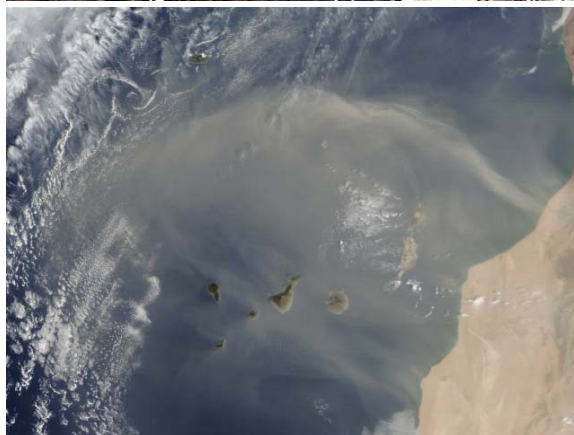


# NIVELES, COMPOSICIÓN Y ORIGEN DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO EN LOS SECTORES NORTE Y ESTE DE LA PENÍNSULA IBÉRICA Y CANARIAS

M<sup>a</sup> del Mar Viana Rodríguez  
Barcelona, 2003



**Directores:**  
**Xavier Querol i Carceller**  
**Andrés Alastuey Urós**

**Tutor:**  
**Ramón Salas i Roig**



---

# **Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias**

Memoria realizada por María del Mar Viana Rodríguez bajo la dirección de los Doctores Xavier Querol i Carceller y Andrés Alastuey Urós, y la tutoría del Doctor Ramón Salas i Roig en el Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica de la Universitat de Barcelona para optar al grado de Doctor en Ciencias Geológicas.

Programa de Doctorado: Ciencias de la Tierra (Bienio 1999-2001)

Barcelona, 13 de Octubre de 2003

Doctorando:

**María del Mar Viana Rodríguez**

Directores de tesis:

**Dr. Xavier Querol i Carceller**

Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera" (CSIC)

**Dr. Andrés Alastuey Urós**

Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera" (CSIC)

Tutor:

**Dr. Ramón Salas i Roig**

Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica  
Universitat de Barcelona

---

## AGRADECIMIENTOS

Es probable que algunas personas se sorprendan por no encontrar ninguna dedicatoria en esta tesis. La mayoría de las tesis doctorales que he consultado a lo largo de mi carrera han sido dedicadas, y concretamente a miembros de la familia, a las parejas o a los mentores académicos del doctorando. Sin embargo, aunque pueda sorprender a algunos he preferido presentar mi tesis de esta manera, debido a que me siento incapaz de elegir solamente a dos o tres personas para incluir en la dedicatoria. Especialmente porque no sabría qué criterios utilizar para esta elección. Durante el desarrollo de los trabajos de la tesis ha habido personas que han contribuido en aspectos puramente científicos, con sus comentarios, explicaciones, propuestas y correcciones tanto en la elaboración de resultados como en la redacción del texto final. Por otra parte, también ha habido personas que han contribuido igualmente en el terreno afectivo, con su apoyo, sus ánimos, y estando a mi lado día a día a lo largo de todo el proceso. Y con *el proceso* me refiero no solamente al tiempo que ha durado esta tesis, sino también a muchos momentos anteriores. Finalmente, hay también personas que han contribuido de forma conjunta en los dos ámbitos, el científico y el personal. Visto así, ¿cómo elegir tan sólo a una persona, o incluso a tres? Prefiero trasladar la dedicatoria a todo el conjunto de personas que directa o indirectamente ha contribuido a esta tesis, y de este modo mostrarles mi sincero agradecimiento.

En primer lugar me gustaría dar las gracias a los directores de esta tesis, los Doctores Xavier Querol y Andrés Alastuey. Los dos conforman un fantástico equipo que logra sacar el máximo partido de los proyectos llevados a cabo por nuestro grupo de trabajo. A Xavier Querol deseo agradecerle su faceta perseverante y exigente en el ámbito profesional, que me ayudó a encontrar el atractivo de un tema tan nuevo como este era para mí. Y de forma especial el hecho de haber tenido siempre un minuto disponible para comentar los resultados, a pesar de tener probablemente demasiados temas en los que pensar. A Andrés Alastuey me gustaría darle las gracias por sus comentarios y explicaciones, que han contribuido en gran medida al resultado final. Su apoyo y ayuda directa en los momentos en los que no llegábamos a la fecha límite han sido fundamentales. Y a ambos de forma conjunta me gustaría expresarles mi gratitud por haberme acogido en su grupo, por crear un ambiente de trabajo envidiable, y por su calidad humana.

Al Dr. Ramón Salas de la Universitat de Barcelona, por interesarse por esta tesis y ejercer su tutoría. Gracias también por facilitarme los trámites a nivel del Departamento.

Al Ministerio de Medio Ambiente por la financiación procedente del convenio “Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado en España y de las necesidades derivadas de la propuesta de directiva del consejo relativa a partículas PM10 y PM2.5” con el CSIC, y a la Generalitat de Catalunya por la financiación del estudio realizado en Tarragona.

Al Dr. Gotzon Gangoiti de la Escuela Superior de Ingenieros de Bilbao, me gustaría agradecer su interés en este proyecto y su colaboración en la redacción de la sección de dinámica atmosférica en Llodio, así como la revisión y contribución a la publicación de resultados.

Al Dr. Emilio Cuevas del Observatorio Meteorológico de Izaña (Tenerife) también debo agradecerle su apoyo en cuanto a los aspectos meteorológicos en Canarias, tanto en el envío y tratamiento de datos como por medio de sus provechosas explicaciones.

También me gustaría darle las gracias por su cooperación a la hora de publicar los resultados, y especialmente por sus constantes ánimos.

Al Dr. J.M. Baldasano de la Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, por sus explicaciones acerca de la dinámica atmosférica característica del entorno de Barcelona.

A los Doctores Begoña Artíñano del CIEMAT y Jesús de la Rosa de la Universidad de Huelva, por sus aportaciones y por todos los ratos invertidos discutiendo los resultados en las reuniones del proyecto.

A los Doctores Felicià Plana y Ángel López Soler, por su cooperación en la revisión de textos, por aportar una visión global a los problemas planteados, y por su buen humor.

Me gustaría dar las gracias también a todas las personas que nos han proporcionado datos meteorológicos y de contaminantes particulados y gaseosos a través de las diferentes redes de calidad del aire: Nuria Cots del Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya, Jordi Cunillera del Servei Meteorològic de Catalunya, José Miró de la Dirección General de Calidad Ambiental de la Generalitat Valenciana, Alberto Jiménez, Jesús Zatica, Marivi Albizu e Imanol Ormaetxea del Departamento de Ordenación del Territorio y Medio Ambiente del Gobierno Vasco, M<sup>a</sup> Dolores García de la Dirección General de Salud Pública y Rafael Rodríguez de la Dirección General de Industria y Energía del Gobierno Canario. Por último, a la compañía UNELCO. Gracias a todos por haber sido siempre tan amables.

En lo referente al trabajo experimental deseo mostrar mi agradecimiento a todo el personal de laboratorio de la segunda planta, Silvia Rico, Sandra Toro, *Mercè* Cabanas y *Rafa* Bartolí, en particular a Silvia Rico por todas esas conversaciones que manteníamos mientras pesaba filtros. También al personal técnico de los Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona y del Instituto de Salud Carlos III (Madrid), en los que también se realizaron determinaciones analíticas.

La metodología aplicada no habría sido posible sin la utilización de una serie de herramientas proporcionadas de forma gratuita a través de la *www* por la NASA (TOMS y SeaWIFS), el Grupo de Predicción Meteorológica de la Universidad de Atenas (SKIRON), la Marine Meteorology Division (Naval Research Laboratory, USA, NAAPS), la NOAA (Air Resources Laboratory, modelo HYSPLIT) y el Euro-Mediterranean Centre on Insular Coastal Dynamics (ICoD).

A Marina Menéndez de la Universidad del País Vasco, Francisco Ramírez de la empresa TESA, y Ferrán Clua y Joan Miró del Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya (Delegación de Tarragona), por ser responsables del muestreo diario llevado a cabo durante el año 2001 en el País Vasco, Canarias y Tarragona respectivamente. A Marina Menéndez y también al Dr. Iñaki Gil Iburguchi (Universidad del País Vasco) debo agradecer también la valiosa información proporcionada acerca del entorno de la estación de Llodio antes de haberla visitado personalmente.

A Pedro Salvador y Ana Sánchez de la Campa, compañeros de proyecto, por la buena comunicación que hemos tenido siempre. Gracias a los dos por estar siempre disponibles para enviarme ese dato o esa imagen que necesitaba. Especialmente me gustaría destacar la contribución de Pedro en lo referente al análisis de contribución de fuentes.

A George von Knorring, por su buen humor a primerísima hora de la mañana mientras revisábamos el inglés de las publicaciones.

También a todo el personal del Instituto “Jaume Almera”, a *Xavi* y *Amelia* en la recepción (ambos eternamente sonrientes), a *Pepi* que nos ayuda a mantener a raya a los chicos del despacho, al personal de administración (*Leo*, *Chelo*, *Asun* y *M<sup>a</sup> Rosa*) encargadas de reducir al mínimo el tiempo invertido en la solución de problemas burocráticos. Y a *Óscar Ávila* (entendido en el arte del claquet), y a *Jesús Parga* por esas excursiones al Montseny, y a *Josep Elvira* en los cafés matutinos, y a *Miquel Angel González* por pelearse con mi lector de CDs para lograr que resistiera un mes más, y a *Juanjo Cepero*... Entre todos lográis que venir al Instituto cada mañana sea una tarea agradable. Sinceramente.

A esta tarea también han contribuido de forma fundamental mis compañeros de despacho. El primer lugar se lo debo a *Sergio Rodríguez*, por introducirme en el *maravilloso mundo de la capa de mezcla* al mismo tiempo que en el despacho. Lo mismo puedo decir de *Natàlia Moreno*, con la que a pesar de no compartir el tema de estudio rápidamente me unieron la complicidad femenina y la amistad. *Sergi Hernández*, que no consigue esconder su amabilidad bajo su apariencia de tipo duro de *Cornellà*. *Isaac Flecha*, empeñado en llamarme *Madriz*, con el que compartí muchas tertulias literarias a primera hora de la mañana antes de su traslado a la tercera planta. *Tobias Rötting*, el único alemán capaz de hablar con acento andaluz. Y las últimas incorporaciones, *Miguel Escudero* especialista en poner a prueba la paciencia del sector femenino, y *David Pastor*, reencontrado por casualidad después de muchos años. No puedo olvidar a mis compañeros de otros despachos, *Oriol Font*, *Sonia Castillo* y *Bet Beamud*. A *Oriol* y a *Bet* me gustaría darles las gracias por estar siempre dispuestos a prestar ayuda, ya sea para dar su opinión acerca de un artículo o para una mudanza. Y a *Sonia*, por esa alegría y por descubrirnos las maravillas de un cierto pueblecito de Málaga...

Para terminar, y de forma muy especial, me gustaría dar las gracias a mi familia, mis padres, mi hermano *Carlos* y mi hermana *Rocío*, por la influencia que han ejercido y siguen ejerciendo en todos los aspectos de mi vida profesional y personal. Y por seguir creyendo y hacerme creer en aquella frase de mi profesor *Antonio Ortega* que decía que “la perfección es posible”. Igualmente necesito agradecer todo su apoyo a *Achim J. Latz*, que a lo largo de estos años ha desarrollado la fabulosa habilidad de leer mis pensamientos, con asombrosa precisión. Espero con el tiempo poder corresponderle. Por último, aunque solamente porque ellas ya lo saben, quiero incluir en estos Agradecimientos al conjunto de *mariquitas* *Susana*, *Mónica*, *Cristina*, *Silvia*, y *Laura*, por mostrarme que hay infinidad de cosas interesantes en la vida además del trabajo de uno mismo.

Espero sinceramente no haber olvidado a nadie en esta larga recopilación de nombres. En caso de que así sea, a todos los que no encuentren su nombre en estas páginas, al igual que a todos los que en ellas aparecen, sinceramente, gracias.



## RESUMEN

El creciente interés existente en la actualidad por la investigación en el campo del material particulado atmosférico se debe a la identificación de efectos adversos de este contaminante sobre la salud y los ecosistemas. Con objeto de minimizar dichos efectos adversos, la Comisión Europea aprobó en el año 1999 la Directiva Hija 1999/30/CE de Calidad del Aire, que puso de manifiesto la necesidad de llevar a cabo estudios encaminados a la evaluación de los niveles de material particulado en los diferentes Estados Miembros. Esta directiva propone un valor límite anual de  $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  en 2005 y de  $20 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  en 2010, y valor límite diario de  $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  que podrá ser superado un número máximo de 35 días/año en 2005 y de 7 días/año en 2010.

El principal objetivo de este trabajo de investigación es evaluar los niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en tres zonas seleccionadas de España: el País Vasco, el sector mediterráneo (Cataluña y Valencia) y Canarias. Para ello, se pretende obtener una visión de los procesos y las fuentes que regulan los niveles de material particulado a escala sinóptica y en la meso-escala, así como de las fuentes específicas con repercusión sobre los niveles y composición química del material particulado a escala local. Con estos fines se diseñó un proyecto basado en: a) la interpretación de series antiguas (1996-2000) de niveles de PST y PM<sub>10</sub>, y b) la interpretación y caracterización química de series temporales de niveles de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> durante 2001. A lo largo de 2001 se llevó a cabo un muestreo de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, 3 días por semana, en una estación de cada una de las zonas de estudio: Llodio (País Vasco), Barcelona y Las Palmas de Gran Canaria. Además, en el sector mediterráneo se seleccionó una estación adicional en Tarragona. Los resultados obtenidos por medio de la interpretación de las series antiguas y modernas de material particulado atmosférico se contrastaron con mapas de aerosoles, imágenes de satélite y modelos de predicción de los niveles en superficie y espesor óptico de material particulado, sulfatos y materia carbonosa.

Los niveles medios anuales de PM<sub>10</sub> obtenidos en estaciones de fondo regional, fondo urbano, urbanas de tráfico e industriales entre 1996 y 2000 en las tres zonas de estudio se resumen en la Tabla i.

Tabla i. Rangos de niveles medios anuales de PM<sub>10</sub> (obtenidos a partir de PST) para el periodo 1996-2000 (1998-2000 en Canarias) en las tres áreas de estudio seleccionadas. \*Valores de PM<sub>10</sub> originales, el resto calculados a partir de PST.

	Fondo regional ( $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ )	Fondo urbano ( $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ )	Urbano - tráfico ( $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ )	Industrial ( $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ )
País Vasco	16*	30-31	34-41	43-54
Canarias	19	23-29	35-46	41-56
Mediterráneo	16*-20*		38-45	48

A partir de estos datos es posible concluir que, con los registros de 1996-2000, en las tres zonas de estudio las estaciones rurales serían las únicas que podrían cumplir los requisitos de la directiva 1999/30/CE para el año 2010. Por el contrario las estaciones de fondo urbano, que representan en mayor medida los niveles a los que está expuesta la población, cumplirían lo establecido para el año 2005. Algunas de las estaciones de tipo urbano de tráfico excederían el valor límite anual de 2005, pero todas ellas superarían el máximo número de superaciones del valor límite diario permitido para 2005 y 2010. Todas las estaciones industriales excederían ambos límites para 2005 y 2010.

La evaluación de la relación entre los valores límite anuales y el número máximo de superaciones anuales para los años 2005 y 2010 demuestra la falta de equivalencia entre ambos parámetros para las estaciones estudiadas. El número de superaciones que equivaldría al valor límite anual de  $20 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  (propuesto para 2010) sería entre 12-14, en lugar de 7, y el número de superaciones equivalente al límite de  $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  de media anual propuesto para 2005 sería próximo a 80 (76-78), en lugar de 35. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en diferentes estudios llevados a cabo en el Reino Unido y Alemania. Además, si se mantiene el percentil 90% como máximo número permitido de superaciones del valor límite diario, este límite debería corresponder a 60-65  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , y no a 50  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  como se propone en la directiva actualmente.

En la Península Ibérica la variación estacional de los niveles de PM<sub>10</sub> es común para los distintos tipos de estación en las diferentes zonas de estudio. En verano la mayor capacidad dispersiva de la atmósfera favorece la dilución de contaminantes atmosféricos y su transporte a lo largo de mayores distancias. Es así que en estaciones de fondo regional se registra un máximo estival, resultante del transporte de contaminantes desde entornos urbanos e industriales. A este máximo estival contribuye también la resuspensión de material particulado por circulaciones atmosféricas convectivas (con menor intensidad en invierno), en especial en las zonas de fondo regional. En invierno, por el contrario, es cuando en entornos urbanos e industriales se registran los máximos niveles de partículas. En este periodo, los contaminantes atmosféricos emitidos a escala local se acumulan en una atmósfera con limitada capacidad de dispersión. La mayor estratificación y estabilidad atmosférica característica del invierno inhibe el transporte a escala regional de contaminantes, y por ello las estaciones rurales registran mínimos invernales de partículas. En las Islas Canarias la evolución estacional de los niveles de partículas depende en gran medida de la estacionalidad de los aportes de material particulado recibidos desde el Norte de África.

La granulometría del material particulado atmosférico es diferente en cada una de las zonas de estudio, y se observa una marcada diferencia entre la Península Ibérica y Canarias. Según los resultados obtenidos, las partículas de diámetro más grueso se registran en Canarias ( $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}=0.40$  como promedio anual), y en segundo lugar en Barcelona y Tarragona ( $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}=0.60$  y  $0.62$ , respectivamente). El material particulado en el País Vasco es, por el contrario, de granulometría esencialmente fina ( $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}=0.74$ ).

A través de la interpretación de series temporales antiguas y modernas de niveles de material particulado atmosférico se logra identificar los principales procesos naturales y antropogénicos que dan lugar a episodios con altos y bajos niveles de material particulado atmosférico. A escala sinóptica y en la meso-escala estos procesos son:

**Intrusiones de masas de aire africano:** transporte de masas de aire con elevada carga particulada de origen mineral desde el continente africano hacia las zonas de estudio. La incidencia de estos episodios es máxima en Canarias y mínima en el País Vasco.

**Advección de masas de aire atlántico:** producen un marcado descenso de los niveles de partículas por medio de la renovación de las masas de aire contaminado y/o el lavado atmosférico de los contaminantes por precipitación. Esta reducción de niveles se registra de forma muy marcada en los entornos atlánticos (País Vasco y Canarias).

**Circulación regional de masas de aire:** las circulaciones convectivas características del periodo estival pueden dar lugar a episodios de circulación de masas de aire a escala regional, en los que se favorece el incremento de los niveles de material particulado tanto de origen secundario (transformación química) como



primario (resuspensión). En el Levante peninsular estos procesos se caracterizan por la recirculación de masas de aire a lo largo del litoral mediterráneo, mientras que en el Norte destaca la circulación de masas de aire de origen oceánico hacia el interior a través de los valles.

**Advección de masas de aire de origen europeo:** transporte de masas de aire con carga particulada de origen antropogénico desde el continente europeo, cuya influencia se registra en el Norte de la Península Ibérica pero también de forma específica en Canarias. La detección de este tipo de episodio conlleva una mayor dificultad, ya que con frecuencia coinciden con episodios de contaminación antropogénica local.

A escala local, los principales episodios de partículas tienen su origen en las emisiones ligadas a la actividad industrial o del tráfico. Se aportan datos cuantitativos para cada estación.

Los resultados obtenidos acerca de la composición química del material particulado se interpretan siguiendo dos enfoques distintos: por medio del análisis químico de los principales componentes del material particulado atmosférico (materia mineral, materia carbonosa [OM+EC], compuestos inorgánicos secundarios [CIS] y aerosol marino), y aplicando un análisis estadístico de contribución de fuentes mediante un modelo receptor. A partir de los resultados del análisis de los componentes principales de PM10 es posible caracterizar químicamente el material particulado atmosférico en las cuatro estaciones de estudio y extraer las siguientes conclusiones:

1. **Compuestos inorgánicos secundarios (CIS):** componente mayoritario de PM10 en la Península Ibérica pero no así en Canarias, y componente mayoritario de PM2.5 en todas las zonas.
2. **Materia carbonosa (OM+EC):** componente mayoritario de PM10 en la Península Ibérica y con ligeramente menor peso en Canarias. Componente mayoritario de PM2.5 en todas las zonas.
3. **Materia mineral:** componente mayoritario de PM10 en todas las zonas de estudio. Su contribución disminuye en PM2.5 aunque está todavía presente. Destacan las concentraciones de materia mineral en PM2.5 alcanzadas en Barcelona y Las Palmas.
4. **Aerosol marino:** componente mayoritario de PM10 en Canarias y minoritario en la Península Ibérica. Componente minoritario de PM2.5 en todas las zonas.

En la fracción PM2.5 se observa un incremento del peso relativo de las fracciones OM+EC y CIS, al mismo tiempo que se reduce significativamente el peso de las componentes marina y mineral. Sin embargo, es importante destacar que ninguna de estas contribuciones (mineral y marina) se evitaría con la medida de PM2.5 en lugar de PM10, ya que la suma de ambas puede llegar a representar entre 15-30% de la masa de PM2.5.

A partir de estos resultados y a través del modelo receptor de contribución de fuentes se identifican entre 4 y 6 fuentes de PM10 en cada una de las estaciones de muestreo. La contribución media anual a los niveles de PM10 de cada una de estas fuentes a los niveles de partículas se detalla para cada una de las estaciones.

Al margen de la composición química y del origen de los aportes de material particulado recibidos en las diferentes estaciones seleccionadas se analiza la distribución espacial de los principales compuestos presentes en PM10 en la Península Ibérica y Canarias. Para ello se complementan los resultados obtenidos en este trabajo con los de otras zonas de la Península Ibérica disponibles en la literatura. La distribución espacial de los niveles de sulfato atmosférico depende de los focos de emisión, ya que son máximos en Llodio, Barcelona, Tarragona y Huelva (máxima

concentración de actividad industrial). Las concentraciones de nitrato atmosférico presentan un gradiente hacia el Este de la Península Ibérica, donde se alcanzan los niveles más elevados. Los niveles de amonio en la atmósfera, por otra parte, son también más elevados en la costa oriental de la Península. Las concentraciones de materia carbonosa dependen mayoritariamente de las emisiones del tráfico, por lo que los máximos niveles se registran en estaciones de tráfico en Barcelona y Madrid. La materia mineral, de origen natural y antropogénico, alcanza valores máximos en las estaciones de tráfico (Barcelona, Madrid) pero también en Canarias (aportes de material particulado de origen africano). Finalmente, los niveles de aerosol marino en la Península Ibérica son relativamente similares para todas las estaciones, y en Canarias pueden ser hasta un orden de magnitud mayor.

En PM<sub>2.5</sub> la situación es similar para todos los compuestos de origen eminentemente antropogénico (sulfato, nitrato, amonio, materia carbonosa). El aerosol marino en PM<sub>2.5</sub> se reduce hasta alcanzar prácticamente los mismos niveles en todas las estaciones (incluida la de Canarias). En la materia mineral, por el contrario, se reduce la contribución natural pero se resaltan las diferencias entre las estaciones de fondo regional y urbano frente a las de tráfico.

Una vez evaluada la contribución de las distintas fuentes a los niveles de partículas en las diferentes estaciones de muestreo, se pretende evaluar la influencia de las emisiones realizadas en unos tipos de estaciones sobre el resto. De este modo, se considera que los niveles de un determinado componente de PM<sub>10</sub> en una estación de tráfico pueden descomponerse en la suma de tres contribuciones diferentes: los aportes del fondo regional, los del fondo urbano y aquellos producidos en el entorno más inmediato de la estación (la vía en la que está ubicada). Como resultado, en estaciones de fondo urbano del País Vasco, Levante y Canarias aproximadamente el 60% de la masa de PM<sub>10</sub> procede del fondo regional, y el 40% del fondo de la ciudad. En estaciones de tráfico (solamente se dispone de datos para Levante) el 80% de la masa de PM<sub>10</sub> procede de la suma de los aportes de fondo urbano y regional mientras que el 20% restante es debido a las emisiones directas del tráfico en la vía en la que se encuentra la estación.

Al trasladar estos resultados a PM<sub>2.5</sub> se obtiene que en estaciones de tráfico del sector mediterráneo la masa total de PM<sub>2.5</sub> es el resultado de la suma del 73% de las contribuciones del fondo regional y urbano y el 27% de los aportes locales (se carece de datos suficientes para calcular la contribución estrictamente regional en PM<sub>2.5</sub>).

Para finalizar este análisis se han comparado los resultados obtenidos con trabajos realizados en otros 6 Estados Miembros de la Unión Europea en los que se ha aplicado una metodología similar. Las concentraciones de componentes de origen típicamente antropogénico (materia carbonosa y compuestos inorgánicos secundarios) en dichos estudios europeos son análogos a los obtenidos en el presente trabajo, tanto en estaciones de fondo regional como urbanas e industriales. Sin embargo, los niveles de materia mineral son marcadamente superiores en las estaciones en España, y ello es debido principalmente a tres factores: a) la incidencia de episodios de intrusión de masas de aire africano con elevada carga particulada mineral; b) la mayor aridez de los suelos que favorece la mayor resuspensión; y c) la menor tasa de precipitación anual, que impide el lavado del material particulado depositado sobre las vías de tránsito (por erosión del firme de rodadura) y que por tanto es susceptible a volver a entrar en suspensión. Consecuentemente, no sólo es el fondo mineral en España más elevado, sino que existe también una causa antropogénica que contribuye a elevar los niveles de materia mineral en suspensión.

## RESUM

L'actual interès creixent en la recerca del material particulat atmosfèric es deu principalment a la identificació d'efectes adversos d'aquests contaminants sobre la salut i els ecosistemes. Per tal de minimitzar els anomenats efectes adversos, l'any 1999 fou aprovada per la Comissió Europea la Directiva Hija 1999/30/CE de Qualitat de l'Aire, on es posava de manifest la necessitat de dur a terme estudis encaminats a l'avaluació dels nivells de material particulat en els diferents Estats Membres. Aquesta directiva proposa un valor límit anual de  $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  per l'any 2005 i de  $20 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  pel 2010, i un valor límit diari de  $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , que tan sols podrà ésser superat un màxim de 35 dies/any l'any 2005 i 7 dies/any el 2010.

L'objectiu principal d'aquest treball de recerca és avaluar els nivells, la composició i l'origen del material particulat atmosfèric en tres zones seleccionades d'Espanya: el País Basc, el sector mediterrani i Canàries. Per això, es pretén obtenir una visió dels processos i les fonts que regulen els nivells del material particulat a escala sinòptica i meso-escala, així com de les fonts específiques amb repercussió sobre els nivells i composició química del material particulat a escala local. Amb aquesta finalitat, es dissenyà un projecte basat en: a) la interpretació de sèries antigues (1996-2000) de nivells de PST i PM<sub>10</sub>, i b) la interpretació i caracterització química de sèries temporals de nivells de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub> durant el 2001. Durant l'any 2001 es portà a terme un mostreig dels nivells de PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub>, 3 dies per setmana, en cadascuna de les estacions de les diferents zones d'estudi: Llodio (País Basc), Barcelona i Las Palmas de Gran Canaria. A més, fou seleccionada una estació addicional en el sector mediterrani, concretament a Tarragona. Els resultats obtinguts mitjançant la interpretació de les sèries antigues i modernes del material particulat atmosfèric foren contrastades amb mapes d'aerosols, imatges de satèl·lit i models de predicció dels nivells en superfície i espessor òptica de material particulat, sulfats i matèria carbonosa.

Els nivells mitjos anuals de PM<sub>10</sub> obtinguts en estacions de fons regional, fons urbà, industrials i urbanes de tràfic entre 1996 i 2000, en les tres zones d'estudi es resumeixen en la Taula i.

Taula i. Rangs dels nivells mitjos anuals de PM<sub>10</sub> (obtinguts a partir de PST) pel període comprès entre 1996-2000 (1998-2000 a Canàries) en les tres zones d'estudi seleccionades. \*Valors de PM<sub>10</sub> originals, la resta calculats a partir de PST.

	Fons regional ( $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ )	Fons urbà ( $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ )	Urbà - tràfic ( $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ )	Industrial ( $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ )
País Basc	16*	30-31	34-41	43-54
Canàries	19	23-29	35-46	41-56
Mediterrani	16*-20*		38-45	48

A partir d'aquestes dades es fa palès concloure que, amb els registres de 1996-2000, en les tres zones d'estudi les estacions rurals serien les úniques que podrien complir els requisits de la directiva 1999/30/CE per l'any 2010. Contràriament, les estacions de fons urbà, que representen en major grau els nivells als que està exposada la població, complirien l'establert per l'any 2005. Algunes de les estacions de tipus urbà de tràfic excedirien el valor límit anual del 2005, però totes elles superarien el nombre màxim de superacions del valor límit diari permès pels anys 2005 i 2010. Totes les estacions industrials excedirien ambdós límits per 2005 i 2010.

L'avaluació de la relació entre els valors límits anuals i el nombre màxim de superacions anuals pels anys 2005 i 2010 posen de manifest la manca d'equivalència entre ambdós paràmetres per les estacions estudiades. El número de superacions que equivaldria al valor límit anual de  $20 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  (proposat pel 2010) seria entre 12-14, en comptes de 7, i el nombre de superacions equivalent al límit de  $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  de mitja anual proposat pel 2005 seria proper a 80 (76-78), en lloc de 35. Aquests resultats concorden amb els obtinguts en diferents estudis realitzats en el Regne Unit i Alemanya. A més, si es manté el percentil 90% com a valor màxim permès de superacions del valor límit diari, aquest límit hauria de correspondre a 60-65  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , i no a 50  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  com es proposa en la directiva actualment.

A la Península Ibèrica, la variació estacional dels nivells de  $\text{PM}_{10}$  és comú pels diferents tipus d'estació en les diferents zones d'estudi. Durant l'estiu, la gran capacitat dispersiva de l'atmosfera afavoreix la dilució dels contaminants atmosfèrics i el seu transport a llarga distància. Per això, en les estacions de fons regional s'enregistra un màxim estiuenc, resultant del transport de contaminants procedents d'entorns urbans i industrials. En aquest màxim estiuenc també influeix la resuspensió del material particulat per les circulacions atmosfèriques convectives (amb menor intensitat a l'hivern), principalment en les zones de fons regional. Contràriament, durant l'hivern en entorns urbans i industrials s'enregistren els nivells màxims de partícules. En aquest període, els contaminants atmosfèrics emesos a escala local s'acumulen en una atmosfera amb capacitat limitada de dispersió. La major estratificació i estabilitat atmosfèrica característica de l'hivern inhibeix el transport de contaminants a escala regional, i per això les estacions rurals enregistren mínims de partícules durant l'hivern. A les Illes Canàries l'evolució estacional dels nivells de partícules depèn en gran mesura de l'estacionalitat dels contribucions del material particulat rebut del Nord d'Àfrica.

La granulometria del material particulat atmosfèric és diferent en cadascuna de les zones d'estudi, i s'observa una diferència marcada entre la Península Ibèrica i Canàries. Segons els resultats obtinguts, les partícules de diàmetre més gran s'enregistren principalment a Canàries ( $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}=0.40$  de mitjana anual), i en segon lloc a Barcelona i Tarragona ( $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}=0.60$  i  $0.62$ , respectivament). El material particulat al País Basc és, pel contrari, de granulometria essencialment fina ( $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}=0.74$ ).

Mitjançant la interpretació de sèries temporals antigues i modernes dels nivells de material particulat atmosfèric s'assoleix identificar els principals processos naturals i antropogènics que donen lloc als episodis amb alts i baixos nivells de material particulat atmosfèric. A escala sinòptica i en la meso-escala aquests processos són els següents:

**Intrusions de masses d'aire africà:** transport de masses d'aire amb elevada càrrega particulada d'origen mineral procedent del continent africà cap a les zones d'estudi. La incidència d'aquests episodis és màxima a les Canàries i mínima en el País Basc.

**Advecció de masses d'aire atlàntic:** produeixen un descens considerable dels nivells de partícules mitjançant la renovació de les masses d'aire contaminat i/o el rentat atmosfèric dels contaminants degut a les precipitacions. Aquesta reducció dels nivells s'enregistra en els indrets atlàntics (País Basc i Canàries).

**Circulació regional de masses d'aire:** les circulacions convectives característiques del període estiuenc poden donar lloc a episodis de circulació de masses d'aire a escala regional, en els que s'afavoreix l'increment dels nivells de material particulat tant d'origen secundari (transformació química) com primari (resuspensió). Aquests processos al Llevant peninsular es caracteritzen per la recirculació de masses d'aire

per tot el litoral mediterrani, mentre que al Nord s'accentua la circulació de masses d'aire d'origen oceànic cap a l'interior per les valls.

**Advecció de masses d'aire d'origen europeu:** transport de masses d'aire amb material particulat d'origen antropogènic del continent europeu, on la seva influència s'enregistra al Nord de la Península Ibèrica però també específicament a Canàries. La detecció d'aquest tipus d'episodis implica més dificultat, donat que amb freqüència coincideixen amb episodis de contaminació antropogènica local.

A escala local, els principals episodis de partícules tenen el seu origen en les emissions lligades a l'activitat industrial o de tràfic. Es donen dades quantitatives per cadascuna de les estacions.

Els resultats obtinguts pel que fa a la composició química del material particulat s'interpreten seguin dos punts de vista diferents: mitjançant l'anàlisi química dels principals components del material particulat atmosfèric (matèria mineral, matèria carbonosa [OM+EC], compostos inorgànics secundaris [CIS] i aerosol marí), i aplicant una anàlisi estadística de contribució de fonts mitjançant un model receptor. A partir de l'anàlisi dels components principals de PM10 és possible caracteritzar químicament el material particulat atmosfèric en les quatre estacions d'estudi i extreure les següents conclusions:

1. **Components inorgànics secundaris (CIS):** component majoritari del PM10 a la Península Ibèrica però no a Canàries, i component majoritari del PM2.5 en totes les zones.
2. **Matèria carbonosa (OM+EC):** component majoritari del PM10 a la Península Ibèrica i amb una lleugera menor importància a Canàries. Component majoritari del PM2.5 en totes les zones.
3. **Matèria mineral:** component majoritari del PM10 en totes les zones d'estudi. La seva contribució al PM2.5 disminueix, tot i que és encara present. Destaquen les concentracions de matèria mineral al PM2.5 de Barcelona i Las Palmas.
4. **Aerosol marí:** component majoritari del PM10 a Canàries i minoritari a la Península Ibèrica. Component minoritari del PM2.5 en totes les zones.

En la fracció de PM2.5 s'observa un increment del pes relatiu de les fraccions OM+EC i CIS, alhora que es redueix el pes dels components marins i minerals. Però és important fer palès que cap d'aquestes contribucions (mineral i marina) s'evitaria amb la mesura de PM2.5 en lloc de PM10, donat que la suma d'ambdues pot assolir entre el 15-30% de la massa de PM2.5.

A partir d'aquests resultats i a través del model receptor de contribució de fonts s'identifiquen entre 4 i 6 fonts de PM10 en cadascuna de les estacions de mostreig. La contribució mitja anual als nivells de PM10 de cadascuna d'aquestes fonts als nivells de partícules s'explica per cadascuna de les estacions.

Al marge de la composició química i de l'origen del material particulat de les diferents estacions seleccionades s'analitza la distribució espacial dels principals compostos presents al PM10 de la Península Ibèrica i Canàries. Per això, es complementen els resultats obtinguts en aquest treball amb els d'altres zones de la Península Ibèrica disponibles a la literatura. En primer lloc, la distribució espacial dels nivells de sulfat atmosfèric depèn dels focus d'emissió, ja que són màxims a Llodio, Barcelona, Tarragona i Huelva (on hi ha una concentració màxima de l'activitat industrial). Les concentracions de nitrat atmosfèric presenten un gradient cap a l'Est de la Península Ibèrica, on s'assoleixen els nivells més elevats. Els nivells d'amoni a l'atmosfera, per altra part, són també més elevats a la costa oriental de la Península. Les concentracions de matèria carbonosa depenen majoritàriament de les emissions de

tràfic, per això els nivells màxims s'enregistren durant les estacions de tràfic a Barcelona i Madrid. La matèria mineral, d'origen natural i antropogènic, assoleix valors màxims en les estacions de tràfic (Barcelona, Madrid) però també a Canàries, en aquest darrer cas principalment a conseqüència del material particulat d'origen africà. Finalment, els nivells d'aerosol marí a la Península Ibèrica són relativament similars per totes les estacions, i a Canàries poden arribar a ser fins un ordre de magnitud més gran.

Respecte al PM2.5 la situació és semblant per tots els components d'origen eminentment antropogènic (sulfat, nitrat, amoni, matèria carbonosa). L'aerosol marí al PM2.5 es redueix fins assolir pràcticament els mateixos nivells en totes les estacions (inclosa la de Canàries). Contràriament, en la matèria mineral es redueix la contribució natural però es troben ressaltades les diferències entre les estacions de fons regional i urbà respecte a les de tràfic.

Un cop avaluada la contribució de les diferents fonts als nivells de partícules en les diferents estacions de mostreig, es pretén avaluar l'influència de les emissions en uns tipus d'estacions respecte la resta. Així, es consideren que els nivells d'un determinat component de PM10 d'una estació de tràfic pot composar-se de la suma de tres contribucions diferents: el fons regional, el fons urbà i aquells produïts en l'entorn més immediat a l'estació (carrer en la que es troba). Com a resultat, en estacions de fons urbà del País Basc, Llevant i Canàries aproximadament el 60% de la massa de PM10 prové del fons regional, i el 40% del fons urbà. En estacions de tràfic (només es disposa de dades per Llevant) el 80% de la massa de PM10 prové de la suma de les contribucions de fons urbà i regional mentre que el 20% restant es deuen a les emissions directes del tràfic del carrer en què es troba l'estació.

Traslladant aquests resultats al PM2.5 s'obté que en les estacions de tràfic del sector mediterrani la massa total de PM2.5 és el resultat de la suma del 73% de les contribucions del fons regional i urbà, i el 27% de les contribucions locals (manquen dades per calcular la contribució estrictament regional de PM2.5).

Finalment, s'han comparat els resultats obtinguts amb treballs realitzats als 6 Estats Membres de la Unió Europea en els que s'ha aplicat una metodologia semblant. La conclusió principal extreta d'aquesta comparació és que, les concentracions dels components d'origen típicament antropogènic (matèria carbonosa i compostos inorgànics secundaris), en els estudis europeus són anàlegs als obtinguts en aquest treball, tant en estacions de fons regional com urbanes i industrials. En canvi, els nivells de matèria mineral són rellevantment superiors en les estacions espanyoles, degut principalment a tres factors: a) la incidència dels episodis d'intrusions de masses d'aire africà amb elevada carrega particulada mineral; b) la major aridesa dels sòls, que afavoreixen la resuspensió; i c) la menor taxa de precipitació anual, que impedeix el rentat del material particulat dipositat sobre els carrers de trànsit (per erosió) que són susceptibles de tornar a entrar en suspensió. Conseqüentment, no només el fons mineral d'Espanya és més elevat, sinó que també hi ha una causa antropogènica que contribueix a augmentar els nivells de matèria mineral en suspensió.

## ABSTRACT

The current increasing interest on research concerning atmospheric particulate matter is a consequence of the identification of adverse effects on health and ecosystems caused by this pollutant. In order to minimise these effects, the European Commission approved in 1999 the Daughter Directive 1999/30/CE on Air Quality, which identified the need to develop research activities directed towards the evaluation of levels of particulate matter in the different Member States. This directive proposes an annual limit value of  $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  in 2005 and  $20 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  in 2010, and a daily limit value of  $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  which may only be exceeded 35 days in 2005 and 7 days in 2010.

The main objective of this research project is to evaluate the levels, composition and origin of atmospheric particulate matter in three different areas within Spain: the Basque Country, the Mediterranean sector (Catalonia and Valencia) and the Canary Islands. In order to achieve this goal, the study aims to obtain an understanding of the processes and sources that regulate the levels of particulate matter on the synoptic and meso-scales, as well as an understanding of the specific sources which have an impact on the levels and chemical composition of particulate matter on a local scale. The strategy proposed for the current project was based on: a) the interpretation of old TSP and PM<sub>10</sub> time series (1996-2000), b) the interpretation and chemical characterisation of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> time series during 2001. Throughout 2001, PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> sampling was performed 3 days/week at one station in each of the study areas: Llodio (Basque Country), Barcelona and Las Palmas de Gran Canaria. Furthermore, an additional station in Tarragona was selected for the Mediterranean sector. The results obtained by means of the interpretation of past and present particulate matter time series were compared with aerosol maps, satellite images and mathematical models which estimate optical depth and surface levels of particulate matter, sulphate and carbonaceous aerosols.

Mean annual PM<sub>10</sub> levels measured at regional background, urban background, kerbside and industrial sites in the study areas during 1996-2000 are compiled in Table i.

Table i. Mean annual PM<sub>10</sub> ranges (originally TSP) for the period 1996-2000 (1998-2000 in the Canary Islands) in the three study areas. \*Original PM<sub>10</sub> values. Bck.: background.

	<b>Regional bck.</b> ( $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ )	<b>Urban bck.</b> ( $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ )	<b>Urban - traffic</b> ( $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ )	<b>Industrial</b> ( $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ )
Basque Country	16*	30-31	34-41	43-54
Canary Islands	19	23-29	35-46	41-56
Mediterranean	16*-20*		38-45	48

According to these data, it may be concluded that for 1996-2000 the rural stations would be the only ones to comply with the requisites for the directive 1999/30/CE for the year 2010. On the other hand, urban background stations which mostly represent the levels to which the population is exposed, would comply with the established values for 2005. Only some of the kerbside stations would exceed the annual limit value for 2005, and all of them would exceed the maximum number of exceedances of the daily limit value for 2005 and 2010. All of the industrial stations would exceed both limit values for 2005 and 2010.

The evaluation of the relationship between annual limit values and maximum number of exceedances for the years 2005 and 2010 shows the lack of equivalence between these two parameters for the stations under study. The number of exceedances equivalent to an annual limit value of  $20 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  (proposal for 2010) would range

from 12 to 14, instead of 7, and the number of exceedances equivalent to an annual limit value of  $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  (proposal for 2005) would be close to 80 (76-78) instead of 35. Similar results have been obtained in other studies performed in the UK and Germany. Furthermore, if the 90% percentile is to be maintained as the maximum number of exceedances of the daily limit value, this value should correspond to 60-65  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  rather than the  $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  proposed by the current directive.

The seasonal variation of PM<sub>10</sub> levels is common for the different types of stations in the different study areas in the Iberian peninsula. In summer, the higher dispersive capacity of the atmosphere favours the dilution of atmospheric pollutants and their transport over long distances. This leads to the registration of summer particulate matter maxima at regional background stations, since the pollutants are transported from urban and industrial areas. Local resuspension of particulate matter by means of convective atmospheric circulations (with lower intensity in winter) also contributes to this summer maximum. On the contrary, during winter time maximum particulate matter levels are registered at urban and industrial sites. During this period, atmospheric pollutants emitted locally accumulate in a less dispersive atmosphere. The stronger stratification and atmospheric stability characteristic of the winter period inhibit the transport of pollutants on a regional scale, and therefore rural stations register minimum values in winter. In the Canary Islands, the seasonal variation of particulate matter levels depends mainly on the seasonal variation of contributions received from the North of Africa.

The grain size distribution of atmospheric particulate matter varies in each of the study areas, and strong differences are observed between the Iberian Peninsula and the Canary Islands. According to the results obtained, the coarser particles are found in the Canary Islands ( $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}=0.40$  annual mean), and in Barcelona and Tarragona ( $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}=0.60$  and  $0.62$ , respectively). On the other hand, particulate matter in the Basque Country is essentially fine ( $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}=0.74$ ).

The interpretation of time series of levels of particulate matter allowed to identify the main natural and anthropogenic processes which lead to high and low particulate matter episodes. On the synoptic and meso-scales, these processes are:

**African air mass intrusions:** transport of air masses with high particle load of mineral origin from the African continent towards the studied areas. The incidence of these episodes is maximal in the Canaries and minimal in the Basque Country.

**Atlantic air mass advection:** these episodes produce a significant decrease in the levels of particulate matter by renewal of aged air masses and/or atmospheric scavenging by precipitation. This reduction is strongly noticeable in the Atlantic zones (Basque Country and Canary Islands).

**Regional circulation of air masses:** convective circulations typical of the summer period may cause particulate matter episodes in which the increase of both secondary (chemical transformation) and primary (resuspension) particle levels are favoured. In the Mediterranean sector these processes are characterised by the re-circulation of air masses along the coast, whereas in the North the circulations of oceanic air masses channeled through the valleys are predominant.

**European air mass advection:** transport of air masses with particle load of anthropogenic origin from the European continent. Their influence is mainly registered in the North of the Iberian Peninsula, but also under certain meteorological scenarios in the Canary Islands. The detection of these episodes poses difficulties, as they frequently coincide with local anthropogenic pollution episodes.



On the local scale, emissions linked to industrial activities and/or traffic constitute the main cause of particulate matter episodes. Quantitative data is provided for every station.

The results obtained in relation to the chemical composition of particulate matter are interpreted by two different methods: chemical analysis of the main components of atmospheric particulate matter (mineral matter, carbonaceous compounds [OM+EC], secondary inorganic compounds [SIC] and marine aerosol), and application of a statistical source contribution analysis by receptor modelling. The following conclusions are drawn from the analysis of the main constituents of PM<sub>10</sub> at the four stations:

1. **Secondary inorganic compounds (SIC):** major component of PM<sub>10</sub> in the Iberian Peninsula, but not in the Canary Islands. Major component of PM<sub>2.5</sub> in all the study areas.
2. **Carbonaceous compounds (OM+EC):** major component of PM<sub>10</sub> in the Iberian Peninsula, with slightly less relevance in the Canary Islands. Major component of PM<sub>2.5</sub> in all the study areas.
3. **Mineral matter:** major component of PM<sub>10</sub> in all the study areas. Its contribution in PM<sub>2.5</sub> is reduced, but is still present. The mineral matter concentrations in PM<sub>2.5</sub> in Barcelona and Las Palmas are outstanding.
4. **Marine aerosol:** major component of PM<sub>10</sub> in the Canary Islands and minor in the Iberian Peninsula. Minor component of PM<sub>2.5</sub> in all the study areas.

In PM<sub>2.5</sub>, a relative increase in weight of OM+EC and SIC is observed, coinciding with a significant decrease in marine and mineral components. Nonetheless, it is important to note that these two contributions (marine and mineral) would not be avoided if PM<sub>2.5</sub> were measured instead of PM<sub>10</sub>, since the sum of both may represent between 15% and 30% of the PM<sub>2.5</sub> mass.

On the basis of these results and by the application of a source contribution analysis by receptor modelling, between 4 and 6 sources of PM<sub>10</sub> are identified for every sampling station. The mean annual contribution of each of these sources to PM<sub>10</sub> is detailed for every station.

In addition to the chemical composition and the source contribution analysis performed for each of the study areas, the spatial distribution of the main constituents of PM<sub>10</sub> in the Iberian Peninsula and the Canary Islands is also evaluated. In order to achieve this, the results obtained in this thesis are compared with those found in the literature for other zones in the Iberian Peninsula. The spatial distribution of atmospheric sulphate is a function of the sources, which are mainly located in Llodio, Barcelona, Tarragona and Huelva (highest concentration of industrial activity). The concentrations of atmospheric nitrate show a gradient towards the East of the Iberian Peninsula, where the highest levels are obtained. Additionally, the levels of ammonia in the atmosphere are also higher on the Eastern coast of the Peninsula. The concentrations of carbonaceous compounds depend mainly on traffic emissions, and therefore the highest levels are registered at kerbside stations in Barcelona and Madrid. Mineral matter of both natural and anthropogenic origin reaches maximum values at kerbside stations (Barcelona, Madrid), but also in the Canary Islands (particulate matter contributions of African origin). Finally, levels of marine aerosol in the stations in the Iberian Peninsula are relatively similar, and they may be one order of magnitude higher in the Canary Islands.

The situation is similar in PM<sub>2.5</sub> for mainly all compounds with anthropogenic origin (sulphate, nitrate, ammonia, carbonaceous compounds). Marine aerosol in PM<sub>2.5</sub> is reduced to almost the same levels at all stations (including the Canaries). Conversely,

the natural contribution of mineral matter is also reduced but important differences are found between regional background and urban stations in comparison to kerbside stations.

Once the contributions of the various sources to the levels of particulate matter at the different sampling stations are evaluated, the influence of emissions from certain types of stations on others is also studied. It is deduced that the levels of a specific PM10 component at a kerbside station may be expressed as the sum three different fractions: the regional background contribution, the urban background contribution, and those that are produced in the direct surroundings of the sampling station (on the street where the station is located). As a result, about 60% of PM10 mass at an urban background station in the Basque Country, the Mediterranean and the Canary Islands is caused by regional background contributions, and 40% by the city background. At kerbside stations (only data for the Mediterranean sector were available), 80% of PM10 mass is the result of the sum of urban and regional background contributions, while the remaining 20% of the PM10 mass is originated by local traffic emissions on the street where the station is located.

When the same methodology is applied to PM2.5, it is observed that at kerbside stations in the Mediterranean sector the total mass of PM2.5 is comprised of 73% of regional and urban background contributions, and of 27% of local traffic contributions (regional contributions to PM2.5 cannot be calculated due to insufficient data).

To conclude this analysis, the results obtained are compared to those presented by studies performed at 6 other Member States of the European Union in which a similar methodology was applied. Concentrations of typically anthropogenic components (carbonaceous and secondary inorganic compounds) in these European studies at regional background, urban and industrial stations are in the same range as those obtained in this thesis. However, levels of mineral matter are noticeably higher at the stations in Spain, and this is mainly due to three factors: a) episodes of African air mass intrusion with high mineral particulate matter load; b) higher aridity of the soils that favours local resuspension; and c) lower rates of annual rainfall, which inhibit the washing of particulate matter (caused by erosion of the pavement) deposited on the roads, which in turn is available for further resuspension. As a consequence, higher mineral matter levels in Spain are not only consequence of the higher background, but also related to a specific anthropogenic process.

## ÍNDICE

### AGRADECIMIENTOS

### RESUMEN / RESUM / ABSTRACT

Página

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Material particulado atmosférico</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Principales tipos de partículas atmosféricas</b>	<b>1</b>
1.2.1. Materia mineral	1
1.2.2. Aerosol marino	2
1.2.3. Compuestos de S	3
1.2.4. Compuestos de N	5
1.2.5. Compuestos de C	6
<b>1.3. Tamaño de partícula</b>	<b>8</b>
<b>1.4. Emisiones de material particulado atmosférico</b>	<b>11</b>
<b>1.5. Vida media de las partículas en la atmósfera</b>	<b>12</b>
<b>1.6. Efectos del material particulado atmosférico</b>	<b>14</b>
1.6.1. Efectos sobre la salud	14
1.6.2. Efectos sobre el clima	16
1.6.3. Otros efectos	19
<b>1.7. Marco normativo</b>	<b>20</b>
<b>1.8. Fenómenos naturales: intrusiones de masas de aire africano</b>	<b>23</b>
<b>2. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS</b>	<b>29</b>
<b>2.1. Estado actual del tema</b>	<b>27</b>
<b>2.2. Objetivos</b>	<b>28</b>
<b>2.3. Estructura de la tesis</b>	<b>29</b>
<b>3. METODOLOGÍA</b>	<b>31</b>
<b>3.1. Selección de áreas de estudio</b>	<b>31</b>
3.1.1. País Vasco	31
3.1.2. Sector mediterráneo	32
3.1.3. Canarias	32
<b>3.2. Interpretación de series temporales de niveles de PST y PM10 para 1996-2000</b>	<b>33</b>
<b>3.3. Muestreo y medida niveles de PM10, PM2.5 y PM1 en 2001</b>	<b>35</b>
3.3.1. Niveles de PM10, PM2.5 y PM1	35
3.3.2. Intercomparación de equipos de muestreo de PM10 y PM2.5	39
3.3.3. Interpretación de series de niveles de PM10, PM2.5 y PM1 en 2001	41
<b>3.4. Caracterización química de PM10 y PM2.5 en 2001</b>	<b>42</b>
3.4.1. Tratamiento de las muestras	42
3.4.2. Análisis químicos	43
3.4.3. Análisis de contribución de fuentes	43

---

<b>4. SERIES TEMPORALES DE NIVELES DE PST Y PM10 (1996-2000)</b>	<b>45</b>
<b>4.1. País Vasco</b>	<b>45</b>
4.1.1. Selección de series temporales y criterios de interpretación	45
4.1.2. Niveles de partículas	46
4.1.3. Variación interanual	51
4.1.4. Variación estacional	53
4.1.5. Áreas fuente: Interpretación de diferentes escenarios de transporte	58
4.1.6. Procesos comunes de control de niveles de PST	61
4.1.7. Episodios de partículas	69
4.1.8. Interpretación del origen de las superaciones del valor límite diario de PM10	70
<b>4.2. Canarias</b>	<b>73</b>
4.2.1. Selección de series temporales y criterios de interpretación	73
4.2.2. Niveles de partículas	74
4.2.3. Variación interanual	80
4.2.4. Variación estacional	81
4.2.5. Áreas fuente: Interpretación de diferentes escenarios de transporte	84
4.2.6. Procesos comunes de control de niveles de PST	87
4.2.7. Episodios de partículas	94
4.2.8. Interpretación del origen de las superaciones del valor límite diario de PM10	95
<b>4.3. Sector mediterráneo</b>	<b>99</b>
4.3.1. Selección de series temporales y criterios de interpretación	99
4.3.2. Niveles de partículas	101
4.3.3. Variación interanual	106
4.3.4. Variación estacional	108
4.3.5. Áreas fuente: Interpretación de diferentes escenarios de transporte	113
4.3.6. Procesos comunes de control de niveles de PST	116
4.3.7. Episodios de partículas	122
4.3.8. Interpretación del origen de las superaciones del valor límite diario de PM10	123
<b>4.4. Series temporales de niveles de PST y PM10 (1996-2000)</b>	<b>127</b>
4.4.1. Niveles de PST y PM10	127
4.4.2. Variación estacional	131
4.4.3. Áreas fuente: Interpretación de diferentes escenarios de transporte	133
4.4.4. Procesos comunes de control de los niveles de PST y PM10	134
4.4.5. Episodios de partículas	137
4.4.6. Superaciones del valor límite diario por causas naturales	138

<b>5. NIVELES DE PM10, PM2.5 Y PM1 (2001)</b>	<b>141</b>
<b>5.1. País Vasco: Llodio</b>	<b>141</b>
5.1.1. Zona de estudio	141
5.1.2. Dinámica atmosférica	142
5.1.3. Niveles de partículas en suspensión	145
5.1.4. Patrones diarios y estacionales	148
5.1.5. Aportes externos de contaminantes a Llodio: estación de Arrigorriaga	152
5.1.6. Interpretación de series mensuales de PM10, PM2.5 y PM1 en Llodio	154
<b>5.2. Canarias: Las Palmas de Gran Canaria</b>	<b>163</b>
5.2.1. Zona de estudio	163
5.2.2. Dinámica atmosférica	134
5.2.3. Niveles de partículas en suspensión	135
5.2.4. Patrones diarios y estacionales	170
5.2.5. Interpretación de series mensuales de PM10, PM2.5 y PM1	173
<b>5.3. Sector mediterráneo: Barcelona</b>	<b>183</b>
5.3.1. Zona de estudio	183
5.3.2. Dinámica atmosférica	183
5.3.3. Niveles de partículas en suspensión	186
5.3.4. Patrones diarios y estacionales	190
5.3.5. Interpretación de series mensuales de PM10, PM2.5 y PM1	193
<b>5.4. Sector mediterráneo: Tarragona</b>	<b>203</b>
5.4.1. Zona de estudio	203
5.4.2. Dinámica atmosférica	204
5.4.3. Niveles de partículas en suspensión	206
5.4.4. Patrones diarios y estacionales	209
5.4.5. Interpretación de series mensuales de PM10, PM2.5 y PM1	212
<b>5.5. Niveles de PM10, PM2.5 y PM1 en 2001</b>	<b>219</b>
5.5.1. Niveles de PM10, PM2.5 y PM1	219
5.5.2. Fuentes de PM10, PM2.5 y PM1 a escala local	221
5.5.3. Niveles de partículas en función de los escenarios de transporte	223
5.5.4. Caracterización granulométrica de episodios de partículas	225
<b>6. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA (2001)</b>	<b>229</b>
<b>6.1. País Vasco: Llodio</b>	<b>229</b>
6.1.1. Niveles y composición media del material particulado	229
6.1.2. Análisis estacional de la composición de material particulado	235
6.1.3. Identificación y cuantificación de fuentes	239
6.1.4. Episodios tipo	250

---

<b>6.2. Canarias: Las Palmas de Gran Canaria</b>	<b>259</b>
6.2.1. Niveles y composición media del material particulado	259
6.2.2. Análisis estacional de la composición de material particulado	265
6.2.3. Identificación y cuantificación de fuentes	269
6.2.4. Episodios tipo	282
<b>6.3. Sector mediterráneo: Barcelona</b>	<b>291</b>
6.3.1. Niveles y composición media del material particulado	291
6.3.2. Análisis estacional de la composición de material particulado	296
6.3.3. Identificación y cuantificación de fuentes	300
6.3.4. Episodios tipo	311
<b>6.4. Sector mediterráneo: Tarragona</b>	<b>319</b>
6.4.1. Niveles y composición media del material particulado	319
6.4.2. Análisis estacional de la composición de material particulado	325
6.4.3. Identificación y cuantificación de fuentes	329
6.4.4. Episodios tipo	338
<b>6.5. Caracterización química de PM10 y PM2.5 en 2001</b>	<b>345</b>
6.5.1. Caracterización química: Llodio, Las Palmas, Barcelona y Tarragona	345
6.5.2. Caracterización química: Península Ibérica y Canarias	348
6.5.3. Situación con respecto a otros escenarios europeos	349
6.5.4. Distribución espacial de componentes de PM10 y PM2.5	351
6.5.5. Composición química en función del tipo de estación	357
6.5.6. Análisis de contribución de fuentes	362
6.5.7. Contribución de fuentes para días con superación del valor límite diario de PM10	365
6.5.8. Caracterización química de los principales tipos de episodio de partículas	366
<b>7. CONCLUSIONES</b>	<b>369</b>
7.1. Resumen de conclusiones	369
7.2. Aplicaciones y publicación de resultados	373
<b>8. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>375</b>