

Estudios de contribución de fuentes en PM10 en Escuelas Aguirre - Madrid

ENCARGO AL CSIC PARA LA DETECCIÓN DE EPISODIOS NATURALES DE
APORTES TRANSFRONTERIZOS DE PARTÍCULAS Y OTRAS FUENTES DE
CONTAMINACIÓN DE MATERIAL PARTICULADO, Y DE FORMACIÓN DE
OZONO TROPOSFÉRICO (Expediente 17CAES010)

INFORME A2-4D - Actuación A2

Estudios de contribución de fuentes en PM10 y PM2.5 y obtención de nuevas series de
niveles de concentración de componentes traza (As, Cd y Ni, entre otros) en el material
particulado atmosférico (PM10 y/ó PM2.5)

Realizado por:



Para:

Subdirección General de Aire Limpio y Sostenibilidad Industrial
Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental
Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico



Marzo 2022

AUTORES

COORDINACIÓN

Andrés ALASTUEY, Xavier QUEROL

INTERPRETACIÓN Y REDACCIÓN

Andrés ALASTUEY, Xavier QUEROL, Marco PANDOLFI, Noemí PÉREZ
Barend Van DROOGE, Anna CANALS
Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC)
C/Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona

Pedro Salvador Martínez
Centro de Investigaciones Energéticas Medio Ambientales y Tecnológicas (CIEMAT)

ÍNDICE

1	OBJETO DEL INFORME	1
2	ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
3	LOCALIZACION Y ESTACION DE MEDIDA	6
4	ANALISIS DE SERIES DE CONCENTRACION DE CONTAMINANTES DISPONIBLES EN 2019-2020	8
4.1	Metodología	8
4.2	Análisis de series de datos de gases y PM en 2019-2020	8
4.3	Análisis de los datos de carbono negro (BC)	12
4.3.1	Tratamiento de los datos de eBC	12
4.3.2	Análisis de series de datos de eBC	13
4.4	Correlación con la velocidad y dirección del viento	15
5	CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE PM ₁₀	17
5.1	Metodología	17
5.1.1	Muestreo	17
5.1.2	Análisis químico: Inorgánicos	17
5.1.3	Determinaciones de componentes orgánicos en PM ₁₀	18
5.2	Composición de PM ₁₀ : compuestos inorgánicos y traza	19
5.2.1	Valores medios de concentración	19
5.2.2	Evolución de las concentraciones en PM ₁₀ desde 1999	24
5.3	Composición de PM ₁₀ : compuestos orgánicos	26
6	CONTRIBUCION DE FUENTES A PM ₁₀	31
6.1	Metodología	31
6.2	Resultados	32
7	CONCLUSIONES	41
8	REFERENCIAS	44

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores medios anuales de contaminantes registrados en la estación de Escuelas Aguirre de la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire del Ayuntamiento de Madrid. Datos tomados de las memorias anuales elaboradas por la Subdirección General de Sostenibilidad del Ayuntamiento de Madrid.....	4
Tabla 2. Concentraciones medias mensuales, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, de SO_2 , NO, NO_2 , O_3 , $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} registradas en la cabina de Escuelas Aguirre en 2019 y 2020. Se indica el número promedio mensual (por año) de superaciones del valor límite diario ($n > \text{VLD}$) de PM_{10} ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$).	9
Tabla 3. Concentraciones medias, mínimas y máximas y desviación estándar (devest), en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y en ng/m^3 , de elementos mayores y traza determinadas en las muestras de PM_{10} en Escuelas Aguirre en el periodo de 9 de julio de 2019 a 7 de julio de 2020. SIA: aerosoles secundarios inorgánicos ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$); OM: materia orgánica; OC: carbono orgánico; EC: carbono elemental; $\text{OM} = \text{OC} * 1.8$	20
Tabla 4. Concentraciones medias, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y en ng/m^3 , de elementos mayores y traza determinadas en las muestras de PM_{10} en Escuelas Aguirre en los periodos: 30/06/1999 a 01/06/2000; 08/01/2007-29/02/2008; 04/01/2011-24/01/2012 (Salvador et al., 2015) y 09/07/2019-07/07/2020 (este estudio). SIA: aerosoles secundarios inorgánicos ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$); OM: materia orgánica; OC: carbono orgánico; EC: carbono elemental; $\text{OM} = \text{OC} * 1.8$	25
Tabla 5. Valores medios, mínimos, máximos y desviación estándar de las concentraciones (en ng m^{-3}) de los compuestos orgánicos analizados en PM_{10} en el periodo 09/07/2019-07/07/2020 en Escuelas Aguirre.	29

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Serie temporal de los valores medios anuales de NO_2 , O_3 , PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en registrados en la estación de Escuelas Aguirre desde 2007 hasta 2020. Datos tomados de las memorias anuales elaboradas por la Subdirección General de Sostenibilidad del Ayuntamiento de Madrid.....	4
Figura 2. Localización de la estación de medida de Escuelas Aguirre. Fuente. http://www.mambiente.munimadrid.es/opencms/calare/SistemaIntegral/SistVigilancia/Estaciones/E08.html	6
Figura 3. Captador de alto volumen secuencial MCV CAV-A/MSb instalado en la estación de Escuelas Aguirre para realizar el muestreo para llevar a cabo los estudios de contribución de fuentes.....	7
Figura 4. Niveles medios diarios de concentración de O_3 , NO_2 , SO_2 , PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ registrados en la estación de Escuelas Aguirre entre enero de 2019 y octubre de 2020.	10
Figura 5. Variación horaria, diaria y mensual de las concentraciones de NO, NO_2 , y O_3 y de SO_2 , PM_{10} , y $\text{PM}_{2.5}$ en la estación de Escuelas Aguirre en el periodo enero de 2019 a octubre de 2020. Las líneas sólidas indican el valor medio y la parte sombreada de la línea indica el intervalo de confianza 95%.	11
Figura 6. Distribución de frecuencias de los exponentes de absorción de Angstrom (AAE) obtenidos a partir de las medidas de absorción del AE33 instalado en Escuelas Aguirre en el periodo julio de 2019 a julio de 2020.....	13
Figura 7. Serie temporal de las concentraciones de eBC, BCff y BCwb determinadas a partir de las medidas realizadas con el AE33 en Escuelas Aguirre en enero de 2019 a noviembre de 2020.	14
Figura 8. Variación horaria, diaria y mensual de las concentraciones (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de BCff y BCwb en la estación de Escuelas Aguirre en el periodo 01/01/2019 a 24/11/2020. Las líneas sólidas indican el valor medio y la parte sombreada de la línea indica el intervalo de confianza 95%.....	15
Figura 9. Gráficos polares de variabilidad de la concentración ($\mu\text{g m}^{-3}$) en función de la dirección y la velocidad de viento para los diferentes contaminantes medidos en la cabina de calidad del aire del Escuelas Aguirre en 2019 y 2020.	16
Figura 10. Composición media de PM_{10} (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y %) en Escuelas Aguirre en el periodo de julio de 2019 a julio de 2020. Materia mineral: suma de Al_2O_3 , SiO_2 , Ca, Fe, K, Mg y Nadust; Aerosol marino: Cl más Nass; OM: materia orgánica ($\text{OC} * 1.8$).	21
Figura 11. Correlación entre los niveles medios diarios de concentración de PM_{10} y los de masa determinada total, contenido de material cristal, de materia orgánica (OA), y SO_4^{2-} en julio de 2019 a julio de 2020 en Escuelas Aguirre.	21
Figura 12. Concentraciones de elementos mayores y traza determinadas en Escuelas Aguirre en PM_{10} en julio 2019 a julio 2020 comparadas con rango medio de concentraciones medias anuales en estaciones de fondo urbano en España, entre 2018 y 2020 (datos del CSIC no publicados, Bailén, Barcelona, Madrid-Vallecas, Madrid-E. Aguirre, Manlleu).....	22

Figura 13. Evolución temporal de las concentraciones diarias en PM ₁₀ de: carbono orgánico (OC), carbono elemental (EC), sulfato, nitrato, amonios, Ca, Al ₂ O ₃ , Fe (eje secundario), Sb, Sb y Cu (eje secundario).....	23
Figura 14. Composición media de PM ₁₀ (en µg/m ³ , izquierda, y % respecto al total determinado, derecha) en Escuelas Aguirre en os cuatro periodos anuales: 1999-2000, 2007-2008, 2011-2012, 2019-2020. Materia mineral: suma de Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Ca, Fe, K, Mg y Nanss; A. Marino: Cl- más Nass; OM: materia orgánica (OC*1.8); Indet., Fracción indeterminada.	26
Figura 15. Concentración diaria en PM ₁₀ (en ng/m ³) de trazadores orgánicos de los grupos de compuestos orgánicos: monosacáridos anhidros; sacáridos primarios y polioles representados por el manitol; HAPS; hopanos; compuestos secundarios orgánicos (SOA) formados por la oxidación del pineno; y del isopreno; ácidos di-carboxílicos; otros; alcanos.	30
Figura 16. Contribución media (en µg/m ³ y %) de las fuentes identificadas a las concentraciones de PM ₁₀ registradas en la estación de Escuelas Aguirre en el periodo de estudio.	33
Figura 17. Contribuciones medias diarias (en µg m ⁻³) de las fuentes identificadas a las concentraciones de PM ₁₀ en Escuelas Aguirre. NAF: impacto de masas de aire con polvo mineral desde el N de África.	35
Figura 18. Contribución media (en %) de cada una de las fuentes identificadas a las concentraciones de las especies consideradas para el estudio de contribución de fuentes.....	37
Figura 19. Perfiles de las concentraciones (en µg/m ³) de cada especie (diagrama de barras) y el porcentaje de la concentración total de cada especie explicado por el factor (puntos) para compuestos inorgánicos.	38
Figura 20. Perfiles de las concentraciones (en µg/m ³) de cada especie (diagrama de barras) y el porcentaje de la concentración total de cada especie explicado por el factor (puntos) para compuestos orgánicos.	39
Figura 21. Gráficos polares de variabilidad de la concentración (en µg/m ³) en función de la dirección y la velocidad de viento para los diferentes factores identificados.....	40

1 OBJETO DEL INFORME

Este informe corresponde al **cuarto informe** de la Actuación 2 "Estudios de contribución de fuentes en PM₁₀ y PM_{2.5}, y obtención de nuevas series de niveles de concentración de componentes traza (As, Cd y Ni, entre otros) en el material particulado atmosférico (PM₁₀ y/o PM_{2.5})" DEL ENCARGO DEL MITERD AL CSIC PARA LA DETECCIÓN DE EPISODIOS NATURALES DE APORTES TRANSFRONTERIZOS DE PARTÍCULAS Y OTRAS FUENTES DE CONTAMINACIÓN DE MATERIAL PARTICULADO, Y DE FORMACIÓN DE OZONO TROPOSFÉRICO (17CAES010).

El objeto del citado Encargo es la realización de estudios e informes sobre calidad del aire en temas relacionados con la contaminación atmosférica por material particulado y por ozono troposférico de acuerdo con el Pliego de Prescripciones Técnicas firmado en abril de 2018.

Durante los últimos años se han producido nuevas superaciones de los valores límites legales de partículas que exigen el estudio de contribución de fuentes de contaminación. Estos estudios son esenciales para que la comunidad autónoma y el ayuntamiento correspondiente puedan adoptar medidas eficaces para la reducción de las emisiones en los focos emisores.

En colaboración con las CCAA, el MITERD y el CSIC han seleccionado diferentes zonas para realizar este tipo de estudios debido a posibles incumplimientos de los valores límite y objetivo de material particulado atmosférico. Las zonas seleccionadas han sido: Bailén, Sagunto, Escuelas Aguirre-Madrid y Gijón.

En la zona de **Bailén** (Andalucía), ya que esta es una de las zonas que forma parte del procedimiento de infracción abierto por la Comisión Europea al Reino de España, por superación de los valores límite de Partículas PM₁₀. En 2020 se entregó un informe actualizado INFORME A2 3A con el estudio de contribución de fuentes.

En 2019-2020 se realizó el muestreo de PM₁₀ en **Gijón**. En el INFORME A2 4B se presentan los resultados obtenidos referente a la composición química y contribución de fuentes de PM₁₀ de Gijón.

En 2019 se realizó el muestreo de PM₁₀ en Sagunto (Valencia). En el INFORME A2 4D se presentan los resultados obtenidos referente a la composición química de PM₁₀ y contribución de fuentes en **Sagunto**.

En este informe se presentan los resultados obtenidos en Escuelas Aguirre, en Madrid. En esta estación, urbana de tráfico, los valores de PM₁₀ y PM_{2.5} cumplen los valores límite EU, tanto media anual como superaciones del valor límite diario, aunque sobrepasan ligeramente los valores objetivo de la OMS (WHO 2006). No obstante, se registra un incumplimiento constante del valor límite anual y del valor horario de NO₂. Uno de los objetivos de realizar este estudio en Escuelas Aguirre es comparar con los resultados obtenidos en los estudios realizados en este mismo emplazamiento en 1999-2000, en 2007-2008 y en 2011-2012.

El presente informe es parte del CUARTO informe anual de la Actuación 2.

En este informe se presenta una reinterpretación de las series temporales de contaminantes obtenidas en la estación de control de calidad del aire de Escuelas Aguirre en 2019-2020. Se describe la estación de muestreo y la metodología empleadas.

Se presentan los resultados relativos a las concentraciones gravimétricas de PM_{10} .

Se realiza la contribución de fuentes a los niveles de carbono negro (BC) de la combustión de combustibles fósiles (BCff) y la quema de biomasa (BCwb). Se interpretan las variaciones de concentración de BC, BCff y BCwb.

Se presentan los datos de composición química de PM_{10} para todo el año de muestreo (julio de 2019 a julio de 2020), incluyendo las determinaciones de concentración de metales, iones, y compuestos orgánicos.

Se presentan los resultados del estudio de contribución de fuentes para todo el periodo incluyendo los compuestos inorgánicos y orgánicos.

2 ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La estación de Escuelas Aguirre de la red de control y vigilancia de la calidad del aire está clasificada como estación de tráfico.

En los últimos años esta estación ha incumplido de manera recurrente el valor límite referente a la media anual de NO₂ establecido en 40 µg/m³ por el Real Decreto 102/2011 de 28 de enero el cual transpone a la legislación española la Directiva 2008/50/CE (EU 2008). Esta directiva también establece un valor límite horario de 200 µg/m³ el cual no se debe superar en más de 18 ocasiones al año, que se ha incumplido en 7 de los últimos 13 años. Dado que el NO₂ se emite principalmente por procesos de combustión, estos incumplimientos reflejan el impacto de las emisiones del tráfico en la estación de Escuelas Aguirre. No obstante, en los últimos años se observa una tendencia a disminuir las concentraciones de NO₂, con una cierta disminución de la media anual y una clara reducción de las superaciones del valor límite horario, tal como se deduce de las memorias de calidad del aire elaboradas por la Subdirección General de Sostenibilidad del Ayuntamiento de Madrid (Tabla 1 y Figura 1). Esta disminución de los valores de NO₂ se contrapone a un ligero incremento de los valores medios anuales de O₃ (Figura 1).

Uno de los parámetros de mayor interés y preocupación en calidad del aire es el PM₁₀. Este parámetro se define legalmente como la masa de partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 10 µm con una eficiencia de corte del 50%. Para el mismo se ha establecido un valor límite diario de 50 µg/m³, el cual no debe superarse más de 35 días al año, y un valor límite anual de 40 µg/m³ (Real Decreto 102/2011). En aquellos emplazamientos de medida de calidad del aire, en los que no se haya podido obtener una serie anual de datos de concentración media diaria de PM₁₀ superior al 85%, se utiliza como indicador del valor límite diario el Percentil 90.4 de la serie anual de datos. Si el valor de este Percentil es superior a 50 µg/m³, entonces se considera que, durante ese año en concreto, se ha superado el valor límite diario de concentración de PM₁₀ para la protección de la salud humana. Actualmente existe también un valor límite anual de PM_{2.5} (definido legalmente como la masa de partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 2.5 µm con una eficiencia de corte del 50%) de 25 µg/m³. La Organización Mundial de la Salud (OMS) establece unos valores guía de media anual de PM₁₀ de 20 µg/m³ y de PM_{2.5} de 10 µg/m³ (WHO 2006).

Tal como se observa en la Tabla 1 y en la Figura 1, en los últimos años las concentraciones de PM₁₀ y PM_{2.5} han seguido una tendencia claramente decreciente. Esta tendencia es más marcada para PM₁₀ pasando de 35 µg/m³ en 2007 a 19 µg/m³ en 2020. No obstante, en todos los casos se superó el valor objetivo propuesto por la OMS tanto para PM₁₀ (excepto en 2017 y 2020) como para PM_{2.5} (excepto en 2019 y 2020).

Aparte de estos valores elevados de PM y NO₂, e identificar las fuentes responsables de los altos niveles de PM, la selección de Escuelas Aguirre como emplazamiento de medida para este estudio, es poder comparar con los resultados obtenidos en esta estación en el marco de anteriores encomiendas del Ministerio de Medio Ambiente al CSIC.

Tabla 1. Valores medios anuales de contaminantes registrados en la estación de Escuelas Aguirre de la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire del Ayuntamiento de Madrid. Datos tomados de las memorias anuales elaboradas por la Subdirección General de Sostenibilidad del Ayuntamiento de Madrid

	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
$\mu\text{g}/\text{m}^3$														
PM ₁₀	35	27	28	27	30	26	22	24	25	22	19	21	21	19
PM _{2.5}				13	15	14	12	12	13	11	11	11	10	10
SO ₂	13	12	12	10	7	6	6	7	12	13	8	5	8	7
NO ₂	68	63	54	54	60	51	43	51	58	57	62	55	51	35
NO ₂ >200	23	7	4	33	34	11	4	36	38	36	41	5	7	0
Benceno	0.6	0.5	0.6	0.9	1.1	1.1	0.5	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0,6
O ₃	29	32	40	39	36	36	41	41	40	41	41	47	46	47
ng/m^3														
Pb	--	20	20	20	8	6	10	4	6	4	4	5	4	3
Ni	--	--	2.9	4.2	4.1	3.2	2.7	3.9	3.6	4.1	3.8	3.1	1,9	1,8
As	--	--	2.2	4.3	1.4	1.1	1	0.7	0.6	0.5	0.7	0.6	0,4	0,4
Cd	--	--	0.4	0.6	0.4	0.2	0.1	0.09	0.3	0.1	0.1	0.1	0,1	0,1
B(a)P	--	--	--	--	--	0.19	0.2	0.14	0.15	0.17	0.18	0.12	0,1	0,1

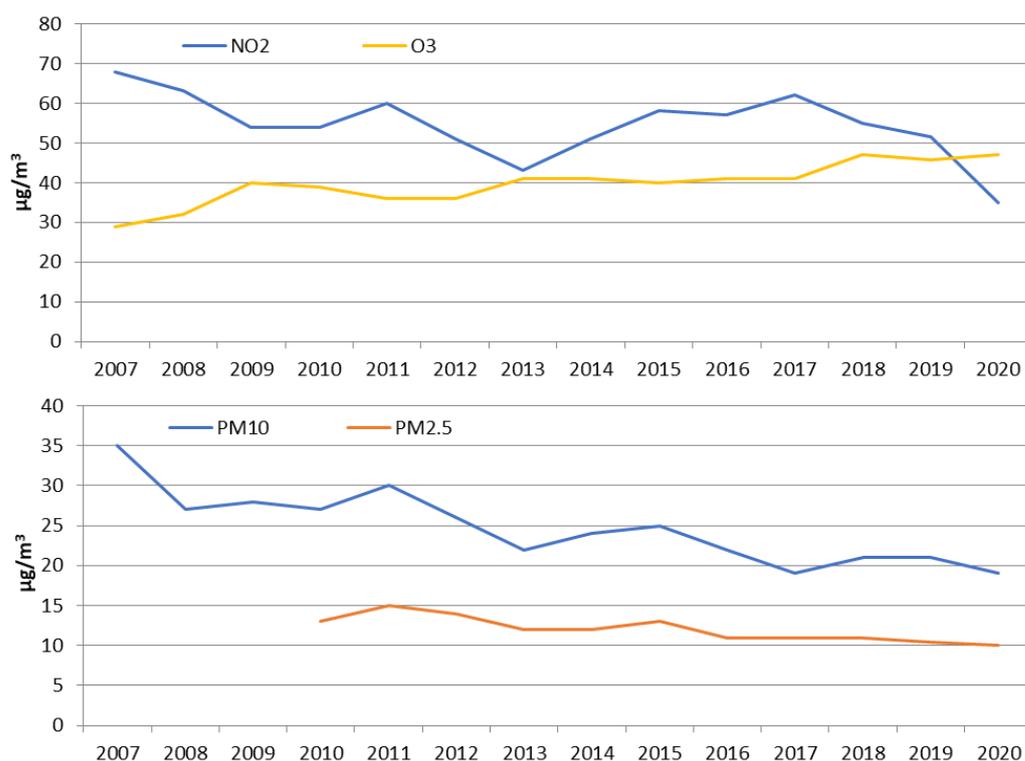


Figura 1. Serie temporal de los valores medios anuales de NO₂, O₃, PM₁₀ y PM_{2.5} en registrados en la estación de Escuelas Aguirre desde 2007 hasta 2020. Datos tomados de las memorias anuales elaboradas por la Subdirección General de Sostenibilidad del Ayuntamiento de Madrid

Así, la reducción en los niveles de concentración de partículas es más notable si cabe al tener en cuenta que en el primer estudio llevado a cabo por el CSIC en colaboración con CIEMAT, durante el periodo 1999-2000 se obtuvieron promedios de $48 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $34 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ en Escuelas Aguirre (Querol et al., 2008). Durante el periodo 2007-2008 se obtuvieron promedios de $41 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $21 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ en el mismo emplazamiento (Salvador et al., 2012). En 2011-2012 los valores medios decrecieron hasta niveles medios de $31 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $18 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ (Salvador et al., 2015).

El marcado descenso de los niveles de PM en Madrid entre 1999 y 2012 se ha relacionado con la reducción del número de instalaciones de calefacción y agua caliente residencial alimentadas por carbón, y en consecuencia en el consumo anual de este combustible fósil, y con el aumento en la proporción de vehículos diésel frente a los de gasolina en la flota de vehículos de Madrid, los cuales incorporan nuevos sistemas de filtrado de partículas en su interior (Salvador et al., 2012, 2015). Sin embargo, también hay que destacar que los niveles medios de materia mineral, apenas sufrieron variación a lo largo de este periodo (14.6 , 12.8 y $11.6 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en 1999-2000, 2007-2008 y 2011-2012, respectivamente).

Teniendo en cuenta los rangos de variación de concentración de partículas en distintos entornos y regiones de España presentados en Querol et al. (2012) los niveles medios de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ obtenidos en el entorno de Escuelas Aguirre entre el mes de enero de 2011 y el de enero de 2012 corresponderían a estaciones de fondo urbano ($28-42 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $18-28 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$). Es necesario tener en cuenta de nuevo que estos rangos son inferiores a los característicos de años anteriores (Querol et al., 2004; 2008) y ello es posiblemente debido a diversos factores como mejoras ambientales, meteorología favorable, o al periodo de recesión económica actual, entre otros.

Durante el desarrollo del presente Encargo del MITERD al CSIC se va a extender este estudio de contribución de fuentes durante un año con objeto de obtener una serie de datos representativa que comprenda el periodo invernal y permita cuantificar la variabilidad de la contribución de fuentes a PM_{10} en la zona.

3 LOCALIZACION Y ESTACION DE MEDIDA

La estación fija automática “Escuelas Aguirre” de la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire del Ayuntamiento de Madrid (coordenadas, 03° 40' 56.22" W 40° 25' 17.63" N, 672 m snm, Figura 2) se encuentra localizada en el centro de la ciudad de Madrid, rodeada por importantes vías de tráfico. En esta estación, clasificada como urbana de tráfico, se miden de manera rutinaria los valores horarios de concentración de SO₂, CO, NO, NO₂, NO_x, O₃, PM₁₀, PM_{2.5}, benceno, tolueno, CH₄, Etilbenceno, BC, ...utilizando analizadores automáticos.

Los niveles de concentración de PM₁₀ y PM_{2.5} se determinan en base al método gravimétrico, realizando una medida diaria cada 2 días. Los niveles de metales (As, Cd, Ni y Pb) y benzo(a)pireno (BaP) se determinan en los filtros de PM₁₀.

En esta estación no se registran variables meteorológicas en continuo como son la dirección y velocidad del viento, excepto temperatura y humedad relativa.

Con objeto de incrementar el muestreo de filtros para poder llevar a cabo los estudios de contribución de fuentes se ha instalado un captador secuencial de alto volumen MCV (MCV CAV-A/MSb) que permite programar el muestreo automático de hasta 15 filtros (Figura 3).



Figura 2. Localización de la estación de medida de Escuelas Aguirre. Fuente. <http://www.mambiente.munimadrid.es/opencms/cal aire/SistemaIntegral/SistVigilancia/Estaciones/E08.html>



Figura 3. Captador de alto volumen secuencial MCV CAV-A/MSb instalado en la estación de Escuelas Aguirre para realizar el muestreo para llevar a cabo los estudios de contribución de fuentes.

4 ANALISIS DE SERIES DE CONCENTRACION DE CONTAMINANTES DISPONIBLES EN 2019-2020

En este apartado se presentan los resultados relativos al estudio de las series temporales registradas en la estación automática de Escuelas Aguirre entre enero de 2019 y octubre de 2020.

4.1 METODOLOGÍA

El estudio de series temporales se basa en los contaminantes registrados de manera automática en la estación de Escuelas Aguirre. Como se ha comentado, en esta estación se registran los valores horarios de concentración de PM₁₀, PM_{2.5}, NO, NO₂, NO_x, SO₂, O₃, benceno y compuestos orgánicos volátiles (COVs) utilizando analizadores automáticos. Además, se registran las concentraciones de carbón negro equivalente (eBC) utilizando fotómetros de absorción en filtro. En esta estación también se registran en continuo los valores de varios parámetros meteorológicos como temperatura y humedad relativa. Para la interpretación de los datos se han considerado los valores de dirección y velocidad del viento registrados en Casa de Campo.

Además, se muestrea PM₁₀ en filtros utilizando captadores de alto volumen para las determinaciones de las concentraciones de benzo(a)pireno y algunos metales y metaloides (Pb, As, Ni, y Cd).

Los datos de concentración obtenidos se han tratado con métodos estadísticos como el software “openair” versión 1.8-2 (Carslaw and Ropkins, 2012; Carslaw, 2015).

4.2 ANÁLISIS DE SERIES DE DATOS DE GASES Y PM EN 2019-2020

A continuación, se presenta una descripción de las series de valores medios diarios de contaminantes gaseosos (SO₂, CO, NO, NO₂, O₃, PM₁₀ y PM_{2.5}) registrados en la estación de Escuelas Aguirre en el periodo enero 2019- a diciembre 2020, por los equipos de la red del Ayuntamiento de Madrid. La cobertura de datos fue muy elevada, superior al 95% para datos diarios de todos los contaminantes excepto para PM₁₀ y PM_{2.5} (92%).

Los niveles medios mensuales obtenidos durante el periodo 2019 – 2020 se muestran en la Tabla 2. En esta tabla también se presenta el valor promedio mensual de superaciones del valor límite diario (VLD) de PM₁₀ (50 µg/m³) para todo el periodo. El valor promedio para el periodo 2019 de PM₁₀, es de 21 µg/m³ y en el periodo enero a octubre de 2020 fue 20 µg/m³, como se ha indicado en el apartado anterior, claramente inferior al valor límite anual (VLA) de 40 µg/m³, establecido por la Directiva 2008/50/CE y el Real Decreto 102/2011 aunque muy próximo al valor guía de la OMS (20 µg/m³). La Directiva EU establece un valor límite diario (VLD) de 50 µg/m³, que no puede excederse más de 35 días por año. Este valor equivale a que el percentil 90.4 de los valores diarios de concentración de PM₁₀ no de exceder este valor de 50 µg/m³. En la estación de medida de Escuelas Aguirre se han registrado 6 superaciones en 2019 y 9 en 2020. Conviene mencionar que la mayor parte de las superaciones del valor límite diario de PM₁₀ de este periodo (3 de las 6 de 2019 y 4 de las 9 de 2020) se produjeron durante eventos confirmados de intrusión

de polvo africano. Por ello, es muy probable que la causa de dichas superaciones fueran los aportes de polvo africano a los niveles de PM₁₀ producidos en Madrid en esos días.

Respecto a los valores medios de NO₂ cabe resaltar el marcado descenso en 2020 debido al efecto del confinamiento en el periodo marzo a junio por la COVID-19, con descensos superiores al 50% en los meses de abril y mayo. No obstante, aunque sin lugar a dudas el confinamiento ha tenido un claro efecto en las emisiones, hay que tener en cuenta el posible efecto de la meteorología.

Tabla 2. Concentraciones medias mensuales, en µg/m³, de SO₂, NO, NO₂, O₃, PM_{2.5} y PM₁₀ registradas en la cabina de Escuelas Aguirre en 2019 y 2020. Se indica el número promedio mensual (por año) de superaciones del valor límite diario (n>VLD) de PM₁₀ (50 µg/m³).

Mes	SO ₂	CO	NO	NO ₂	O ₃	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM ₁₀ >50
Enero	11	0.4	60	75	24	14	26	1
Febrero	10	0.3	43	77	31	13	31	3
Marzo	9	0.2	18	57	51	15	25	0
Abril	9	0.1	12	48	59	8	15	0
Mayo	9	0.1	9	43	60	7	15	0
Junio	10	0.2	8	42	65	9	25	1
Julio	10	0.2	6	39	72	13	30	1
Agosto	5	0.3	7	40	69	15	17	0
Septiembre	4	0.3	13	45	49	8	18	0
Octubre	5	0.4	27	55	27	10	22	0
Noviembre	5	0.4	20	42	31	6	11	0
Diciembre	6	0.4	33	50	22	10	17	0
2019	8	0.3	22	51	46	10	21	6
Mes	SO ₂	CO	NO	NO ₂	O ₃	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM ₁₀ >50
Enero	7	0.5	39	56	20	13	24	2
Febrero	7	0.5	34	52	20	14	30	2
Marzo	7	0.3	8	32	21	6	14	0
Abril	7	0.2	2	16	50	8	11	0
Mayo	8	0.2	2	19	61	13	19	0
Junio	9	0.2	6	25	69	20*	27*	0
Julio	11	0.2	5	30	64	11	23	0
Agosto	10	0.2	5	29	71	9	18	0
Septiembre	9	0.2	10	37	58	8	18	0
Octubre	4	0.4	16	38	51	8	17	0
Noviembre	2	0,4	27	50	40	13	22	1
Diciembre	2	1,6	22	34	21	8	23	4
2020**	7	0,4	14	35	46	10	20	9

*Baja disponibilidad de datos

Tal y como se deduce de la Tabla 2 y de la Figura 4, algunos de los contaminantes medidos muestran un claro patrón estacional, con máximos de NO y NO₂ en invierno frente al máximo estival registrado por el ozono (O₃). Este patrón puede estar relacionado con las mayores emisiones generadas durante el invierno y con la mayor acumulación en la atmósfera de las mismas debido a la meteorología característica de la zona, caracterizada por frecuentes inversiones térmicas en invierno. El SO₂ no presenta un patrón estacional marcado con valores máximos diarios en primavera y otoño, variando según el año. Los valores de concentración de

PM₁₀ tampoco presentan un patrón estacional muy claro con valores altos en invierno y episodios muy elevados, más frecuentes en primavera, probablemente relacionados con eventos saharianos.

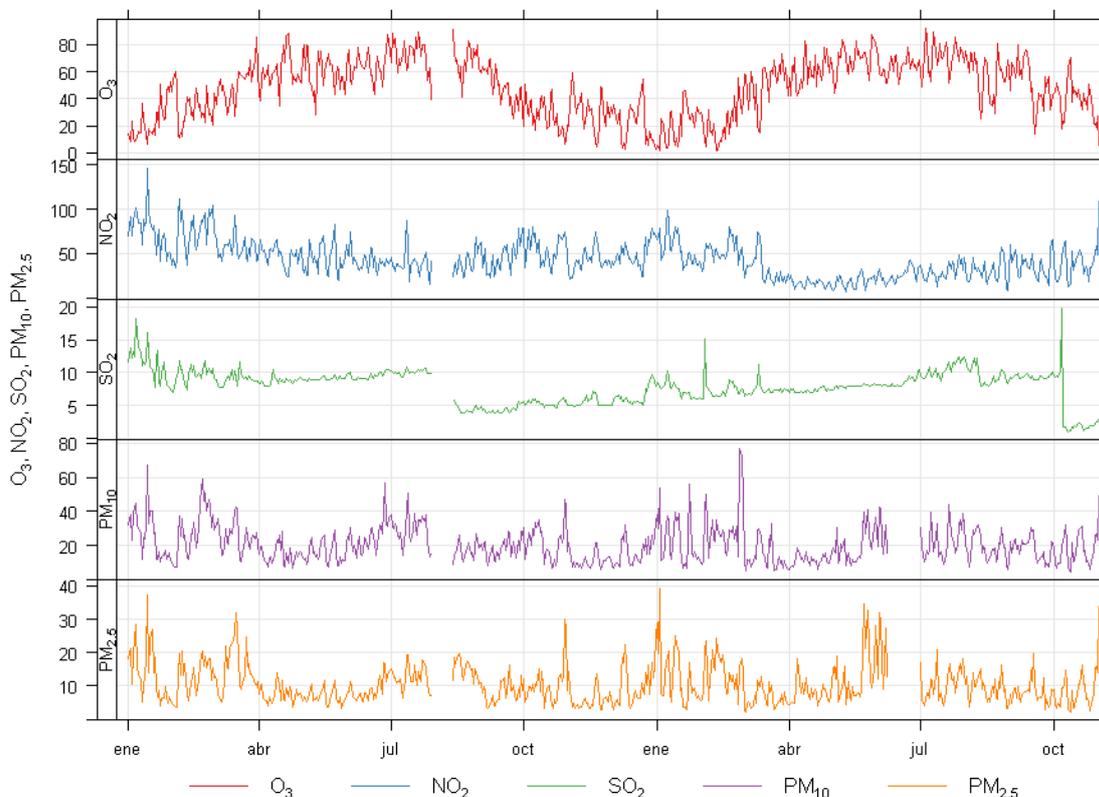


Figura 4. Niveles medios diarios de concentración de O₃, NO₂, SO₂, PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en la estación de Escuelas Aguirre entre enero de 2019 y octubre de 2020.

En la Figura 5 y se presenta la variación de las concentraciones horarias de NO, NO₂, y O₃ y de SO₂, PM₁₀, PM_{2.5}, registradas en la cabina de control de calidad del aire Escuelas Aguirre el periodo enero de 2019 a octubre de 2020. Se observa que:

1. Las concentraciones de NO y NO₂ son claramente más elevadas en invierno; mientras que las de O₃ son mínimas en este periodo y máximas en verano. Las concentraciones de NO₂ son relativamente elevadas también en verano. Las concentraciones de PM₁₀ maximizan en verano e invierno, y las de SO₂ y PM_{2.5} no presentan una tendencia estacional clara.
2. Las concentraciones PM₁₀ incrementan por la mañana (9 h) y se mantienen elevados hasta media noche con un segundo pico superpuesto a las 21 h.
3. Las concentraciones de NO y NO₂ se caracterizan por máximos muy marcados por la mañana (9 h) y por la noche (21 h). Relativamente, las concentraciones de NO son más elevadas durante el máximo de la mañana, mientras que las de NO₂ lo son por la noche. Los valores de NO₂ son elevados a lo largo de todo el día (mínimos superiores a 20 µg/m³), y como en el caso del PM₁₀ permanecen más elevadas durante la noche.
4. El SO₂ y PM_{2.5} no presenta una evolución diaria marcada.

5. Las concentraciones de NO y NO₂, y en menor nivel de PM₁₀ disminuyen durante el fin de semana. Por el contrario, las concentraciones de O₃ incrementan ligeramente sábado y domingo. No se observa variación semanal para el SO₂ y el PM_{2,5}.

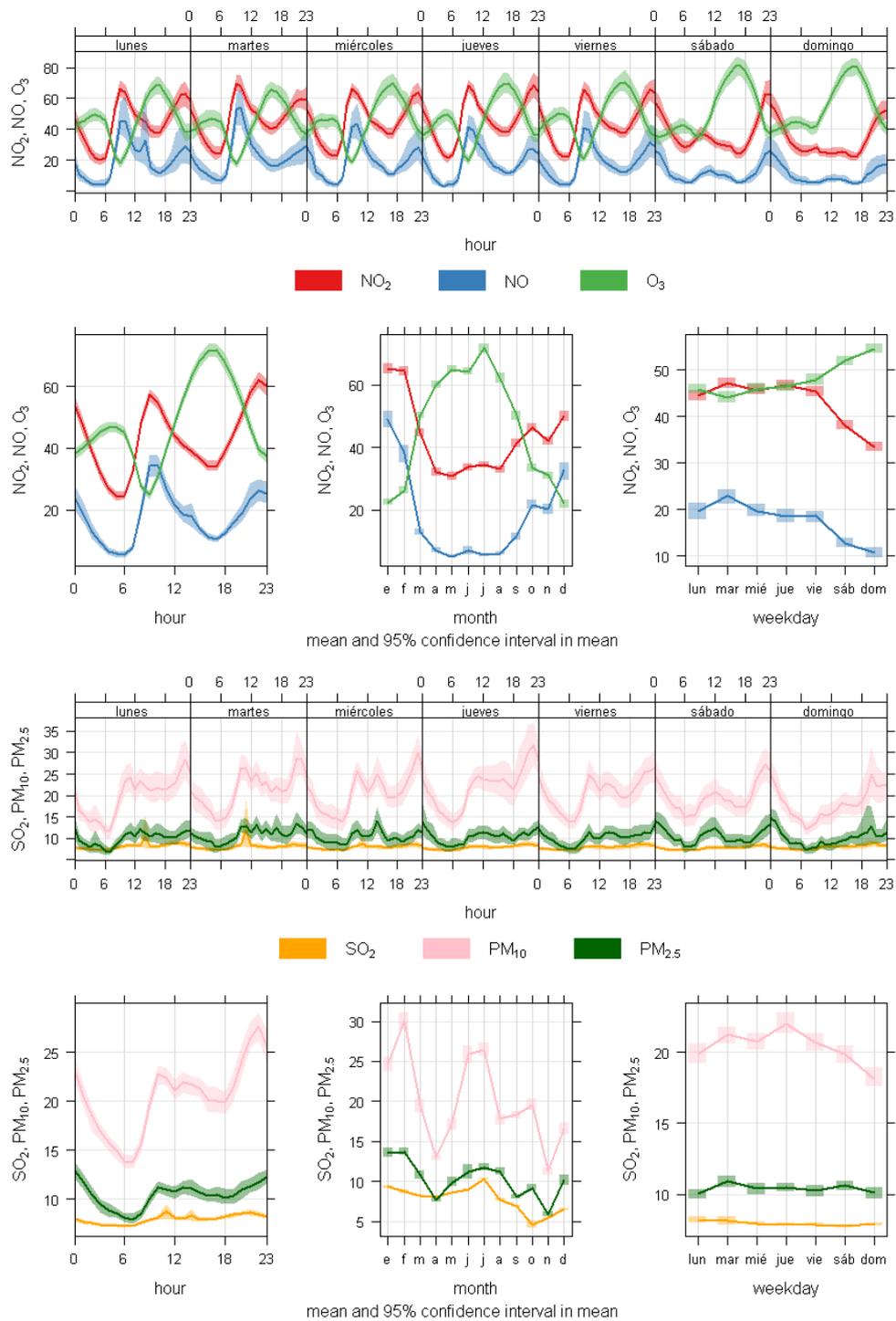


Figura 5. Variación horaria, diaria y mensual de las concentraciones de NO, NO₂, y O₃ y de SO₂, PM₁₀, y PM_{2,5} en la estación de Escuelas Aguirre en el periodo enero de 2019 a octubre de 2020. Las líneas sólidas indican el valor medio y la parte sombreada de la línea indica el intervalo de confianza 95%.

4.3 ANÁLISIS DE LOS DATOS DE CARBONO NEGRO (BC)

Como se ha indicado la estación de calidad del aire de Escuelas Aguirre está equipada con un Aethalómetro AE33 Magee, un fotómetro de absorción que permite determinar los niveles de carbono negro (BC, del inglés 'Black Carbon') a partir de la medida de la absorción de la luz en 7 longitudes de onda. El equipo proporciona los niveles de BC equivalente (eBC) determinados a partir de la medida de absorción a una longitud de onda y aplicando un factor de transformación de absorción a valores de concentración (MAC, 'mass absorption cross section') determinado experimentalmente). Además, el equipo también proporciona la estimación del porcentaje del eBC determinado que corresponde a BC emitido por combustión de combustibles fósiles (BCff) y por la quema de madera (BCwb) en función de la absorción medida en las diferentes longitudes de onda.

En este apartado vamos a realizar una corrección de los datos más correcta para la determinación de eBC, y una estimación más adecuada de la contribución del BCff y BCwb de acuerdo a los últimos avances científicos, que permitirá evaluar la variabilidad temporal de las concentraciones de BCff y BCwb en Escuelas Aguirre.

4.3.1 TRATAMIENTO DE LOS DATOS DE EBC

Por lo general, las concentraciones de eBC AE33 se toman de la longitud de onda de 880 nm. Sin embargo, el MAC utilizado por el software AE33 ($7,7 \text{ m}^2/\text{g}$) no es el correcto. Basado en Zanatta et al. (2016) y en un trabajo reciente en realizado en la red ACTRIS (WG sobre estimación de eBC), el MAC que se utilizará en el futuro en la infraestructura ACTRIS es de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ a 637 nm. En consecuencia, el MAC a 660 nm (una de las longitudes de onda de AE33) será $\text{MAC} = 10 * (637/660) = 9,652 \text{ m}^2/\text{g}$. No obstante, este valor de MAC sigue siendo una estimación, aunque más adecuada que la utilizada por el software del equipo, teniendo en cuenta que el valor del MAC dependerá de la composición del aerosol atmosférico en cada zona de medida. En el presente estudio, disponemos de los valores de carbono elemental medido en filtros en Escuela Aguirre, por lo que podemos determinar una MAC experimental para la zona que en este caso es de $7 \text{ m}^2/\text{g}$ a 637 nm y que es la que hemos utilizado para convertir la absorción de AE33 a 637 nm en concentraciones de eBC.

Para hacer esto correctamente, se debe calcular la absorción "verdadera" a 660 nm, para lo que hay que tener en cuenta el filtro utilizado por el equipo. Esto se puede hacer gracias a un trabajo reciente de nuestro grupo de trabajo (Yus-Diez et al. 2021) donde se proporciona la constante C para el filtro M8060, que es $C = 2,67$. Este valor de C está muy cerca del valor de C aceptado en ACTRIS y presentado por TROPOS (inédito).

En consecuencia, la absorción de AE33 se calcula utilizando la constante aceptada ($C = 2,67$) para la corrección y luego el eBC se calcula a partir de la absorción utilizando el MAC determinado experimentalmente en Escuelas Aguirre ($7 \text{ m}^2/\text{g}$ a 637 nm).

El modelo de Sandradewi et al., (2008), es un modelo bilineal simple que se puede utilizar para separar la contribución de la combustión de combustibles fósiles (ff, de 'fossil fuel') y no fósiles (no ff, o usualmente wb, del inglés 'wood burning', quema de madera) al eBC. Este modelo

depende en gran medida de los exponentes de absorción de Angstrom (AAE) utilizados para las fuentes eBC ff y no ff.

Por lo general, se utiliza $AAE_{ff} = 1$ y $AAE_{non-ff} = 2$ para resolver el modelo bilineal (esto es lo que hace el software AE33). Sin embargo, estos AAE no son necesariamente representativos del sitio de medición. Para determinar el AAE_{ff} y AAE_{non-ff} adecuados, se puede utilizar la distribución de frecuencia del AAE experimental (Tobler et al., 2021.). Los extremos izquierdo y derecho de la distribución de frecuencias AAE proporcionan las AAE_{ff} y AAE_{non-ff} dependientes del sitio.

En la Figura 6, se presenta la distribución de frecuencias del AAE obtenido a partir de las medidas del AE33 en Escuelas Aguirre en el periodo julio de 2019 a julio de 2020. A partir de los extremos de esta distribución se obtienen unos valores de $AAE_{ff} = 1$ y $AAE_{non-ff} = 1.5$.

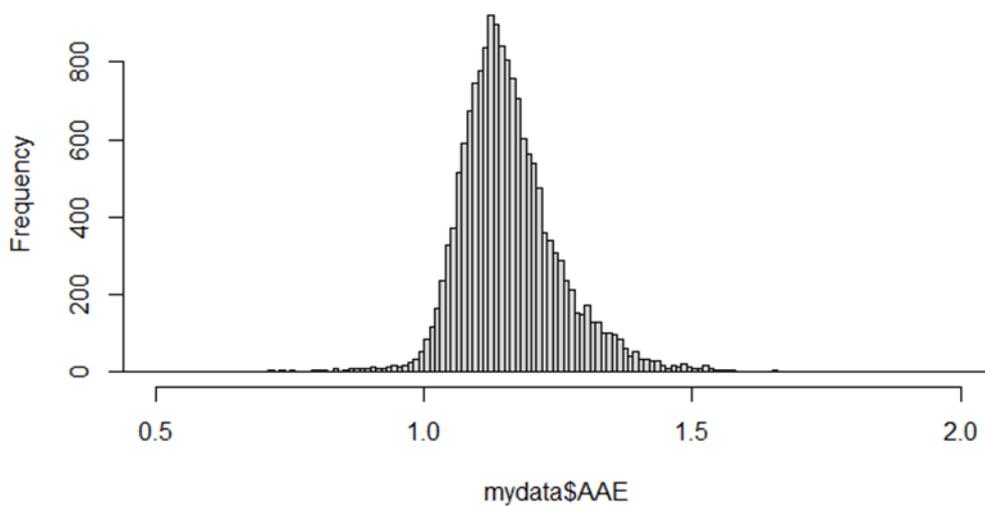


Figura 6. Distribución de frecuencias de los exponentes de absorción de Angstrom (AAE) obtenidos a partir de las medidas de absorción del AE33 instalado en Escuelas Aguirre en el periodo julio de 2019 a julio de 2020.

4.3.2 ANÁLISIS DE SERIES DE DATOS DE EBC

Una vez aplicadas las correcciones referidas en el apartado anterior se ha calculado un valor promedio de eBC de $1.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para el periodo 1 de enero de 2019 a 24 de noviembre de 2020 (todos los datos disponibles) y para el periodo de muestreo de PM_{10} (9 de julio de 2019 a 6 de julio de 2020). Este valor es muy similar a la concentración media de EC obtenida a partir del análisis de los filtros de PM_{10} recogidos en el mismo periodo ($1.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$,

Tabla 3). Una vez aplicado el modelo de Sandradewi se obtiene una concentración media para el periodo de $1,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de BCff y $0,39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de BCwb. Por tanto, el carbono negro emitido por combustión de biomasa (BCwb) supone el 26% del eBC total en EA, siendo la contribución más importante (74%) atribuible a las emisiones de combustión de combustibles fósiles, que en la zona de estudio están relacionadas principalmente con las emisiones del tráfico rodado.

En la Figura 7 se presenta la serie temporal de las concentraciones de eBC, BCff y BCwb determinadas a partir de las medidas realizadas con el AE33 en Escuelas Aguirre en enero de 2019 a noviembre de 2020. Se puede observar que la serie de eBC es muy similar a la de BCff dada la alta contribución de esta fuente a los niveles de eBC. Además, se observa una clara bajada de los niveles de concentración de eBC y BCff en marzo de 2020 debido al confinamiento por COVID19 y a la consecuente disminución el tráfico rodado en la zona. A partir de agosto de 2020 los niveles se recuperan a valores similares a la época pre-pandemia.

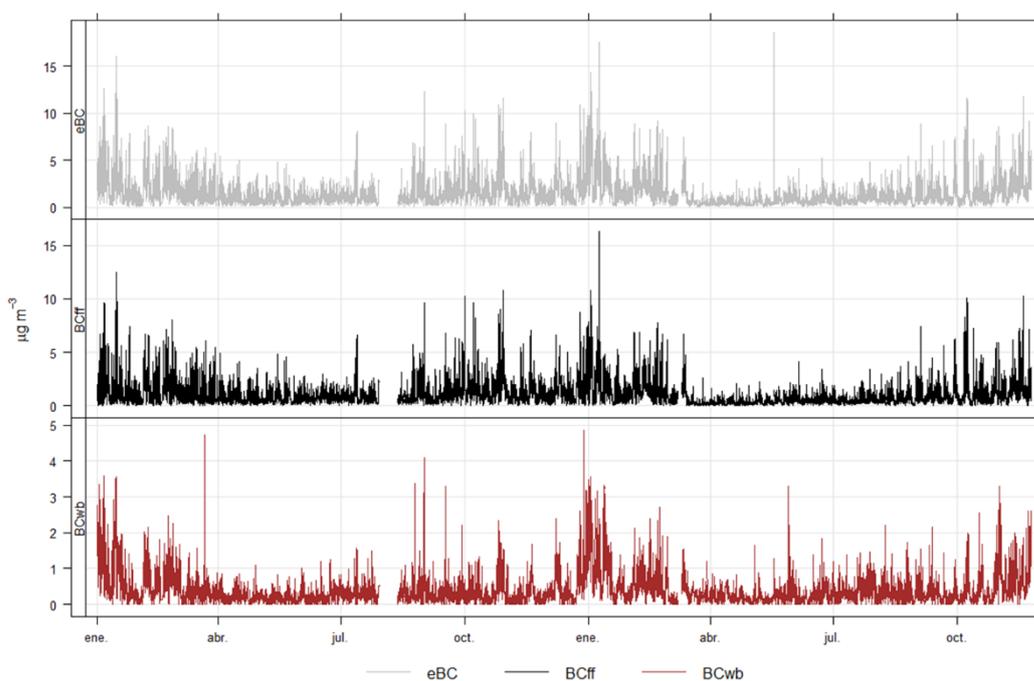


Figura 7. Serie temporal de las concentraciones de eBC, BCff y BCwb determinadas a partir de las medidas realizadas con el AE33 en Escuelas Aguirre en enero de 2019 a noviembre de 2020.

En la Figura 8 se presenta la variación horaria, diaria y mensual de las concentraciones (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de BCff y BCwb-en la estación de Escuelas Aguirre en 2019-2020. Se observa como la variación de las concentraciones de BCff (y por tanto para el eBC) es muy similar a la descrita para el NO. Las concentraciones son claramente más elevadas en invierno y se caracterizan por máximos muy marcados por la mañana (9 h) y por la noche (21 h), disminuyendo durante el fin de semana. En el caso del BCwb las concentraciones son también más elevadas en invierno, y se registra el doble pico, más temprano por la mañana y más tardío por la noche, aunque el rango de variación horario de las concentraciones no es tan marcado (menos diferencia entre los valores máximos y mínimos). Al contrario que para el BCff, las concentraciones de BCwb son

ligeramente más altas los fines de semana que entre semana. Esta variación indica la importancia de las emisiones de la calefacción doméstica en los niveles de BCwb.

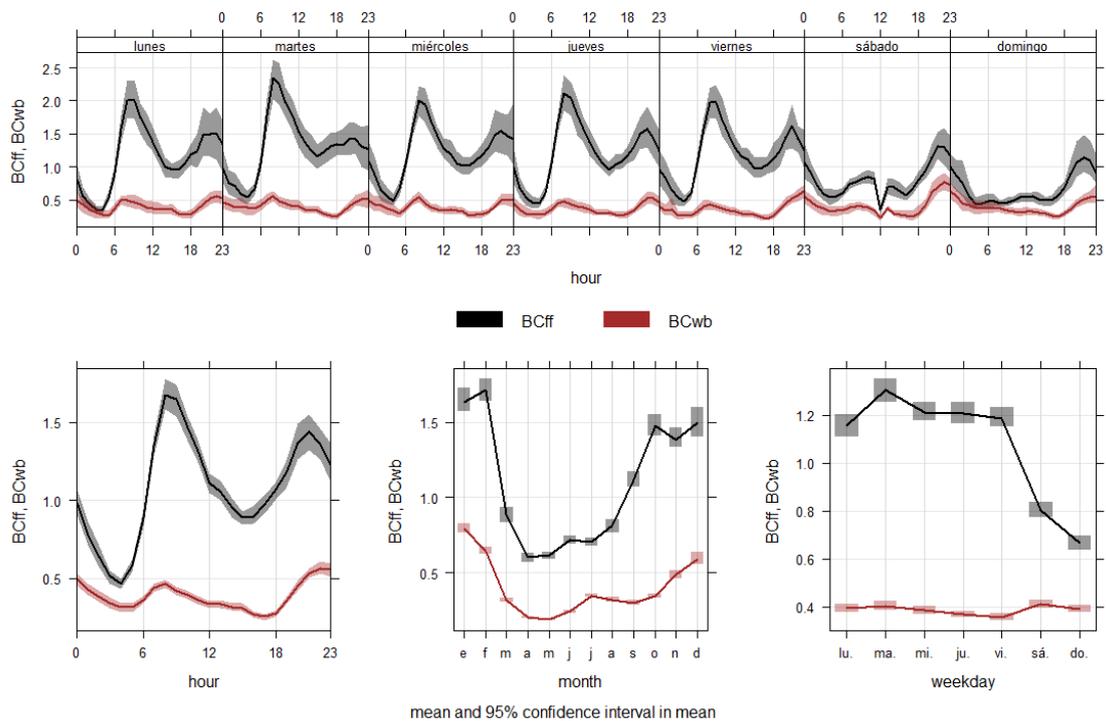


Figura 8. Variación horaria, diaria y mensual de las concentraciones (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de BCff y BCwb en la estación de Escuelas Aguirre en el periodo 01/01/2019 a 24/11/2020. Las líneas sólidas indican el valor medio y la parte sombreada de la línea indica el intervalo de confianza 95%.

4.4 CORRELACIÓN CON LA VELOCIDAD Y DIRECCIÓN DEL VIENTO

Con objeto de investigar el origen de los contaminantes gaseosos y particulados medidos en la estación de Escuelas Aguirre se ha estudiado la variación de la concentración en función del origen y velocidad del viento. En la Figura 9 se presentan los gráficos polares de variabilidad de las concentraciones ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de SO_2 , NO, NO_2 , O_3 , PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, BCff, y BCwb.

Para O_3 y SO_2 no existe una dirección predominante clara, con concentraciones elevadas en todas las direcciones del viento. En el caso de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ se observa un incremento de las concentraciones con vientos del SE. En el caso de NO, NO_2 , BCff, y BCwb, las concentraciones más elevadas se registran en condiciones de baja velocidad del viento, indicando la importancia de las fuentes locales de estos contaminantes y la acumulación en situaciones de inversión térmica. En el caso del NO_2 y BCff se observa además un incremento de concentraciones en dirección NE, probablemente relacionado con las emisiones del tráfico. Por el contrario, las concentraciones de BCwb incrementan con vientos del SE coincidiendo con la dirección de aportes de PM.

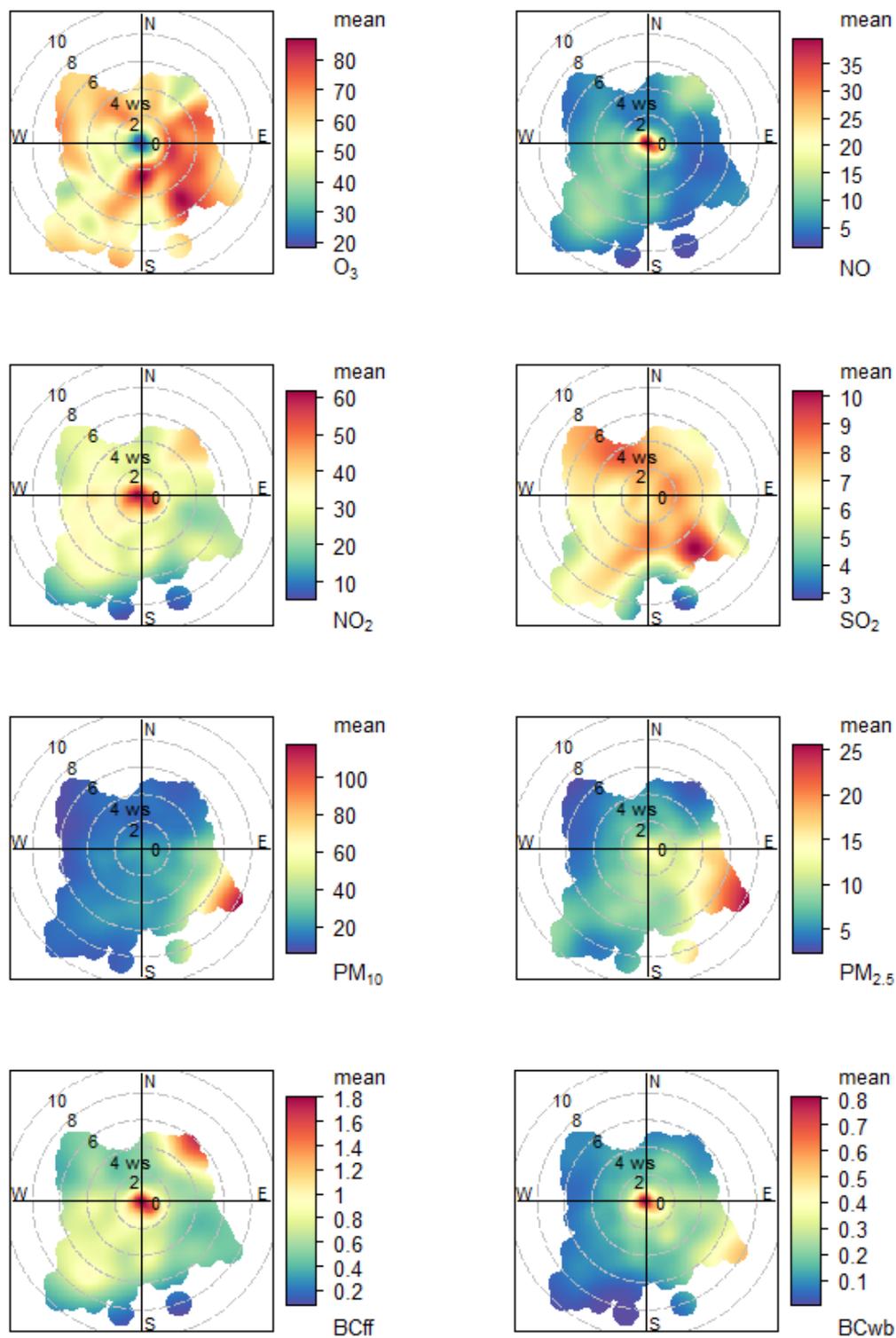


Figura 9. Gráficos polares de variabilidad de la concentración ($\mu\text{g m}^{-3}$) n función de la dirección y la velocidad de viento para los diferentes contaminantes medidos en la cabina de calidad del aire del Escuelas Aguirre en 2019 y 2020.

5 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE PM₁₀

Tal como se ha señalado anteriormente, el objetivo de la Actuación 2 del Encargo del MITERD al CSIC es realizar estudios de contribución de fuentes en PM₁₀ y la obtención de nuevas series temporales de niveles de concentración de componentes traza en PM. En el periodo julio de 2019 a julio de 2020, se ha llevado a cabo una campaña de muestreo de 12 meses en la estación de Escuelas Aguirre. Los filtros de PM₁₀ recogidos se han analizado para determinar los niveles de concentración de los componentes inorgánicos del material particulado y los niveles de carbono elemental y carbono orgánicos (EC y OC). Estos resultados se han utilizado para identificar las fuentes de PM₁₀ mediante la aplicación de un modelo receptor (PMF).

5.1 METODOLOGÍA

5.1.1 MUESTREO

Para la obtención de nuevas series temporales de niveles de concentración de componentes traza en PM se ha realizado el muestreo de PM₁₀ en el periodo julio 2019 a julio 2020, con un captador gravimétrico secuencial de alto volumen para el muestreo de PM₁₀ con resolución diaria (24h). El objetivo es por una parte obtener valores diarios de concentración de PM₁₀ según el método de referencia establecido en la UE y además obtener muestras de material particulado recogidas en filtros, que podrán ser analizadas mediante diferentes técnicas analíticas para la determinación de la concentración de numerosos componentes químicos.

El captador secuencial MCV se situó en el recinto de la estación de medida automática Escuelas Aguirre (ver Figura 3). La recogida y retirada de las muestras o filtros (PM₁₀) fue realizada por personal técnico del Ayuntamiento de Madrid. El muestreo de PM₁₀ se ha realizado con una frecuencia de un filtro de 24 horas cada 4 días (1 día muestreo, 2 no). En todo el periodo se han recogido 123 muestras y 10 blancos.

Los filtros utilizados en el muestreo de PM₁₀ fueron adquiridos por el IDAEA CSIC y una vez pretratados a 400°C y tarados se remitieron al Ayuntamiento de Madrid, que los ha distribuido al personal encargado de efectuar los muestreos. Los filtros muestreados de PM₁₀ se remiten de nuevo al IDAEA CSIC donde se realizan las pesadas de los mismos en condiciones normalizadas para la determinación de la concentración diaria de PM₁₀. Antes de cada pesada, y para evitar la interferencia de la humedad, el filtro se acondiciona durante 48h a temperatura y humedad relativa controladas (50 % y 20°C).

5.1.2 ANÁLISIS QUÍMICO: INORGÁNICOS

Determinación de concentración total de elementos mayores y traza. 1/4 de cada filtro se introduce en una bomba de PFA de 60 ml (75 psi) junto con 2.5 ml HNO₃ y 5 ml HF. Una vez obtenido un residuo seco este se disuelve por adición de 2.5 ml de HNO₃, se añade agua bidestilada (grado MilliQ) y se enrasa a 25 ml en un matraz aforado para obtener soluciones finales del 5% HNO₃ que son posteriormente analizadas. Las concentraciones de los elementos de interés en las soluciones resultantes de la digestión ácida de los filtros se analizan mediante Espectrometría Atómica de Emisión con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-AES)

para la determinación de las concentraciones de elementos mayores, y mediante Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-MS) para la determinación de las concentraciones de elementos traza.

La concentración de SiO_2 se estima a partir de la concentración de Al_2O_3 ($\text{SiO}_2 = 3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). La concentración de Na asociado a la materia mineral (Na_{dust}) se estima a partir del Al ($\text{Al} \cdot 0.12$). El K asociado a emisiones de combustión de biomasa (K_{bb}) se determina aplicando el método descrito en Alastuey et al., (2016). El K asociado a la materia mineral (K_{dust}) se estima a partir del Al ($\text{Al} \cdot 0.31$) y el K asociado a emisiones de combustión de biomasa a partir de: $\text{K}_{\text{bb}} = \text{K} - \text{K}_{\text{dust}}$.

Determinación de concentración total de compuestos inorgánicos solubles. Un cuarto de cada filtro se lixivia con agua de-ionizada (25 ml de agua grado milli-Q) en baño ultrasónico para la determinación de fases solubles (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+) mediante cromatografía iónica y electrodo selectivo de amonio.

Finalmente, una fracción del filtro se reserva para la determinación del contenido en compuestos carbonosos. Se determina el contenido en carbono orgánico (OC) y elemental (EC) mediante un analizador Sunset OCEC Analyzer, sobre secciones de 1.5 cm^2 de filtro, siguiendo el protocolo UNE EN 16909 para medir EC y OC en muestras de filtros de material particulado en aire ambiente.

El procedimiento es similar al utilizado en las muestras recogidas en la misma estación en 2015, 2016 y 2017. En 2015-2016, el tratamiento de los filtros y las determinaciones de las concentraciones de las fases solubles, de OC y EC y de metales traza mediante ICP-MS fueron llevadas a cabo por la UHU. La determinación de las concentraciones de elementos mayores por ICP-AES ha sido realizada durante la ejecución del modificado de la Encomienda de Gestión posteriormente por IDAEA-CSIC.

5.1.3 DETERMINACIONES DE COMPONENTES ORGÁNICOS EN PM_{10}

En los laboratorios del IDAEA se llevaron a cabo las tareas analíticas necesarias para la determinación de los niveles de concentración de componentes orgánicos en partículas, incluyendo hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) y otros trazadores como hopanos, alcanos y azúcares (levoglucosano, galactosano, manosano).

Un $1/4$ parte de un filtro de PM_{10} fue extraído en una mezcla de diclorometano y metanol (3x 10 ml; 1:1 v/v) y un baño de ultrasonido después de añadirles los patrones internos adecuados. Los extractos se filtran mediante microfiltros de membrana y se concentran por retro-evaporación al vacío a un volumen pequeño ($500 \mu\text{L}$). Se derivatiza en una alícuota de cada uno de estos extractos ($25 \mu\text{L}$) los azúcares y ácidos, incluyendo el levoglucosano, a trimetilsililatos. El resto de estos extractos se re-disuelven en hexano para los análisis de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, y los hopanos. El análisis de los compuestos orgánicos se realizó mediante Cromatografía de Gases Acoplada a Espectrometría de Masas (CG-MS).

5.2 COMPOSICIÓN DE PM₁₀: COMPUESTOS INORGÁNICOS Y TRAZA

En este apartado se va a describir la composición de PM₁₀ durante la campaña de muestreo 2019-2020. Se disponen de 123 filtros diarios, recogido en el periodo 09/07/2019 a 06/07/2020 con una frecuencia de un filtro de 24 horas cada 3 días.

5.2.1 VALORES MEDIOS DE CONCENTRACIÓN

Para el periodo de muestreo las concentraciones promedio de PM₁₀ registradas en Escuelas Aguirre fueron de 31 µg/m³ (Tabla 2), con una desviación estándar asociada de 14 µg/m³ de PM₁₀. El valor promedio de PM₁₀ para el periodo de estudio, es muy similar al obtenido en el mismo emplazamiento en 2011-2012 (30.5 µg/m³) y es mucho más elevado que el obtenido a partir de los valores medios de PM₁₀ registrados en la estación de Escuelas Aguirre por el monitor automático (ver Tabla 2) entre los días 9 de julio de 2019 y 6 de julio de 2020 (19.2 µg/m³ para 324 de 364 días posibles).

En la Tabla 3 se presentan los valores medios de concentración de elementos mayores (en µg/m³) y traza (ng/m³). En esta tabla se diferencia el K asociado a la materia mineral (K_{dust}) que se ha estimado a partir del Al ($Al \cdot 0.22$) y el K asociado a emisiones de combustión de biomasa ($K_{bb} = K - K_{dust}$), aplicando el método descrito en Alastuey et al., (2016). En la Tabla 3 y la Figura 10 se presentan además las concentraciones medias y las contribuciones en % al PM₁₀ de los componentes mayoritarios del PM agrupados en materia mineral (suma de componentes típicamente minerales como Al, Fe, Si, Ca, ...), aerosol marino (suma de Cl⁻ y Na), sulfato, nitrato, EC, OC y metales.

Tal como se observa en la Tabla 3 y en la Figura 10 el componente mayoritario en PM₁₀, en el periodo considerado, es la materia mineral que supone el 35% de la masa en PM₁₀ (10.9 µg m⁻³) seguido de la materia orgánica ($OM = OC \cdot 1.8$, 7.5 µg/m³) que supone el 24% de la masa de PM₁₀. Los siguientes componentes por orden de abundancia son sulfato (SO_4^{2-} , 1.5 µg/m³, 5%), nitrato (NO_3^- , 1.5 µg/m³, 5%) y EC (1.4 µg/m³, 4%). El aerosol marino, calculado a partir de la suma de Cl⁻ y de la fracción marina de Na (Na_{ss}), supone el 2% del PM₁₀ (0.5 µg/m³). El amonio, NH_4^+ , contribuye en 0.3 µg/m³ (1%) y la suma de metales en 0.2 µg/m³ (1%). La fracción indeterminada es el 23% de la masa de PM₁₀ y está relacionada con el agua de constitución y los heteroátomos asociados a los componentes orgánicos. La concentración media estimada para K_{bb} en PM₁₀ (0.23 µg/m³) es muy similar a la de K_{dust} (0.18 µg/m³).

Las concentraciones de As, Cd y Ni (0.48, 0.06 y 1.12 ng/m³, respectivamente) son inferiores a los valores guía establecidos por la Directiva 2004/107/CE (6, 5 y 20 ng/m³, respectivamente). Los valores medios de Pb (4.8 ng/m³) son claramente inferiores al valor límite anual establecido por la Directiva 2008/50/CE (500 ng/m³).

Tabla 3. Concentraciones medias, mínimas y máximas y desviación estándar (devest), en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y en ng/m^3 , de elementos mayores y traza determinadas en las muestras de PM_{10} en Escuelas Aguirre en el periodo de 9 de julio de 2019 a 7 de julio de 2020. SIA: aerosoles secundarios inorgánicos ($\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-+\text{NH}_4^+$); OM: materia orgánica; OC: carbono orgánico; EC: carbono elemental; $\text{OM}=\text{OC}\cdot 1.8$.

N: 123 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PM ₁₀ 09/07/2019-07/07/2020				ng/m ³	PM ₁₀ 07/2019-07/2020				
	media	desvest	min	max		media	desvest	min	Max	
PM ₁₀	30.67	14.16	7.07	84.3	Li	0.56	0.48	<0.1	2.5	
OC	4.19	1.73	1.34	8.6	Sc	0.14	0.11	0.01	0.7	
EC	1.38	0.92	0.18	5.5	Ti	39.00	33.24	3.94	208.1	
OM	7.54	3.11	2.40	15.5	V	1.21	1.11	0.10	6.7	
CO ₃ ²⁻	2.12	1.45	0.20	7.1	Cr	6.33	6.43	<0.1	46.4	
SiO ₂	4.21	4.01	<0.1	22.1	Mn	13.24	7.91	2.01	42.6	
Al ₂ O ₃	1.40	1.34	<0.1	7.4	Co	0.21	0.16	0.04	1.3	
Ca	1.41	0.97	0.13	4.7	Ni	1.12	0.74	<0.1	2.9	
K	0.39	0.25	0.08	1.5	Cu	31.32	24.82	3.00	215.0	
K _{dust}	0.23	0.22	<0.1	1.2	Zn	27.09	16.29	5.15	87.0	
K _{bb}	0.18	0.11	<0.1	0.6	Ga	0.17	0.16	<0.1	0.9	
Na	0.42	0.28	0.09	1.4	As	0.48	0.28	0.09	1.4	
Mg	0.21	0.15	0.03	1.0	Se	0.11	0.10	<0.1	0.6	
Fe	1.04	0.60	0.19	3.2	Rb	1.81	1.50	0.18	7.3	
P	0.03	0.02	0.01	0.1	Sr	4.54	3.63	0.85	23.8	
SO ₄ ²⁻	1.50	0.85	0.52	4.4	Zr	4.91	2.96	0.23	12.0	
NO ₃ ⁻	1.49	1.63	0.24	9.2	Nb	0.30	0.17	0.08	0.9	
Cl ⁻	0.27	0.32	0.02	1.8	Cd	0.06	0.05	0.00	0.4	
NH ₄ ⁺	0.33	0.41	0.01	2.5	Sn	4.39	3.24	0.37	17.0	
Mineral	10.90	8.50	<0.1	47.5	Sb	3.33	2.41	0.49	14.3	
A. Marino	0.48	0.44	0.07	2.4	Ba	24.98	13.72	4.15	74.4	
SIA	3.32	2.88	0.77	16.1	La	0.50	0.40	0.10	2.5	
OM+EC	8.92	4.03	2.58	20.9	Ce	0.93	0.74	0.18	4.8	
Total	23.71	12.54	5.64	66.0	Pr	0.09	0.08	0.01	0.5	
Det %	76.35	15.72	46.54	162.9	Nd	0.36	0.32	0.05	2.0	
					Pb	4.83	3.21	0.93	18.5	
					Bi	0.26	0.18	0.04	0.9	
					Th	0.18	0.14	0.01	0.7	
					U	0.10	0.06	<0.1	0.3	

Tal como se presenta en la Figura 11, los valores medios diarios de concentración de PM_{10} presentan una buena correlación con la masa determinada (Total, $R^2=0.94$) y con la materia mineral (Crustal, $R^2=0.79$), y una correlación moderada con las concentraciones de materia orgánica (OA, $R^2=0.64$) y baja con la de SO_4^{2-} ($R^2=0.37$) y NO_3^- ($R^2=0.23$). Por tanto se deduce que los niveles de PM_{10} dependen principalmente de las contribuciones de materia mineral y de materia orgánica.

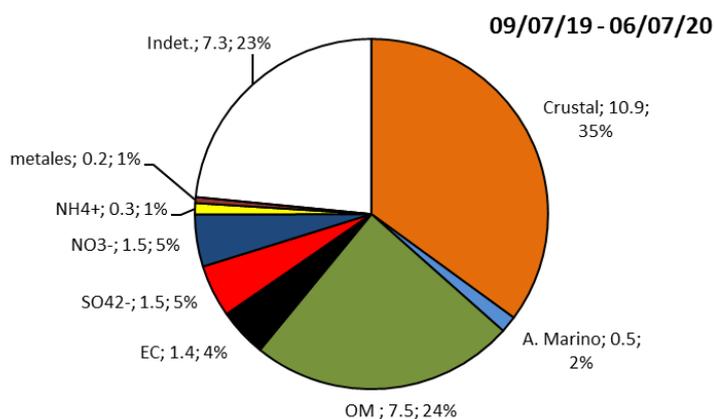


Figura 10. Composición media de PM₁₀ (en µg/m³ y %) en Escuelas Aguirre en el periodo de julio de 2019 a julio de 2020. Materia mineral: suma de Al₂O₃, SiO₂, Ca, Fe, K, Mg y Nadust; Aerosol marino: Cl⁻ más Nass; OM: materia orgánica (OC*1.8).

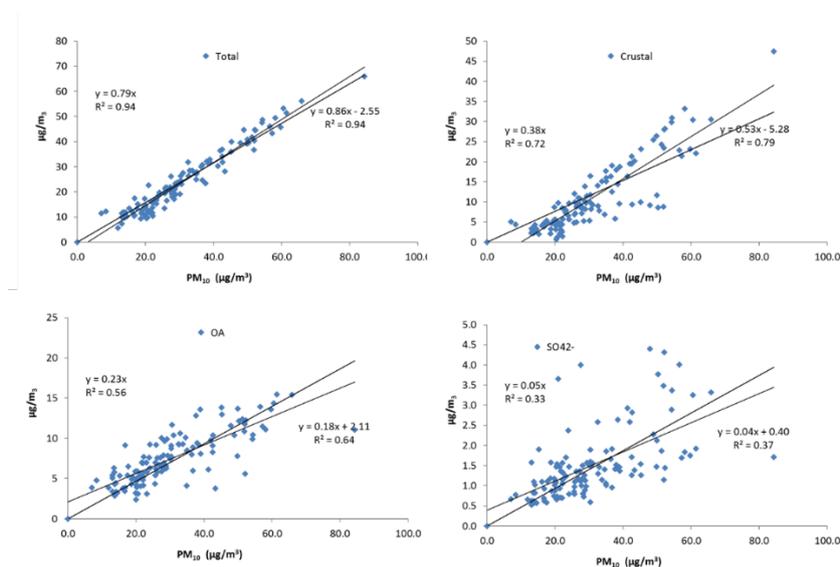


Figura 11. Correlación entre los niveles medios diarios de concentración de PM₁₀ y los de masa determinada total, contenido de material crustal, de materia orgánica (OA), y SO42- en julio de 2019 a julio de 2020 en Escuelas Aguirre.

Los valores medios de concentración obtenidos en PM₁₀, en el periodo analizado se han comparado con el rango de concentraciones anuales determinado para estaciones de fondo urbano de España (Figura 12), entre 2018 y 2020 (datos del CSIC no publicados, Bailén, Barcelona, Madrid-Vallecas, Gijón, Manlleu). Tal como se observa en la Figura 12, en 2019-2020 en Escuelas Aguirre los valores de concentración de algunos elementos mayores y traza, como OC, Fe, Cr, Sn y Sb están en el límite superior del rango usual de concentraciones determinado en PM₁₀ para estaciones de fondo urbano de España. Estos elementos reflejan la importancia de las emisiones del tráfico en Escuelas Aguirre, sobre todo de por re-suspensión de “road dust” y partículas de desgaste de los vehículos (frenos, neumáticos...).

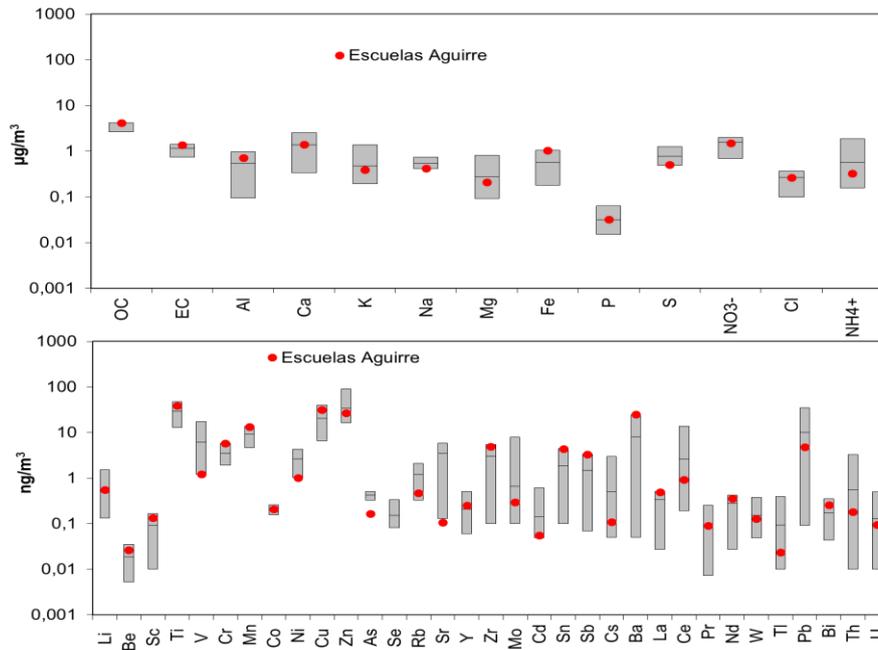


Figura 12. Concentraciones de elementos mayores y traza determinadas en Escuelas Aguirre en PM10 en julio 2019 a julio 2020 comparadas con rango medio de concentraciones medias anuales en estaciones de fondo urbano en España, entre 2018 y 2020 (datos del CSIC no publicados, Bailén, Barcelona, Madrid-Vallecas, Madrid-E. Aguirre, Manlleu).

En la Figura 13 se presenta la evolución temporal de las concentraciones diarias de algunos de los elementos mayoritarios y de trazas. Se observa que las concentraciones de NO_3^- y EC incrementan en invierno, debido a su origen relacionado con emisiones de combustión, a la menor dispersión (menor desarrollo de la capa de mezcla) y a su inestabilidad térmica (en el caso de nitrato). Se observa un claro descenso durante el periodo de confinamiento que confirma su origen antrópico, relacionado con las emisiones del tráfico en entornos urbanos. El sulfato y la materia orgánica (OC) no presentan una evolución estacional definida.

Los elementos típicamente minerales como Al (Al_2O_3) y Ca, o Ti Mg y K (no presentados en la figura) presentan una evolución temporal muy similar, con picos esporádicos sin una evolución marcada. En el caso del Fe, la evolución temporal es un poco diferente con mayores niveles en invierno y un marcado descenso durante el periodo de confinamiento que indica un aporte antropogénico de este metal, probablemente relacionado con las emisiones fugitivas del tráfico (resuspensión de “road dust”, y desgaste de partes de coche como frenos). Así, los trazadores típicos de los frenos como son Sb, Sn y Cu presentan la misma evolución temporal con un descenso muy marcado en marzo de 2020 (Figura 13).

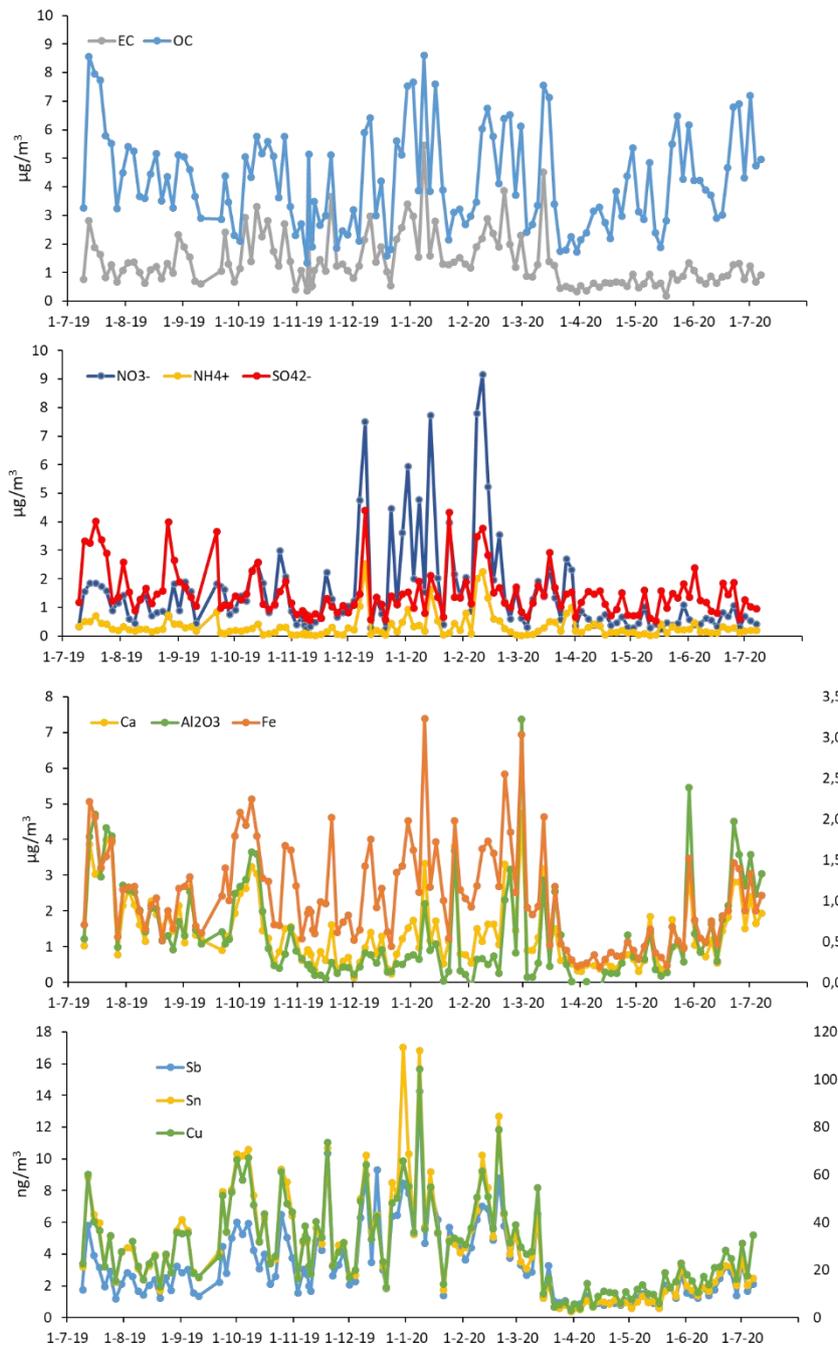


Figura 13. Evolución temporal de las concentraciones diarias en PM_{10} de: carbono orgánico (OC), carbono elemental (EC), sulfato, nitrato, amonios, Ca, Al_2O_3 , Fe (eje secundario), Sb, Sn y Cu (eje secundario).

5.2.2 EVOLUCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES EN PM₁₀ DESDE 1999

Como se ha comentado anteriormente, uno de los objetivos de realizar este estudio en Escuelas Aguirre es comparar con los resultados obtenidos en los estudios realizados en este mismo emplazamiento en 1999-2000, en 2007-2008 y en 2011-2012.

En la Tabla 4, se presentan los valores medios de concentración (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y en ng/m^3) de elementos mayores y traza determinados en las muestras de PM₁₀ en Escuelas Aguirre en los periodos: 30/06/1999 a 01/06/2000; 08/01/2007-29/02/2008; 04/01/2011-24/01/2012. En la Figura 14 se presenta la composición media obtenida en los cuatro periodos en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y en porcentaje respecto al total determinado. Estos resultados se han presentado en informes previos elaborados en el marco de diferentes AEG del Ministerio de Medio Ambiente al CSIC y aparecen parcialmente en publicaciones científicas como Salvador et al., 2015 (2011-2012).

En general se aprecia una disminución muy clara en las concentraciones de la mayoría de los elementos analizados desde 1999 hasta 2020. Se observa que la fracción indeterminada ha variado según los periodos, siendo mayor durante el segundo y último periodo. Ello puede deberse a las condiciones de pesada o a la mayor contribución de aerosoles higroscópicos en estos periodos de mayor indeterminación, o la mayor humedad, lo que dificulta la eliminación del agua adsorbida durante la pesada. Por estos motivos, el porcentaje de contribución de cada grupo o componente del PM se ha calculado respecto al total determinado (Figura 14, derecha).

La concentración media del componente mineral disminuye ligeramente desde 1999, aunque su contribución a la masa determinada incrementa (Figura 14). Esta tendencia varía según los elementos (Tabla 4); así el Ca, incrementa en 2007 respecto a 2000 decreciendo a partir de 2008. Por el contrario, el Al, disminuye en 2007 e incrementa a partir de 2008. Ello puede deberse a la contribución de diferentes fuentes naturales y antropogénicas con diferente composición. En el caso del Fe, se observa una disminución marcada desde 1999.

En los dos primeros periodos solo se dispone de la determinación de OM+EC, pero no de OM y EC por separado. La concentración de OM+EC disminuye desde 1999, aunque esta disminución no es tan clara si se considera el porcentaje respecto a la masa. En 2019-2020 se observa una clara disminución de la concentración media de EC respecto al periodo anterior ($4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2011-2012 y 1.4 en 2019-2020), mientras que el OC solo disminuye ligeramente (desde 4.6 a $4.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

La concentración media de sulfato ha disminuido claramente desde 1999 hasta 2012 permaneciendo constante en 2019-2020. Ello puede deberse a la disminución de las emisiones de SO₂. La disminución de nitrato no ha sido tan marcada, solo en 2011 respecto a 2007 incrementando ligeramente en 2020.

Tabla 4. Concentraciones medias, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y en ng/m^3 , de elementos mayores y traza determinadas en las muestras de PM_{10} en Escuelas Aguirre en los periodos: 30/06/1999 a 01/06/2000; 08/01/2007-29/02/2008; 04/01/2011-24/01/2012 (Salvador et al., 2015) y 09/07/2019-07/07/2020 (este estudio). SIA: aerosoles secundarios inorgánicos ($\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-+\text{NH}_4^+$); OM: materia orgánica; OC: carbono orgánico; EC: carbono elemental; OM=OC*1.8.

PERIODO	1999	2007	2011	2019		1999	2007	2011	2019
	2000	2008	2012	2020		2000	2008	2012	2020
<i>N</i>	69	95	83	123		69	95	83	123
$\mu\text{g}/\text{m}^3$					ng/m^3				
PM_{10}	48	41	29	31	Li		0.7	0.6	0.6
					P	56	31	24	32
OM+EC	22	14	12	9	Sc		0.1	0.1	0.1
OC			4.6	4.2	Ti	57	42	38	39
EC			4.1	1.4	V	3.9	1.8	1.5	1.2
					Cr	9.2	6.7	6.2	6.3
$\text{CO}_3=$	2.9	3.1	2.6	2.1	Mn	22	20	18	13
SiO_2	5.6	4.0	4.0	4.2	Co		0.3	0.2	0.2
Al_2O_3	1.9	1.3	1.3	1.4	Ni	3.8	1.7	1.3	1.1
Ca	2.0	2.1	1.7	1.4	Cu	112	112	57	31
K	0.4	0.4	0.4	0.4	Zn	92	59	39	27
Na	0.4	0.4	0.3	0.4	Ga		0.4	0.3	0.2
Mg	0.3	0.2	0.2	0.2	As		2.0	0.9	0.5
Fe	1.9	1.7	1.4	1.0	Se		0.4	0.3	0.1
					Rb		1.5	1.4	1.8
SO_4^{2-}	4.5	3.2	1.4	1.5	Sr	8.5	8.1	4.3	4.5
NO_3^-	2.1	2.4	1.3	1.5	Zr		5.6	5.4	4.9
Cl^-	0.4	0.8	0.2	0.3	Nb		0.4	0.9	0.3
NH_4^+	1.2	1.5	0.8	0.3	Cd		0.2	0.1	0.1
					Sn		15	11	4.4
					Sb		17	8.5	3.3
					Ba	82	38	32	25
Mineral	15	13	12	11	La		0.4	0.4	0.5
A. marino	0.8	1.2	0.5	0.5	Ce		1.0	0.9	0.9
SIA	7.8	7.1	3.5	3.3	Pr		0.1	0.1	0.1
OM+EC	22	14	12	9	Nd		0.3	0.3	0.4
Metales	0.6	0.4	0.3	0.2	Pb	117	15	5.7	4.8
Total	46	35	28	24	Bi		0.7	0.5	0.3
%Det.	96	85	96	78	Th		0.2	0.1	0.2
					U		0.1	0.1	0.1

Respecto a los elementos traza se identifican varios grupos según su tendencia:

- Los elementos relacionados con la combustión de combustibles fósiles presentan una clara tendencia a disminuir sus concentraciones desde 1999. Es el caso del V y Ni, relacionados con la combustión de petróleo, con una disminución más marcada en el primer tramo, y de As y Se, relacionados con la combustión de carbón, que disminuyen marcadamente a partir de 2008.
- La concentración de Pb disminuye bruscamente desde 2000 hasta 2007 debido a la prohibición de la gasolina con Pb en 2000.
- Otros elementos, trazadores de las emisiones de desgaste del tráfico rodado como Zn, Cu, Sn y Sb, disminuyen sus concentraciones a partir de 2008.

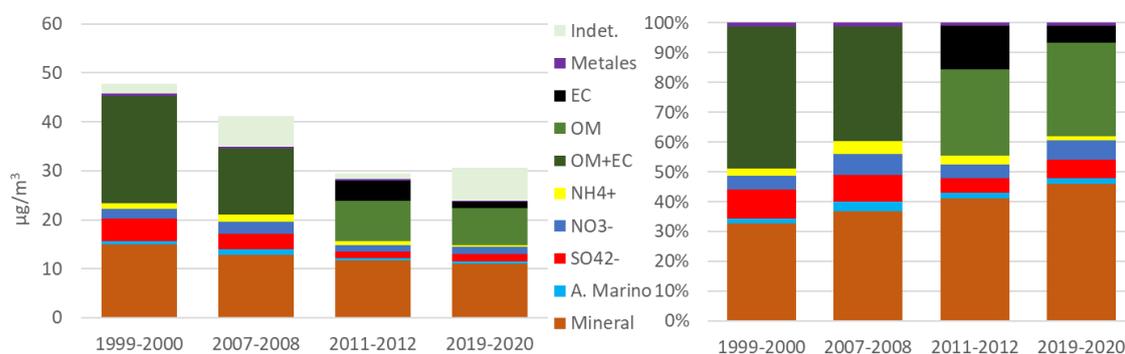


Figura 14. Composición media de PM₁₀ (en µg/m³, izquierda, y % respecto al total determinado, derecha) en Escuelas Aguirre en los cuatro periodos anuales: 1999-2000, 2007-2008, 2011-2012, 2019-2020. Materia mineral: suma de Al₂O₃, SiO₂, Ca, Fe, K, Mg y Nanss; A. Marino: Cl⁻ más Nass; OM: materia orgánica (OC*1.8); Indet., Fracción indeterminada.

5.3 COMPOSICIÓN DE PM₁₀: COMPUESTOS ORGÁNICOS

En la Tabla 5 se presentan los valores medios, mínimos y máximos y la desviación estándar de las concentraciones (en ng m⁻³) de los compuestos orgánicos analizados en PM₁₀ en el periodo 9 de julio de 2019 al 7 de julio de 2020 en la estación de Escuelas Aguirre. La discusión de los resultados se va a realizar de acuerdo a los grupos considerados en la Tabla 5.

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs).

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son componentes de combustibles fósiles y productos primarios de la combustión incompleta de cualquier material orgánico (Schauer et al., 2007), como la quema de biomasa o la combustión de la gasolina y diésel. Entre estos compuestos hay que destacar el benzo[a]pireno (B(a)P) que es el HAP más tóxico y se suele utilizar como indicador de la exposición a los HAPs, y que es el único cuya concentración está considerada por las directivas de calidad del aire, con un valor objetivo anual de 1 ng m⁻³ (Directiva del Consejo Europeo, 2004/107/EC, EU 2004). En el periodo de estudio se ha obtenido un valor promedio de B(a)P de 0,12 ng m⁻³ y un valor máximo diario de 0,7 ng m⁻³, registrado en enero de 2020 (Tabla 5). Ambos valores son inferiores al valor objetivo anual establecido por la

Directiva 2004/107/CE. En la Figura 15 se presenta la evolución temporal de las concentraciones diarias de algunos HAPs analizados. Las concentraciones incrementan en invierno debido al aumento de las emisiones de combustión, la menor altura de la capa de mezcla y la reducción de la degradación fotoquímica de los HAPs.

Hopanos

Los hopanos (17 (H) α -21 (H) β -29-norhopano y 17 (H) α -21 (H) β -hopano) son marcadores moleculares de aceites minerales cuya presencia en muestras atmosféricas puede estar asociada con residuos no quemados del aceite lubricante relacionados con las emisiones primarias de vehículos. También se emiten durante la combustión del carbón. Las emisiones de los vehículos pueden depositarse en el pavimento y se pueden resuspender posteriormente asociados a partículas más gruesas (Schauer et al., 2007). Las concentraciones medias de hopanos (suma de norhopano y β -hopano) son de 1.18 ng m^{-3} , con valores máximos de 8.2 ng m^{-3} , el 12 de julio de 2019. No se observa una tendencia clara de las concentraciones, con máximos esporádicos y valores relativamente altos en julio y octubre de 2019. Sí que se observa un claro descenso a partir de marzo de 2020 probablemente relacionado con el confinamiento por la Covid-19 (Figura 15).

Monosacáridos Anhídridos

El levoglucosano y sus isómeros, galactosano y manosano, son monosacáridos anhídridos generados por la alteración térmica de celulosa y hemicelulosa. Estos compuestos se emiten en grandes cantidades durante la quema de biomasa (Simoneit, 2002). Estos compuestos se han identificado en todas las muestras, aunque con concentraciones no muy elevadas y con una gradación estacional muy clara (Figura 15). Así, el levoglucosano, presenta una concentración media en el período de 21 ng/m^3 con valores más elevados en invierno (promedio en otoño invierno de 32 ng/m^3 , con un valor máximo diario de 87 ng/m^3) y valores muy bajos en verano (promedio estacional de 6 ng/m^3). Esta tendencia parece reflejar una mayor importancia de la combustión de biomasa en la estación fría.

Sacáridos Primarios Y Polioles

En este grupo se incluye la glucosa (α - y β -glucosa), la sacarosa y la micososa o tremalosa, y el manitol. Están presentes en el tejido vegetal y los microorganismos y son constituyentes importantes de la materia orgánica del suelo. La concentración de estos compuestos en los suelos incrementa con la actividad biológica, y su emisión a la atmósfera se produce por resuspensión (Simoneit et al., 2004). La concentración de estos compuestos incrementa en primavera (Figura 15), coincidiendo con la mayor actividad biológica, y disminuye en invierno.

Ácidos Dicarboxílicos, Hidroxicarboxílicos Y Aromático-Dicarboxílicos

Estos compuestos son originados por la alteración fotoquímica de compuestos orgánicos volátiles (COVs) o de otros compuestos orgánicos, aunque también pueden ser emitidos por emisiones primarias (Heald et al., 2010). Los ácidos di-carboxílicos más abundantes en el estudio son succínico, azelaico y málico. Las concentraciones de ácido succínico obtenido en el estudio (media de 5 ng/m^3 , con concentraciones diarias en el intervalo 1 a 17 ng/m^3) son relativamente

bajas. El ácido azelaico (media de 6.5 ng/m³, rango de 1 a 14 ng/m³), que puede originarse por oxidación de ácidos grasos insaturados por O₃ y fotooxidación de las emisiones de combustión de biomasa, presenta las mayores concentraciones en la primera parte del muestreo con un claro descenso en marzo de 2020 probablemente relacionado con el confinamiento por Covid-19. El ácido málico, (media de 3.8 ng/m³, rango de 0.3 a 17 ng/m³), puede tener origen biogénico a partir de COVs de origen biogénico o formarse por oxidación de ácido succínico (Carlton et al., 2006), y presenta las concentraciones más elevadas de ácido en primavera, coincidiendo con las mayores emisiones biogénicas (Figura 15).

Compuestos Secundarios Orgánicos (SOA) Biogénicos

La oxidación por OH del α -pineno, compuesto volátil biogénico emitido principalmente por árboles de coníferas genera ácido cis-pinónico (CPA), cuya oxidación puede dar lugar a la formación de 3-hidroxiglutarico (3HGA) y 3-metil-1,2,3-butanotricarboxílico (MBTCA) (Claeys et al., 2007; Muller et al., 2012). La oxidación del isopreno, hidrocarburo insaturado volátil principalmente emitido por la vegetación, aunque en zonas urbanas también puede estar relacionado con las emisiones del tráfico (Park et al., 2011), genera ácido 2-metilglucérico (2MGA), 2-metiltreitol (2MT1) y 2-metileritrol (2MT2) (Claeys et al., 2004;). En el periodo de estudio las concentraciones más elevadas de estos trazadores se registraron en verano, sobre todo para los trazadores de oxidación del isopreno (Figura 15), con algún pico de concentración de ácido cis-pinónico en septiembre y febrero.

Alcanos

Los hidrocarburos alifáticos, n-alcenos, son emitidos a la atmósfera por una gran variedad de fuentes, tales como emisiones de vehículos de combustibles fósiles, combustión de biomasa y por resuspensión de detritus vegetativo (Schauer et al., 2007). La tabla 5 presenta los valores de los n-alcenos determinados en los filtros PM₁₀. Los n-alcenos de menor peso molecular (n-C23 a n-C25) están más relacionados con las emisiones del tráfico, mientras que las n-alcenos de mayor peso molecular, y en particular los carbonos impares n-alcenos numerados: n-C27, n-C29 y n-C31, son casi en su totalidad relacionados con detritos de la vegetación, ya que están presentes en grandes cantidades en cera epicuticular de plantas superiores (Schauer et al. 2007). En las muestras se encuentra una mezcla de fuentes, con una disminución general durante el confinamiento (menos resuspensión de "road dust"), y una predominancia de contribuciones de la vegetación en la primavera y verano (Figura 15).

Otros

En este grupo incluimos otros compuestos analizados como la nicotina, trazador del humo de cigarrillos, el tris(2-chloroisopropyl)phosphate, utilizado como retardante de llama y plastificante, el bis(2-ethylhexyl)phthalate, un plastificante, y el methyl dihydrojasmonate, trazador de perfumes. Como se puede observar en la Figura 15, en todos los casos la concentración ambiental de esos compuestos disminuye drásticamente en marzo de 2020 como consecuencia del confinamiento.

Tabla 5. Valores medios, mínimos, máximos y desviación estándar de las concentraciones (en ng m⁻³) de los compuestos orgánicos analizados en PM₁₀ en el periodo 09/07/2019-07/07/2020 en Escuelas Aguirre.

Familia de compuestos	Compuestos		n	Media	Desvest	Min	Max
HAPs	benzo[a]antraceno	BaA	123	0,1	0,1	0,01	0,5
	Criseno+trifenileno	CHR	123	0,2	0,2	0,02	1,1
	benzo[b+j+k]fluoranteno	BFL	123	0,3	0,4	0,04	1,7
	benzo[e]pireno	BeP	123	0,2	0,2	0,03	1,0
	benzo[a]pireno	BaP	123	0,1	0,1	0,01	0,7
	indeno[123cd]pireno	IP	123	0,1	0,1	0,01	0,5
	benzo[ghi]perileno	BgP	123	0,2	0,2	0,01	0,9
Hopanos	17α(H),21b(H)-30-norhopane	NHOP	123	0,6	0,6	0,06	4,5
	17α(H),21b(H)-30-hopane	HOP	123	0,6	0,5	0,06	3,8
Alcanos	nC22		123	1,2	0,6	0,3	3,3
	nC23		123	2,1	0,9	0,7	5,4
	nC24		123	3,3	1,7	0,9	8,9
	nC25		123	3,4	1,3	1,0	7,8
	nC26		123	2,4	1,0	0,8	4,8
	nC27		123	4,2	1,7	1,1	9,9
	nC28		123	1,7	0,7	0,4	4,4
	nC29		123	5,8	3,6	1,0	19,9
	nC30		123	1,3	0,6	0,3	2,8
	nC31		123	4,7	2,9	0,9	17,2
	nC32		123	0,9	0,4	0,2	2,3
	nC33		123	1,9	1,4	0,2	10,4
	Carboxílicos aromáticos y poliácidos	ácido azeálico	AZE	122	6,5	3,0	1,0
ácido succínico		SUC	122	5,0	3,1	1,2	17
ácido glutárico		GLU	122	1,3	0,8	0,4	4,5
ácido málico		MAL	122	3,8	3,4	0,3	17
ácido ftálico		PHA	122	0,9	0,7	0,2	5,0
Trazadores de SOA Isopreno	ácido 2-metilglicérico	2MGA	122	5,7	7,4	0,3	35
	2-methylthreitol	2MT1	122	3,2	3,4	0,2	17
	2-methylerythritol	2MT2	122	8,2	9,2	0,4	45
Trazadores de SOA a-pineno	ácido cis-pinónico	CPA	122	2,0	1,2	0,4	6,3
	ácido hidroxiglutarico	HGA	122	2,0	2,0	0,02	12
	Ac. 3-metil-1,2,3-butanotricarboxílico	MBTCA	122	1,8	1,8	0,01	8,2
Monosacáridos Anhídridos	Galactosano	GAL	122	3,1	4,3	0,2	20
	Mannosano	MAN	122	2,9	3,7	0,1	16
	Levoglucosano	LEV	122	21	21	1,9	87
Polioles y sacáridos primarios	a_glucose		122	29	25	3,8	229
	b_glucose		122	30	25	5,1	217
	mannitol		122	13	8,5	1,8	52
	sucrose		122	34	50	1,2	463
	mycose		122	13	7,1	0,8	40
Otros	nicotine		122	13	11	1,4	69
	tris(2-chloroisopropyl)phosphate	TCP	122	0,9	0,5	0,2	2,2
	bis(2-ethylhexyl)phthalate	DEHP	122	6,1	7,4	0,8	46
	methyl_dihydrojasmonate		122	1,0	1,2	0,1	7,5

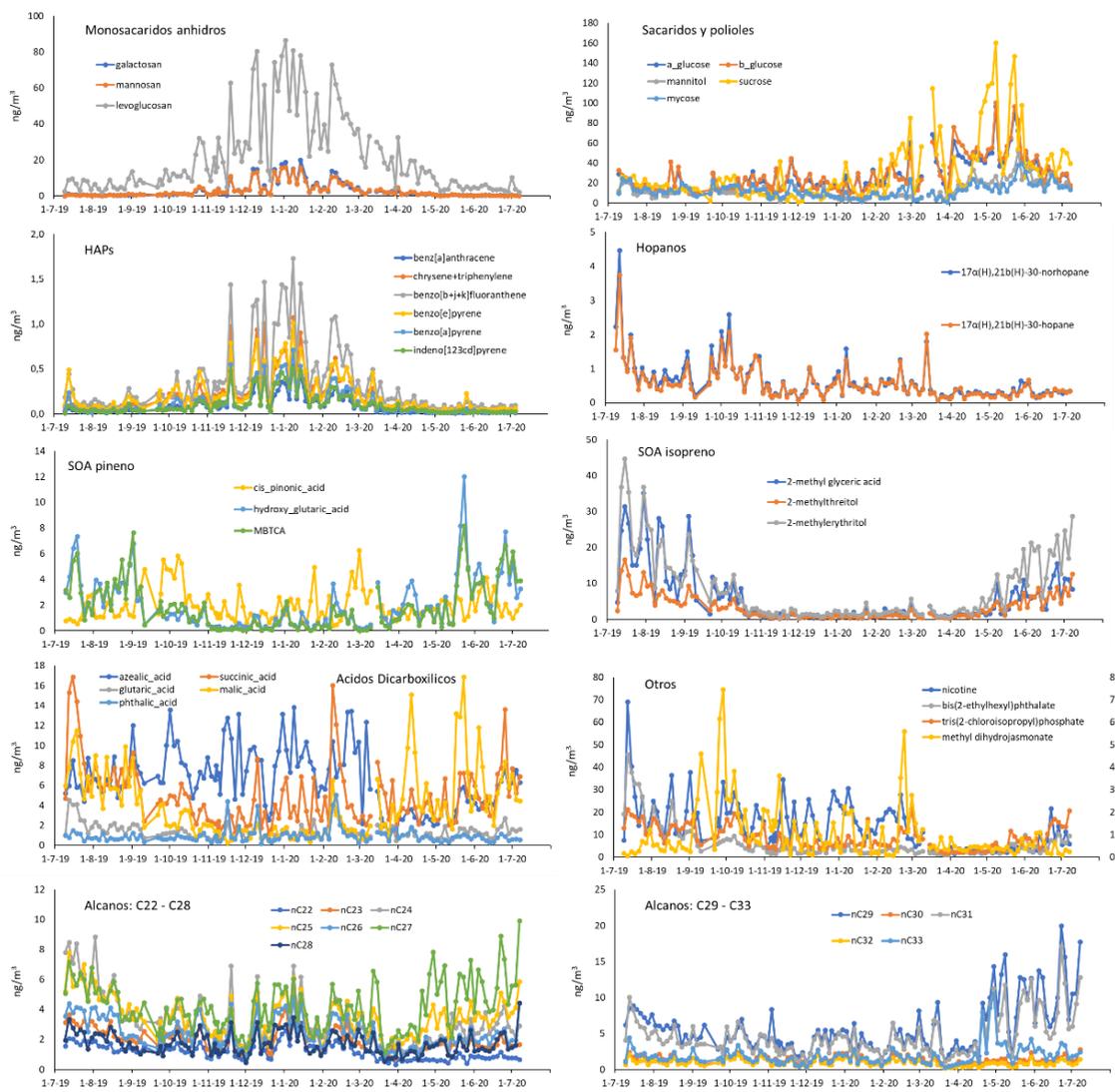


Figura 15. Concentración diaria en PM₁₀ (en ng/m³) de trazadores orgánicos de los grupos de compuestos orgánicos: monosacáridos anhidros; sacáridos primarios y polioles representados por el manitol; HAPs; hopanos; compuestos secundarios orgánicos (SOA) formados por la oxidación del pineno; y del isopreno; ácidos di-carboxílicos; otros; alcanos.

6 CONTRIBUCION DE FUENTES A PM₁₀

En este apartado se presentan los resultados relativos a la Tarea A2.5 “Interpretación de los resultados y ejecución de modelos receptores de contribución de fuentes”. Este trabajo se ha realizado a partir de la serie de datos de composición química de PM.

6.1 METODOLOGÍA

En el presente estudio se ha aplicado el modelo receptor PMF (Positive Matrix Factorization, Paatero y Tapper, 1994), para la identificación de las principales fuentes de PM existentes en el entorno de Bailén y para la estimación de las contribuciones de dichas fuentes a las concentraciones diarias registradas de PM. Este modelo organiza los datos experimentales mediante el método de mínimos cuadrados y los agrupa en factores, asimilables a fuentes o procesos de formación de partículas, calculando el peso de cada dato analizado en función del grado asociado de incertidumbre. La estimación de la incertidumbre de los datos se ha llevado a cabo según el método desarrollado por Polissar et al. (1998) modificado para incluir también la incertidumbre asociada al uso de los filtros blancos (Amato et al., 2009). Los resultados de la aplicación del modelo PMF a la base de datos de niveles y composición química de PM₁₀ obtenidos en Bailén durante la campaña de muestreo han permitido identificar una serie de fuentes, caracterizadas por componentes químicos que son trazadores de fuentes específicas.

El estudio de contribución de fuentes se ha llevado a cabo mediante el modelo receptor EPA FAQ v5 (<http://www.epa.gov/heads/research/pmf.html>). El modelo PMF requiere un alto número de muestras para que el análisis sea suficientemente robusto. Se consideraron 60 muestras diarias de PM₁₀ y 35 variables (30 especies inorgánicas, EC, OC y 3 compuestos orgánicos).

En un primer análisis se incluyeron solamente los metales y los compuestos solubles inorgánicos. Los resultados obtenidos ya se presentaron en anteriores informes. En un segundo análisis, en la matriz de datos se han incluido conjuntamente las concentraciones de componentes inorgánicos y orgánicos. Además, se han incluido las concentraciones de contaminantes gaseosos registrados en la estación de Escuelas Aguirre con los monitores automáticos (medias calculadas para el período de muestreo).

La selección de los elementos incluidos en la matriz de datos se ha realizado en función del número de datos superiores al límite de detección. La ratio señal/ruido (S/N) se ha usado como criterio para seleccionar las especies incluidas en el modelo PMF. Las especies con S/N inferior a 0.5 se han excluido del modelo PMF, las especies con S/N entre 0,5 y 1 se han considerado como especies “weak” (débiles) y las especies con S/N>1 como especies “strong” (robustas). Los gases se han incluido en el PMF como especies débiles. En este caso, el PMF multiplica las incertidumbres por un factor de 4. Se han realizado varias iteraciones incluyendo diferentes variables y considerando diferente número de factores o soluciones posibles. La solución más robusta ha permitido identificar 9 factores principales, equivalentes a fuentes de emisión o grupos de contaminantes formados por procesos atmosféricos similares. El PMF v5 permite determinar la robustez de la solución y su incertidumbre mediante métodos de análisis que ayudan al usuario a comprender la solución con más detalle. En este caso se usó el método

“Bootstrap-Displacement” (BS-DISP) que permite estudiar la incertidumbre del análisis PMF debido a errores aleatorios y ambigüedad rotacional. Para la solución elegida no hubo errores por lo que se puede considerar como válida y robusta.

6.2 RESULTADOS

Como se ha indicado en anteriores informes se presentaron los resultados de aplicar el modelo PMF a la matriz de datos compuesta por las concentraciones de compuestos solubles inorgánicos, metales, OC y EC. Este análisis de contribución de fuentes permitió identificar 6 fuentes principales de contaminación por partículas en suspensión, según la composición química de los factores obtenidos: combustión (32%); materia mineral (25% del PM₁₀), sulfato secundario (16% del PM₁₀); aerosol marino envejecido (14%); nitrato secundario (7% del PM₁₀); tráfico (6%). La no disponibilidad de los compuestos orgánicos dificultó la identificación de las fuentes, sobre todo en el caso de la nombrada fuente de combustión que en realidad engloba una gran variedad de fuentes

En este informe se presentan los resultados de aplicar el análisis PMF a una matriz de datos que incluye conjuntamente las concentraciones de componentes inorgánicos y orgánicos. Además, se han incluido las concentraciones de contaminantes gaseosos registrados en la estación de Escuelas Aguirre.

En la Figura 16 se presenta la contribución media (en % y $\mu\text{g m}^{-3}$) de cada una de las fuentes identificadas a las concentraciones de PM₁₀ registradas en la estación de Escuelas Aguirre en el período de estudio y en la Figura 17 las contribuciones medidas diarias. En la Figura 18 se muestran las contribuciones medias de cada fuente a las concentraciones medias de cada especie incluida en el modelo. En la Figura 19 y Figura 20 se presentan, para cada uno de los factores identificados, el perfil de las concentraciones (en $\mu\text{g m}^{-3}$) de cada especie (diagrama de barras) y el porcentaje de la concentración total de cada especie explicado por el factor (serie de puntos). En la Figura 21 se presentan los gráficos polares de variabilidad de la concentración en función de la dirección y la velocidad de viento para los diferentes factores identificados.

Aerosol Marino

Esta fuente aporta el 9 % del PM₁₀ ($2,6 \mu\text{g m}^{-3}$) y se caracteriza por la asociación de Na y Cl⁻ (aportando el 54% y el 72% de las concentraciones de Na y Cl⁻, respectivamente) que son los trazadores típicos del aerosol marino (Figura 16 y Figura 17). Además, explica el 24% de las concentraciones de NO₃⁻ (Figura 18). La presencia de NO₃⁻ se puede explicar por la reacción del HNO₃, formado por la oxidación de NO₂, con las partículas de NaCl de origen marino, formando NaNO₃ grueso. La asociación con NO₃⁻ indica la interacción durante el transporte. Al estudiar la variación de los aportes de esta fuente en función de la dirección del viento se observa que las mayores concentraciones se registran con vientos del W, SW, S, E (Figura 21).

Mineral_1

Esta fuente aporta el 20% del PM₁₀ ($6 \mu\text{g m}^{-3}$) y se caracteriza por la asociación de los elementos típicamente minerales como Al, Ca, K, Fe, Mn, Ti, V, Cr, Rb, Sr, y Ga, entre otros (Figura 16 a Figura 20). Las concentraciones más elevadas corresponden a la dirección del SW, aunque este valor máximo corresponde con un episodio de transporte de polvo del Norte de África el 29 de

febrero de 2020. Si se descarta este episodio no se observa una dirección preferencial de aporte de materia mineral (Figura 21). Ese factor puede tener un origen local, por resuspensión del suelo por acción del viento, o por aportes de actividades antrópicas como actividades de construcción y demolición o movimientos de tierra, y externo relacionado con aportes de intrusiones de polvo del N de África (NAF). No presenta tendencia estacional con máximos esporádicos, que en ocasiones coinciden con episodios NAF (Figura 17).

Mineral_2 Cantera

Esta fuente aporta el 11% del PM₁₀ (3 µg m⁻³) y se caracteriza por la asociación de Mg, Ti, Sr, V, Al (el factor explica el 30-50% de la concentración de estas especies, Figura 18. También explica una baja proporción (<5%) de los secundarios orgánicos (SOA), principalmente los derivados de la oxidación del isopreno. No presenta ninguna asociación clara con los compuestos orgánicos ni con los contaminantes gaseosos (Figura 19 y Figura 20). Al estudiar la variación de los aportes de esta fuente en función de la dirección del viento se observa que las mayores concentraciones se registran con vientos del SE (Figura 21). La dirección coincide con la ubicación, a unos 10 km de distancia de la estación de muestreo, de unas canteras de sepiolita, filosilicato de magnesio (Mg₄Si₆O₁₅(OH)₂·6H₂O), actualmente en explotación, y de zonas con obras e importantes movimientos de tierra. No presenta tendencia estacional, con máximos esporádicos.

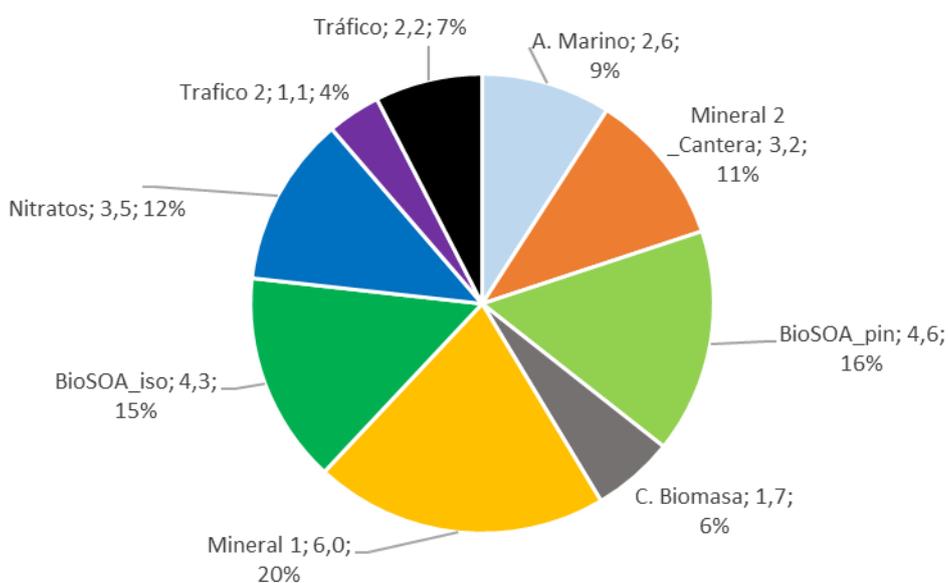


Figura 16. Contribución media (en µg/m³ y %) de las fuentes identificadas a las concentraciones de PM₁₀ registradas en la estación de Escuelas Aguirre en el periodo de estudio.

Combustión De Biomasa

Esta fuente antropogénica supone el 6% del PM₁₀ (1,7 µg m⁻³, Figura 16) y se ha identificado como combustión de biomasa, que puede incluir desde calefacciones domésticas a emisiones regionales. Incluye los trazadores más claros de la combustión de biomasa que son los monosacáridos anhídridos; así, este factor explica el 67-70% (Figura 18 y Figura 20) del galactosano, manosano y levoglucosano (Figura 18). También explica un porcentaje muy

elevado, entre el 50 y el 65%, de los HAPs, emitidos por procesos de combustión de combustibles orgánicos. En este perfil también se encuentra el Cl^- , emitido en procesos de quema de biomasa (Figura 17 y Figura 18). Presenta una cierta asociación con los contaminantes gaseosos locales, explicando un 29% de la concentración del NO. Las concentraciones más elevadas se obtienen en situaciones de calma, aunque también hay concentraciones altas puntuales con vientos fuertes del SE (Figura 21). Las contribuciones más importantes de este factor se registran en otoño-invierno, con una bajada muy marcada en primavera y verano (Figura 17).

Secundarios Orgánicos Biogénicos Derivados Del Pineno (BioSOA_Pin)

Esta fuente contribuye al 16% del PM_{10} ($4,65 \mu\text{g m}^{-3}$) y está caracterizado por la asociación de compuestos orgánicos secundario (SOA), formados a partir de la oxidación de pineno, COV de origen biogénico; así explica el 40% del Cis pinonic (Figura 18 y Figura 20). El perfil de esta fuente también incluye ácidos carboxílicos como el ácido ftálico y el málico (explica el 20-30% de estos compuestos) que suelen tener origen biogénico. Otro compuesto presente en el perfil es el SO_4^{2-} (20% del sulfato) (Figura 18 y Figura 19). Presenta baja asociación con los contaminantes gaseosos locales, pero explica el 47% de la concentración de O_3 (probablemente porque ambos maximizan en los meses cálidos). Al estudiar la variación de los aportes de esta fuente en función de la dirección del viento se observa que las mayores concentraciones se registran con vientos del E, SO y O (Figura 21). Las concentraciones más elevadas se registran claramente en primavera (Figura 17), relacionado con las mayores emisiones de pineno (precursor de los SOA que integran este perfil).

Secundarios Orgánicos Biogénicos Derivados Del Isopreno (BioSOA_Iso)

Esta fuente aporta el 15% del PM_{10} ($4,3 \mu\text{g m}^{-3}$) y está caracterizado por la asociación de compuestos secundarios orgánicos formados partir de la oxidación del isopreno, compuesto orgánico volátil de origen principalmente biogénico. Así, este factor explica entre el 70 y el 75% de "2-methylglyceric acid", "2-methylthreitol", y "2-methylerythritol". También integran este perfil los SOA derivados del pineno y los ácidos carboxílicos como el glutárico, succínico y málico. (Figura 20). También forma parte de este perfil el SO_4^{2-} y el NH_4^+ , formando sulfato amónico, que también maximiza en verano (Figura 19). Presenta una cierta asociación con O_3 , probablemente porque ambos maximizan en verano. Al estudiar la variación de los aportes de esta fuente en función de la dirección del viento no se observa un patrón claro, con concentraciones más elevadas con vientos de los sectores este y sur (primer a tercer cuadrantes, Figura 21). Las concentraciones más elevadas se registran claramente en verano debido a las mayores emisiones de los precursores biogénicos (Figura 17).

Tráfico

Esta fuente aporta el 7% del PM_{10} ($2,2 \mu\text{g m}^{-3}$) y está bien identificada por la asociación de elementos trazadores de las emisiones del tráfico como son el carbono elemental EC (partículas de combustión incompleta emitidas por el tubo de escape), Fe, Sb, Sn, Cu, (trazadores de desgaste frenos), Zn y Ba (neumáticos y lubricantes) (Figura 19). Este perfil incluye también HAPs, producido por procesos de combustión, y algunos ácidos di-carboxílicos (Figura 20). Presenta una clara asociación con los contaminantes gaseosos locales (Figura 24), explicando el 56% de la concentración de NO y el 40% de NO_2 , sin ninguna correlación con O_3 . Las

concentraciones más elevadas se obtienen en situaciones de calma, indicando un claro origen local relacionado con el tráfico (Figura 21). Las contribuciones más importantes de esta fuente se registran en otoño-invierno, con un descenso muy marcado en marzo del 2020, muy posiblemente debido al efecto del confinamiento por la pandemia COVID-19 (Figura 17).

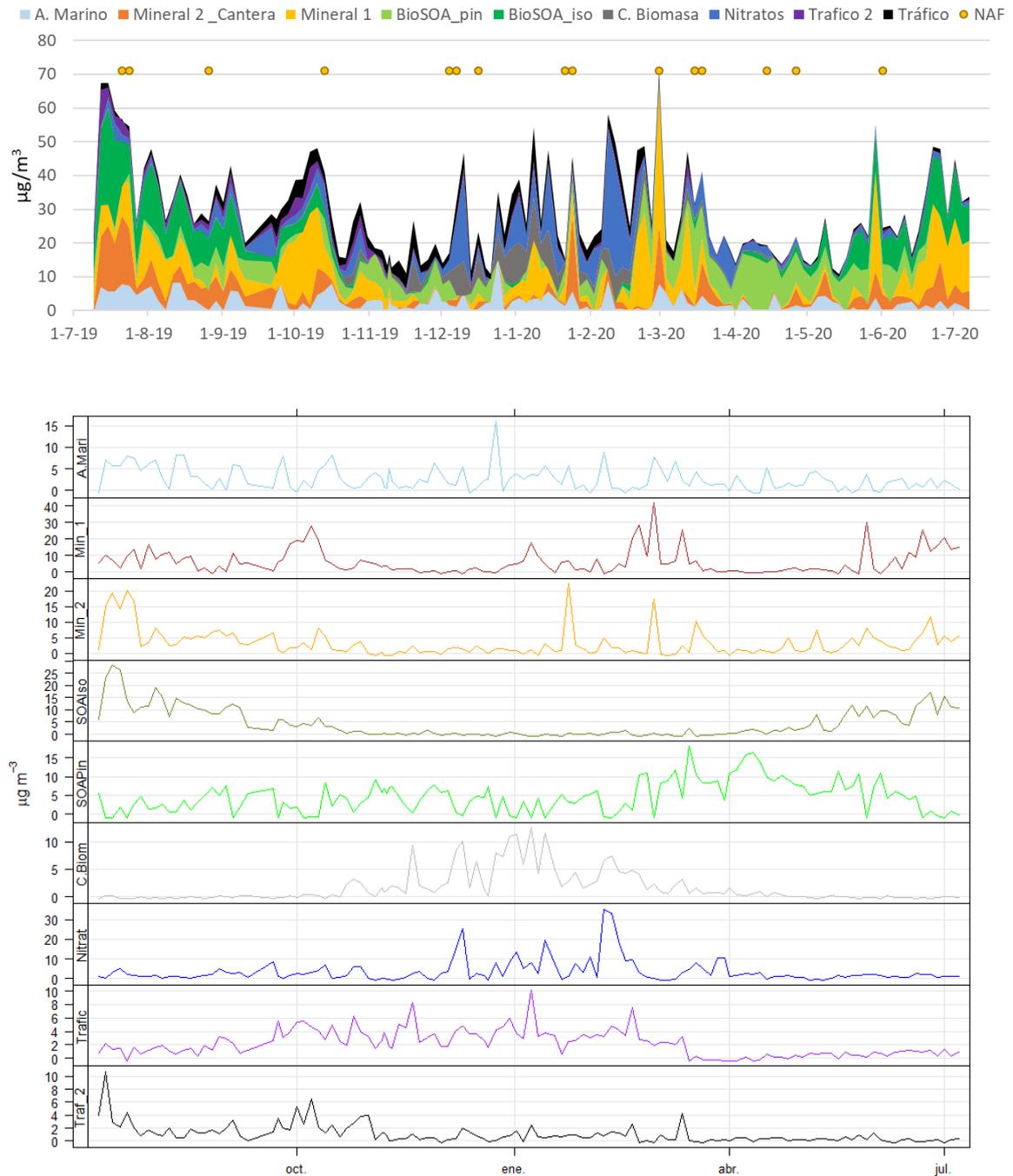


Figura 17. Contribuciones medias diarias (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de las fuentes identificadas a las concentraciones de PM10 en Escuelas Aguirre. NAF: impacto de masas de aire con polvo mineral desde el N de África.

Nitratos

Esta fuente secundaria aporta el 12% del PM_{10} ($3,5 \mu\text{g m}^{-3}$) y se caracteriza por la presencia de nitrato amónico (NH_4NO_3), como se deduce de la presencia de NO_3^- y NH_4^+ (Figura 19), formado por la interacción de HNO_3 (resultado de la oxidación de los NO_x , principalmente emitidos por el tráfico en entornos urbanos) con el NH_3 (emitido principalmente por actividades agropecuarias, pero también por focos urbanos). El NH_4NO_3 es volátil a temperaturas relativamente elevadas, por lo que las mayores concentraciones en entornos urbanos en España se suelen registrar en invierno, sobre todo en periodos nocturnos. Este factor también incluye un porcentaje del sulfato y de metales trazadores de emisiones del tráfico y de actividades industriales como Pb, Cd, Zn, Sb, Sn, As, entre otros. Baja asociación con ácidos carboxílicos (glutárico, succínico, y ftálico) y con los trazadores de la quema de biomasa. Las concentraciones más elevadas se obtienen en situaciones de calma y con bajas velocidades del viento, sin una dirección de viento predominante, indicando un claro origen local.

Tráfico 2

Esta fuente aporta el 4 % del PM_{10} ($1,1 \mu\text{g m}^{-3}$) y se caracteriza por la asociación de metales trazadores de las emisiones del tráfico como Zn, Sn y Cu, (trazadores de desgaste frenos y neumáticos). Este perfil incluye los hopanos, explicando el 60% de sus concentraciones, relacionados con lubricantes y emisiones de vehículos, y explica el 5 al 10% de las concentraciones de algunos HAPs, como benzo[e]pireno (B(e)P), benzo[a]pireno (B(a)P), emitidos por procesos de combustión (Figura 20). También se observa cierta asociación con el NO_2 (10%). Las contribuciones de esta fuente no dependen de la dirección del viento, ni en situaciones de calma ni con velocidades de viento moderadas a altas (Figura 21). No existe patrón estacional claro, aunque se observa un descenso muy marcado en marzo del 2020, muy posiblemente debido al efecto del confinamiento por la pandemia COVID-19 (Figura 17). El origen de esta fuente no está muy claro debido a la ausencia en su perfil del EC; no obstante, los metales trazadores de tráfico, la presencia de los hopanos, la baja dependencia de la dirección del viento y el descenso marcado en marzo de 2020 indican que está relacionada con las emisiones del tráfico.

Si consideramos estas tres últimas fuentes atribuibles a las emisiones primarias y secundarias del tráfico, se puede estimar que el tráfico contribuye con $6,8 \mu\text{g m}^{-3}$, lo que supone el 23% del PM_{10} .

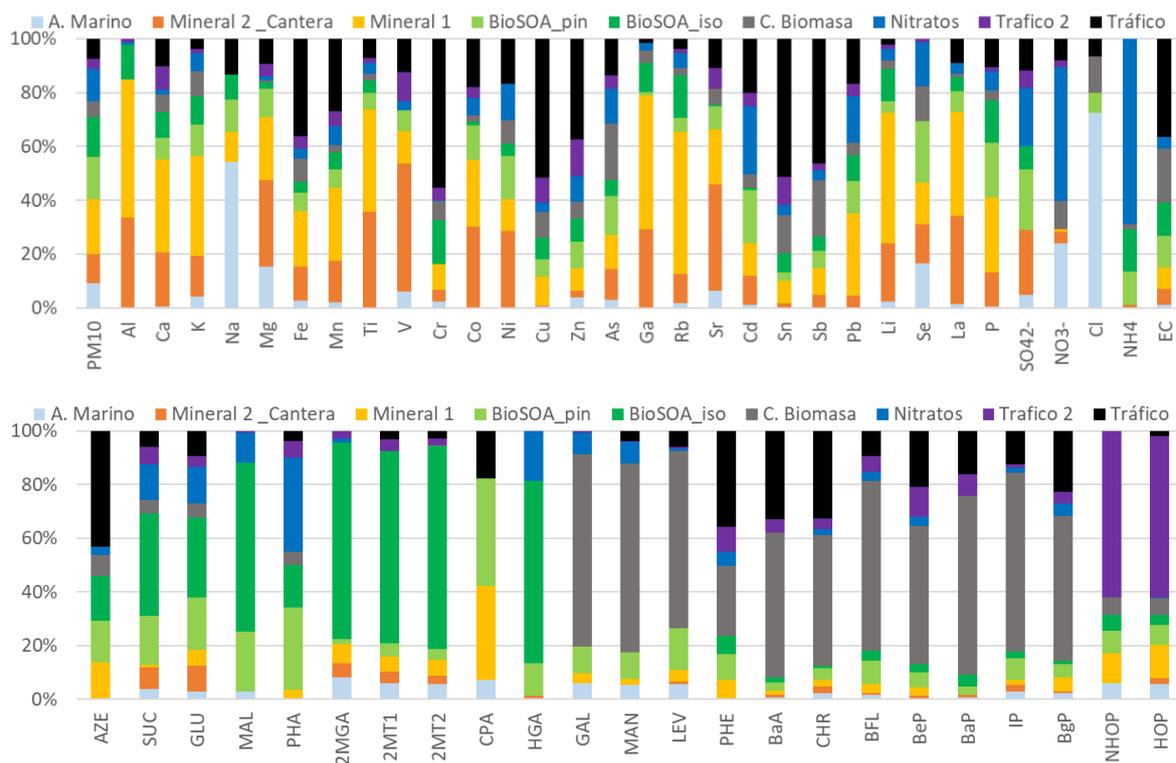


Figura 18. Contribución media (en %) de cada una de las fuentes identificadas a las concentraciones de las especies consideradas para el estudio de contribución de fuentes.

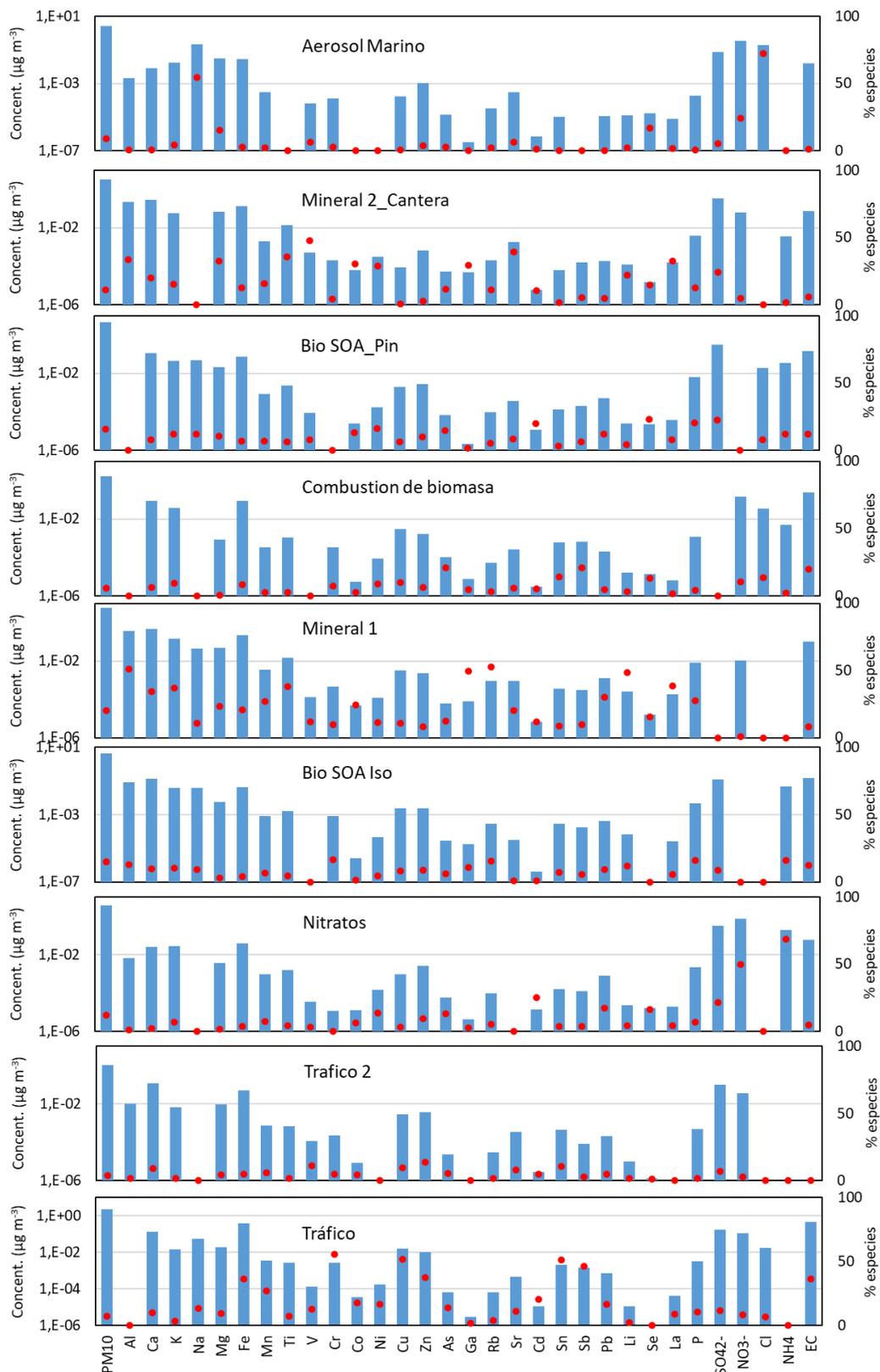


Figura 19. Perfiles de las concentraciones (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de cada especie (diagrama de barras) y el porcentaje de la concentración total de cada especie explicado por el factor (puntos) para compuestos inorgánicos.

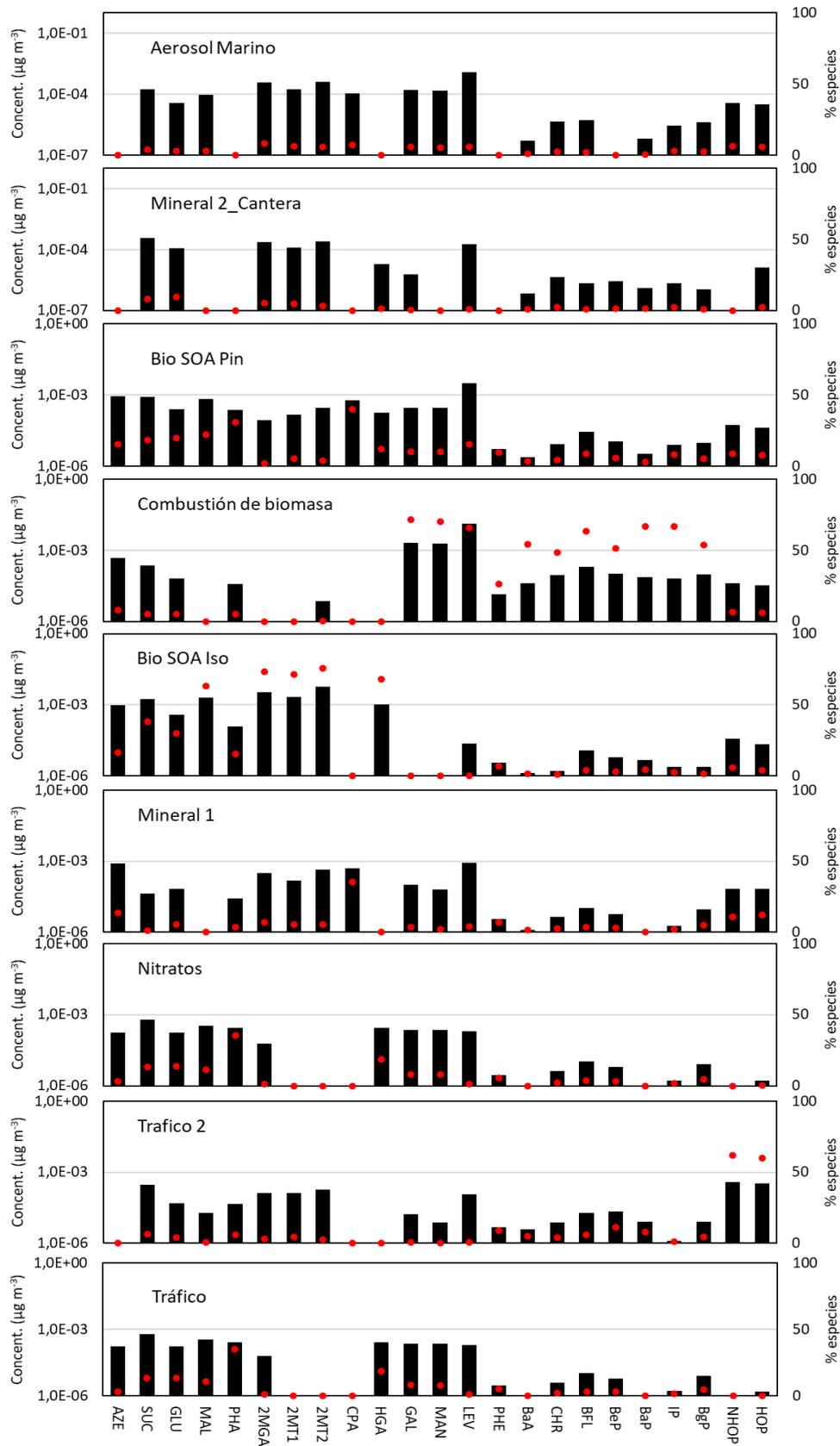


Figura 20. Perfiles de las concentraciones (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de cada especie (diagrama de barras) y el porcentaje de la concentración total de cada especie explicado por el factor (puntos) para compuestos orgánicos.

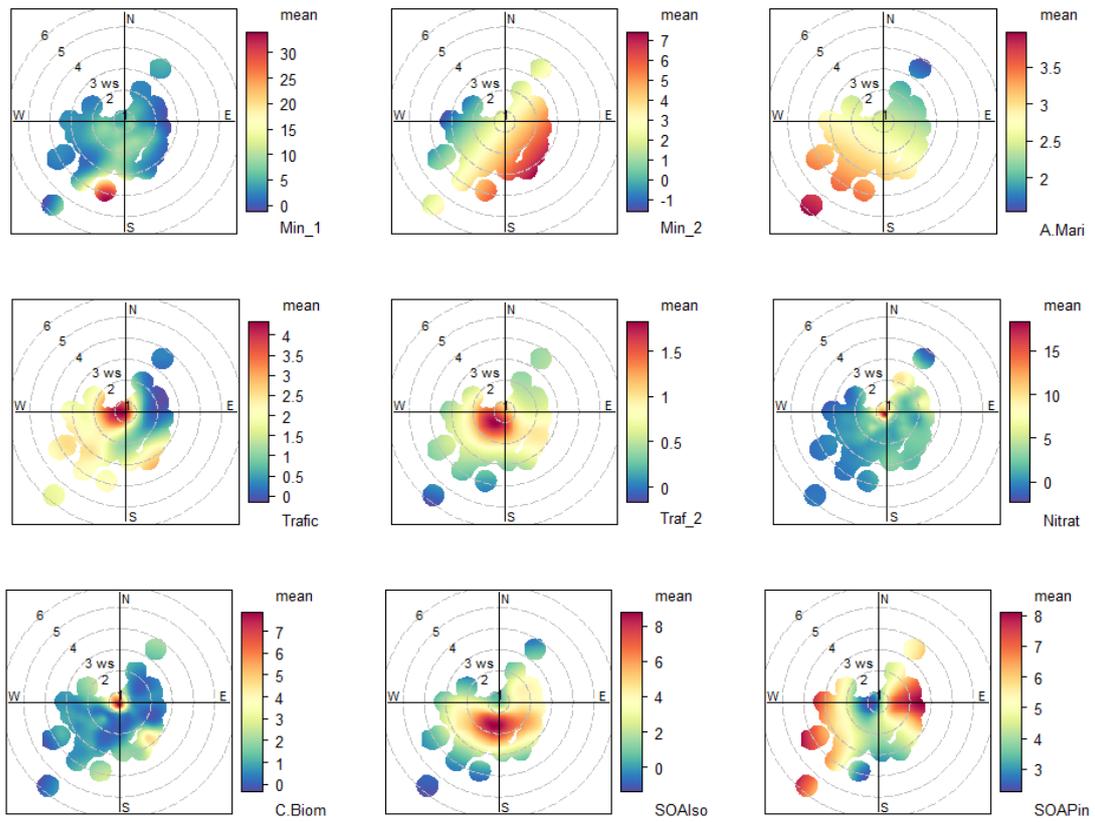


Figura 21. Gráficos polares de variabilidad de la concentración (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en función de la dirección y la velocidad de viento para los diferentes factores identificados.

7 CONCLUSIONES

A partir del análisis de los datos de calidad del aire de la cabina Escuelas Aguirre, de la Red de Calidad del Aire del Ayuntamiento de Madrid y de la caracterización de las muestras de PM₁₀ recogidas durante el período julio de 2019 a julio 2020 en el marco del Encargo del MITERD al CSIC en abril del 2018 se pueden obtener las siguientes conclusiones:

Aunque se observa una clara disminución de los niveles medios anuales de NO₂ y de PM₁₀, se exceden el valor límite anual de NO₂ y los valores objetivo de la OMS para PM₁₀ y PM_{2.5}. No obstante, hay que resaltar que los niveles medios de PM₁₀ obtenidos durante la campaña con el captador de alto volumen han sido iguales a los obtenidos en la campaña realizada en 2011-2012 (31 µg/m³) y son un 60% más elevados que los que registró el equipo automático de la estación en el periodo de medida (19.2 µg/m³ entre el 9 de julio de 2019 y el 6 de julio de 2020). Este resultado parece contradecir la aparente tendencia decreciente de los niveles de PM₁₀ en Escuelas Aguirre en los últimos años.

Se ha realizado la corrección de los datos de absorción obtenidos con el Aethalometro AE33, y se ha determinado experimentalmente un valor del MAC en Escuelas Aguirre (7 m²/g a 637 nm) para la estimación del carbono negro equivalente (eBC), con una concentración promedio de 1,5 µg/m³ en el periodo de estudio. Se ha determinado que el eBC atribuible a las emisiones de combustión de combustibles fósiles (BCff), principalmente relacionada con el tráfico rodado en el área de estudio, supone el 74% del eBC. El carbono negro emitido por combustión de biomasa (BCwb) supone el 26% del eBC total en EA, y parece estar relacionado con emisiones de calefacción doméstica en base a su variación temporal. Los niveles de concentración de BCff (y consecuentemente de eBC) disminuyen marcadamente en marzo de 2020 debido al confinamiento por COVID19 y a la consecuente disminución el tráfico rodado en la zona. A partir de agosto de 2020 los niveles se recuperan a valores similares a la época pre-pandemia.

El análisis de la variación de las concentraciones en función de la dirección y velocidad del viento muestra que las concentraciones de O₃ y SO₂ no dependen de la dirección y velocidad del viento. Las concentraciones de PM₁₀ y PM_{2.5} incrementan con vientos intensos del SE. En el caso de NO, NO₂, BCff, y BCwb, las concentraciones más elevadas se registran en condiciones de baja velocidad del viento, indicando la importancia de las fuentes locales de estos contaminantes y la acumulación en situaciones de inversión térmica. En el caso del NO₂ y BCff se observa además un incremento de concentraciones en dirección NE, probablemente relacionado con las emisiones del tráfico. Por el contrario, las concentraciones de BCwb incrementan con vientos del SE coincidiendo con la dirección de aportes de PM.

Durante la campaña de muestreo se han analizado 123 filtros diarios. El componente mayoritario en PM₁₀ es la materia mineral que supone el 35% de la masa en PM₁₀ (10.9 µg m⁻³) seguido de la materia orgánica (OM=OC*1.8, 7.5 µg/m³) que supone el 24% de la masa de PM₁₀. Los siguientes componentes por orden de abundancia son sulfato (SO₄²⁻, 1.5 µg/m³, 5%), nitrato (NO₃⁻, 1.5 µg/m³, 5%) y EC (1.4 µg/m³, 4%). El aerosol marino, calculado a partir de la suma de Cl⁻ y de la fracción marina de Na supone el 2% del PM₁₀ (0.5 µg/m³). El amonio, NH₄⁺, contribuye en 0.3 µg/m³ (1%) y la suma de metales en 0.2 µg/m³ (1%). La fracción indeterminada es el 23% de la masa de PM₁₀ y está relacionada con el agua de constitución y los heteroátomos asociados

a los componentes orgánicos. La mayor reducción de los niveles medios respecto a los obtenidos en 2011-2012 se ha obtenido para el EC (un 66%) lo que podría ser debido a la eficacia de las medidas de reducción de emisiones de aerosol carbonoso producidas por el tráfico y las instalaciones de calefacción y agua caliente residencial en el entorno de Escuelas Aguirre y en parte al confinamiento ocasionado por la crisis del COVID. Las concentraciones de As, Cd y Ni (0.48, 0.06 y 1.12 ng/m³, respectivamente) son inferiores a los valores guía establecidos por la Directiva 2004/107/CE (6, 5 y 20 ng/m³, respectivamente). Los valores medios de Pb (4.8 ng/m³) son claramente inferiores al límite anual establecido por la Directiva 2008/50/CE (500 ng/m³).

Se han comparado los resultados obtenidos relativos a la composición química de PM₁₀ en los estudios realizados en este mismo emplazamiento en 1999-2000, en 2007-2008 y en 2011-2012. En general se aprecia una disminución muy clara en las concentraciones de la mayoría de los elementos analizados desde 1999 hasta 2020. La concentración media de la componente mineral disminuye ligeramente desde 1999, aunque su contribución a la masa determinada incrementa. En 2019-2020 se observa una clara disminución de la concentración media de EC respecto al periodo anterior (4.1 µg/m³ en 2011-2012 y 1.4 en 2019-2020), mientras que el OC solo disminuye ligeramente desde (4.6 a 4.2 µg/m³). La concentración media de sulfato ha disminuido claramente desde 1999 hasta 2012, debido a la disminución de las emisiones de SO₂, permaneciendo constante en 2019-2020. La disminución de nitrato no ha sido tan marcada, solo en 2011 respecto a 2007 incrementando ligeramente en 2020. Los elementos traza relacionados con la combustión de combustibles fósiles, como V, Ni, As, y Se, presentan una clara tendencia a disminuir sus concentraciones desde 1999. La concentración de Pb disminuye bruscamente desde 2000 hasta 2007 debido a la prohibición de la gasolina con Pb en 2000. Otros elementos, trazadores de las emisiones de desgaste del tráfico rodado como Zn, Cu, Sn y Sb, disminuyen sus concentraciones a partir de 2008.

En una segunda fase analítica se han determinado las concentraciones de trazadores orgánicos. se han analizado 63 compuestos que se han agrupado en: hidrocarburos aromáticos policíclicos, hopanos, monosacáridos anhídridos, sacáridos primarios y polioles, ácidos dicarboxílicos, hidroxicarboxílicos y aromático-dicarboxílicos, compuestos secundarios orgánicos biogénicos, distinguiendo los derivados del pineno y del isopreno, y alcanos. El benzo[a]pireno (B(a)P) que suele utilizarse como indicador de la exposición a los HAPs, es el único cuya concentración está considerada por las directivas de calidad del aire, con un valor objetivo anual de 1 ng m⁻³ (Directiva del Consejo Europeo, 2004/107/EC, EU 2004). En el periodo de estudio se ha obtenido un valor promedio de B(a)P de 0,12 ng m⁻³ y un valor máximo diario de 0,7 ng m⁻³, registrado en enero de 2020 (Tabla 5). Ambos valores son inferiores al valor objetivo anual establecido por la Directiva 2004/107/CE.

Se ha realizado un análisis PMF donde en la matriz de datos se han incluido conjuntamente las concentraciones de componentes inorgánicos y orgánicos. Además, se han incluido las concentraciones de contaminantes gaseosos registrados en la estación de Escuelas Aguirre con los monitores automáticos (medias calculadas para el período de muestreo). Este análisis ha mejorado la discriminación de fuentes y ha permitido identificar 9 fuentes con contribución a la masa de PM₁₀:

Aerosol Marino: aporta el 9 % del PM₁₀ (2,6 µg m⁻³).

Mineral_1: aporta el 20% del PM₁₀ (6 µg m⁻³) y se caracteriza por la asociación de los elementos típicamente minerales. Ese factor puede tener un origen local, por resuspensión del suelo por acción del viento, o por aportes de actividades antrópicas como actividades de construcción y demolición o movimientos de tierra, y externo relacionado con aportes de intrusiones de polvo del N de África (NAF).

Mineral_2 Cantera: esta fuente aporta el 11% del PM₁₀ (3 µg m⁻³) y se caracteriza por la alta contribución de Mg y otros elementos minerales. La dirección de aporte coincide con la ubicación, a unos 10 km de distancia de la estación de muestreo, de unas canteras de sepiolita, filossilicato de magnesio (Mg₄Si₆O₁₅(OH)₂·6H₂O), actualmente en explotación, y de zonas con obras e importantes movimientos de tierra.

Combustión de biomasa: fuente antropogénica que supone el 6% del PM₁₀ (1,7 µg m⁻³). Relacionado con emisiones de calefacciones domésticas y emisiones industriales. Las concentraciones más elevadas se obtienen en situaciones de calma, indicando un claro origen local, siendo más importantes en otoño-invierno.

Secundarios orgánicos biogénicos derivados del pineno (BioSOA_Pin): esta fuente contribuye al 16% del PM₁₀ (4,65 µg m⁻³) y está caracterizado por la asociación compuestos orgánicos secundario (SOA), formados a partir de la oxidación de pineno, COV de origen biogénico. Las concentraciones más elevadas se registran claramente en primavera.

Secundarios orgánicos biogénicos derivados del isopreno (BioSOA_Iso): aporta el 15% del PM₁₀ (4,3 µg m⁻³) y está caracterizado por la asociación de compuestos secundarios orgánicos formados partir de la oxidación del isopreno, compuesto orgánico volátil de origen principalmente biogénico. Las concentraciones más elevadas se registran claramente en verano.

Se identifican tres fuentes que están relacionadas con las emisiones del tráfico.

Tráfico: aporta el 7% del PM₁₀ (2,2 µg m⁻³) y está bien identificada por la asociación de elementos trazadores de las emisiones del tráfico como son el carbono elemental EC (partículas de combustión incompleta emitidas por el tubo de escape), Fe, Sb, Sn, Cu, (trazadores de desgaste frenos), Zn y Ba (neumáticos y lubricantes).

Nitratos: fuente secundaria aporta el 12% del PM₁₀ (3,5 µg m⁻³) formado como resultado de la oxidación de los NO_x, principalmente emitidos por el tráfico en entornos urbanos.

Tráfico 2: Esta fuente aporta el 4 % del PM₁₀ (1,1 µg m⁻³). El origen de esta fuente no está muy claro debido a la ausencia en su perfil del EC; no obstante, los metales trazadores de tráfico, la presencia de los hopanos, la baja dependencia de la dirección del viento y el descenso marcado en marzo de 2020 indican que está relacionada con las emisiones del tráfico.

Las tres fuentes del tráfico se caracterizan por concentraciones más elevadas en situaciones de calma, indicando un claro origen local. Las contribuciones más importantes se registran en otoño-invierno, con un descenso muy marcado en marzo del 2020, muy posiblemente debido al efecto del confinamiento por la pandemia COVID-19 (sobre todo en el caso de las dos fuentes primarias: Tráfico y Trafico 2)

Considerando las tres fuentes conjuntamente, el tráfico contribuye con 6,8 µg m⁻³, lo que supone el 23% del PM₁₀.

8 REFERENCIAS

- Alastuey A., Querol X., Aas W., Lucarelli F., Pérez N., Moreno T., Cavalli F., Areskoug H., Balan V., Catrambone M., Ceburnis D., Cerro J. C., Conil S., Gevorgyan L., Hueglin C., Imre K., Jaffrezo J.-L., Leeson S. R., Mihalopoulos N., Mitasinkova M., O'Dowd C. D., Pey J., Putaud J.-P., Riffault V., Ripoll A., Sciare J., Sellegri K., Spindler G., Yttri K. E. (2016). Geochemistry of PM10 over Europe during the EMEP intensive measurement periods in summer 2012 and winter 2013, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(10), 6107–6129, doi:doi:10.5194/acp-16-6107-2016.
- Amato F., Pandolfi M., Escrig A., Querol X., Alastuey A., Pey J., Perez N., Hopke P.K. (2009). Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmospheric Environment*, 43, 2770-2780.
- Carlsaw D.C. (2015). The openair manual – open source tools for analyzing air pollution data. Manual for version 1.1-4, King's College London.
- Carlsaw D.C. and K. Ropkins (2012). openair – an R package for air quality data analysis. *Environmental Modelling & Software*. Volume 27-28, pp 52-61.
- Carlton, A.G., Turpin, B.J., Lim, H.-J., Altieri, K.E. 2006. Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds. *Geophys. Res. Lett.* 33, L06822.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andrae, M. O., Artaxo, P., and Maenhaut, W. 2004. Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. *Science*, 303, 1173–1176, 2004.
- Claeys, M., Szmigielski, R., Kourtchev, I., Van der Veken, P., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T., Lewandowski, M., Offenberg, J., and Edney, E. 2007. Hydroxydicarboxylic Acids: Markers for Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of α -Pinene, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 1628– 1634.
- EN 12341: 1998, Air quality: Determination of the PM10 fraction of suspended particulate matter. Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods.
- EN 12341: 2015, Aire ambiente. Método de medición gravimétrico normalizado para la determinación de la concentración másica de PM10 y PM2.5 del material particulado en suspensión. EN 16909: 2008, Ambient air - Measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) collected on filters.
- EU, 2004, Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air (OJ L 23, 26.1.2005, pp. 3-16) (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2005:023:0003:0016:EN:PDF>).
- EU, 2008, Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe (OJ L 152, 11.6.2008, p. 1-44) (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:EN:PDF>).
- Heald, C.L., Kroll, J.H., Jimenez, J.L., Docherty, K.S., Decarlo, P.F., Aiken, A.C., Chen, Q., Martin, S.T., Farmer, D.K., Artaxo, P., 2010. A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere. *Geophys. Res. Lett.* 37.
- Muller, L., Reinnig, M.C., Naumann, K.H., Saathoff, H., Mentel, T.F., Donahue, N.M., Hoffmann, T. 2012. Formation of 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid via gas phase oxidation of pinonic acid – a mass spectrometric study of SOA aging. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 1483–1496.
- Paatero P., Tapper U. (1994) Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5, 111-126.

- Park, C., Schade, G.W., and Boedeker, I. 2011. Characteristics of the flux of isoprene and its oxidation products in an urban area. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 116, D21303, doi:10.1029/2011JD015856.
- Polissar A.V., Hopke P.K., Paatero P. (1998) Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition queroland sources. *Journal of Geophysical Research* (103), 19045-19057.
- Querol X., Alastuey A., Viana M.M., Rodríguez S., Artiñano B., Salvador P., Garcia do Santos S., Fernandez Patier R., Ruiz C. J., de la Rosa J., Sanchez de la Campa A., Menendez M. and Gil J.I., (2004). Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain. *Journal of Aerosol Science*, 35, 1151-1172.
- Querol X., Viana M.M., Alastuey A., Amato F., Moreno T., Castillo S., Pey J., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Artiñano B., Salvador P., Garcia do Santos S., Fernandez Patier R., Moreno-Grau S., Negral L., Minguillón M.C., Monfort E., Gil J.I., Inza A., Ortega L.A., Santamaría J.M., Zabalza J. (2007). Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*, 41, 7219-72311.
- Querol X, Alastuey A., Moreno T., Viana M.M., Castillo S., Pey J., Rodríguez S., Artiñano B., Salvador P., Sánchez M., Garcia dos santos S., Herce Garraleta M.D., Fernandez-Patier R., Moreno-Grau S., Minguillón M.C., Monfort E., Sanz M.J., Palomo-Marín R., Pinilla-Gil E., Cuevas E. (2008). Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999-2005. *Atmospheric Environment*, 42 (17), 3964-3979.
- Querol et al. 2012 Querol X., Alastuey A., Viana M., Moreno T., Reche C., Minguillón M.C., Ripoll A., Pandolfi M., Amato F., Karanasiou A., Pérez N., Pey J., Cusack M., Vázquez R., Plana F., Dall'Osto M., de la Rosa J. Sánchez de la Campa A., Fernández-Camacho R., Rodríguez S., Pío C., Alados-Arboledas L., Titos G., Artiñano B., Salvador P., García Dos Santos S., Fernández Patier R. (2013). Variability of carbonaceous aerosols in remote, rural, urban and industrial environments in Spain: Implications for air quality policy. *Atmos. Chem. Phys* doi:10.5194/acp-13-6185-2013, 13, 6185-6206.
- Salvador, P. Artiñano B., Viana M., Alastuey A., Querol X. (2012). Evaluation of the changes in the Madrid metropolitan area influencing air quality: Analysis of 1999-2008 temporal trend of particulate matter. *Atmospheric Environment*, 57, 175-185.
- Salvador, P. Artiñano B., Viana M., Alastuey A., Querol X. (2015). Multicriteria approach to interpret the variability of the levels of particulate matter and gaseous pollutants in the Madrid metropolitan area, during the 1999-2012 period. *Atmospheric Environment*, 109, 205-2016.
- Sandradewi, J., Prévôt, A. S., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M. R., Lanz, V. A., Weingartner, E., and Baltensperger, U. R. (2008). Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contribution to particulate matter, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3316–3323, <https://doi.org/10.1021/es702253m>, 2008.
- Schauer, J.J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T.: Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmos. Environ.* 41, 241–259, 2007.
- Simoneit, B.R.T. 2002 Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Appl. Geochem.*, 17, 129– 162.
- Simoneit, B. R. T., Elias, V. O., Kobayashi, M., Kawamura, K., Rushdi, A. I., Medeiros, P. M., Rogge, W. F., and Didyk, B. M. 2004. Sugars-Dominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5939–5949.
- Tobler, AK, Skiba, A., Canonaco, F., Močnik, G., Rai, P., Chen, G., Bartyzel, J., Zimnoch, M., Styszko, K., Nęcki, J., Furger, M., Rózański, K., Baltensperger, U., Slowik, JG y Prevot, ASH (2021): Caracterización de no refractarios (NR) PM1 y distribución de la fuente de aerosol orgánico en Cracovia, Polonia, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 14893-14906, <https://doi.org/10.5194/acp-21-14893-2021>.
- WHO 2000. Air quality guidelines for Europe; second edition (WHO regional publications. European series; No. 91). Europe I. Series. ISBN 92 890 1358 3 (NLM Classification: WA 754). ISSN 0378-2255.

WHO, 2006, Air quality guidelines: global update 2005 — particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulphur dioxide, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.

Yus-Díez, J., Bernardoni, V., Močnik, G., Alastuey, A., Ciniglia, D., Ivančič, M., Querol, X., Perez, N., Reche, C., Rigler, M., Vecchi, R., Valentini, S., and Pandolfi, M. (2021). Determination of the multiple-scattering correction factor and its cross-sensitivity to scattering and wavelength dependence for different AE33 Aethalometer filter tapes: a multi-instrumental approach, *Atmos. Meas. Tech.*, 14, 6335–6355, <https://doi.org/10.5194/amt-14-6335-2021>, 2021

Zanatta, M., Gysel, M., Bukowiecki, N., Müller, T., Weingartner, E., Areskou, H., Fiebig, M., Yttri, K. E., Mihalopoulos, N., Kouvarakis, G., Beddows, D., Harrison, R. M., Cavalli, F., Putaud, J. P., Spindler, G., Wiedensohler, A., Alastuey, A., Pandolfi, M., Sellegri, K., Swietlicki, E., Jaffrezo, J. L., Baltensperger, U., and Laj, P. (2016). A European aerosol phenomenology-5: Climatology of black carbon optical properties at 9 regional background sites across Europe, *Atmos. Environ.*, 145, 346–364, 2016.