6.4. Sector mediterráneo: Tarragona

6.4.1. Niveles y composición media del material particulado

El muestreo de PM10 y PM2.5 planeado para la estación de Tarragona DARP se llevó a cabo entre los días 09/01/01 y 27/12/01. Para ello se utilizó un equipo gravimétrico de referencia EN-1234-1 de alto volumen con cabezal de corte PM10 (Andersen) y un captador de alto volumen MCV con cabezal de corte PM2.5. El muestreo se diseñó para obtener 3 muestras de PM10 y 2 muestras de PM2.5 semanales, dando como resultado 119 muestras de PM10 y 85 de PM2.5 (disponibilidad de datos respecto al muestreo planeado del 88% y 94% respectivamente). De este conjunto de muestras se seleccionaron dos filtros de PM10 y 1 de PM2.5 semanales para su análisis químico, lo que resultó en un total de 88 filtros de PM10 y 41 de PM2.5. Los niveles medios anuales obtenidos considerando la totalidad de las muestras fueron 37 µgPM10/m^3 y 22 µgPM2.5/m^3, y 36 µgPM10/m^3 y 22 µgPM2.5/m^3 considerando las muestras seleccionadas para análisis químico. Estos resultados, muy similares entre sí, coinciden con los obtenidos con un equipo automático (espectrómetro láser, disponibilidad de datos del 91% para el periodo anual) en la misma estación durante el año 2001 (37 µgPM10/m^3, 23 µgPM2.5/m^3). De esta manera se confirma la representatividad del muestreo y de la selección de las muestras para análisis químico.

Los resultados de los análisis químicos de las muestras de PM10 y PM2.5 se muestran en la Tabla 6.4.1. Se han destacado los valores medios, máximos y mínimos de los componentes mayoritarios y trazas. En promedio, el porcentaje de determinación (obtenido a partir de la suma de los componentes analizados con respecto a la concentración másica de PM10) para las muestras de PM10 es del 82%.

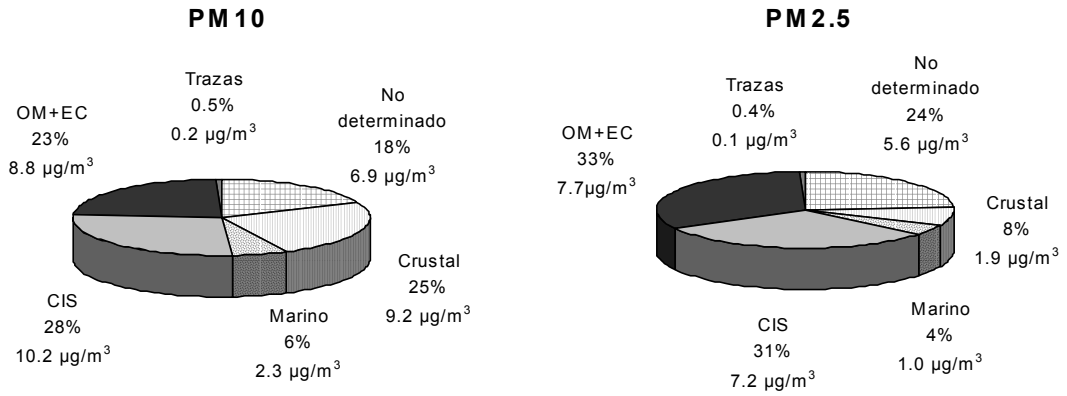

Figura 6.4.1. Composición media de PM10 (n=88) y PM2.5 (n=41) entre 09/01/01 y 27/12/01. CIS: compuestos inorgánicos secundarios; OM+EC: materia orgánica + carbono elemental.

Los componentes mayoritarios de PM10 en Tarragona son materia orgánica y carbono elemental (OM+EC=8.8 µg/m^3) y sulfato no marino (nmSO_4^{2-}=4.9 µg/m^3), y destacan también los niveles de NO_3^- (3.9 µg/m^3), CO_3^{2-} (3.3 µg/m^3) y SiO_2 (2.2 µg/m^3). Las estaciones de Tarragona DARP y Sagrera (Barcelona) presentan niveles de NO_3^- muy similares entre sí (3.7 µg/m^3 en Sagrera), que superan claramente los registrados en otras estaciones de la Península y Canarias como Llodio (1.5 µg/m^3), Las Palmas (1.6 µg/m^3), Bemantes (0.9 µg/m^3), Huelva (1.8 µg/m^3) y Alcobendas (2.0 µg/m^3) (Querol et al., 2003b). Los niveles de nmSO_4^{2-}, por el contrario, se encuentran dentro del rango normal registrado en las estaciones con cierto grado de influencia industrial de la Península Ibérica (5.4, 4.9 y 4.7 µg/m^3 en Llodio, Barcelona y Huelva,

respectivamente). Los componentes mayoritarios de origen crustal (CO_3^{2-}, SiO_2, Al_2O_3, K, Mg, Ca) se registran en concentraciones entre 0.3 y 3.3 µg/m^3.

Tabla 6.4.1. Concentraciones, medias, máximas y mínimas, de contaminantes gaseosos, PM10 y componentes mayores y traza de PM10 determinados en la estación de Tarragona DARP desde Enero a Diciembre de 2001. N, número de muestras de PM10 analizadas, OM, materia orgánica, EC, carbono elemental, $nmSO_4^{2-}$, sulfato no marino (antropogénico en su mayoría), mSO_4^{2-}, sulfato marino, CIS, compuestos inorgánicos secundarios (suma de sulfato, nitrato y amonio). Suma, suma de los niveles de compuestos analizados en PM10, % analizado, relación porcentual entre la concentración gravimétrica de PM10 y la suma de los compuestos analizados. Indet., indeterminado, diferencia entre los niveles de PM10 gravimétricos y la suma de los compuestos determinados en PM10.

		Media	Max	Min
PM10	µg/m^3	37	81	16
N		88		
OM+EC	µg/m^3	8.84	22.54	3.61
CO_3^{2-}	µg/m^3	3.29	11.69	0.87
SiO_2	µg/m^3	2.20	7.84	0.11
Al_2O_3	µg/m^3	0.78	3.13	0.04
Ca	µg/m^3	1.82	7.80	0.41
K	µg/m^3	0.30	0.79	0.10
Na	µg/m^3	1.19	3.32	0.13
Mg	µg/m^3	0.32	0.85	0.12
Fe	µg/m^3	0.41	1.16	0.11
P	µg/m^3	0.07	0.21	0.01
$nmSO_4^{2-}$	µg/m^3	4.86	12.97	0.68
mSO_4^{2-}	µg/m^3	0.30	0.83	0.03
NO_3^-	µg/m^3	3.89	13.19	0.27
Cl^-	µg/m^3	0.84	4.55	0.10
NH_4^+	µg/m^3	1.49	7.14	0.07
Suma	µg/m^3	30.8	62.7	12.1
Analizado	%	82	103	59
Crustal	µg/m^3	9.2	33.1	2.8
Marino	µg/m^3	2.3	8.7	0.4
CIS	µg/m^3	10.2	30.5	1.2
OM+EC	µg/m^3	8.8	22.5	3.6
Indet.	µg/m^3	6.9	18.6	0.6
Trazas	µg/m^3	0.2	0.4	0.1

T	°C	20.0	31.6	7.3
Hr	%	61	82	32
SO_2	µg/m^3	3.7	17.3	1.0
CO	mg/m^3	0.7	2.2	0.2
NO	µg/m^3	43	167	1.0
NO_2	µg/m^3	36.1	65.0	7.7
NO_x	µg/m^3	102	320	19.7
O_3	µg/m^3	48.1	86.4	10.3

		Media	Max	Min
Li	ng/m^3	0.4	1.4	<0.05
Be	ng/m^3	0.03	0.3	<0.01
Sc	ng/m^3	0.3	1.6	<0.05
Ti	ng/m^3	23	89	7
V	ng/m^3	8	26	0.8
Cr	ng/m^3	3	12	<0.05
Mn	ng/m^3	9	33	2
Co	ng/m^3	0.2	0.7	0.03
Ni	ng/m^3	4	15	0.6
Cu	ng/m^3	28	71	9
Zn	ng/m^3	35	114	6
Ga	ng/m^3	0.2	2.8	<0.05
Ge	ng/m^3	0.1	0.9	<0.05
As	ng/m^3	0.8	2.9	0.1
Se	ng/m^3	0.5	1.9	<0.05
Rb	ng/m^3	0.8	2.5	0.2
Sr	ng/m^3	5	15	1.6
Y	ng/m^3	0.1	0.7	<0.05
Zr	ng/m^3	2	11	<0.05
Nb	ng/m^3	0.1	0.5	<0.01
Mo	ng/m^3	2	14	<0.05
Cd	ng/m^3	0.3	1.3	<0.05
Sn	ng/m^3	1.7	3.8	<0.1
Sb	ng/m^3	4	12	<0.05
Cs	ng/m^3	0.1	0.2	<0.05
Ba	ng/m^3	12	31	2
La	ng/m^3	0.30	1.10	<0.05
Ce	ng/m^3	0.62	2.79	0.10
Pr	ng/m^3	0.11	0.37	<0.01
Nd	ng/m^3	0.29	1.11	<0.01
Sm	ng/m^3	0.06	0.25	<0.01
Eu	ng/m^3	0.04	0.23	<0.01
Gd	ng/m^3	0.12	0.46	<0.01
Tb	ng/m^3	0.03	0.10	<0.01
Dy	ng/m^3	0.08	0.34	<0.01
Ho	ng/m^3	0.02	0.08	<0.01
Er	ng/m^3	0.05	0.20	<0.01
Tm	ng/m^3	0.01	0.06	<0.01
Yb	ng/m^3	0.07	0.31	<0.01
Lu	ng/m^3	0.02	0.12	<0.01
Hf	ng/m^3	0.16	0.61	<0.01
Ta	ng/m^3	0.06	0.42	<0.01
W	ng/m^3	0.2	1.6	<0.01
Tl	ng/m^3	0.3	1.9	<0.01
Pb	ng/m^3	25	82	5
Bi	ng/m^3	0.2	2.7	<0.01
Th	ng/m^3	0.2	1.2	<0.01
U	ng/m^3	0.3	2.7	<0.01

Esta composición refleja el carácter eminentemente antropogénico del material particulado en esta estación, aunque se detecta también una cierta influencia crustal. Los elementos de origen marino (1.2 y 0.8 µg/m^3 para Na y Cl^- respectivamente) se encuentran también en niveles similares a los registrados en estaciones ubicadas próximas a la costa en el entorno peninsular. Los niveles de los elementos traza suman un total de 0.2 µg/m^3, y todos ellos se encuentran muy por debajo de los futuros niveles límite (Pb) y objetivo (Cd, As y Ni) establecidos para el año 2010 (Pb=25 ng/m^3 frente a 500 ng/m^3; Cd=0.3 ng/m^3 frente a 5 ng/m^3; As=0.8 ng/m^3 frente a 6 ng/m^3; Ni=4 ng/m^3 frente a 20 ng/m^3).

Tabla 6.4.2. Niveles medios, máximos y mínimos de componentes mayores y traza en PM10 y PM2.5, determinados simultáneamente en la estación de Tarragona DARP desde Enero a Diciembre de 2001. N, número de muestras simultáneas analizadas, OM, materia orgánica, EC, carbono elemental, $nmSO_4^{2-}$, sulfato no marino (antropogénico en su mayoría), mSO_4^{2-}, sulfato marino, CIS, compuestos inorgánicos secundarios (suma de sulfato, nitrato y amonio). Suma, suma de los niveles de compuestos analizados en PM10 o PM2.5, % analizado, relación porcentual entre la concentración gravimétrica de PM10 o PM2.5 y la suma de los compuestos analizados. Indet., indeterminado, diferencia entre los niveles de PM10 o PM2.5 gravimétricos y la suma de los compuestos determinados.

		PM10			**PM2.5**		
		Media	Max	Min	Media	Max	Min
N		41			41		
PM	µg/m^3	35.6	63.2	18.8	22.3	41.0	7.0
OM+EC	µg/m^3	9.05	16.97	4.87	7.72	16.40	4.29
CO_3^{2-}	µg/m^3	3.00	7.60	1.24	0.63	2.47	0.16
SiO_2	µg/m^3	1.82	6.14	0.11	0.43	2.83	0.03
Al_2O_3	µg/m^3	0.65	2.05	0.04	0.15	0.94	0.01
Ca	µg/m^3	1.68	4.19	0.63	0.33	1.03	0.05
K	µg/m^3	0.27	0.56	0.11	0.15	0.60	0.05
Na	µg/m^3	1.11	2.81	0.13	0.35	2.20	0.06
Mg	µg/m^3	0.30	0.53	0.15	0.07	0.37	0.02
Fe	µg/m^3	0.38	0.92	0.11	0.11	0.27	0.03
P	µg/m^3	0.06	0.16	0.01	0.02	0.07	<0.01
$nmSO_4^{2-}$	µg/m^3	4.67	10.98	0.68	3.95	8.71	0.48
mSO_4^{2-}	µg/m^3	0.28	0.70	0.03	0.09	0.55	0.01
NO_3^-	µg/m^3	3.70	13.19	0.28	1.98	9.71	0.02
Cl^-	µg/m^3	0.74	3.08	0.13	0.59	3.71	0.02
NH_4^+	µg/m^3	1.41	4.39	0.17	1.35	4.42	0.03
Suma	µg/m^3	29.3	53.2	13.4	18.0	37.0	8.0
Analizado	%	82	98	68	85	115	58
Crustal	µg/m^3	8.2	22.1	2.8	1.9	8.5	0.7
Marino	µg/m^3	2.1	6.1	0.4	1.0	4.0	0.2
CIS	µg/m^3	9.8	22.3	1.2	7.3	17.2	0.9
OM+EC	µg/m^3	9.0	17.0	4.9	7.7	16.4	4.3
Indet.	µg/m^3	6.2	18.2	0.6	5.6	13.8	0.2
Trazas	µg/m^3	0.2	0.4	0.1	0.1	0.2	<0.05

Tabla 6.4.2. Continuación.

		PM10			PM2.5		
		Media	Max	Min	Media	Max	Min
Li	ng/m^3	0.3	0.9	<0.05	0.1	0.4	<0.05
Be	ng/m^3	0.02	0.03	<0.01	0.02	0.10	<0.01
Sc	ng/m^3	0.2	1.6	<0.05	0.2	0.6	<0.01
Ti	ng/m^3	20	50	7	6	16	1.4
V	ng/m^3	7	24	0.8	5	16	0.2
Cr	ng/m^3	3	12	0.2	2	10	0.1
Mn	ng/m^3	9	33	2	3	8	0.1
Co	ng/m^3	0.2	0.5	<0.05	0.1	0.7	<0.01
Ni	ng/m^3	4	10	0.6	3	10	0.4
Cu	ng/m^3	28	71	12	32	105	6
Zn	ng/m^3	32	110	11	20	56	5
Ga	ng/m^3	0.1	0.4	<0.05	0.1	0.2	<0.01
Ge	ng/m^3	0.1	0.5	<0.05	0.1	0.3	<0.01
As	ng/m^3	0.6	1.8	0.1	0.5	2.0	<0.01
Se	ng/m^3	0.4	1.4	<0.01	0.3	0.8	<0.01
Rb	ng/m^3	0.8	2.2	0.2	0.4	2.1	0.1
Sr	ng/m^3	4	10	2	1.2	8	0.3
Y	ng/m^3	0.1	0.4	<0.05	0.1	0.3	<0.05
Zr	ng/m^3	2	11	<0.05	1.1	5	<0.05
Nb	ng/m^3	0.04	0.2	<0.01	0.02	0.1	<0.01
Mo	ng/m^3	2.05	11	<0.05	2.05	11	<0.01
Cd	ng/m^3	0.2	0.9	<0.05	0.2	0.8	<0.01
Sn	ng/m^3	2	4	0.67	0.9	2.6	<0.01
Sb	ng/m^3	4	12	<0.05	3	30	<0.01
Cs	ng/m^3	0.1	0.2	<0.05	0.04	0.1	<0.01
Ba	ng/m^3	12	31	4	3	13	0.1
La	ng/m^3	0.25	0.67	<0.05	0.11	0.25	<0.01
Ce	ng/m^3	0.54	1.52	<0.05	0.22	0.49	<0.01
Pr	ng/m^3	0.10	0.26	<0.01	0.07	0.26	<0.01
Nd	ng/m^3	0.24	0.59	<0.01	0.12	0.54	<0.01
Sm	ng/m^3	0.05	0.25	<0.01	0.03	0.20	<0.01
Eu	ng/m^3	0.04	0.23	<0.01	0.03	0.17	<0.01
Gd	ng/m^3	0.10	0.40	<0.01	0.07	0.57	<0.01
Tb	ng/m^3	0.02	0.10	<0.01	0.02	0.06	<0.01
Dy	ng/m^3	0.06	0.23	<0.01	0.04	0.19	<0.01
Ho	ng/m^3	0.02	0.05	<0.01	0.01	0.08	<0.01
Er	ng/m^3	0.05	0.17	<0.01	0.05	0.24	<0.01
Tm	ng/m^3	0.01	0.04	<0.01	0.01	0.07	<0.01
Yb	ng/m^3	0.07	0.31	<0.01	0.07	0.32	<0.01
Lu	ng/m^3	0.02	0.12	<0.01	0.02	0.13	<0.01
Hf	ng/m^3	0.15	0.59	<0.01	0.12	0.66	<0.01
Ta	ng/m^3	0.05	0.26	<0.01	0.04	0.23	<0.01
W	ng/m^3	0.15	0.96	<0.01	0.04	0.47	<0.01
Tl	ng/m^3	0.3	1.9	<0.01	0.3	1.7	<0.01
Pb	ng/m^3	24	73	8	18	61	5
Bi	ng/m^3	0.2	2.7	<0.01	0.2	1.5	<0.01
Th	ng/m^3	0.2	1.2	0.01	0.2	1.3	<0.01
U	ng/m^3	0.3	1.6	<0.01	0.3	2.6	<0.01

La Figura 6.4.1 muestra la composición media de PM10 y PM2.5 para 2001 obtenida para Tarragona a partir de los análisis químicos. En ella se aprecia que los principales componentes de PM10 son los compuestos inorgánicos secundarios (CIS, 28%, 10.2 µg/m^3), el material crustal (25%, 9.2 µg/m^3) y la materia carbonosa (OM+EC, 23%, 8.8 µg/m^3). Los componentes menos significativos son el aerosol marino (6%, 2.3 µg/m^3) y los elementos traza (0.5%, 0.2 µg/m^3). La fracción indeterminada asciende al 18% de la masa de PM10 (6.9 µg/m^3). Dado que los niveles de CIS suelen estar con frecuencia asociados a actividades industriales, se deduce que éstas poseen una influencia notable sobre los niveles de PM10 en Tarragona. Esta composición se refleja también en las partículas de menor diámetro, ya que el 33 y 31% de la masa de PM2.5 en esta estación está compuesta por OM+EC y CIS (7.7 y 7.2 µg/m^3, respectivamente). Las fracciones mineral y marina se reducen drásticamente en PM2.5 (8 y 4%, 1.9 y 1.0 µg/m^3 respectivamente) debido a su granulometría gruesa (PM10-2.5), mientras que la proporción de elementos traza se mantiene <0.5% (0.1 µg/m^3). El 24% de la masa de PM2.5, en promedio, es indeterminado. De esta manera, se observa que el porcentaje de los componentes de origen eminentemente antropogénico (OM+EC y CIS) incrementa de PM10 a PM2.5, mientras que para los componentes de origen natural (crustal y marino) el porcentaje de masa es mayor en PM10 que en PM2.5.

En la Tabla 6.4.2 se ha resumido la composición de las 41 muestras simultáneas de PM10 y PM2.5 recogidas en Tarragona. La composición de PM10 concuerda con la de la Tabla 6.4.1 (88 muestras), indicando la representatividad de las muestras seleccionadas para análisis. En la fracción PM2.5, de acuerdo con lo observado en la Figura 6.4.1, los componentes mayoritarios son OM+EC (7.7 µg/m^3) y nmSO_4^{2-} (3.95 µg/m^3), seguidos de NO_3^- (2.0 µg/m^3) y NH_4^+ (1.4 µg/m^3). A partir de esta composición se deduce la existencia de aportes relacionados con el tráfico y otras fuentes antropogénicas en PM2.5, y se observa la escasa contribución crustal.

La distribución granulométrica de los elementos y componentes analizados estimada a partir de los resultados de la Tabla 6.4.2 se ha representado en la Figura 6.4.2, en forma del ratio PM2.5/PM10. Los elementos de origen natural, tales como Ca, CO_3^{2-}, Al_2O_3, Mg, Fe, o Ba, se concentran preferentemente en la fracción gruesa (PM2.5/PM10<0.30). Por el contrario, elementos de origen antropogénico como OM+EC, nmSO_4^{2-} y NH_4^+ se sitúan en el extremo derecho de la figura, y presentan un ratio PM2.5/PM10>0.85. Al igual que en las estaciones de Llodio y Sagrera, el NO_3^- se distribuye prácticamente al 50% entre las fracciones PM10 y PM2.5 (54% de NO_3^- en PM2.5 frente a 46% en PM10 en Tarragona, 47% en PM2.5 en Llodio y 55% en PM2.5 en Sagrera). Por el contrario, el sulfato no marino se encuentra preferentemente en la fracción fina (85% en PM2.5 y 15% en PM10), al igual que NH_4^+ (95% en PM2.5 y únicamente 5% en PM10-2.5). De aquí se deduce que la especie más frecuente de SO_4^{2-} en Tarragona es $(NH_4)_2SO_4$.

A modo de resumen, los elementos y componentes analizados pueden clasificarse de la siguiente forma:

1. Componentes mayoritariamente presentes en la fracción fina (PM2.5/PM10 >70%): Sc, Pb, As, Bi, V, Cl, Tierras Raras de Eu-Lu, Hf, Ta, nmSO_4^{2-}, Cr, OM+EC, Be, Cu, Ni, Cd, NH_4^+, U, Mo, Tl y Th.
2. Componentes mayoritariamente presentes en la fracción gruesa (PM2.5/PM10 <30%): Ca, CO_3^{2-}, Al_2O_3, Mg, SiO_2, Ba, Sr, W y Fe.
3. Componentes con distribución granulométrica intermedia entre las dos anteriores (30% <PM2.5/PM10< 70%): Ti, Na, Mn, Nb, Sb, Li, P_2O_5, Rb, Zr, NO_3^-, Tierras Raras de La-Sm, K, Sn, Ge, Ga, Cs, Se, Zn, Co y Y.

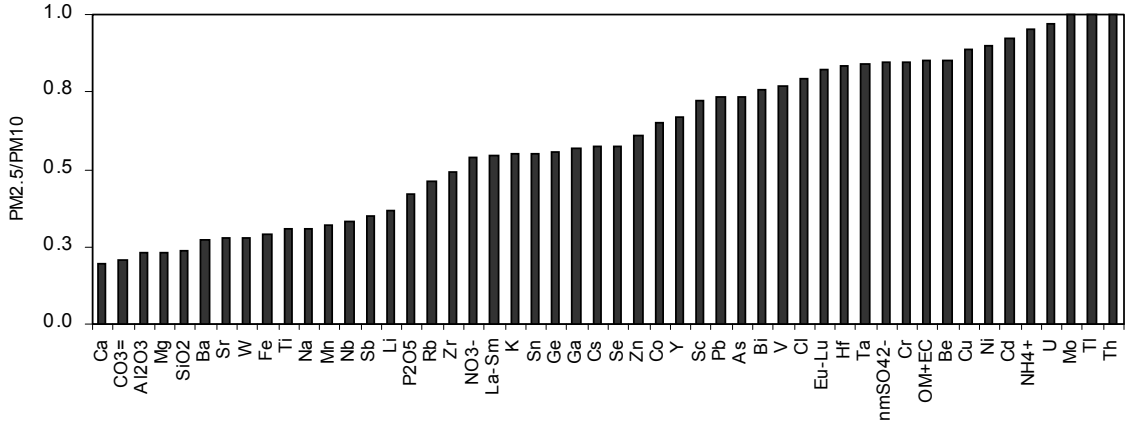

Figura 6.4.2. Relación de concentraciones en las fracciones PM2.5/PM10 para cada uno de los elementos determinados simultáneamente en la estación de Tarragona DARP desde Enero a Diciembre de 2001. $nmSO_4^{2-}$: sulfato no marino; OM+EC: materia orgánica + carbono elemental; La-Sm: Tierras Raras de La a Sm; Eu-Lu: Tierras Raras de Eu a Lu.

Con objeto de evaluar el grado de neutralización de especies ácidas y básicas en la estación de Tarragona DARP se ha realizado un balance iónico entre la suma de SO_4^{2-} + NO_3^- y NH_4^+ en las fracciones PM10 y PM2.5 (Figura 6.4.3). Este balance iónico realizado para PM10 tiene como resultado una recta de correlación (R^2=0.77) con una pendiente de 1.11 y una constante de intersección de 73 neq/m^3 de SO_4^{2-}+NO_3^-, lo cual indicaría que existe un exceso de SO_4^{2-} + NO_3^- sin neutralizar por NH_4^+. El porcentaje (en carga iónica) de SO_4^{2-} + NO_3^- no neutralizado por NH_4^+ se estima aproximadamente en un 61%. El exceso de SO_4^{2-} + NO_3^- con respecto a NH_4^+ implica la interacción de las especies ácidas con otros cationes, como es el caso del Na. En la Figura 6.4.3 se ha plasmado también el balance iónico entre SO_4^{2-} + NO_3^- y la suma de NH_4^+ y el exceso de Na (calculado con respecto al Cl^- marino teórico y representando los neq/m^3 de Na, presentes en forma de nitrato sódico). Como resultado de este análisis, la pendiente de la recta desciende a 1.08 con una constante de 35 neq/m^3 de SO_4^{2-} + NO_3^-, y el porcentaje de SO_4^{2-} + NO_3^- sin neutralizar por NH_4^++ exceso de Na disminuye al 28%. El coeficiente de correlación incrementa hasta R^2=0.86. Sin embargo, de este modo la totalidad de especies ácidas aún no estaría neutralizada por NH_4^++ exceso de Na, y por tanto se supone que, además de nitrato y sulfato amónico y sódico, se deben encontrar en la atmósfera de Tarragona también formas de nitrato y sulfato cálcico, potásico o magnésico.

Una situación similar se observa en PM2.5 (Figura 6.4.3, inferior), aunque no tan acusada como en el caso de PM10. El coeficiente de correlación obtenido entre SO_4^{2-} + NO_3^- y NH_4^+ en esta fracción es elevado (R^2=0.82), y la pendiente de la recta es muy próxima a la unidad (0.92), lo cual indica que prácticamente la totalidad de la suma de SO_4^{2-} + NO_3^- se encuentra neutralizada por NH_4^+. Sin embargo, al ajustar la correlación a una recta con ordenada en el origen se obtiene una pendiente de 1.12, que representa la existencia de un reducido porcentaje de especies ácidas no neutralizado por NH_4^+. De esta manera, la adición de Na al balance iónico sería suficiente para alcanzar el equilibrio entre especies ácidas y básicas.

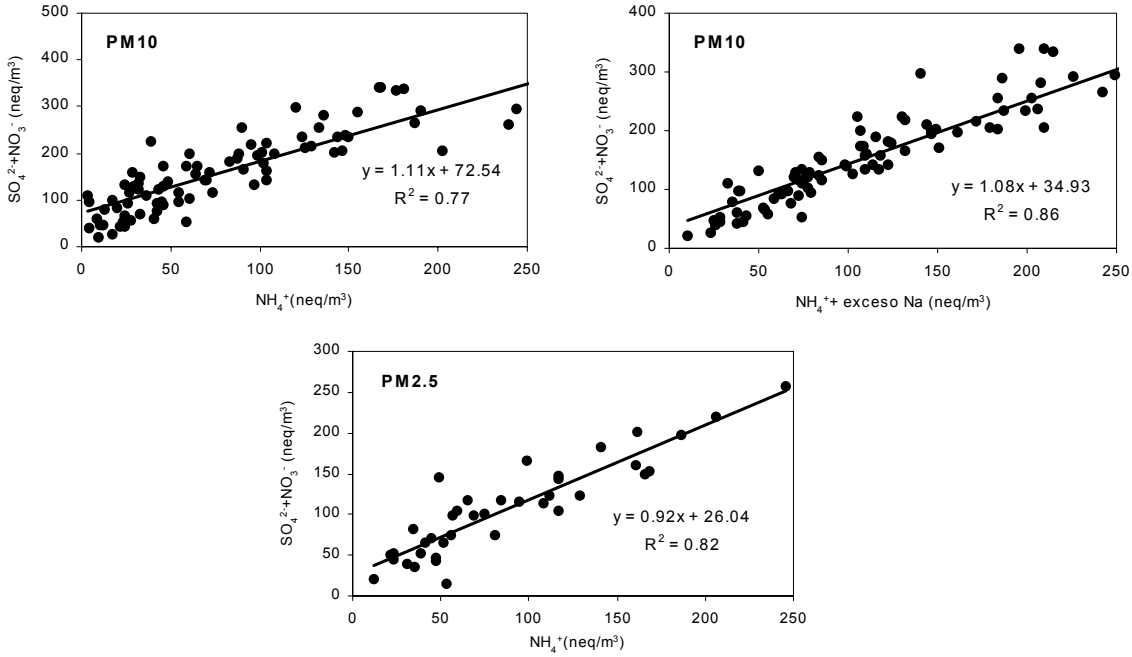

Figura 6.4.3. Balance iónico (neq/m^3) entre especies ácidas (sulfato+nitrato) y amonio en PM10 y PM2.5 (superior izquierda e inferior), y entre especies ácidas y amonio + exceso Na-Cl$^-$ en PM10 (representando los neq/m^3 de Na, presente como nitrato sódico, superior derecha).

6.4.2. Análisis estacional de la composición del material particulado

Las concentraciones de los componentes de PM10 analizados pueden presentar diversas tendencias estacionales en función de sus distintas fuentes de emisión y de las condiciones atmosféricas. En la Figura 6.4.8 se han representado los componentes que presentan tendencia estacional, que en el caso de Tarragona son únicamente el aerosol marino y los aportes de origen industrial-regional.

La evolución de los niveles de Na y Cl es paralela a principios y finales de año, con niveles medios de 0.5-1.5 µg/m^3 de ambos componentes y un máximo puntual de 3 µg/m^3 en el mes de Diciembre. Durante el periodo estival, por el contrario, la evolución de ambos elementos es divergente, ya que los niveles de Na muestran un máximo veraniego (2.5-3 µg/m^3), mientras que durante el mismo periodo los niveles de Cl descienden hasta un mínimo de 0.10 µg/m^3. El incremento de los niveles de Na se corresponde con el aumento de los aportes de aerosol marino a través de la brisa marina, que maximiza en verano. El descenso en los niveles de Cl, por el contrario, tiene que ver con la volatilización de HCl, formado a partir de la reacción (Harrison y Pio, 1983; Harrison y Kito, 1990; Wakamatsu et al., 1996; Pio y Lopes, 1998):

$$NaCl + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + HCl$$

Como se muestra en la Figura 6.4.3, el nitrato amónico es la fase nitratada particulada dominante en PM10 en la atmósfera en Tarragona, de modo que su volatilización en verano debido a su inestabilidad térmica es la fuente de HNO_3 que posteriormente reacciona con NaCl para dar lugar a HCl. Consecuentemente, es posible afirmar que en invierno el Na se encuentra en la atmósfera mayoritariamente en forma de NaCl y en verano, como $NaNO_3$. Ello se debe a que en invierno NH_4NO_3 es estable en fase particulada (Warneck, 1988; Adams et al., 1999; Mészáros, 1999) y por tanto al no generarse HNO_3, no existe la posibilidad de formación de $NaNO_3$. Esta situación se observa de igual manera en otras zonas costeras de la Península Ibérica (País Vasco,

Galicia) y especialmente en Barcelona (Sagrera), lo cual era de esperar dada la proximidad de ambas zonas de estudio.

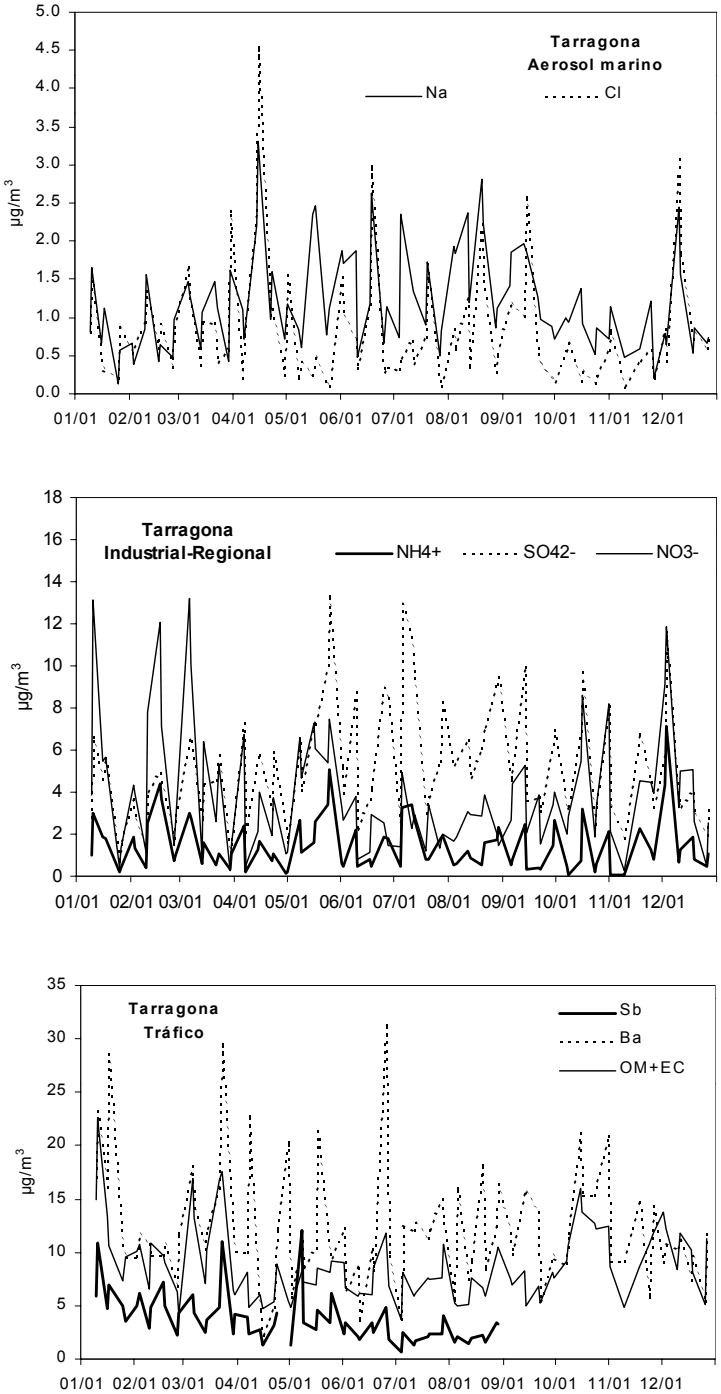

Figura 6.4.4. Serie temporal para 2001 de componentes de PM10 con tendencia estacional: aerosol marino, aportes industriales-regionales y relacionados con el tráfico.

Los aportes de tipo industrial-regional se refieren a los niveles de SO_4^{2-}, NO_3^- y NH_4^+, que presentan la evolución estacional característica de entornos urbanos bajo influencia industrial que ya ha sido observada en otras zonas de la Península Ibérica. Los niveles de SO_4^{2-}, por una parte, alcanzan en verano niveles diarios máximos de hasta 13 µg/m^3, que prácticamente triplican los máximos registrados en invierno (4-5 µg/m^3), y que son debidos a la mayor velocidad de oxidación de SO_2 consecuencia de la mayor insolación y temperatura (Hidy, 1994; Querol et al, 1999). Los niveles diarios

máximos de NO_3^-, por otra parte, oscilan entre 13 µg/m^3 en invierno y 1 µg/m^3 en verano, como corresponde a entornos urbanos, debido a la mayor concentración de los contaminantes atmosféricos en invierno y a la inestabilidad térmica de NH_4NO_3 en verano. Por último, los niveles diarios de NH_4^+ se mantienen relativamente constantes a lo largo de todo el año en un rango de 0.5-3.5 µg/m^3, y su evolución es paralela tanto a la de los niveles de SO_4^{2-} como NO_3^-, indicando la presencia de $(NH_4)_2SO_4$ y NH_4NO_3 en la atmósfera de Tarragona. En los meses de invierno es posible apreciar una coincidencia ligeramente superior de los máximos de NH_4^+ y NO_3^- con respecto al verano, lo cual confirma la volatilización de NH_4NO_3 característica del periodo estival.

En la Figura 6.4.4 se ha representado también la distribución estacional de componentes como OM+EC, Ba y Sb, que presentan un máximo en invierno, especialmente a principios de 2001 (niveles máximos diarios de 20 µg/m^3 de OM+EC en invierno frente a 4 µg/m^3 en verano; 25 ng/m^3 de Ba en invierno frente a 8 ng/m^3 en verano; 10 ng/m^3 de Sb en invierno frente a 2 ng/m^3 en verano). A partir del mes de Septiembre se carece de datos referentes a Sb debido a problemas analíticos. Según Sternbeck et al. (2002), estos componentes suelen estar relacionados con las emisiones ligadas a la actividad del tráfico. Debido al origen parcialmente crustal del Ba, se observa una serie de máximos que se superponen sobre la tendencia estacional descrita, y que coinciden con los máximos africanos indicados en la Figura 6.4.5.

En la Figura 6.4.5, por otra parte, se ha representado la evolución estacional de aquellos componentes que no siguen una tendencia estacional definida, que en el caso de Tarragona son esencialmente los elementos crustales, los trazadores de intrusiones africanas y los componentes relacionados con actividades industriales.

Los elementos de origen típicamente crustal (Ca, K, Mg) no presentan un máximo de verano como era esperable debido a la mayor resuspensión y mayor frecuencia de los episodios de recirculación regional de masas de aire, característicos de la costa mediterránea. Por el contrario, los niveles diarios de estos elementos se mantienen dentro de un rango de 0.2-0.4 µg/m^3 para K y Mg, y de 2-5 µg/m^3 para Ca, con máximos puntuales que corresponden a aportes de material particulado de origen africano. Esta falta de tendencia estacional podría estar relacionada con la erosión del pavimento de la ciudad por parte del tráfico y con la proximidad del puerto de Tarragona, ya que el continuo tránsito de camiones y las descargas de determinadas mercancías podrían causar la resuspensión de material particulado de origen crustal. Sin embargo, es necesario resaltar que estos niveles no son superiores a los registrados en otras estaciones como Barcelona, Huelva o Alcobendas.

Los elementos mayoritarios y traza que se encuentran relacionados habitualmente con aportes de origen africano se han representado también en la Figura 6.4.5, y los episodios de intrusión de masas de aire africano han sido resaltados con flechas negras. Como se puede apreciar, los aportes de polvo africano más masivos tienen una clara incidencia en los niveles de elementos crustales mayoritarios así como en los traza, especialmente en los meses de Marzo y Abril. Es notable el elevado grado de correlación entre las variaciones de todos los elementos representados tanto bajo episodios de intrusión como fuera de ellos. Así, elementos como Al_2O_3, Ti, Fe, Sr o Rb son excelentes trazadores del material particulado africano ya que, además de presentar elevados grados de correlación, la diferencia entre los niveles de estos elementos registrados bajo situaciones de intrusión de masas de aire africano y fuera de ellas es muy significativa (Figura 6.4.5). Por el contrario, otros elementos de origen crustal como Ca, K o Mg incrementan también al registrarse aportes africanos pero sus niveles no disminuyen tanto bajo episodios no africanos como en el caso del otro grupo de elementos crustales, indicando así la existencia de fuentes locales.

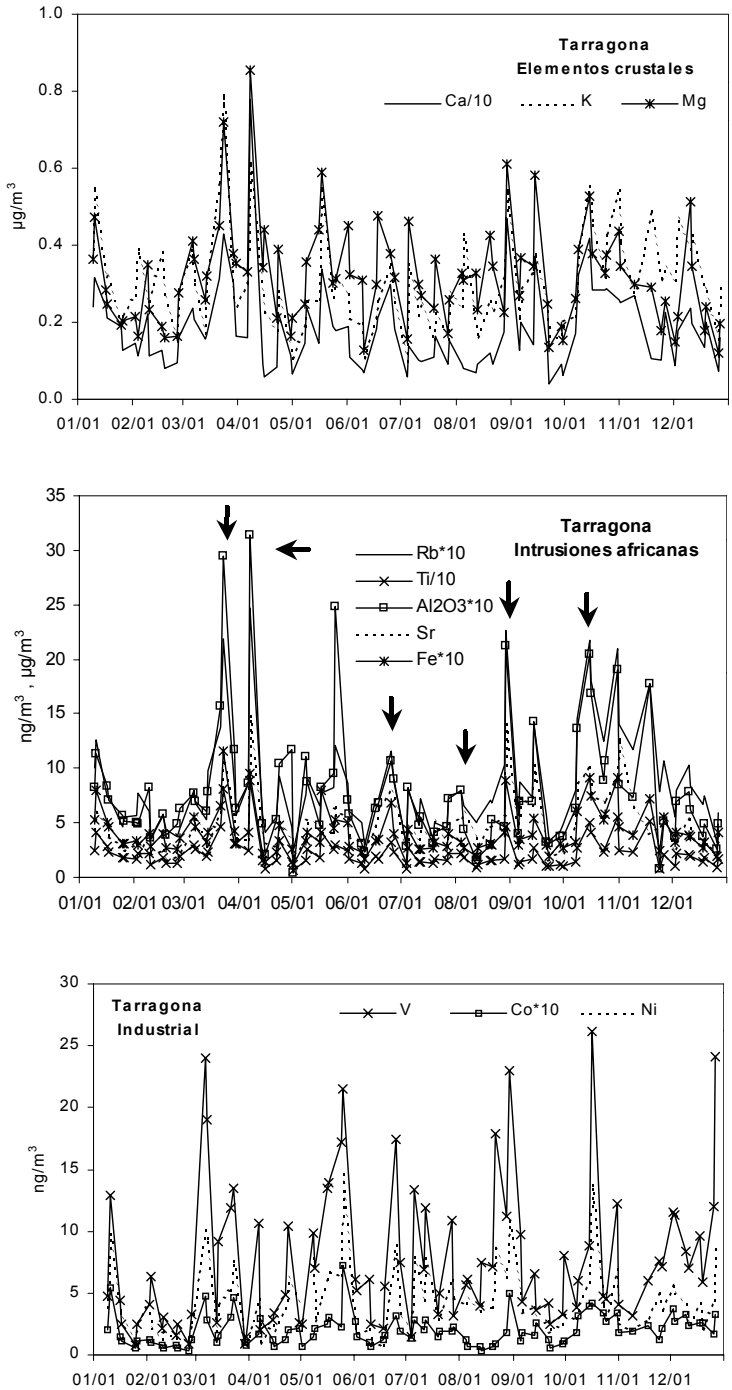

Figura 6.4.5. Serie temporal para 2001 de componentes de PM10 sin tendencia estacional definida: aportes de origen crustal, africanos (indicados con flechas negras) e industriales.

El último grupo de componentes estudiado está compuesto por Ni, V y Co, tres elementos que se consideran típicamente trazadores de procesos de combustión de fuel-oil o de transformación de derivados del petróleo, y por ello suelen ir asociados a emisiones de complejos petroquímicos y centrales térmicas, así como a procesos industriales de diversa naturaleza (Pacyna, 1986). En la estación de Tarragona la distribución estacional de estos elementos es paralela, indicando un origen común de los tres componentes que podría encontrarse en las refinerías y complejos petroquímicos en las proximidades (máximos puntuales de hasta 26 ngV/m^3, 15

ngNi/m^3 y 0.7 ngCo/m^3). Se observa que la distribución estacional de los niveles de Mo coincide en determinados máximos con la de Ni, V y Co, lo cual podría indicar la existencia de dos fuentes con emisiones de composición similar o bien un origen común. Sin embargo, los niveles de Ni, V y Co son del mismo orden o inferiores que los registrados en ciudades como Barcelona o Huelva (Querol et al., 2003b). Finalmente, los niveles de V registran algunos máximos de concentración coincidentes con episodios africanos, debido a que se trata de un elemento típicamente presente en arcillas (componente mayoritario del polvo africano).

6.4.3. Identificación y cuantificación de fuentes

6.4.3.1. Fuentes de PM10

Una vez descritos los niveles y la evolución estacional de los distintos componentes analizados, se ha realizado un análisis de componentes principales y de regresión multi-lineal con objeto de identificar y cuantificar la contribución media de cada una de las fuentes obtenidas a los niveles de PM10 en Tarragona. Como resultado del análisis de componentes principales se han obtenido cuatro fuentes, que explican el 78% de la varianza de las muestras. A partir de los perfiles químicos obtenidos, las cuatro fuentes han sido definidas como crustal, industrial, tráfico y marina.

La primera de las fuentes (crustal) representa el 45% de la varianza de las muestras, y agrupa elementos de origen típicamente crustal como Ca, Rb, Ti, Sr, Fe, Al_2O_3 o Mg. En la misma fuente componentes como P_2O_5, K, Mn, Ba y Co presentan también factores de carga (loading factors) elevados, y menos significativos Cr, As y OM+EC. En cierto modo es notable la presencia de As en este factor, ya que aunque en zonas con niveles muy bajos de partículas como Canarias se ha confirmado su carácter trazador de intrusiones africanas, en Huelva, Barcelona y Llodio este elemento aparece agrupado junto con los elementos relacionados con emisiones antropogénicas diversas. Las variaciones de NH_4^+ presentan una carga negativa en este factor, indicando que los aportes de tipo crustal se registran bajo situaciones en las que los niveles de NH_4^+ son reducidos. El origen de estos elementos crustales puede encontrarse en procesos de resuspensión local o de erosión del firme por el tráfico (Ca, K, Mg) o bien en el transporte a larga distancia, como ocurre en el caso de aportes de material particulado africano durante episodios de intrusión de masas de aire norteafricano (cuyos trazadores suelen ser Al_2O_3, SiO_2, Ti, Rb, Sr y Fe, entre otros).

El segundo de los factores representa el 15% de la varianza de las muestras. Los componentes con mayor peso dentro de este factor son Ni, V y SO_4^{2-}, lo cual parece indicar que el origen del material particulado está relacionado las emisiones de industrias petroquímicas y/o refinerías o centrales térmicas. Dado que las primeras abundan en el entorno de Tarragona, es probable que estos complejos industriales constituyan la principal fuente de PM10 en este factor. Asimismo, se han obtenido loading factors elevados para Co, Cr y Cu, elementos que también suelen ser considerados trazadores de este tipo de emisiones (Pacyna, 1986). Por otra parte, la presencia de NH_4^+ en esta factor se debe a que, como demuestra la correlación entre SO_4^{2-} + NO_3^- y NH_4^+ (Figura 6.4.3), la forma más frecuente de SO_4^{2-} en la atmósfera es $(NH_4)_2SO_4$. Por último, la correlación con componentes como NO_3^- y OM+EC es indicativa también de la contribución de estas emisiones a los niveles de los citados componentes en aire ambiente.

Tabla 6.4.3. Resultados del análisis de componentes principales aplicado a los datos de PM10 obtenidos para Tarragona durante el año 2001. En columnas aparecen los factores principales o fuentes identificadas y los pesos (loading factors) ordenados para cada elemento significativo de dicha fuente.

Factor 1 Crustal		Factor 2 Industrial		Factor 3 Tráfico		Factor 4 Marino	
Ca	0.94	Ni	0.88	Pb	0.90	Na	-0.91
Rb	0.91	V	0.85	Zn	0.82	Cl	-0.91
Ti	0.91	SO_4^{2-}	0.82	NO_3^-	0.74	Mg	-0.45
Sr	0.90	NH_4^+	0.66	As	0.72	Co	0.10
Fe	0.89	Co	0.63	OM+EC	0.71	Rb	0.11
Al_2O_3	0.88	Cr	0.55	NH_4^+	0.46	Zn	0.12
Mg	0.86	Cu	0.50	Mn	0.44	Al_2O_3	0.12
P_2O_5	0.80	NO_3^-	0.48	K	0.42	Fe	0.15
K	0.77	OM+EC	0.36	Ba	0.34	Ba	0.16
Mn	0.69	Cl	-0.14	Fe	0.29	OM+EC	0.18
Ba	0.64			Sr	-0.15	Cu	0.39
Co	0.55			Na	-0.15		
Cr	0.34						
As	0.33						
OM+EC	0.32						
NH_4^+	-0.20						
% Var. = 45		% Var. = 15		% Var. = 10		% Var. = 8	

El tercer factor comprende los principales trazadores de las emisiones del tráfico, como son NO_3^-, OM+EC y Pb. Según Sternbeck et al (2002), este tipo de emisiones suele llevar asociados niveles significativos de Zn y Fe, elementos que también se encuentran en este factor. Asimismo, el Sb suele ser considerado un buen trazador de estas emisiones, pero debido a la contaminación de un limitado número de muestras en el laboratorio, éste ha sido retirado del análisis de componentes principales. Sorprende la elevada carga obtenida en este factor para As, ya que en principio la actividad del tráfico no se encuentra relacionada con este elemento. Dado que la actividad del tráfico emite partículas en el proceso de combustión pero también como consecuencia de la erosión del firme y el desgaste de frenos y ruedas, esta fuente presenta también asociados elementos crustales como K, Mn y Ba. Finalmente, al igual que en el caso del factor industrial, la presencia de NH_4^+ está relacionada con la formación de NH_4NO_3 secundario a partir de NO_3^-. Este factor representa el 10% de la varianza de las muestras

El perfil químico del último factor se corresponde con el del aerosol marino, ya que se compone esencialmente de Na, Cl y Mg. En Tarragona se produce la misma situación que en Barcelona, donde los coeficientes de estos elementos dentro del factor marino aparecen con signo negativo. Dado que el análisis de componentes principales lleva a cabo correlaciones entre los distintos elementos, la asignación del signo positivo o negativo es arbitraria, y en esta caso indica simplemente que los niveles elevados de Na, Cl y Mg coinciden con niveles bajos de Co, Al_2O_3, Fe, Ba y OM+EC. Este resultado es así consecuente con la situación en la zona de estudio, ya que los aportes de masas de aire de origen marino suelen desplazar las masas de aire existentes cargadas de contaminantes de origen local, como son en Tarragona Co, Fe, Ba y OM+EC. La fuente marina representa el 8% de la varianza de las muestras.

Como resultado de este análisis, y tras llevar a cabo una regresión multi-lineal de las fuentes halladas sobre los niveles de PM10, se ha calculado la contribución media de cada una de las fuentes a los niveles de PM10 en Tarragona para 2001 (Figura 6.4.6).

La composición de PM10 se encuentra dividida prácticamente a partes iguales entre tres de las fuentes (crustal, tráfico e industrial), siendo la fuente crustal la que posee mayor peso (32%, 11.5 µg/m^3). Las contribuciones del tráfico y la industria alcanzan el 30 y el 28% respectivamente (11.2 y 10.5 µg/m^3, respectivamente). Con un peso mucho menor contribuye la fuente marina, que representa únicamente el 9% de la masa de PM10 (3.4 µg/m^3). El 1% de la masa (0.4 µg/m^3) es indeterminado. Esta composición demuestra así la relevancia de los aportes antropogénicos en Tarragona (58% de PM10), aunque también los naturales (41%) y en especial la fuente crustal, que como ya ha sido comentado representa tanto los aportes recibidos desde largas distancias (África) como los procesos de resuspensión local. Esta composición concuerda con la obtenida a partir de la agrupación de componentes analizados químicamente (Figura 6.4.1), aunque los porcentajes de las componentes comunes (crustal y marina) calculados a partir del análisis de componentes principales son ligeramente superiores, a costa de la reducción del porcentaje indeterminado.

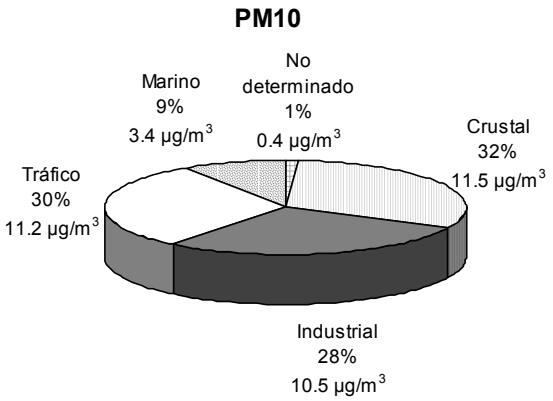

Figura 6.4.6. Contribución de fuentes a la media anual PM10 a partir de los factores determinados por el modelo de receptor para los datos obtenidos durante el año 2001.

Si se observa la contribución de cada una de las fuentes en valores absolutos, es necesario destacar la suma de las fuentes marina y crustal (14.9 µg/m^3), que constituye el 75% del valor límite anual establecido por la directiva 1999/30/CE para el año 2010 (20 µgPM10/m^3), y el 37% del valor límite de 2005 (40 µgPM10/m^3). Por otra parte, la suma de las contribuciones exclusivamente antropogénicas (21.7 µg/m^3) supera el valor límite anual de 2010, de modo que partiendo de estos resultados parece inevitable el incumplimiento del valor límite anual para 2010, aunque no así para 2005.

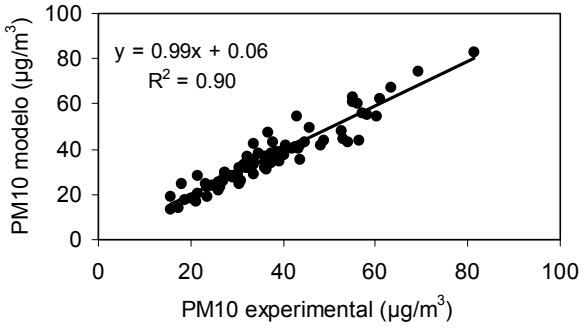

Figura 6.4.7. Correlación entre los valores de PM10 obtenidos durante el muestreo y aquellos obtenidos a partir del modelo (valores diarios).

Por último, con la intención de confirmar la calidad de los resultados obtenidos a través de la regresión multi-lineal, se ha realizado una correlación entre los niveles diarios experimentales de PM10 y los calculados a partir del modelo, y los resultados se muestran en la Figura 6.4.7. El elevado valor de R^2 (0.90), la proximidad de la

pendiente a la unidad (0.99) y la pequeña constante de intersección (0.06 µg/m^3) confirman la validez del análisis.

Análisis estacional de la contribución de los factores de PM10

La evolución estacional de los cuatro factores identificados se muestra en la Figura 6.4.8. En la estación de Tarragona, dos de los factores presentan una evolución estacional definida, mientras que los dos restantes presentan una variación estacional aleatoria.

Las fuentes crustal e industrial se caracterizan por presenta máximos esporádicos, dado que sus contribuciones no atienden en términos generales a patrones estacionales. En la fuente crustal destacan únicamente dos periodos máximos en Marzo y Octubre, coincidiendo con aportes de material particulado mineral recibidos desde el Norte de África. En el caso de la fuente industrial podría considerarse que existe una ligera tendencia estacional, con mayores niveles en verano. Este incremento es muy reducido, y podría estar relacionado con la recirculación por la brisa marina de los contaminantes emitidos hacia el mar, lo cual no sucede en invierno. Por lo demás, el registro de episodios de impacto de las emisiones industriales en los niveles de partículas tiene carácter esporádico.

Por el contrario, en los factores tráfico y marino se observan tendencias estacionales claras, que son inversas. En primer lugar, y de acuerdo con lo observado en entornos urbanos en la Península Ibérica, la contribución del tráfico presenta un máximo de invierno (Figura 6.4.8) que tiene que ver con la menor capacidad dispersiva de la atmósfera en esta época. En verano los contaminantes se diluyen en el mayor espesor de la capa de mezcla, y por tanto los niveles de partículas que se registran son inferiores. Por otra parte, la contribución marina maximiza en el periodo estival, debido a la intensificación de la brisa marina (Figura 6.4.8).

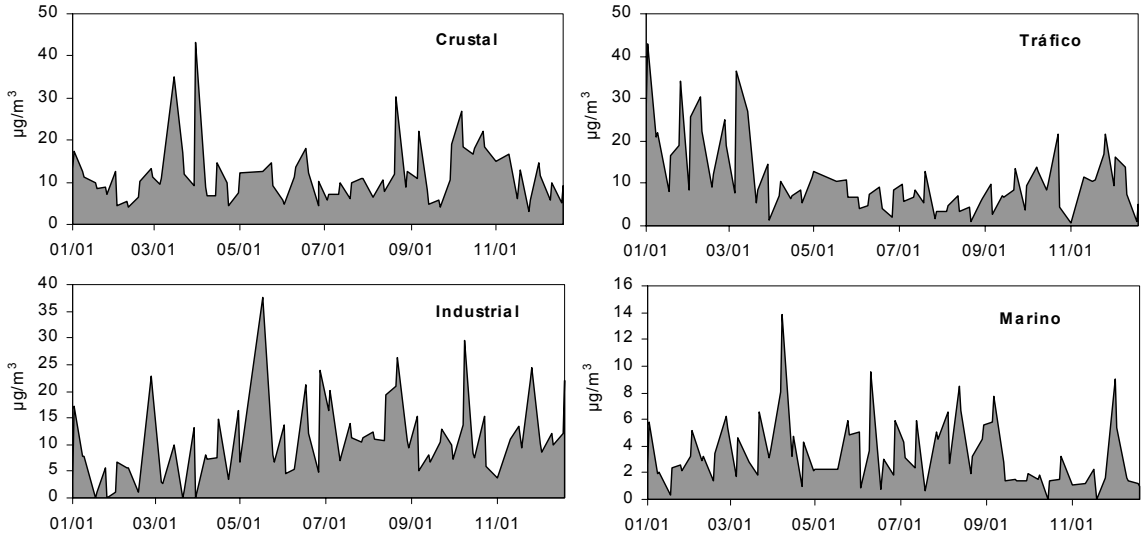

Figura 6.4.8. Evolución estacional de los cuatro factores identificados con contribución a los niveles de PM10 en Tarragona, a partir de los datos obtenidos durante 2001: crustal, tráfico, industrial y marino.

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

A través de un análisis de regresión multi-lineal de las concentraciones de los diferentes componentes analizados sobre los factores calculados en los apartados anteriores se obtiene también la contribución de cada uno de dichos factores a determinados componentes. Los resultados de este análisis se resumen en la Figura 6.4.9 y la Tabla 6.4.4. Los cálculos se han realizado estimando la total repartición de la masa de cada elemento entre los factores con p-valor más significativo, de modo que únicamente se consideran los factores que contribuyen en mayor medida y el porcentaje de determinación se aproxima a 100%. Es importante destacar que no todos los factores contribuyen a los niveles de todos los elementos, al igual que en ocasiones ciertas fuentes contribuyen de forma negativa, es decir, pueden causar la disminución de masa de un determinado elemento por medio de la renovación de las masas de aire. En estos casos se ha considerado el factor como nulo, y su contribución se ha repartido de forma proporcional y ponderada entre las fuentes restantes. Los porcentajes de determinación obtenidos por este método para cada uno de los elementos oscilan entre 93 y 104%. La Tabla 6.4.4 muestra así lo siguiente:

- El factor crustal contribuye entre 30 y 94% a los niveles de Al_2O_3, Ca, K, Mg, Fe, Ti, Co, Cu, As, Rb, Sr y Ba.
- El factor industrial contribuye entre 39 y 82% a los niveles de NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, V, Co, Ni y Cu.
- El factor tráfico contribuye entre 35 y 82% a los niveles de OM+EC, NO_3^-, NH_4^+, As, Cd y Pb.
- El factor marino contribuye entre 28 y 99% a los niveles de Na, Cl y Mg.

Entre estos valores destaca de forma especial la contribución del tráfico a los niveles de Cu, ya que es en Tarragona muy reducida (17%) en comparación con lo observado en entornos próximos como Barcelona (69%).

En la Figura 6.4.9 se ha representado la evolución estacional de la contribución de los factores a una serie de elementos seleccionados. De acuerdo con los resultados obtenidos, es posible clasificar los elementos seleccionados en tres grupos:

1. Componentes cuyos niveles dependen mayoritariamente de una sola fuente: Al_2O_3, Ca, SO_4^{2-}, V y Ni. Se trata de la fuente crustal en los dos primeros casos y de la industrial en los tres últimos. Ambas fuentes carecen de tendencia estacional. A pesar de que se registran contribuciones de otras fuentes, éstas son minoritarias ya que no superan en total el 25% de la masa en ninguno de los casos.

2. Componentes cuyos niveles dependen esencialmente de dos fuentes: NH_4^+,Na, Ti y NO_3^-. Los niveles de NH_4^+ vienen determinados según el modelo por los aportes industriales y del tráfico. En el caso del Na se detecta una contribución industrial que está probablemente relacionada con la formación de $NaNO_3$ a partir del NO_3^- industrial. Los niveles de Ti, por otra parte, dependen de los aportes de tipo crustal y de la resuspensión generada por el tráfico. Por último, los niveles de NO_3^- son resultado de los aportes industriales y del tráfico.

3. Componentes cuyos niveles dependen de tres factores: OM+EC, Fe y Co. En estos elementos se observan combinaciones entre los diferentes factores que son en general independientes de la estacionalidad, con la única excepción de la contribución del tráfico. En el caso de OM+EC la fuente dominante es el tráfico, mientras que en el Fe predominan los aportes crustales y en el Co, los industriales.

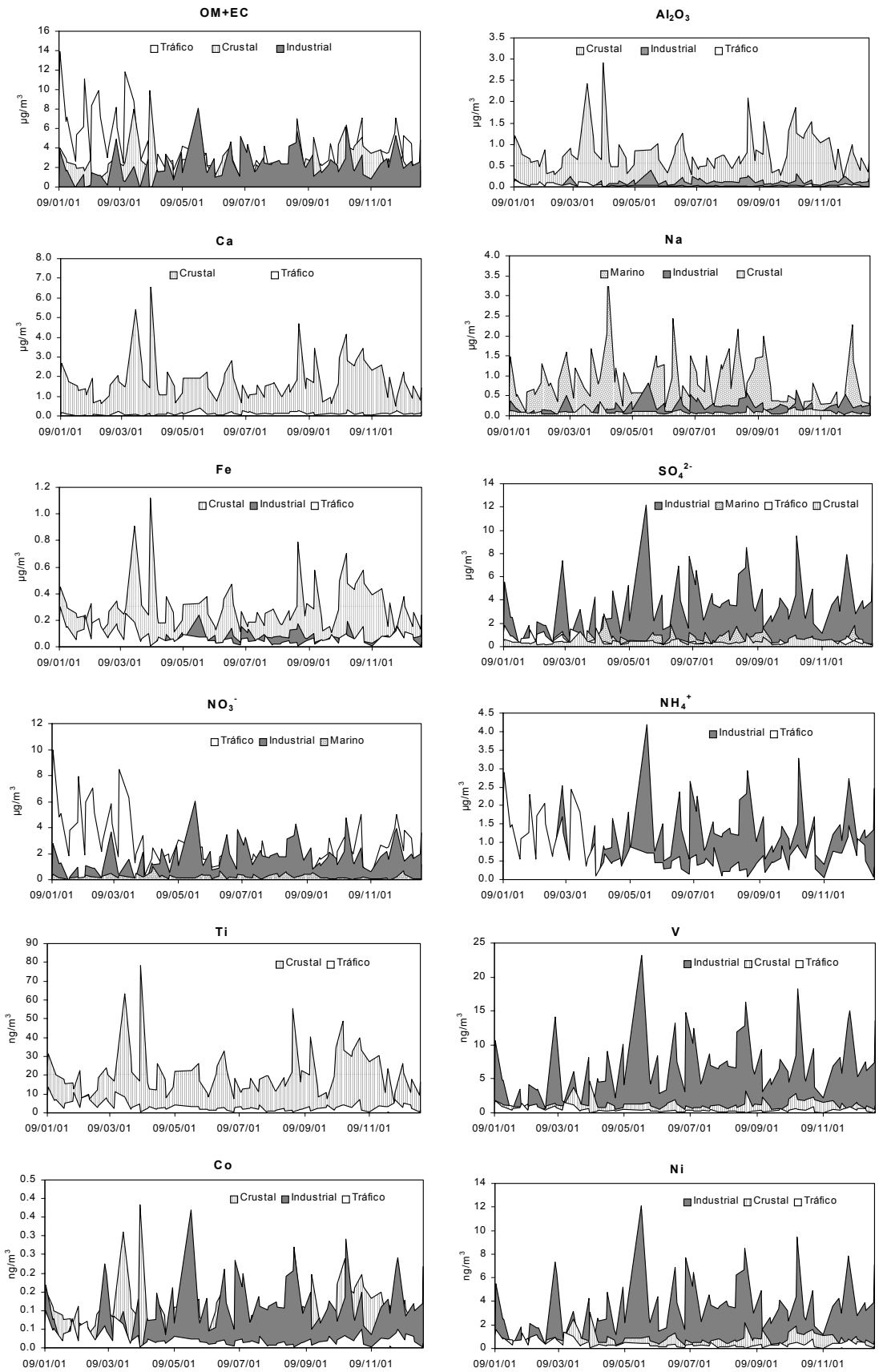

Figura 6.4.9. Evolución estacional de la contribución de las diferentes fuentes identificadas a los principales compuestos y elementos analizados.

Tabla 6.4.4. Contribución en porcentaje de cada uno de los cuatro factores/fuentes identificados a varios de los diferentes elementos y compuestos analizados.

	Crustal	Industrial	Tráfico	Marino	%Determinación
OM+EC	30%	26%	41%		97%
Al_2O_3	87%	12%	4%		103%
Ca	94%		6%		100%
K	57%	15%	24%	3%	99%
Na	7%	19%		71%	97%
Mg	64%	6%	2%	28%	99%
Fe	67%	16%	17%		100%
SO_4^{2-}	8%	67%	9%	14%	98%
NO_3^-		39%	60%	5%	104%
Cl^-				99%	99%
NH_4^+		62%	39%		101%
Ti	88%		15%		103%
V	14%	82%	6%		102%
Co	42%	46%	12%		100%
Ni	18%	75%	9%		102%
Cu	33%	43%	17%		93%
Zn	26%	12%	61%		99%
As	30%	15%	58%		103%
Rb	79%	15%	7%		101%
Sr	80%	14%		5%	99%
Cd	25%	34%	35%		94%
Ba	56%	16%	25%		98%
Pb	17%		82%		99%

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

Una vez analizadas las diferentes fuentes de PM10 así como sus contribuciones medias anuales, se ha estudiado la contribución de fuentes para los días en los que se registraron los niveles de partículas más elevados. Para ello, en la Figura 6.4.10 se han representado las 84 muestras resultantes del análisis de componentes principales (4 muestras no fueron consideradas por falta de datos para determinadas variables), ordenadas en orden decreciente en función de los niveles de PM10. De esta manera, se aprecia que en las muestras con valores de PM10 más elevados la componente más significativa es el tráfico, aunque seguida muy de cerca por los aportes crustales. La contribución industrial posee también un elevado peso, aunque solamente a partir de la cuarta muestra. Consecuentemente, las muestras con mayores niveles de PM10 presentan una elevada contribución de las fuentes del tráfico, crustal e industrial, aunque en las 4 muestras con mayor carga particulada predominan las dos primeras. La contribución de estas tres fuentes es función de la concentración de PM10, es decir, decrece con los niveles de PM10. Las fuentes industrial y de tráfico acusan las mayores disminuciones, mientras que por otra parte la fuente marina permanece relativamente constante a lo largo de todo el espectro de las muestras.

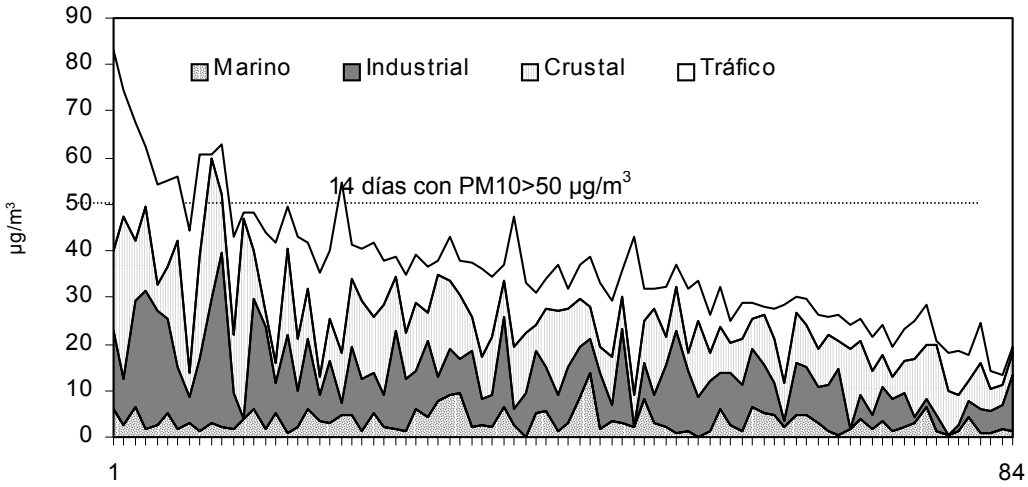

Figura 6.4.10. Contribución de las cuatro fuentes identificadas a los niveles de PM10 para las 84 muestras seleccionadas de 2001, ordenadas en sentido decreciente en función de los niveles de PM10. Se ha indicado el valor límite diario para los años 2005 y 2010 (50 µgPM10/m^3) establecido por la directiva 1999/30/CE.

Del total de 84 muestras seleccionadas, 14 superaron el valor límite diario de 50 µgPM10/m^3 establecido por la directiva 1999/30/CE para 2005 y 2010, y su composición media se ha representado en la Figura 6.4.11.a. Coincidiendo con lo demostrado en la Figura 6.4.10, los días con superación del valor límite diario presentan una composición mixta entre las fuentes crustal, tráfico e industrial, con contribuciones prácticamente equivalentes (31, 30 y 32%, respectivamente). El aporte marino durante estos días es mínimo (6%), y el indeterminado representa únicamente el 1% de la masa de PM10. Por lo tanto, los días en que se registra mayor carga particulada en Tarragona el origen de la contaminación es una mezcla de factores naturales y antropogénicos, aunque con un claro predominio de los segundos en forma de emisiones industriales, de tráfico y de resuspensión (probablemente del área portuaria o de zonas de demolición y construcción o con pobre cobertura edáfica). Un análisis en detalle de cada uno de los 14 días con superación del valor límite diario revela que las fuentes crustal, industrial y tráfico dominan por separado en 3 de ellos cada una, y en los 5 días restantes se observa una mayor mezcla en las contribuciones.

En la misma figura se han representado también ejemplos de días concretos en los que se detectaron aportes de las diferentes fuentes: tráfico, crustal e industrial. La fuente marina no se ha considerado debido a que, como máximo, representa el 25% de la masa de PM10 y en los días con menores niveles de partículas. El primero de los casos (Figura 6.4.11.b) corresponde al día 17/02/01, en el que el Este de la Península Ibérica se encontraba bajo la influencia de un centro de altas presiones ubicado sobre el Reino Unido. La misma situación de estabilidad atmosférica se registró el 25/05/01 (Figura 6.4.11.d), y es por ello que en ambos casos se favoreció la acumulación de contaminantes locales de origen industrial (53%) y del tráfico (54%) en la zona de estudio. Por el contrario, en la Figura 6.4.11.c se ha representado la contribución a los niveles de PM10 para el día 15/10/01, en el que se registró una intrusión de masas de aire africano. Para este día la contribución crustal alcanza el 46% de la masa de PM10 y es por tanto predominante, pero es necesario destacar la importante contribución de la industria y el tráfico registrada para el mismo día (24 y 25% respectivamente).

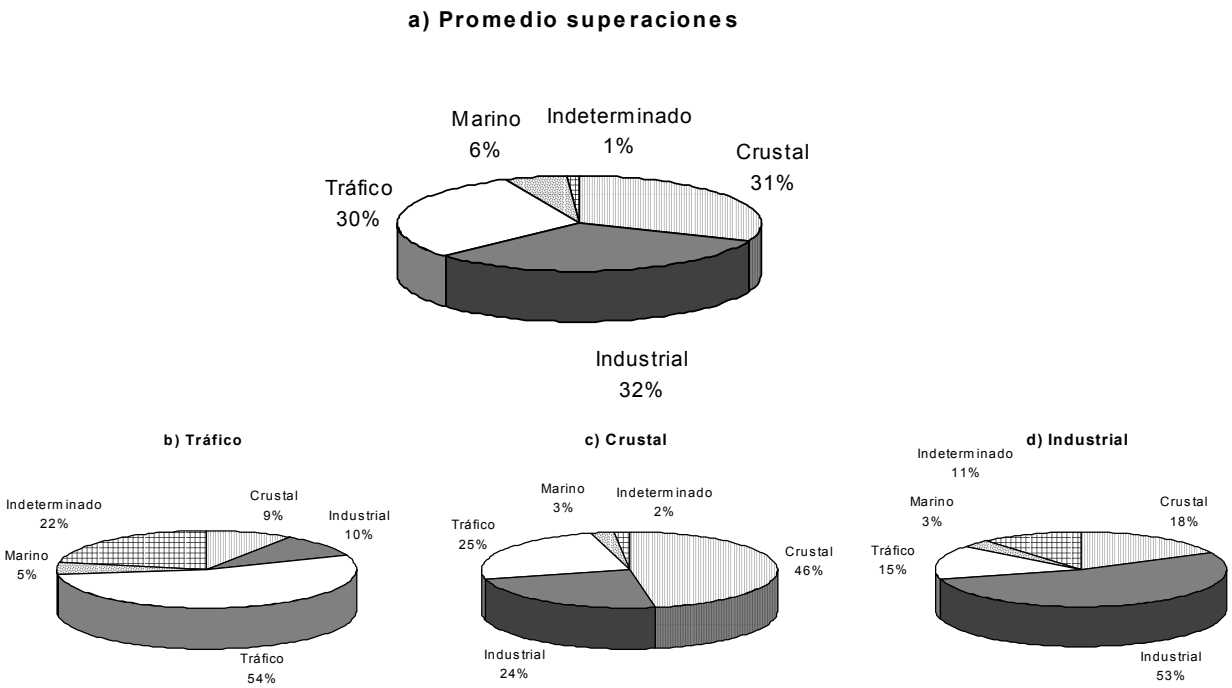

Figura 6.4.11.a. Contribución de fuentes media para los 14 días (sobre 84 de muestreo) en los que se supera el valor límite diario propuesto para los años 2005 y 2010 por la directiva 1999/30/CE (50 µgPM10/m^3). b: contribución de fuentes para el día 17/02/01, en el que la fuente predominante es el tráfico; c: contribución de fuentes para el día 15/10/01, en el que la fuente predominante es crustal; d: contribución de fuentes para el día 25/05/01, en el que la fuente predominante es industrial.

6.4.3.2. Fuentes de PM2.5

El análisis de componentes principales también se ha aplicado a las 41 muestras de PM2.5 obtenidas en la estación de Tarragona DARP durante 2001, y los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 6.4.5. A través de este análisis se ha logrado identificar cuatro fuentes con contribución a los niveles de PM2.5 pero no ha sido posible su cuantificación por regresión multi-lineal. Ello es debido a que el número de muestras disponibles es demasiado reducido para poder llevar a cabo una cuantificación de las fuentes identificadas, ya que según Thurston y Spengler (1985), el número de observaciones debe ser muy superior al de variables para que la aplicación de este análisis sea correcta. Asimismo, al reducir los aportes de aerosol marino y crustales en PM2.5 respecto a PM10, los factores que contribuyen a las variaciones de los niveles de PM2.5 se concentran en torno a fuentes antropogénicas, limitando así la variabilidad interna y por tanto la capacidad del análisis para cuantificar con precisión los aportes de los diferentes factores.

Los resultados de este análisis concuerdan con los obtenidos para PM10, ya que las fuentes de PM2.5 obtenidas son crustal, tráfico, industrial e industrial II. La ausencia de un factor marino es frecuente en PM2.5 debido a la granulometría predominantemente gruesa de este componente. La fuente industrial identificada en PM10 se desdobla en dos en PM2.5, ya que se detecta una fuente en la que predominan las variaciones de NH_4^+, SO_4^{2-}, V y Ni, mientras que en la denominada Industrial II predominan elementos como Cr, Mn, Fe, Ni o Co. Este segundo factor industrial reflejaría la influencia de una fuente no identificada, que podría corresponder con uno de los complejos petroquímicos en la zona o a una incineradora de residuos urbanos en el entorno.

En relación a los resultados obtenidos en el análisis de PM10, el porcentaje de la varianza explicado por las fuentes naturales disminuye en PM2.5, mientras que las antropogénicas explican un mayor porcentaje de la varianza de las muestras en la fracción fina. Así, mientras que la fuente marina desaparece y la fuente crustal pasa del 45% al 39% de la varianza en PM2.5, el porcentaje del tráfico incrementa de 10 a 17% en PM2.5, y también lo hace el factor industrial de 15 a 18% de la varianza de las muestras en PM2.5. En total, la suma de las fuentes representa el 76% de la varianza total de las muestras.

Tabla 6.4.5. Resultados del análisis de componentes principales aplicado a los datos de PM2.5 obtenidos en Tarragona DARP durante el año 2001. crustal, tráfico, industrial e industrial II.

Factor 1 Crustal		**Factor 2 Tráfico**		**Factor 3 Industrial**		**Factor 4 Industrial II**	
Mg	0.96	Pb	0.90	NH_4^+	0.91	Cr	0.76
Sr	0.90	As	0.79	SO_4^{2-}	0.75	Mn	0.72
Rb	0.87	OM+EC	0.79	V	0.74	Fe	0.68
Al_2O_3	0.86	Zn	0.76	Ni	0.53	Ni	0.60
Na	0.84	NO_3^-	0.74	NO_3^-	0.37	Co	0.54
Ca	0.80	Cl	0.54	Cl	0.35	Cu	0.44
Ti	0.76	K	0.49	Na	0.33	Ca	0.34
K	0.73	Mn	0.36	Co	0.31	Ti	0.33
Fe	0.57	Co	-0.25	Ca	-0.11	OM+EC	0.32
Cu	0.43			Mn	-0.21	Zn	0.29
V	0.40					V	0.29
Ni	0.36					Na	-0.12
SO_4^{2-}	0.30					NO_3^-	-0.18
						Cl	-0.22
% Var. = 39		**% Var. 17**		**% Var. 10**		**% Var. 8**	

Dado que la metodología aplicada para PM10 no permite cuantificar las fuentes de PM2.5, la única forma de obtener un análisis cuantitativo es a través de la suma de componentes químicos analizados (Figura 6.4.1). Según los resultados obtenidos, los componentes mayoritarios de PM2.5 son OM+EC (33%, 7.7 µg/m^3) y CIS (31%, 7.2 µg/m^3), ambos de origen mayoritariamente antropogénico. La fracción crustal representa el 8% (1.9 µg/m^3), y el aerosol marino, el 4% (1.0 µg/m^3). La suma de elementos traza no alcanza el 0.5% de la masa de PM2.5.

6.4.4. Episodios tipo

A partir de los resultados obtenidos en las secciones anteriores se ha realizado una clasificación de los días de muestreo según la composición del material particulado atmosférico. Esta clasificación ha dado como resultado la identificación de cuatro tipos de muestras, que representan episodios característicos de altos y bajos niveles de material particulado en Tarragona:

I. Aportes de origen crustal
II. Aportes antropogénicos relacionados con el tráfico
III. Aportes antropogénicos relacionados con la industria
IV. Aportes de material particulado de origen marino

I. Aportes de origen crustal

Los aportes de origen crustal en Tarragona, al igual que en las demás zonas de estudio seleccionadas, se encuentran ligados a las intrusiones de masas de aire africano. Sin embargo, en este caso presentan también una importante componente local, que puede estar relacionada con las emisiones fugitivas y la resuspensión generadas en el área portuaria, actividades de construcción y demolición o resuspensión natural. De esta manera, los aportes minerales en Tarragona no representan únicamente las contribuciones recibidas desde el continente africano, sino también la materia mineral crustal de origen antropogénico o natural local. En cuanto a los aportes estrictamente africanos, su incidencia en Tarragona es muy similar a la descrita para la estación de Sagrera, debido a la proximidad geográfica de ambos puntos.

Los aportes de tipo crustal se registraron con claridad en Tarragona en 8 ocasiones (del total de 88 días de muestreo), y como resultado se obtuvieron niveles medios de 36-69 µgPM10/m^3 (n=8 sobre 88) y 9-41 µgPM2.5/m^3 (n=4 sobre 41). Dado que estos aportes no representan exclusivamente las contribuciones de origen africano, los niveles no son los más elevados entre los cuatro tipos de episodio identificados, como ocurre en las demás zonas de estudio. Sin embargo los niveles sí son relevantes ya que superan en 3 ocasiones (de un total de 8) el valor límite diario establecido por la directiva 1999/30/CE. La granulometría de estas partículas es gruesa (PM2.5/PM10=0.28-0.59), como es habitual en la materia mineral africana que afecta a Levante y en las partículas crustales emitidas por resuspensión desde fuentes locales.

La composición del material particulado bajo este tipo de situaciones se muestra en la Tabla 6.4.6, y se puede apreciar que la fracción mayoritaria en PM10 es la crustal (29-63% de la masa). Por el contrario, y dada su granulometría gruesa, esta fracción no es la más significativa en PM2.5 (7-31%), y ocupa tan solo el tercer lugar después de CIS y OM+EC. Sin embargo, es necesario destacar que la fracción crustal puede llegar a alcanzar el 31% de la masa de PM2.5 en determinadas situaciones, lo cual demuestra que, aunque menor, el impacto de este tipo de partículas también es notable en PM2.5. Este resultado coincide con los obtenidos en Barcelona, Llodio o Canarias, ya que el material particulado de origen antropogénico suele concentrarse en las fracciones finas, mientras que las partículas minerales y marinas se detectan con mayor frecuencia en las fracciones gruesas. Por otra parte, es necesario destacar la contribución de los compuestos inorgánicos secundarios (CIS) y la materia carbonosa (OM+EC) en PM10, ya que representan un máximo de aproximadamente el 30% de la masa. Tal como se mostró en el análisis de contribución de fuentes en PM10 (Figura 6.4.6), estas dos fracciones constituyen en promedio el 30% de la masa de PM10 cada una, y esta contribución se mantiene relativamente constante a lo largo del año, incluso durante los episodios en los que domina el aporte crustal.

En la Figura 6.4.12 se ha representado un ejemplo característico de este tipo de episodio, registrado el 15/10/01. Este día coincide con el final de un episodio de intrusión de masas de aire africano (10-14/10/01), tal como indica el mapa de aerosoles SKIRON. Sin embargo, además de la observación de partículas crustales de origen natural se supone también la presencia de partículas antropogénicas, ya que la influencia de los aportes africanos en esta fecha en el Levante no es suficiente para justificar los niveles de PM10 alcanzados. Los niveles medios diarios registrados fueron 57 µgPM10/m^3 y 31 µgPM2.5/m^3, con lo que se habría superado el valor límite diario establecido para 2005 y 2010. La composición de PM10 viene determinada mayoritariamente por la fracción crustal (46%, 26.8 µgPM10/m^3), aunque ésta es equivalente a la suma de los aportes antropogénicos (tráfico+industrial, 25+24% respectivamente). La contribución marina es minoritaria (3%, 1.5 µg/m^3), y el 2% de la

masa es indeterminado. En cuanto al promedio de PM2.5 alcanzado, éste es también elevado, aunque el ratio PM2.5/PM10 (54%) indica que las partículas son mayoritariamente gruesas. El impacto de este tipo de aportes en las fracciones finas (PM2.5) se ve reducido respecto a PM10, ya que la fracción crustal representa el 7% de la masa de PM2.5 (2.3 µg/m^3). Por el contrario, el 32% de la masa está compuesto por CIS, y el 41% por OM+EC.

Tabla 6.4.6. Rango de variación de la contribución relativa de las cuatro agrupaciones de componentes identificadas por medio de análisis químicos en PM10 y PM2.5 para los episodios de partículas de origen crustal, de aportes marinos, antropogénicos locales relacionados con la industria, y antropogénicos locales relacionados con el tráfico registrados en la estación de Tarragona DARP. OM+EC: materia orgánica + carbono elemental; CIS: compuestos inorgánicos secundarios. n: número de días sobre 88 de muestreo de PM10 y 41 de PM2.5.

	PM10		**PM2.5**	
	Min.	**Max.**	**Min.**	**Max.**
	Crustal			
	n=8		n=4	
	PM2.5/PM10=0.28-0.59			
	33-69 µgPM10/m^3		9-41 µgPM2.5/m^3	
Crustal	29%	63%	7%	31%
Marino	3%	13%	2%	7%
CIS	5%	32%	14%	42%
OM+EC	9%	34%	20%	56%
	Tráfico			
	n=12		n=6	
	PM2.5/PM10=0.49-0.62			
	34-81 µgPM10/m^3		21-40 µgPM2.5/m^3	
	Min.	**Max.**	**Min.**	**Max.**
Crustal	9%	28%	3%	19%
Marino	2%	9%	2%	5%
CIS	18%	38%	26%	44%
OM+EC	13%	41%	22%	74%
	Industrial			
	n=13		n=7	
	PM2.5/PM10=0.67-0.71			
	32-61 µgPM10/m^3		23-41 µgPM2.5/m^3	
	Min.	**Max.**	**Min.**	**Max.**
Crustal	10%	36%	3%	21%
Marino	2%	12%	1%	7%
CIS	20%	47%	29%	50%
OM+EC	15%	35%	17%	32%
	Marino			
	n=8		n=3	
	PM2.5/PM10=0.34-0.61			
	16-35 µgPM10/m^3		10-12 µgPM2.5/m^3	
	Min.	**Max.**	**Min.**	**Max.**
Crustal	9%	34%	8%	27%
Marino	8%	25%	2%	6%
CIS	14%	30%	27%	35%
OM+EC	14%	28%	45%	52%

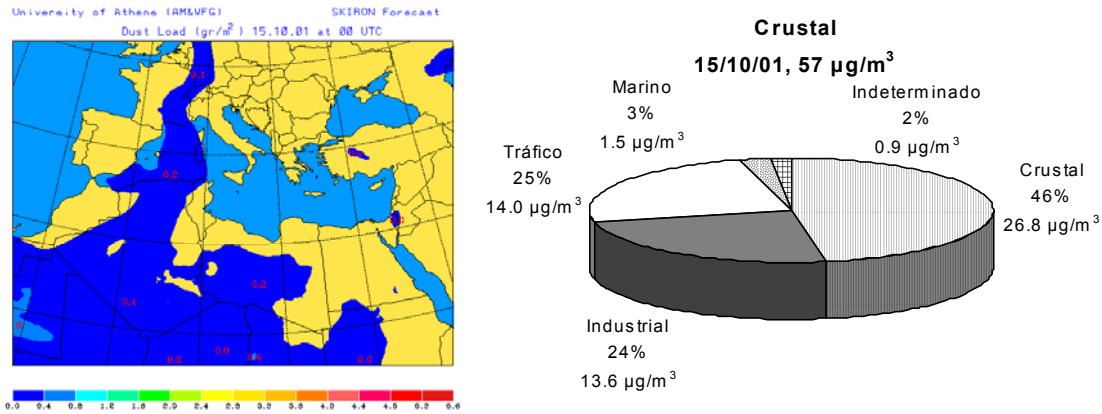

Figura 6.4.12. Mapa de aerosoles SKIRON para el día 15/10/01, mostrando el fin del episodio de intrusión de masas de aire africano. Contribución a los niveles de PM10 de los cuatro factores identificados por medio del análisis de componentes principales para el día 15/10/01, en el que el material particulado es de origen esencialmente crustal.

II. Aportes antropogénicos relacionados al tráfico

La influencia del tráfico queda patente en la estación de Tarragona DARP, ya que se ha detectado un total de 12 días (sobre 88 muestreados) en los que la contribución del tráfico es determinante para los niveles de PM10. Durante estos días se obtienen promedios diarios que oscilan entre 34-81 µgPM10/m^3 (n=12 sobre 88) y 21-40 µgPM2.5/m^3 (n=6 sobre 41), y por tanto se trata de los niveles más elevados de las muestras analizadas. La granulometría de las partículas es relativamente gruesa, con ratios PM2.5/PM10 entre 0.49-0.62, ya que incluye las partículas emitidas por los motores de los vehículos pero también por erosión del firme y por desgaste de frenos y ruedas.

La composición del material particulado durante este tipo de episodio es eminentemente antropogénica tanto en PM10 como en PM2.5, aunque la relación entre las distintas fracciones es diferente. Mientras que en PM10 ambas fracciones poseen un peso muy similar (CIS=18-38%, OM+EC=13-41%), en PM2.5 predomina la contribución de OM+EC (22-74% frente a 26-44% de CIS), ya que representa en mayor medida los aportes del tráfico. La diferencia en la composición en PM2.5 y no en PM10 se debe a que este tipo de partículas se acumula en las fracciones finas, y es por ello que su impacto es menos evidente en PM10. Por otra parte, las contribuciones marina y crustal son minoritarias bajo este tipo de escenario, aunque la materia crustal puede llegar a alcanzar un 28% de la masa de PM10. El porcentaje representado por ambas disminuye de PM10 a PM2.5.

A modo de ejemplo de estos episodios se ha seleccionado el día 10/01/01, cuya composición de PM10 se ha representado en la Figura 6.4.13. A primera vista destaca claramente la contribución del factor tráfico, ya que constituye el 51% de la masa de PM10, y en términos absolutos (42.9 µg/m^3) está muy próxima al valor límite diario establecido para 2005 y 2010 (50 µg/m^3). En segundo lugar se encuentran los factores industrial y crustal, que representan ambos el 20% de la masa de PM10, y se encuentran dentro del rango observado ya de forma habitual en PM10 (especialmente el factor industrial, 20-30%). La contribución marina es muy reducida (7%), y el 2% de la masa es indeterminado. Los niveles de partículas alcanzados en este episodio fueron 81 µgPM10/m^3 (no se tomó muestra simultánea de PM2.5), el valor más elevado de las muestras analizadas. En la serie temporal de niveles de PM10, PM2.5 y

PM1 se aprecia la granulometría fina del material particulado, especialmente al caer la noche (por sedimentación de las partículas más gruesas).

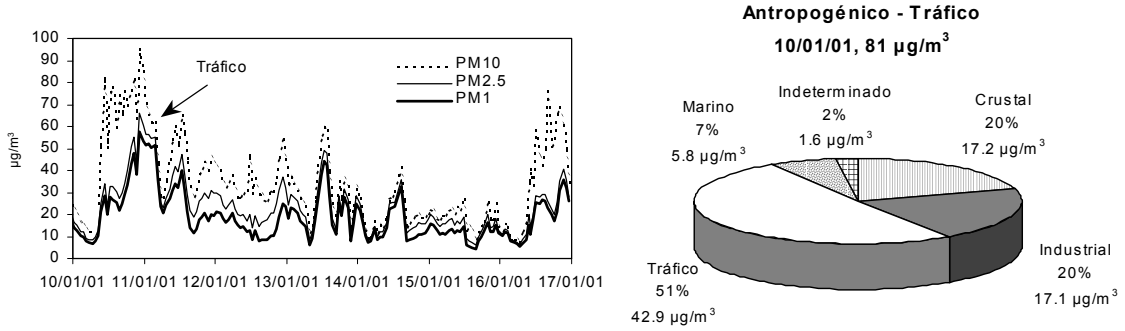

Figura 6.4.13. Serie temporal de niveles de PM10, PM2.5 y PM1 en la estación de Tarragona. Contribución a los niveles de PM10 de los cuatro factores identificados por medio del análisis de componentes principales para el día 10/01/01, en el que el material particulado es de origen esencialmente antropogénico y ligado a la actividad del tráfico.

III. Aportes antropogénicos relacionados a la industria

El tercero de los tipos de episodio identificados se refiere a los aportes de material particulado relacionados con los procesos industriales, entre los cuales destaca en Tarragona la industria petroquímica. Este tipo de episodio se registró en 13 ocasiones (sobre 88 días de muestreo) a lo largo de 2001, una frecuencia muy similar a la de los aportes relacionados con el tráfico. En promedio, los niveles diarios alcanzados fueron 32-61 µgPM10/m^3 (n=13 sobre 88) y 23-41 µgPM2.5/m^3 (n=7 sobre 41), del mismo orden que los descritos para el apartado anterior con excepción del valor máximo de PM10. La granulometría del material particulado es, por tanto, la más fina de los episodios descrito hasta el momento (PM2.5/PM10=0.67-0.71).

La Tabla 6.4.6 muestra la composición de PM10 y PM2.5 para estos episodios, y destaca el predominio de los compuestos inorgánicos secundarios (CIS) en ambas fracciones (20-47% en PM10 y 29-50% en PM2.5). Al igual que se observó en los episodios ligados al tráfico, el impacto de las emisiones antropogénicas suele registrarse en mayor medida en PM2.5, aunque es necesario destacar que en este caso también se registra en PM10 y por lo tanto es posible concluir que los procesos industriales en Tarragona generan también partículas en el rango PM10-2.5. Paralelamente, se detectan contribuciones entre 20-47% de OM+EC a la masa de PM10, y entre 17-32% a la masa de PM2.5. Las partículas de origen marino permanecen dentro de un porcentaje limitado (2-12% en PM10 y 1-7% en PM2.5), mientras que la fracción crustal es equiparable a OM+EC en PM10 (10-36%) pero muy inferior en PM2.5 (3-21%).

Un ejemplo de este tipo de episodio se describe en la Figura 6.4.14, en el que el escenario meteorológico de relativa estabilidad atmosférica favoreció la acumulación de contaminantes locales, en este caso de origen industrial. Este episodio ocurrió entre los días 25-26/05/01, y como indica la serie temporal de niveles de PM10, PM2.5 y PM1, la granulometría del material particulado fue extremadamente fina (promedio PM2.5/PM10=0.8). Se registraron niveles horarios máximos de 98, 88 y 81 µg/m^3 de PM10, PM2.5 y PM1, respectivamente. En la misma figura se presenta también la composición de PM10 para el día 25/05/01. El promedio de PM10 alcanzó 55 µgPM10/m^3 (no se tomó muestra simultánea de PM2.5), de los cuales el 56% se atribuye al origen industrial (37.5 µg/m^3). Las fracciones crustal y tráfico son una vez más equivalentes, al representar el 19 y 16% de la masa de PM10 respectivamente

(12.5 y 10.6 µg/m^3). La contribución marina en este día fue muy reducida (3%, 2.3 µg/m^3), lo cual podría indicar que el origen de la contaminación se encuentra hacia el interior, en dirección opuesta a la costa. El 6% de la masa de PM10 es indeterminado.

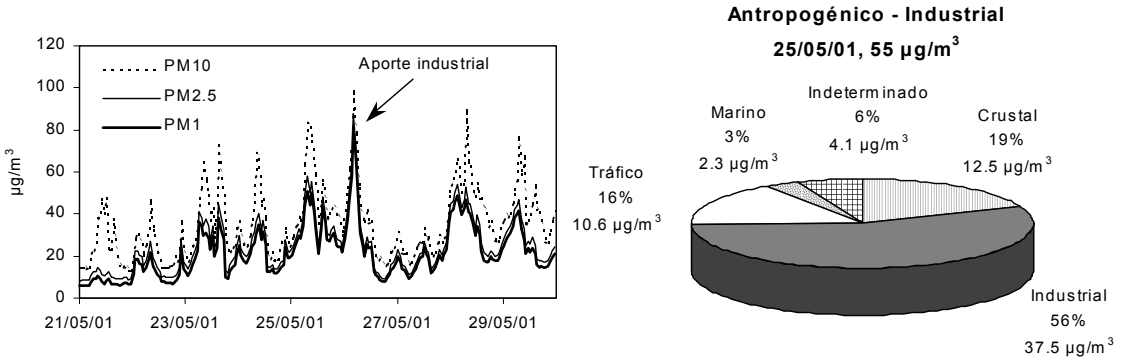

Figura 6.4.14. Contribución a los niveles de PM10 de los cuatro factores identificados por medio del análisis de componentes principales para el día 25/05/01, en el que el material particulado es de origen esencialmente antropogénico y ligado a la actividad industrial.

IV. Aportes de material particulado de origen marino

El último de los tipos de muestra identificados no corresponde a ningún episodio concreto de aporte de material particulado, sino que se caracteriza por presentar un porcentaje relativamente elevado de aerosol marino y niveles bajos de PM10 y PM2.5. Se trata por tanto de días en los que se registra una mayor influencia del aerosol marino, al margen de los aportes antropogénicos locales. Entre las 88 muestras de PM10 analizadas para 2001 se han detectado 8 ejemplos de esta situación, que en promedio resultan en niveles de 16-35 µgPM10/m^3 (n=8 sobre 88) y 10-12 µgPM2.5/m^3 (n=3 sobre 41). Son así los niveles más bajos de los descritos hasta el momento. La granulometría del material particulado para estos días es gruesa, ya que los ratios PM2.5/PM10 varían entre 0.34-0.61.

La composición del material particulado, como muestra la Tabla 6.4.6, no viene determinada especialmente por el factor marino, pero en PM10 esta contribución alcanza mayor peso y puede llegar a contribuir con el 30% de la masa. Estos valores contrastan con los descritos para los episodios de partículas, ya que los duplican. Sin embargo este hecho se observa únicamente en PM10, ya que en PM2.5 la contribución del aerosol marino es mínima (2-6%). Por lo demás, en PM10 se vuelve a observar una contribución de entre 15-30% de CIS y OM+EC a los niveles de PM10, que incrementa hasta 52% para CIS en PM2.5. Este incremento no es significativo, ya que los aportes de partículas recibidos durante estos días son muy heterogéneos y no representan ninguna fuente en particular. El factor crustal puede alcanzar porcentajes relativamente elevados en PM10 (9-34%), y también en PM2.5 (8-27%) aunque la contribución en masa en PM2.5 es menos significativa.

En la Figura 6.4.15 se muestra un ejemplo correspondiente al día 15/04/01, en el que se registró un promedio diario de 35 µgPM10/m^3. La presencia de un importante centro de bajas presiones al Norte del Reino Unido favoreció la llegada de masas de aire de origen atlántico hasta la costa mediterránea de la Península Ibérica. Sin embargo, los procesos de lavado atmosférico a su llegada a Tarragona no son especialmente intensos, ya que el promedio de PM10 alcanzado el día 15/04/01 es sólo ligeramente inferior al promedio anual de esta estación (37 µgPM10/m^3). El aerosol marino contribuye en este día con el 33% de la masa de PM10 (13.8 µg/m^3), mientras que el tráfico representa el 25% y la industria el 17%. Así, en este día se detecta el

predominio de los aportes del tráfico en cuanto a la contribución local, pero la abundancia de aerosol marino indica la llegada de masas de aire de origen marino, lo que genera la dilución de los contaminantes y resulta en menores niveles de PM10.

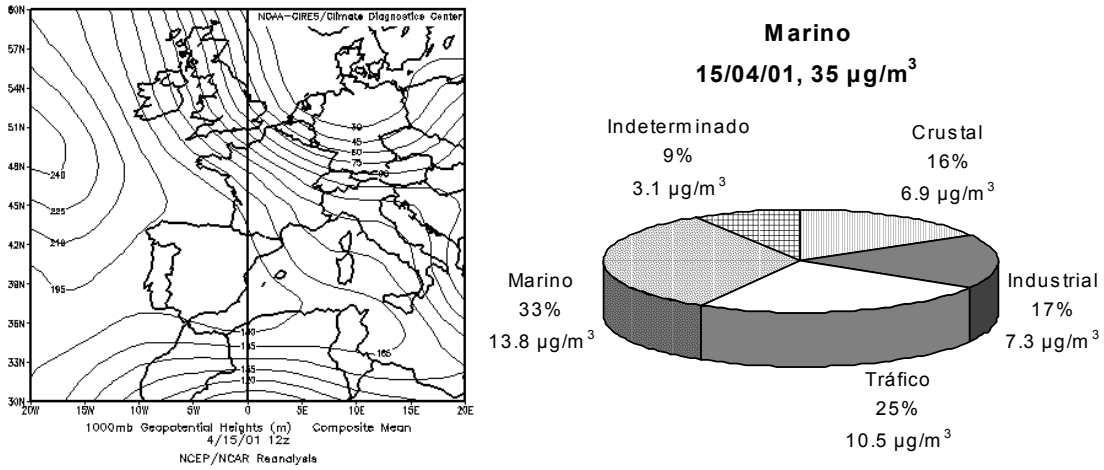

Figura 4.2.15. Mapa de isobaras para el nivel de 1000 mb para el día 15/04/01, que refleja la presencia de un centro de bajas presiones al Norte del Reino Unido. Contribución a los niveles de PM10 de los cuatro factores identificados por medio del análisis de componentes principales para el día 15/04/01, en el que se detecta una contribución marina elevada.