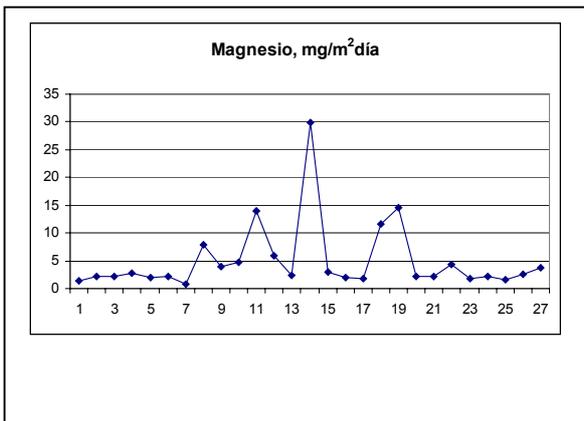
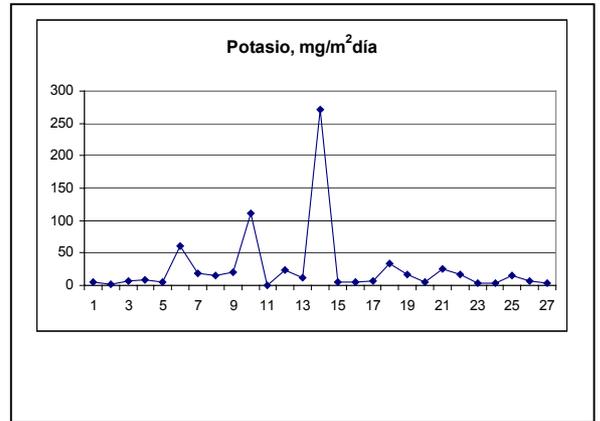
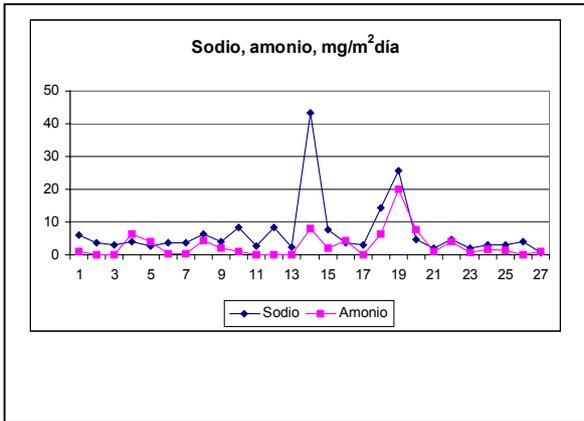


Figura 5.-Pesos de las fracciones soluble e insoluble, como porcentaje.

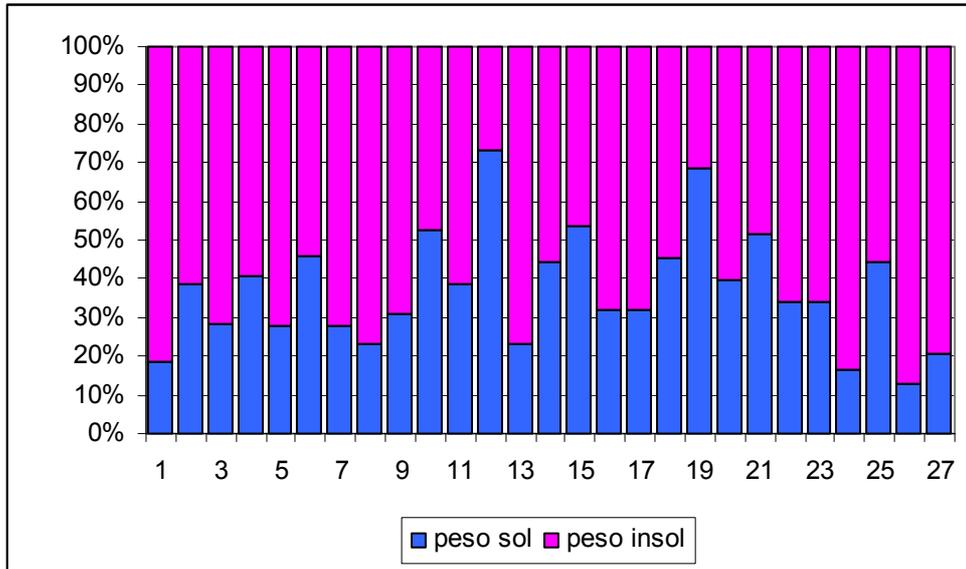


Tabla 4.-Valores medios de las variables estudiadas en el aerosol sedimentable para el captador de Los Mateos y el del Puerto de Cartagena.

Variable	Los Mateos media del periodo 2000-2004				Puerto de Cartagena			
	N	Media	Mínimo	Máximo	N	Media	Mínimo	Máximo
pH	34	6,64	3,50	8,00	27	7,84	6,79	10,02
Peso soluble	34	236,02	41,21	690,63	27	225,59	66,04	493,33
Peso insoluble	34	202,62	58,39	514,41	27	416,13	99,56	1180,67
peso total	34	438,63	128,48	961,90	27	641,73	206,90	1452,67
Cloruro	34	52,47	5,56	202,20	27	23,88	3,45	327,20
Nitrato	34	6,36	0,33	38,70	27	7,06	0,01	26,88
Fosfato	-	-	-	-	27	8,00	0,00	66,81
Sulfato	34	136,11	12,29	2051,00	27	44,69	12,57	108,10
Sodio	18	6,87	1,15	20,71	27	6,68	0,72	43,28
Amonio	18	13,77	0,27	56,54	27	2,85	0,001	20,02
Potasio	18	20,55	0,76	120,80	27	26,12	0,001	271,90
Magnesio	18	2,64	0,42	12,70	27	5,01	0,84	29,86
Calcio	18	21,55	5,30	81,45	27	44,85	4,61	127,00
Cinc	31	4,49	1,16	13,93	12	10,35	2,54	28,63
Plomo	31	0,27	0,09	0,57	12	0,52	0,19	1,40
Cobre	31	0,16	0,01	0,47	12	0,10	0,02	0,28
Cadmio	31	0,01	0,00	0,03	12	0,04	0,01	0,09
Hierro	31	10,32	3,37	23,05	12	6,44	2,22	14,85



### 3.2.- MATERIA PARTICULADA EN SUSPENSIÓN

A lo largo del periodo que constituye la base de datos del aerosol en suspensión, desde el 22 de abril del año 2004 hasta el 8 de marzo de 2005 se han recogido 169 muestras sobre filtros de fibra de vidrio y 11 sobre filtros de fibra de cuarzo.

En la figura 6 se presentan los valores encontrados, en cada uno de los días muestreados, para las partículas totales en suspensión (TPS,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). A lo largo del periodo de muestreo se han realizado 82 determinaciones de plomo. En la figura 7 se presentan los valores encontrados en cada día muestreado para el plomo (Pb,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Los metales cinc, cobre, hierro y cadmio se han analizado únicamente en los filtros de fibra de cuarzo, con lo que se recogieron 11 muestras para su análisis. En la figura 8 se recogen los valores hallados en cada una de estas muestras analizadas para los metales cinc, cobre, hierro y cadmio.

En la tabla 6 se recoge la descripción estadística de las variables estudiadas en el aerosol en suspensión. La tabla 7 muestra los valores medios anuales y de los periodos indicados para la fracción PM10, el plomo, cinc, cobre, hierro y cadmio en el captador ubicado en la Plaza de Bastarreche en la ciudad y el del puerto de Cartagena. Tenemos que destacar que los datos de los años 2003 y 2004 en la Plaza de Bastarreche se han obtenido a partir de muestras recogidas con un captador de alto volumen con punto de corte PM10, mientras que las muestras de los metales obtenidas en los años 199 y 2000 han sido tomadas con un captador de alto volumen sin punto de corte. En la tabla 8 se recogen los percentiles 5, 10, 25, 50, 75, 90 y 95 para la variable peso (PM10) en el aerosol atmosférico en suspensión. En la tabla 9 pueden verse el número de días en los que los niveles de peso (PM10) en el aerosol en suspensión se encuentran en diferentes rangos: <50, 50-100, 101-200, 201-300 y > 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

En la tabla 10 se muestran los coeficientes de correlación encontrados entre las variables estudiadas en el aerosol atmosférico en suspensión, se han sombreado las correlaciones con significación estadística al 99%.

### 3.3.-RELACIÓN ENTRE MATERIA PARTICULADA SEDIMENTABLE Y SUSPENSIÓN.

La tabla 7 muestra los coeficientes de correlación obtenidos entre las variables análogas estudiadas en el aerosol sedimentable y en suspensión. La figura 9 recoge los diagramas de dispersión de las parejas de variables y la recta de regresión que pasa por el origen.

Figura 6.- Aerosol en suspensión: PM10,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

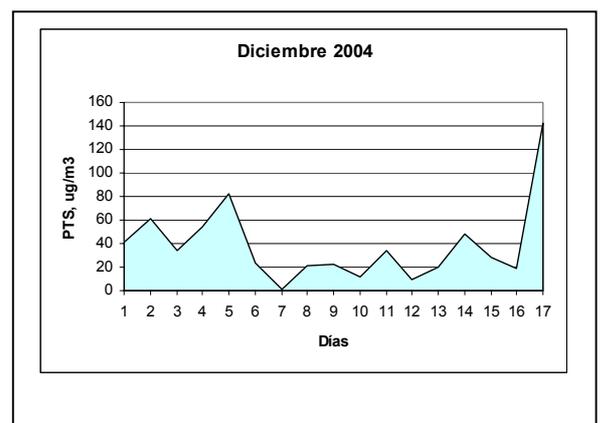
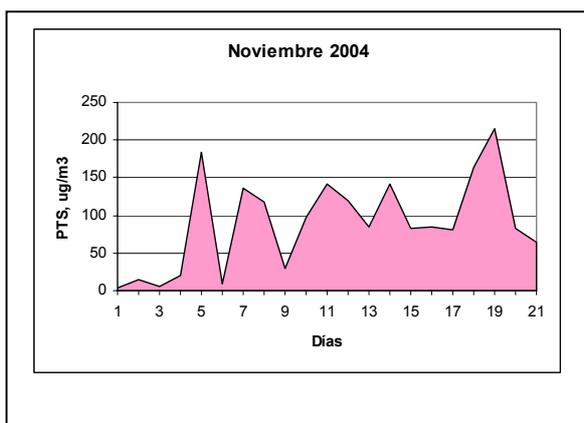
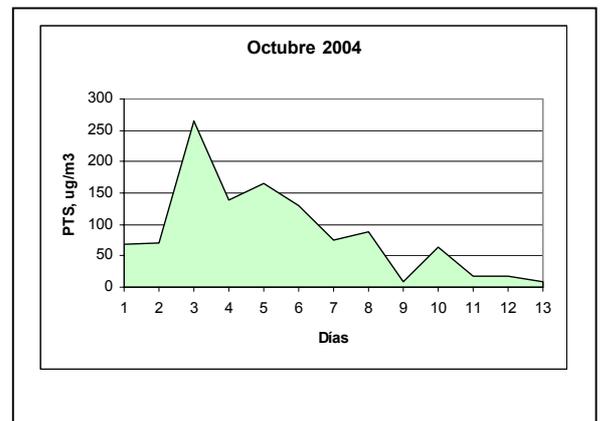
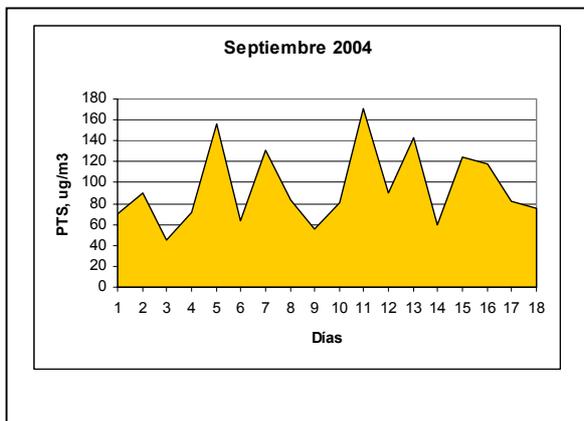
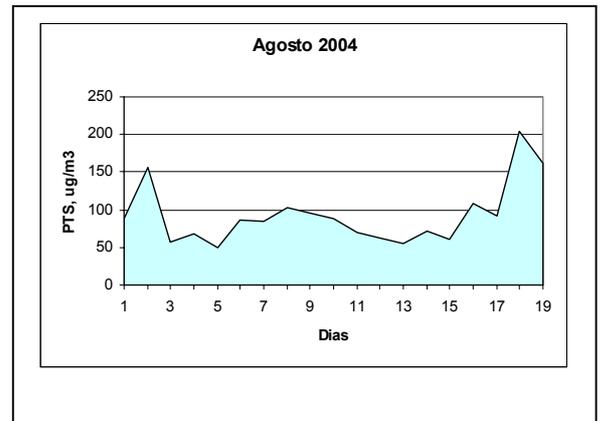
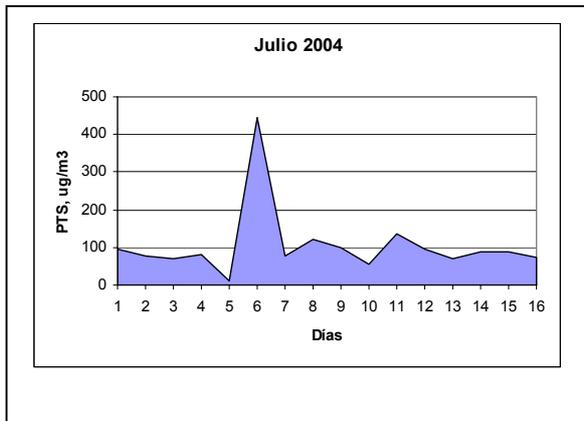


Figura 6 (continuación).- Aerosol en suspensión: PM10,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

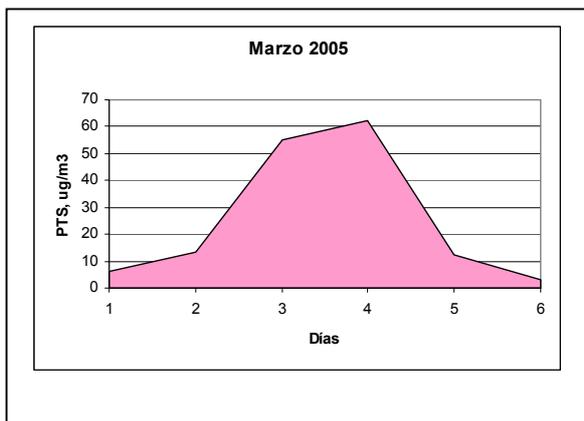
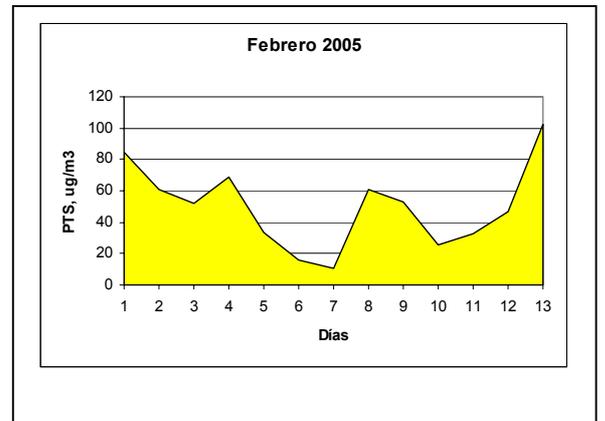
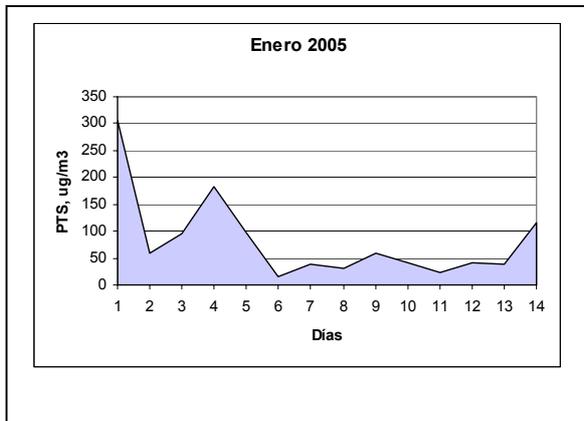


Figura 7.- Aerosol en suspensión (PM10): Plomo,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

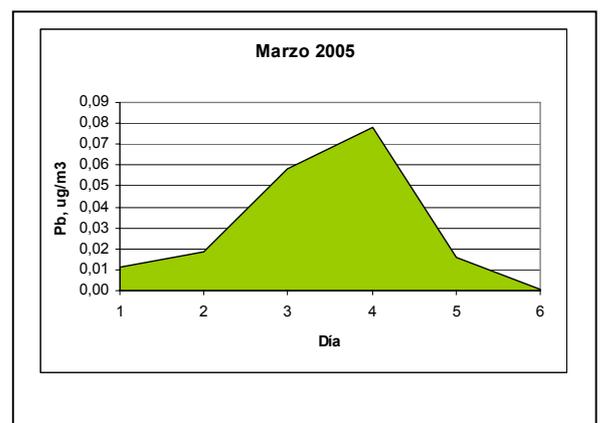
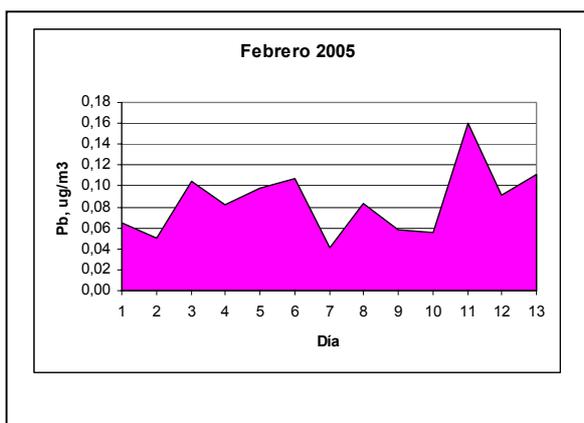
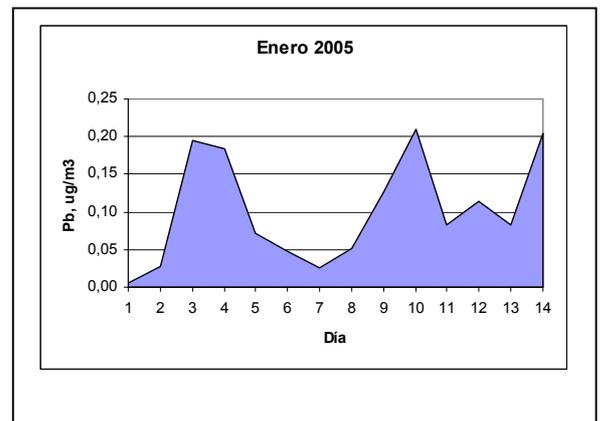
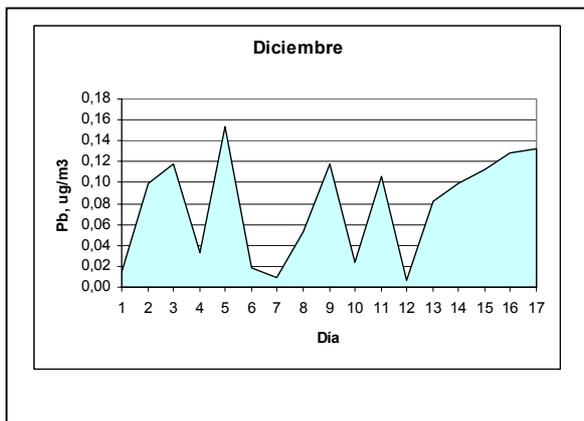
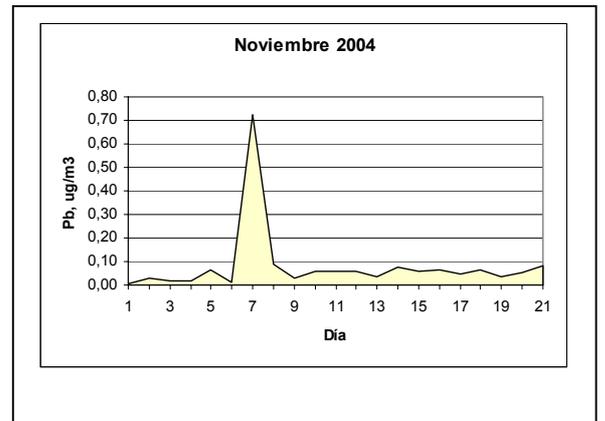
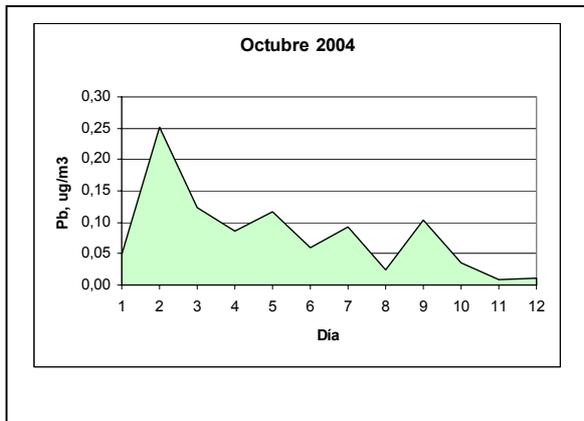


Figura 8.- Aerosol en suspensión (PM10): Cinc, cobre, hierro,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , y cadmio,  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

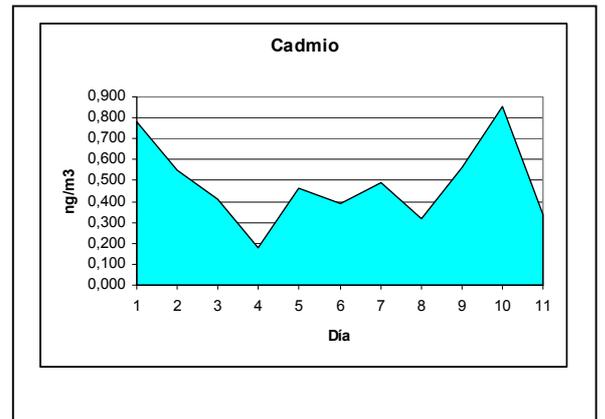
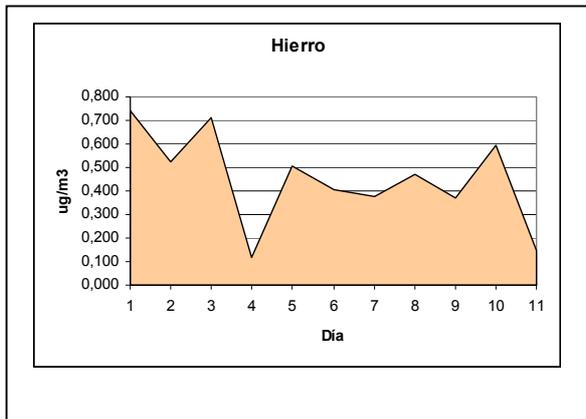
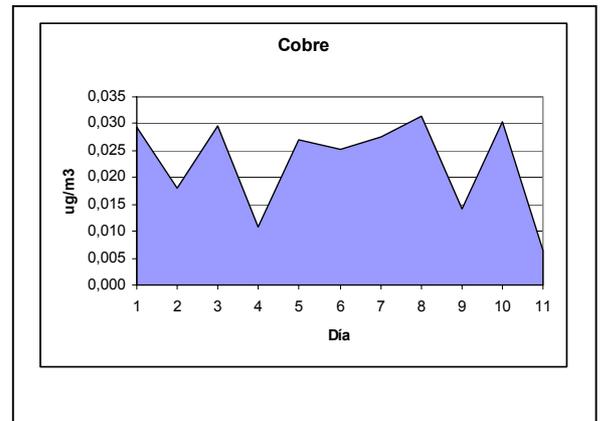
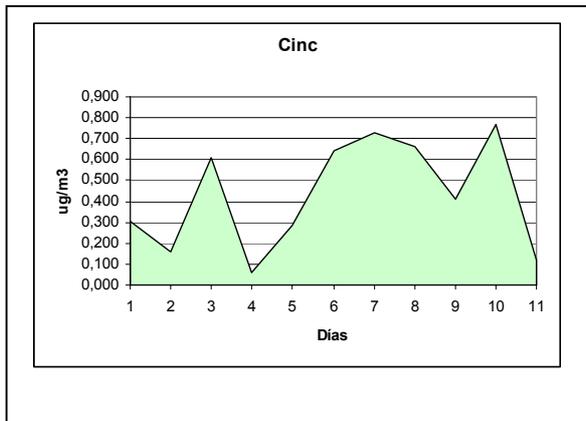


Tabla 6.- Descripción estadística d las variables estudiadas en el aerosol en suspensión.  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Peso PM10		Estadístico	Error típ.
N=180	Media	92,3745	6,75361
	Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior 79,0475 Límite superior 105,7014	
	Media recortada al 5%	80,5645	
	Mediana	75,5548	
	Varianza	8210,036	
	Desv. típ.	90,60925	
	Mínimo	1,59	
	Máximo	789,91	
	Rango	788,32	
	Amplitud intercuartil	59,39	
	Asimetría	3,850	,181
	Curtosis	22,434	,360

Plomo (PM10)		Estadístico	Error típ.
N=83	Media	,0802	,00971
	Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior ,0609 Límite superior ,0996	
	Media recortada al 5%	,0699	
	Mediana	,0630	
	Varianza	,008	
	Desv. típ.	,08849	
	Mínimo	,00	
	Máximo	,72	
	Rango	,72	
	Amplitud intercuartil	,07	
	Asimetría	4,918	,264
	Curtosis	33,970	,523

Cinc		Estadístico	Error típ.
N=11	Media	,4319	,07850
	Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior ,2569 Límite superior ,6068	
	Media recortada al 5%	,4341	
	Mediana	,4130	
	Varianza	,068	
	Desv. típ.	,26036	
	Mínimo	,06	
	Máximo	,77	
	Rango	,71	
	Amplitud intercuartil	,50	
	Asimetría	-,123	,661
	Curtosis	-1,709	1,279

CONSECUENCIAS AMBIENTALES DE LAS ALTERNATIVAS DE ACTUACIÓN  
 Proyecto HADA LIFE 02/ENV/E/274

Tabla 6(continuación).- Descripción estadística d las variables estudiadas en el aerosol en suspensión. Cobre y hierro  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , cadmio  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

Cobre			Estadístico	Error típ.
N=11	Media		,0227	,00265
	Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior	,0168	
		Límite superior	,0286	
	Media recortada al 5%		,0231	
	Mediana		,0271	
	Varianza		,000	
	Desv. típ.		,00879	
	Mínimo		,01	
	Máximo		,03	
	Rango		,03	
	Amplitud intercuartil		,02	
	Asimetría		-,858	,661
	Curtosis		-,808	1,279

Hierro			Estadístico	Error típ.
	Media		,4516	,06033
	Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior	,3172	
		Límite superior	,5861	
	Media recortada al 5%		,4539	
	Mediana		,4695	
	Varianza		,040	
	Desv. típ.		,20008	
	Mínimo		,12	
	Máximo		,74	
	Rango		,62	
	Amplitud intercuartil		,22	
	Asimetría		-,310	,661
	Curtosis		-,368	1,279

Cadmio			Estadístico	Error típ.
N=11	Media		,4853	,05954
	Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior	,3527	
		Límite superior	,6180	
	Media recortada al 5%		,4819	
	Mediana		,4621	
	Varianza		,039	
	Desv. típ.		,19746	
	Mínimo		,18	
	Máximo		,85	
	Rango		,67	
	Amplitud intercuartil		,22	
	Asimetría		,612	,661
	Curtosis		,151	1,279

Tabla 7.-Resultados medios anuales y de los periodos presentados para la materia particulada en suspensión PM10, el plomo, cinc, cobre y hierro ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y cadmio ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) en el captador de la Plaza de Bastarreche y en el puerto de Cartagena, N= número de muestras, valores máximo y mínimo. Las muestras de la Plaza de Bastarreche del año 2003 y 2004 han sido tomadas con cabezal con punto de corte PM10, las de 1999 y 2000 (resto de los metales) con captador de alto volumen sin punto de corte. N= número de muestras, valores máximo y mínimo.

	Plaza de Bastarreche					Puerto de Cartagena				
		N	Media	Mínimo	Máximo		N	Media	Mínimo	Máximo
PM10	2003	273	42,96	12,87	102,93	2005	33	58,87	3,22	305,69
	2004	365	39,06	8,40	340,34	2004	147	99,90	1,59	789,91
	Media	638	40,73	8,40	340,34	Media	180	92,37	1,59	789,91
Plomo	2003	247	0,09	0,03	0,23	2005	33	0,08	$6 \times 10^{-4}$	0,21
	2004	274	0,06	0,02	0,38	2004	50	0,08	0,01	0,72
	media	521	0,07	0,02	0,38	Media	83	0,08	$6 \times 10^{-4}$	0,72
Cinc	1999	17	1,30	0,42	3,00	2005	7	0,52	,12	,77
	2000	43	1,48	0,63	3,66	2004	4	0,28	,06	,61
	Media	60	1,43	0,42	3,66	Total	11	0,43	,06	,77
Cobre	1999	17	5,01	2,49	12,73	2005	7	0,02	,01	,03
	2000	43	5,49	2,49	12,47	2004	4	0,02	,01	,03
	Media	60	5,35	2,49	12,73	Total	11	0,02	,01	,03
Hierro	1999	17	2,58	1,08	4,71	2005	7	0,41	,14	,60
	2000	43	2,22	0,88	3,74	2004	4	0,53	,12	,74
	Media	60	2,32	0,88	4,71	Total	11	0,45	,12	,74
Cadmio	1999	17	0,06	0,02	0,22	2005	7	0,49	,32	,85
	2000	43	0,05	0,03	0,11	2004	4	0,48	,18	,78
	Media	60	0,06	0,02	0,22	Total	11	0,49	,18	,85

Tabla 8.-Percentiles para la variable peso (PM10) en el aerosol atmosférico en suspensión.

	Percentiles						
	5	10	25	50	75	90	95
Promedio ponderado(definición 1)	9,6810	17,5026	47,1174	75,5548	106,5070	163,9762	249,9682

Tabla 9.- Número de días en los que los niveles de peso (PM10) en el aerosol en suspensión se encuentran en los rangos indicados.

Concentración	<50	50-100	101-200	201-300	>300
Nº de días	48	84	35	8	5

CONSECUENCIAS AMBIENTALES DE LAS ALTERNATIVAS DE ACTUACIÓN  
 Proyecto HADA LIFE 02/ENV/E/274

Tabla 10.-Correlaciones bivariadas entre las variables estudiadas en el aerosol en suspensión. En las tablas aparece el coeficiente de correlación de Pearson, están sombreadas las correlaciones significativas al 99%.

	Peso	plomo	cinc	cobre	hierro	cadmio
peso	1,0					
N	180,0					
plomo	0,3	1,0				
N	83,0	83,0				
cinc	0,2	0,9	1,0			
N	11,0	11,0	11,0			
cobre	0,7	0,6	0,8	1,0		
N	11,0	11,0	11,0	11,0		
hierro	0,8	0,3	0,4	0,8	1,0	
N	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	
cadmio	0,5	0,6	0,3	0,4	0,7	1,0
N	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0

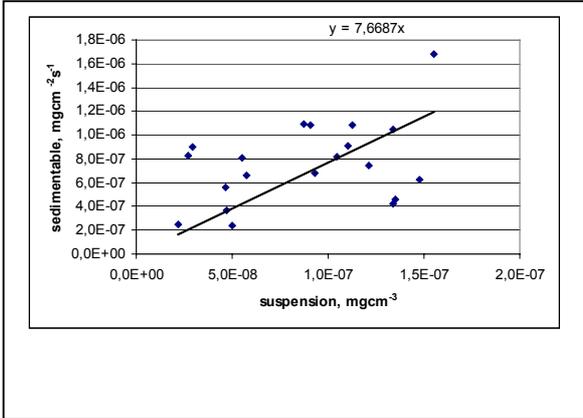
Tabla 11.- Coeficiente de correlación entre las variables análogas estudiadas en el aerosol sedimentable y en suspensión.

		Peso suspensión			Plomo suspensión
Peso total sedimentable	Correlación de Pearson	,412	Plomo sedimentable	Correlación de Pearson	-,518
N=20	Sig. (bilateral)	,071	N=9	Sig. (bilateral)	,154

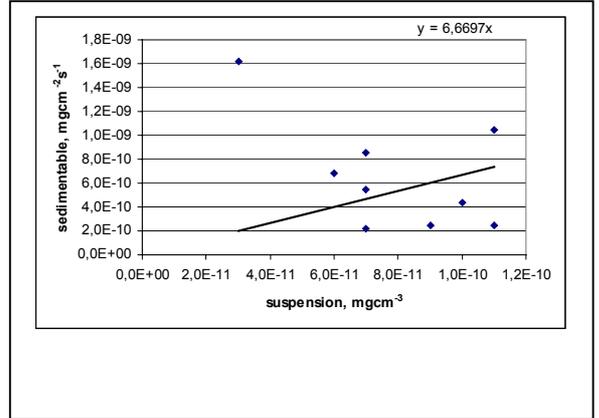
		Cinc suspensión	Cobre suspensión	Hierro suspensión	Cadmio suspensión
Cinc sedimentable	Correlación de Pearson	-,421	-,082	,245	-,049
N=8	Sig. (bilateral)	,299	,847	,560	,909
Cobre sedimentable	Correlación de Pearson	-,434	-,036	,323	,011
N=8	Sig. (bilateral)	,283	,933	,435	,980
Hierro sedimentable	Correlación de Pearson	-,455	-,227	,196	,001
N=8	Sig. (bilateral)	,257	,588	,641	,998
Cadmio sedimentable	Correlación de Pearson	-,373	,019	,285	-,018
N=8	Sig. (bilateral)	,363	,964	,493	,966

Figura 9.- Diagramas de dispersión de las parejas de variables medidas en el aerosol sedimentable y en suspensión. La pendiente de la recta de regresión representa la velocidad de deposición en cm/s.

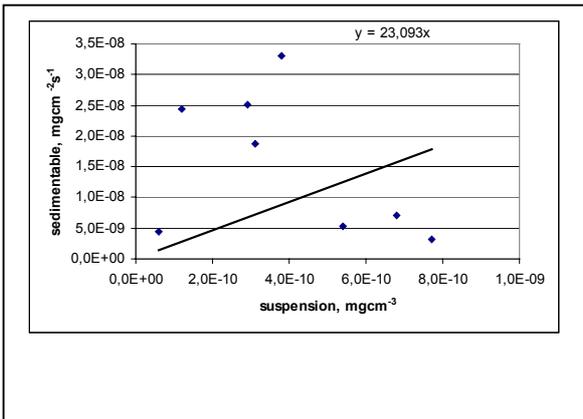
Peso



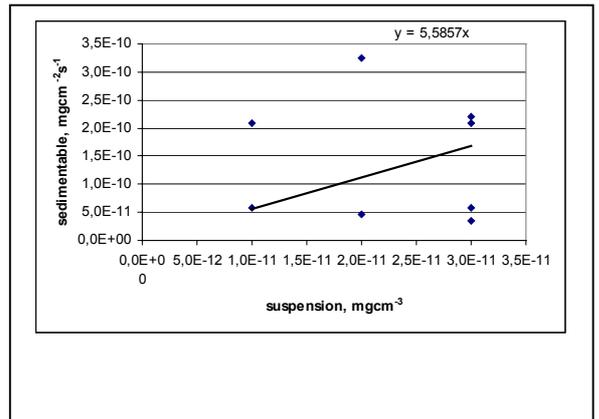
Plomo



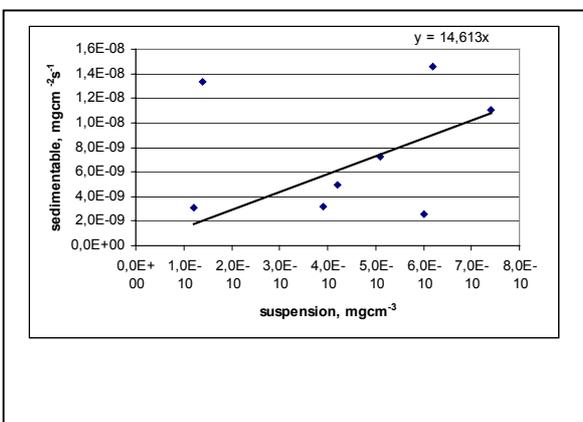
Cinc



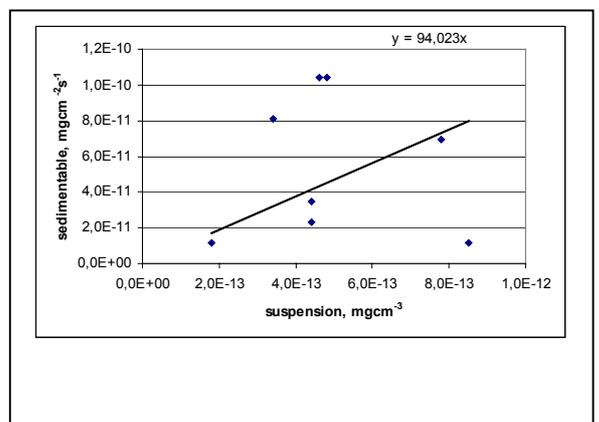
Cobre



Hierro



Cadmio



#### 4.-DISCUSIÓN

Uno de los efectos más visibles de la contaminación atmosférica es el ensuciamiento y el deterioro de las superficies que la presencia de materia particulada origina, junto con la incidencia directa y negativa que la misma tiene sobre la salud de las poblaciones. El trasiego de mercancías, ligado a la actividad que se desarrolla en un puerto comercial va a determinar la presencia de materia particulada. Cuando la concentración de ésta es muy alta pueden producirse situaciones episódicas, y en algunos casos, quejas de la población que objetiva o subjetivamente, ve en la materia particulada una fuente de riesgo. Así por ejemplo, en la ciudad de Barcelona y coincidente con la polinización de los pinos (*Pinus sp.*) es frecuente la recepción de llamadas en los servicios de protección civil y de medio ambiente por denuncias relacionadas con la presencia de un polvo amarillo (el polen del pino) que es confundido con azufre por los ciudadanos. En otras ocasiones, se han producido situaciones realmente peligrosas, que han condicionado un aumento en la morbilidad por determinadas enfermedades. Tal es el caso de los brotes asmáticos epidémicos que en la década de los años 80 se produjeron en las ciudades de Barcelona y Cartagena y que se han relacionado con labores de descarga de haba de soja en sus respectivos puertos, Antó et al.,1989, Hernando et al, 1991.

Durante el periodo que hemos estudiado en el puerto de Cartagena, y utilizando como fuente de información la propia Autoridad Portuaria de Cartagena y el Servicio de Medio Ambiente del Ayuntamiento, no se ha producido ninguna situación que se pueda definir como episódica, tan solo alguna queja por material sedimentado por parte de personal que trabaja en las industrias adyacentes a la zona de descarga de la dársena de Escombreras. En los buscadores en INTERNET tampoco aparecen referencias a problemas de contaminación atmosférica o quejas que tengan su origen en el puerto de Cartagena.

Vamos a comentar los resultados obtenidos en este estudio divididos en tres apartados, materia particulada sedimentable, en suspensión, y la relación existente entre ambas.

##### 4.1.-MATERIA PARTICULADA SEDIMENTABLE

La incidencia más evidente de la materia particulada sedimentable es el ensuciamiento que ocasiona, Vallack and Shillito, 1998, sin embargo, el muestreo de aerosoles en relación a la salud, implica no sólo la vía de inhalación, sino también la ruta ecológica, ej. la cadena trófica, Vincent, 1989, a la que contribuye de un modo importante la deposición atmosférica. Por ello, consideramos importante el estudio de la fracción gruesa del aerosol atmosférico, dependiendo del proceso principal de transferencia desde la atmósfera a las superficies, la deposición se denomina, húmeda o seca, entendiéndose por depósito total la suma de las dos. Así, la Directiva 2004/107/CE, de 15 de diciembre de 2004, D.O.UE de 26 de enero de 2005, define “depósito total o bruto” como la masa total de contaminantes transferida de la atmósfera a las superficies (por ejemplo, suelos, vegetación, agua, edificios, etc.) en una zona determinada durante un periodo determinado.

En la actualidad no existe un criterio cuantitativo establecido para el muestreo de la materia particulada sedimentable. Sin embargo, el problema local de la precipitación de polvo, arenas y carbonillas en las zonas próximas a instalaciones industriales ha sido reconocido desde hace muchos años. De hecho, en el año 1975 se incorpora, en la legislación española, como parámetro de vigilancia de la calidad del aire, el aerosol sedimentable, en el Decreto 833, se fijaba un límite de  $300 \text{ mg/m}^2$  y día para este parámetro.

A lo largo de los años se va asentando la idea de la importancia de la vigilancia de la calidad del aire en relación con la salud, enfocando las repercusiones sobre ésta hacia la vía inhalatoria como puerta de entrada al organismo. Como consecuencia de esta actitud se van desarrollando los criterios de muestreo de materia particulada, aerosol total, muestreo PM10; PM 2,5 o PM 1, hasta el punto de que la trasposición a derecho interno de la directiva Europea 1999/30/CE, el R.D. 1073 de 2002, BOE de 30 octubre de 2002, deroga de forma expresa los aspectos relacionados con la materia particulada sedimentable recogidos en la normativa del año 1975.

Sin embargo, en octubre de 2000, el Working Group on Arsenic, Cadmium and Níquel Compounds de la Dirección General de Medio Ambiente de la Comisión Europea había publicado la Versión Final de la Posición Común en relación con la contaminación del aire por compuestos de arsénico, cadmio y níquel, en la que analiza de modo detallado la deposición atmosférica y la introduce en la evaluación de riesgo, concluyendo que esta vía de entrada no puede ignorarse para el caso del cadmio, metal para el que propone un valor límite ambiental en el rango de 2,5 a  $5 \text{ mg/m}^2$  y día en zonas urbanas e industriales. De hecho, la directiva 2004/107/CE, Diario Oficial de la UE de 26 de enero de 2005, aunque no establece ningún valor límite para el depósito si que indica la necesidad de evaluar el depósito total de arsénico, cadmio, mercurio, níquel, benzo(a)pireno y los demás hidrocarburos aromáticos policíclicos establecidos en base al apartado 8 del artículo 4. En el apartado 13 del artículo 4 también se hace indica que en la sección IV del anexo V se establecerá las técnicas de referencia para la medida de los depósitos totales de estas sustancias. En el referenciado epígrafe del anexo se lee “El método de referencia para el muestreo de los depósitos de arsénico, cadmio, mercurio, níquel e hidrocarburos aromáticos policíclicos se basará en la exposición de indicadores de depósito cilíndricos de dimensiones normalizadas. A falta de método normalizado CEN, los Estados miembros podrán utilizar los métodos normalizados nacionales”.

Es importante destacar que, la deposición atmosférica constituye el mecanismo más importante por el que los contaminantes suspendidos en la atmósfera impactan sobre los sistemas acuático y terrestre. La evaluación cualitativa y cuantitativa de los depósitos atmosféricos es esencial para entender las variaciones regionales, para determinar cuando las cargas críticas son excedidas y para demostrar, mediante el análisis de tendencias plurianual, la eficiencia de las medidas de reducción de emisiones, a escala regional, Balestrini et al., 2000, Peters et al., 2002.

Un parámetro de interés en el estudio de la materia particulada sedimentable es el pH de la disolución que forma la fracción soluble. La atmósfera es un oxidante potente, los gases emitidos a ella, principalmente  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_2$  resultan oxidados hasta sulfato o nitrato, en procesos que se producen tanto en fase gaseosa como acuosa,

determinados ácidos orgánicos pueden ser emitidos desde fuentes naturales y antropogénicas, por oxidación de compuestos orgánicos. El resultado de todas estas reacciones es la existencia en la atmósfera de ácidos tanto en fase gaseosa como en el aerosol (sólido o líquido). Esta especie ácida es retirada de la atmósfera por deposición. Por otro lado, la presencia en la atmósfera de compuestos básicos como  $\text{NH}_3$  o  $\text{CaCO}_3$  tiene un efecto neutralizador. Se considera que valores de pH entre 5.0 y 5.6 pueden estar influidos por emisiones de origen antropogénico, mientras que pH por encima de 5,6 no están influenciados por las actividades humanas, o existe la suficiente capacidad de tamponamiento para que la acidificación no ocurra, Seinfeld y Pandis, 1998. Tal y como podemos observar en la figura 4 para este parámetro y en la descripción estadística de las variables, recogida en la tabla 2, el valor más bajo de pH encontrado ha sido de 6.8, existiendo una capacidad muy importante de tamponamiento en el seno de nuestro aerosol. Efectivamente, la relación encontrada entre las especies ácidas y alcalinas estudiadas en el aerosol, y el hecho de que se deba principalmente a la presencia de calcio en el mismo, pone de manifiesto esta capacidad neutralizante, consecuencia de la incorporación al aerosol de carbonato cálcico, Al-Momami, 2003.

Como hemos indicado, las medidas de materia sedimentable total se utilizan principalmente para identificar el ensuciamiento debido al depósito local. Muchas de las quejas que se reciben las redes de vigilancia de la calidad del aire son debidas a depósitos de materia particulada, así en Hamilton-Wentworth el Ministerio de Medio Ambiente recibió en el año 1994 un total de 1139 quejas, de ellas el 65% hacía referencia a temas de contaminación atmosférica como polvo, olores y humos, siendo ocasionadas el 41% del total por la materia particulada y el humo, The Ontario Ministry of Environment, 1999. Cuando la deposición se utiliza como indicador ambiental específico, da una mejor idea de sí y en qué grado, una buena práctica se está aplicando, Australian State of the Environment 2001.

El depósito recogido ligado a la actividad portuaria en Cartagena presenta valores muy altos, así en el periodo estudiado de un total de 27 muestras sólo en tres muestras no se supera el umbral de  $300 \text{ mg/m}^2$  y día, correspondientes a las muestras 17, 15 y 23 (las fechas se encuentran en la tabla 2). En los estudios de materia particulada sedimentable realizados por nuestro grupo de trabajo en la ciudad de Cartagena para el periodo 1991 a 2004, encontramos que el valor umbral de  $300 \text{ mg/m}^2$  y día se supera en el captador de Los Mateos, y hasta el año 2001 en los captadores de RENFE y FEVE, Vergara, 2005. Indudablemente, las actividades industriales desarrolladas en las proximidades de un captador determinan un incremento en los niveles de depósito en relación con el recogido en otras zonas más alejadas del foco generadores.

En un estudio realizado en Hamilton, Canadá, se señalan unos valores medios de depósito de  $240 \text{ mg/m}^2$  y día para zonas industriales, Irvine et al., 1989. Por otro lado, el estudio de la materia particulada sedimentable realizado en Varanasi, India, muestra los valores medios mayores para el punto de muestreo situado cercano a un depósito de carbón y con intenso tráfico rodado, los valores más altos corresponden al mes de abril con  $2550 \text{ mg/m}^2$  y día, con un valor medio anual de  $520 \text{ mg/m}^2$  y día, los valores menores los encuentran en una zona que definen como urbana, con un valor medio de  $266 \text{ mg/m}^2$  y día, Tripathi et al, 1991.

En cuanto a la distribución del peso del depósito entre las fracciones soluble e insoluble, para el conjunto de los datos recogidos en el periodo estudiado se encuentra que el 35 % corresponde a la fracción soluble y el restante 65% a la insoluble. Analizando este dato muestra a muestra, figura 5, podemos observar como únicamente 5 (muestras 10, 12, 15, 19 y 21) de las 27 muestras presentan porcentajes de fracción insoluble por debajo del 50 %, 6 muestras presentan porcentajes de materia insoluble entre el 50 y el 60%, 7 muestras entre el 60 y el 70%, 6 muestras entre el 70 y el 80 % y 3 muestras presentan porcentajes de materia insoluble entre el 80 y el 90%. Este dato diferencia el aerosol sedimentable recogido en las proximidades del puerto de Cartagena, del estudiado por nuestro grupo en el resto de la ciudad, en el que como media un 60% corresponde a la fracción soluble. Sin embargo el comportamiento encontrado para el captador ubicado en el puerto de Cartagena es el más normalmente indicado en la literatura especializada. Así Tripathi et al., 1991, indican porcentajes de fracción insoluble superiores al 60% en todos los puntos de muestreo en Varanasi, superiores al 86 % encuentran estos porcentajes Nasralla et al., 1986, en El Cairo, y Ganor et al., 2003, para la deposición en el Lago Kinneret, dan valores medios para años hidrológicos de depósito total y fracción insoluble, cuyo valor medio expresado como porcentaje resulta ser del 52%, señalando estos autores que el contenido en la fracción mineral insoluble es muy variable a lo largo del año, dependiendo de las violentas tormentas de arena que se producen en la zona.

Las diferentes actividades portuarias, y las mercancías trasegadas en el puerto incidirán en el tipo de sustancias presentes en el aerosol y su comportamiento. Tanto la presencia de lluvias como de compuestos que den acidez al depósito pueden condicionar un aumento en la fracción soluble del mismo.

El contenido en aniones solubles encontrado en la materia particulada del captador ubicado en el puerto de Cartagena, muestra concentraciones de los aniones cloruro y sulfato por debajo de las obtenidas en el punto de muestreo de Los Mateos, mientras que los valores de nitrato son similares a los de ese punto de muestreo. Los valores de cloruro encontrados coinciden con los indicados por Contreras y Blanco, 1986, para Gijón. Los de sulfato se encuentran en el orden de magnitud de los referenciados por Narsalla et al., 1986 para El Cairo, o los obtenidos en la zona urbana de Cartagena, Vergara, 2005. Para el nitrato, el valor medio para el periodo estudiado es del orden de magnitud del indicado por Balestrini et al., 2000 para Longone (Italia). En cuanto al fosfato, en los captadores ubicados en Cartagena, este anión deja de ser detectado a partir del año 2001. En las muestras estudiadas en el puerto de Cartagena se ha detectado en 22 de las 27 muestras, con un valor medio similar al encontrado para el nitrato.

Los cationes analizados en la fracción soluble presentan valores medios similares a los encontrados como media del periodo 2000-2004 para Los Mateos para el sodio y el potasio, para el amonio el valor encontrado es menor que el valor medio de Los Mateos. Sin embargo es similar al encontrado para Los Mateos en el año 2003, Vergara, 2005. Los valores de Calcio y magnesio son mayores que los encontrados en Los Mateos, y como ocurre, en general, para esta variable en la ciudad el calcio alcanza niveles unas diez veces mayores que el magnesio. Los aniones y cationes analizados en la fracción soluble pueden tener tanto un origen natural como antropogénico, influyendo

de un modo importante a sus niveles los diferentes graneles y mercancías manejados en el puerto de Cartagena.

El balance iónico realizado muestra un déficit de especies aniónicas, por lo que sería interesante definir las concentraciones de bicarbonatos así como la presencia de ácidos orgánicos en las muestras de materia sedimentable.

Las concentraciones de los metales cinc, plomo y cadmio estudiados en la fracción insoluble de la materia particulada sedimentable recogida en el puerto muestra valores superiores a la media encontrada para Los Mateos en el periodo 2000-2004, y menores valores para el cobre y el hierro. En general los valores de depósito de estos metales en nuestra ciudad son altos, y se encuentran relacionados con las actividades industriales, incluida la actividad del puerto, realizadas en ella, pero también se encuentran ligadas a la resuspensión de los suelos de la zona enriquecidos en estos metales, Moreno Grau et al., 2002.

Como puede observarse en la tabla 5, el peso de las fracciones soluble e insoluble se correlaciona con el peso total, siendo mayor el coeficiente de correlación entre el peso de la fracción insoluble y el peso total. Sulfato y calcio presentan una correlación positiva y significativa al 99% con el peso de la fracción soluble. Las variables estudiadas en la fracción cloruros, sulfato y sodio muestran coeficientes de correlación positivos y significativos al 99%, mientras que nitrato, fosfato y amonio (que sólo lo hace con el sodio) no se correlacionan de modo significativo con el resto de las variables estudiadas. Este comportamiento podría explicarse como la procedencia diferenciada de estas variables, así aquellas que presentan altas correlaciones podrían señalarse como de la misma procedencia, mientras que las fuentes de las que no se correlacionan de modo intenso sería otra distinta, Hopke, 1992, Jaradat et al., 1999. Algo similar podemos observar que ocurre con los metales de la fracción insoluble, cinc, plomo, cadmio y cobre tiene correlaciones positivas y significativas, mientras que para el hierro no se alcanza el 99% de significación, lo que podríamos entender como un origen distinto del hierro. De los metales estudiados el hierro es el que presenta la mayor correlación, positiva y significativa al 99%, con el peso de la fracción insoluble y el peso total.

#### 4.2.-MATERIA PARTICULADA EN SUSPENSIÓN

Una de las razones básicas por las que se estudian los aerosoles en suspensión es el grave peligro para la salud, Wark y Warner, 1999, que su presencia supone. La vía de entrada principal es la respiratoria. A lo largo de los años se ha ido asentando la idea de los muestreos de aerosoles relacionados con la salud, y por ello se ha ido centrando la atención en las fracciones más pequeñas del aerosol, ya que la probabilidad de acceder a zonas profundas de las vías respiratorias aumenta de modo importante con el tamaño de partícula. Uno de los criterios de muestreo de aerosoles en relación con la salud es el PM10, ya que diversos estudios han puesto de manifiesto que la mediana de la distribución acumulada de partículas que alcanzan la región traqueobronquial se encuentra, aproximadamente, en 10µm, Vincent, 1989. Es decir, el 50%, en masa, de las partículas que alcanzan esta región son  $\leq 10 \mu\text{m}$ .

Este hecho se ha ido plasmando en toda la legislación ambiental, así en Europa la directiva 1999/30/CE de 22 de abril, se fijan los valores límite para partículas y plomo, entre otros contaminantes, esta directiva fue traspuesta a derecho interno en el R.D. 1073/2002. de 18 de octubre. En relación con las partículas se señalan dos fases, una primera en el que para la protección de la salud humana, se fija el valor promedio de 24 horas en  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , y el valor límite anual para un año civil en  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , la segunda fase es algo más estricta en lo relativo a la media del año civil. En cuanto al plomo, se fija un valor límite de media anual de  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Si observamos los resultados de PM10 obtenidos de las muestras tomadas en el puerto de Cartagena, veremos que los valores son muy altos, excediendo las medias anuales obtenidas los valores límites de la norma, y los datos diarios superan con frecuencia el límite impuesto por la misma. De los 180 días que integran la base de datos sólo en 48 se han obtenido valores diarios dentro del rango que impone la legislación (27%). Aún así, hay que precisar que la norma define “aire ambiente” como el aire exterior de la troposfera, excluidos los lugares de trabajo. Es indudable que las actividades portuarias son generadoras de materia particulada en suspensión, por ello, a nuestro juicio, la zona del puerto en la que se ha colocado el captador se encuentra en un área de intensa actividad industrial, por lo que creemos que para la aplicación de la norma sería necesario evaluar el impacto sobre zonas más alejadas. También queremos destacar que el captador ubicado en la Plaza de Bastarache muestra niveles de partículas altos, dentro del límite legal, con los márgenes de tolerancia previstos en la norma, pero cerca del mismo. Es decir, en el área de estudio la concentración de materia particulada en suspensión es alta, incidiendo en este hecho no sólo las actividades antropogénicas sino también causas naturales como son escasa vegetación y escasez de lluvias.

La Directiva mencionada contempla en su artículo 5.4. la posibilidad de excluir los episodios de contaminación que tengan su origen en causas naturales. La Unión Europea ha desarrollado tres estrategias para demostrar que los episodios de superación de niveles corresponden a causas de origen natural, Williams y Bruckmann, 2001, estas estrategias están ligadas, primero: al transporte a larga distancia de masas de aire procedentes de los desiertos africanos, la segunda a la resuspensión local y la tercera a actividad volcánica, seísmos o incendios forestales. Tanto la primera de las causas como la tercera son muy importantes en nuestra zona. El transporte a larga distancia de masas de aire procedentes de los desiertos africanos es un fenómeno frecuente en nuestra zona y ha sido señalado en numerosos estudios; Eleftheriadis et al., 1999, Rodríguez et al, 2000, Querol et al., 2001. La importancia que la contribución de los suelos de la zona tiene en los niveles de partículas en nuestro aerosol ha sido puesta de manifiesto por nuestro grupo de trabajo, Moreno-Grau et al., 2002.

Consideramos muy importante establecer como práctica rutinaria la elaboración de las bases de datos que permitan aplicar las estrategias de exclusión de excedencias desarrolladas por la UE, así como poder disponer de datos en zonas habitadas más alejadas del área de trabajo. Datos que, unidos a la aplicación de las mejores tecnologías disponibles, podrían soportar la definición de áreas industriales con niveles de partículas compatibles con las actividades que allí se desarrollan.

Los niveles de plomo encontrados en el puerto de Cartagena son similares a los encontrados para el captador de la Plaza de Bastarreche, estando todos los valores dentro del límite legal. El valor extremo de la distribución de plomo es de  $0.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , obtenido el 10 de noviembre de 2004, el siguiente valor encontrado es de  $0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

En cuanto al resto de los metales estudiados, cinc, cobre y hierro son elementos esenciales, es decir, deben ser aportados en la dieta para un correcto funcionamiento del organismo, Moreno Grau, 2003. El cadmio si es un metal tóxico, que da lugar tanto a intoxicaciones agudas como a crónicas, además ha sido señalado como agente cancerígeno, Moreno-Grau 2003. Como tal metal tóxico ha sido sometido a evaluación en el aire ambiente en la cuarta directiva hija, 2004/107/EC, de 15 de diciembre, fijando como umbral de evaluación el de  $5\text{ng}/\text{m}^3$ .

Antes de analizar las diferencias que se observan con el captador ubicado en la Plaza de Bastarreche, debemos precisar que las muestras obtenidas en este punto en los años 1999 y 2000 han sido obtenidas con un captador de alto volumen sin punto de corte definido. Por eso, la comparación con los datos de los años 2004 y 2005 no pueden hacerse de un modo directo. Al utilizar un captador con punto de corte PM10, se excluyen del muestreo una fracción importante de las partículas grandes. Si la contribución a la materia particulada en suspensión proviene de causas naturales o antropogénicas ligadas a procesos mecánicos, como puede ser el movimiento de cargas, las partículas se encontrarán en la fracción gruesa del aerosol atmosférico, por lo que el muestreo con un punto de corte PM10 puede minimizar su contribución. Mientras que si tienen su origen en otros procesos antropogénicos, como pueden ser combustión, fusión de metales u otros procesos productivos, la talla de las partículas será pequeña, quedando bien representadas en el muestreo con un cabezal PM10.

Por lo tanto y sólo con valor indicativo podemos señalar que el cinc, cobre y hierro muestran, en el muestreo efectuado en el puerto, valores medios menores a los encontrados en la Plaza de Bastarreche. Sin embargo, para el cadmio los valores medios son mayores. De estos metales el cadmio es el que presenta menor punto de fusión, por lo que se incorpora a la fase vapor con facilidad, encontrándose en la fracción inferior a  $10 \mu\text{m}$  cuando proviene de procesos de combustión, Moreno-Grau, 2003. El orden de magnitud de este metal es 1000 veces menor que el encontrado para el hierro o el cinc, 160 veces menor que el plomo y 40 veces menor que el cobre. El valor medio obtenido para el cadmio en el periodo estudiado está muy alejado del valor umbral de evaluación previsto en la normativa Europea.

Las correlaciones entre las variables estudiadas en el aerosol en suspensión, tabla 10, muestran correlaciones positivas y significativas al 99% entre el peso y el plomo, aunque el coeficiente de correlación es bajo, y entre el peso y el cobre y el hierro. Entre los metales cabe destacar la correlación positiva, significativa al 99% y muy alta entre el plomo y el cinc, el cinc y el cobre y el cobre y el hierro. Lo que, a nuestro juicio, indica que hay diversas fuentes que contribuyen con estos metales, estando asociados algunos de ellos.

#### 4.3.-RELACIÓN ENTRE LA MATERIA PARTICULADA SEDIMENTABLE Y EN SUSPENSIÓN

En diferentes estudios, Sweet et al., 1998, Guerzoni et al., 1999, Gao, 2002, Poor et al., 2004, Qi et al., 2005, se estima la deposición seca a partir de los datos de concentración en el aerosol en suspensión, siendo el factor de proporcionalidad entre la variable en el aerosol sedimentable y en suspensión, la velocidad de deposición. Los investigadores centran su atención en la deposición atmosférica ya que se considera que ésta es una de las mayores entradas de metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos tanto a los cuerpos de agua como a la superficie terrestre, Qi et al., 2005, Shannigrahi et al., 2005. La deposición total será la suma de la deposición húmeda y la seca. Mientras que en la mayor parte de los trabajos, Sweet et al., 1998, Gao, 2002, la deposición húmeda se calcula a partir de los datos experimentales obtenidos sobre muestras de precipitación analizadas para las variables de interés y la precipitación total recogida en el periodo de tiempo estudiado, la deposición seca resulta más problemática Guerzoni et al., 1999, y es estimada a partir de los datos del aerosol en suspensión, utilizando la velocidad de deposición, calculada a partir de cálculos más o menos sofisticados.

Es muy difícil obtener una medida precisa de la velocidad de deposición seca, debido a su compleja dependencia de diversas variables, como el tamaño de partícula, la superficie de deposición, los factores meteorológicos y las propias especies químicas Qi et al., 2005. Normalmente, esta velocidad de deposición se obtiene a partir de diferentes modelos. Seinfeld y Pandis, 1998, indican que la velocidad de deposición para partículas depende la suma algebraica de dos términos, la velocidad de sedimentación, y un término que representa las contribuciones de las resistencias aerodinámica y quasilaminar. Modelos más avanzados incluyen el papel de la humedad relativa en el crecimiento de las partículas, Qi et al., 2005. En otros estudios se utilizan valores medios para la velocidad de deposición, por ejemplo;  $0.1 \text{ cm s}^{-1}$  para partículas submicrométricas y  $2 \text{ cm s}^{-1}$  para partículas en la fracción gruesa, Sweet et al., 1998 y Herut et al., 2001.

Al disponer de datos del aerosol atmosférico tanto en suspensión como sedimentable, hemos analizado la relación existente entre ambos, para ello, como hemos indicado en el capítulo de materiales y métodos, hemos calculado para los mismos periodos de tiempo correspondientes a las muestras de aerosol sedimentable los valores medios de las variables del aerosol en suspensión, y obtenido la correlación por parejas de variables.

El análisis de correlación efectuado, recogido en la tabla 7, pone de manifiesto la falta de correlación existente entre las parejas de variables analizadas. En principio, esta falta de correlación entre las variables, la podríamos achacar a orígenes distintos, sin embargo, consideramos que lo que se produce es una desagregación entre el aerosol sedimentable y en suspensión. A nuestro juicio, es lógico que así sea, ya que las partículas grandes tendrán gran tendencia a sedimentar, y lo harán, por lo tanto, cerca de sus fuentes, teniendo poca capacidad para mantenerse en suspensión. Además, el muestreo con un cabezal con punto de corte PM10, minimiza la contribución de las partículas grandes al aerosol total, centra nuestra visión del aerosol en las fracciones menos gruesas y finas del aerosol.

Un segundo dato que obtenemos de este análisis es la velocidad de deposición para cada variable comparada, que será la pendiente de la representación de los valores de la variable en el aerosol sedimentable vs. el valor de la variable en el aerosol en suspensión, recogidas en la figura 9. Queremos destacar los elevados valores de velocidad de deposición que hemos encontrado, entre  $5.6 \text{ cm s}^{-1}$  para el cobre y  $94 \text{ cm s}^{-1}$  para el cadmio. Valores de la velocidad de deposición de  $3.60 \text{ cm s}^{-1}$  ha sido encontrado experimentalmente para partículas de  $20 \mu\text{m}$  de diámetro y  $5.40 \text{ cm s}^{-1}$  para partículas de  $24 \mu\text{m}$  de diámetro, Qi et al., 2005, indicando la importante contribución de las partículas grandes al aerosol sedimentable. Los valores de velocidad de deposición para la materia particulada sedimentable obtenida experimentalmente para distintos captadores de deposición seca en Tsukuba (Japón), Shannigrahi et al., 2005, son menores en todos los casos que los que hemos obtenido en este estudio, el rango encontrado por estos autores va desde  $0.131$  a  $1.482 \text{ cm s}^{-1}$ .

Los cálculos de la deposición seca estimados a partir de los datos de aerosol en suspensión y velocidades de deposición medias para las fracciones finas y gruesas del aerosol, tienden a subestimar los aportes del depósito, mejorando los resultados obtenidos cuando se calculan las velocidades de deposición a partir de modelos, sobre todos cuando estos tienen en consideración la humedad relativa, Qi et al., 2005. Sin embargo, como los propios autores indican, el conocimiento limitado de la deposición seca de partículas obliga a la revisión y mejora de los modelos de cálculo de las velocidades de deposición.

Consideramos que con estas fórmulas se calcula con precisión la parte de la deposición atmosférica debida a la contribución de las partículas de las fracciones finas y la parte menor de las gruesas, es decir, aquellas que tiene probabilidad de mantenerse en suspensión, pero se ignora la presencia de partículas más grandes, que bien por causas naturales o antropogénicas sean puestas en suspensión, y rápidamente retornen a las superficies en las proximidades de las fuentes, causando tanto ensuciamiento como posibilidad de entrada en otros medios o incluso en la cadena trófica. También queremos indicar el gran valor que los datos de aerosol sedimentable y en suspensión obtenidos en el puerto de Cartagena pueden tener en el desarrollo y validación de modelos de estimación del depósito a partir de datos ambientales de aerosol en suspensión.

Inciendo más en este aspecto, nos gustaría señalar las palabras de Rojas et al., 1993, “es esencial que las futuras investigaciones se encaminen hacia una minuciosa y amplia caracterización de la materia particulada atmosférica grande, especialmente en lo relativo a su contenido en metales pesados”, o las de Duce et al., 1991, “La mejor manera de cuantificar las entradas desde la atmósfera ..es la medida directa de los flujos de deposición.... El desarrollo de técnicas que permitan esta medida debería ser una prioridad”.

## 5.-CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes del estudio realizado son:

- 1.-Las concentraciones máxicas de aerosol atmosférico sedimentable y en suspensión cuantificadas en el periodo estudiado son muy altas, poniendo de manifiesto la incidencia que las actividades que se desarrollan en el puerto de Cartagena tienen sobre estas variables, que ocasionan molestias de diversa índole, de las que ensuciamiento y efectos sobre la salud serían las más importantes.
- 2.-Las correlaciones entre las variables estudiadas tanto en el aerosol sedimentable como en suspensión indican la contribución de diversas fuentes a los niveles encontrados. Fuentes que también son distintas para los metales en el aerosol sedimentable y en suspensión, principalmente para el cadmio.
- 3.-No se ha encontrado significación estadística en la correlación entre las mismas variables estudiadas en el aerosol sedimentable y en suspensión, lo que da idea de un comportamiento diferenciado, lo que dificulta la estimación del depósito a partir de los datos ambientales.

## 6.-RECOMENDACIONES

Del análisis y evaluación de los resultados obtenidos consideramos que debemos proponer las siguientes recomendaciones:

- 1.-De modo paralelo a la aplicación de las mejores prácticas disponibles para las operaciones que se realizan en el puerto, mantener actualizada la base de datos que permita definir las excedencias contempladas en la legislación vigente, relacionadas con episodios naturales de contaminación por materia particulada.
- 2.-Extender a áreas menos cercanas al puerto el muestreo de aerosol (sedimentable y en suspensión), con el fin de definir el impacto real de las actividades en áreas próximas pero fuera del perímetro de actividad del propio puerto.
- 3.-Fundir las bases de datos del aerosol sedimentable y en suspensión con la base de datos de actividades portuarias con el fin de definir las situaciones que condicionan los valores extremos.
- 4.-Utilizar los datos de aerosol sedimentable y en suspensión incluidos en las bases de datos que se adjuntan, para el desarrollo, validación y calibración de modelos predictivos del depósito.

## BIBLIOGRAFÍA

Antó, JM., J Sunyer, R Rodriguez-Roisin, M Suarez-Cervera y L Vazquez. 1989. Community outbreaks of asthma associated with inhalation of soybean dust. *Toxicoepidemiological Committee. Yhe New England Journal of Medicine* 320:1097-1102.

Al-Momani, I.F. 2003. Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources. *Atmospheric Environment*. 37: 4507-4515.

Australian state of the environment. 2001. Web: <http://www.deh.gov.au/soe/2001/atmosphere/pubs/part06.pdf> <12 de septiembre de 2004>.

Balestrini, R.; Galli, L. y Tartari, G. 2000. Wet and dry atmospheric deposition at prealpine and alpine sites in northern Italy. *Atmospheric Environment*. 34 (9): 1455-1470.

Baron PA y Willeke K. 2001 *Aerosol Measurement. Principles, Techniques and Applications*. 2 ed. Van Nostrahd Reinhold. New York. 1131 pp.

Contreras, A. y Blanco, J.M. 1986. A study of the contribution of different sources to the metal content of dustfall particles in the area of Gijon. En: *Proceedings of the International Conference Chemicals in the Environment*. Lisboa 1-3 de Julio de 1986.

Decreto 833/1975, de 6 de febrero, de Contaminación Atmosférica que desarrolla la Ley 38/72 (BOE, 22 de abril de 1975).

Directiva 1999/30/CE del Consejo de 22 de abril de 1999 relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente. 26 de junio de 1999. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*.

Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de diciembre de 2004 relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente. 26 de enero de 2005. *Diario Oficial de la Unión Europea*.

Eleftheriadis, K., Karydas, A.G., Nyeki, S., Weingartner, E. y Baltensperger, U. 1999. Composition Profile of a Saharan Dust Event over Central Europe. *J.Aerosol Sci.* 30:167-168.

Ganor, E., Foner, H. A. y Gravenhorst, G. 2003. The amount and nature of the dustfall on Lake Kinneret (the Sea of Galilee), Israel: flux and fractionation. *Atmospheric Environment*. 37: 4301-4315.

Gao, Y. 2002. Atmospheric nitrogen deposition to Barnegat Bay. *Atmospheric Environment*. 36: 5783-5794.

Guerzoni, S.; Molinaroli, E.; Rossini, P., Rampazzo, G., Quarantotto, G., de Falco, G. y Cristini, S. 1999. Role of desert aerosol in metal fluxes in the Mediterranean area. *Chemosphere*. 39 (2): 229-246.

Hernando, L, Márquez, M. y Navarro, C. 1991. Brotes Epidémicos de Asma en Cartagena. En: *Contaminación atmosférica y salud en Cartagena*. Monografías

Sanitarias 10. Consejería de Sanidad de la Región de Murcia. Murcia. 11-14.

Hopke, P. K. 1992. Factor and correlation analysis of multivariate environmental data. En: *Methods of environmental data analysis*. Editor: C. N. Hewitt. Lancaster. United Kingdom. 139-280.

Irvine, K. N., Murray, S. D., Drake, J.J. y Vermette, S. J. 1989. Spatial and temporal variability of dry dustfall and associated trace elements: Hamilton, Canada. *Environmental Technology Letters*. 10: 527-540.

Jaradat, Q. M., Momani, K. A., Jiries, A G., El-Alali, A., Batarseh, M. I., Sabri, T. G. y Al-Momani, I. F. 1999. Chemical Composition of Urban Wet Deposition in Amman, Jordan. *Water, Air, and Soil Pollution*. 112 (1-2): 55-65.

Moreno Grau, M. D. 2003. *Toxicología ambiental, evaluación de riesgo para la salud humana*. Editorial: McGraw-Hill. Madrid. 370 pp.

Moreno-Grau, S, Cascales-Pujalte, J.A., Martínez-García, M.J., Angosto, J.M., Moreno, J., Bayo, J., García-Sánchez, A., y Moreno-Clavel, J. 2002. Relationships between levels of lead, cadmium, zinc and copper in soil and settleable particulate matter in Cartagena (Spain). *Water, Air and Soil Pollution*. 137: 365-383.

Nasralla, M. M., Shakour, A. A. y Ali, E. A. 1986. Particulate matter in The Cairo atmosphere. 1. Dustfall and its chemical constituents. *Environment International*. 12: 587-591.

Ontario Ministry of the Environment for The Ontario Smog Plan Steering Committee. A compendium of current knowledge on fine particulate matter in Ontario. 1999. Web: [http://www.ene.gov.on.ca/envision/env\\_reg/er/documents/pa9e0008/list.htm](http://www.ene.gov.on.ca/envision/env_reg/er/documents/pa9e0008/list.htm) <24 de febrero de 2004>

Orden de 10 de agosto de 1976 (Ministerio de la Gobernación), sobre Normas Técnicas para análisis y valoración de contaminantes atmosféricos de naturaleza química (BOE núm. 266, de 5 de noviembre de 1976; c.e. BOE núm. 8, de 10 de enero de 1977).

Peters, N. E., Meyers, T. P. y Aulenbach, B. T. 2002. Status and trends in atmospheric deposition and emissions near Atlanta, Georgia, 1986-99. *Atmospheric Environment*. 36 (10): 1577-1588.

Poor, N, Tremblay, R, Kay, H, Bhethanabotla, V, Swartz, E, Luther, M. y Campbell, S. 2004. Atmospheric concentrations and dry deposition rates of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for Tampa Bay, Florida, USA. *Atmospheric Environment*. 38: 6005-6015.

Qi, J, Li, P, Li, X, Feng, L. y Zhang, M. 2005. Estimation of dry deposition fluxes of particulate species to the water surface in the Qingdao area, using a model and surrogate surfaces. *Atmospheric Environment*. 39: 2081-2088.

Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C. R., Cots, N., Massague, G. y Puig, O. 2001. PM10 and PM2.5 Source Apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment* 35: 6407-6419.

Real Decreto 1073/2002 de 18 de octubre de 2002 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. BOE N° 260 de 30 de octubre de 2002.

Rodríguez, S.; Querol, X.; Alastuey, A., Kallos, G. y Kakaliagou, O. 2000. Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment*. 35 (14): 2433-2447

Seinfeld, J.H. y Pandis, S.N. 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics. From air pollution to climate change*. Editorial: John Wiley and Sons, Inc. New York. 1326 pp.

Shannigrahi, A.S., Fukushima, T. y Ozaki, N. 2005. Comparison of different methods for measuring dry deposition fluxes of particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the ambient air. *Atmospheric Environment*. 39: 653-662.

Sweet, C.W., Weiss, A. y Vermette, S.J. 1998. Atmospheric deposition of trace metals at three sites near the Great Lakes. *Water, Air and Soil Pollution*. 103: 423-439.

Tripathi, B. D., Tripathi, A. y Misra, K. 1991. Atmospheric dustfall deposits in Varanasi city. *Atmospheric Environment*. 25 B:109-112.

Vallack, H. W. y Shillito, D. E.. 1998. Suggested Guidelines for Deposited Ambient Dust. *Atmospheric Environment*. 32 (16): 2737-2744.

Vergara, N. 2005. Evolución del aerosol atmosférico sedimentable en la ciudad de Cartagena en el periodo 1991-2003. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena. Cartagena. 601 pp.

Vincent, J. H. 1989. *Aerosol Sampling science and practice*. John Wiley and Sons. Chichester. 390 pp.

Wark, K y C.F. Warner. 1999. *Contaminación del Aire: Origen y Control*. Limusa Noriega. México. 650 pp.

Williams, M. and Bruckmann, P. 2001. Guía para los Estados Miembros sobre medias de PM10 e intercomparación con el método de referencia. Grupo de Trabajo de la Comisión Europea sobre Material Particulado. 66 pp.

Ximénez Herraíz, L. 1980. *Espectroscopia de Absorción Atómica, Vol.I*. Publicaciones Analíticas. Arganda del Rey (Madrid). 387 pp.

INDICE

	Página
1.-INTRODUCCIÓN	1
2.-MATERIAL Y MÉTODOS	1
2.1.-MATERIA PARTICULADA SEDIMENTABLE	1
2.2.-MATERIA PARTICULADA EN SUSPENSIÓN	6
3.-RESULTADOS	9
3.1.-MATERIA PARTICULADA SEDIMENTABLE.	9
3.2.- MATERIA PARTICULADA EN SUSPENSIÓN	21
3.3.-RELACIÓN ENTRE MATERIA PARTICULADA SEDIMENTABLE Y SUSPENSIÓN.	21
4.-DISCUSIÓN	31
4.1.- MATERIA PARTICULADA SEDIMENTABLE.	31
4.2.-MATERIA PARTICULADA EN SUSPENSIÓN	35
4.3.-RELACIÓN ENTRE LA MATERIA PARTICULADA SEDIMENTABLE Y EN SUSPENSIÓN	37
5.-CONCLUSIONES	40
6.-RECOMENDACIONES	41
BIBLIOGRAFÍA	42
INDICE	44