



**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
TROPÓSFERICO (Expediente 17CAES010)**

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/o PM2.5)

**Estudio de contribución de fuentes a
PM10 en Gijón
INFORME A2-4B**

Informe 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



Noviembre de 2021

AUTORES

Rosa LARA, Luis NEGRAL

Escuela Politécnica de Ingeniería de Gijón (Universidad de Oviedo)

Xavier QUEROL, Andrés ALASTUEY, Anna CANALS

Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC)

C/Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona

ÍNDICE

1. OBJETO DEL INFORME	1
2. ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
2.1. Población, industria y emisiones asociadas.....	4
2.2. Calidad del aire en Gijón	17
3. METODOLOGÍA.....	23
3.1. Estación de medida	23
3.2. Muestreo	24
3.3. Determinación gravimétrica de PM10	25
3.4. Análisis químico	25
3.5. Análisis de contribución de fuentes	29
4. RESULTADOS	32
4.1. Concentración PM10	32
4.2. Composición química PM10.....	33
4.3. Determinaciones de componentes orgánicos en PM10.....	39
4.4. Análisis de contribución de fuentes en base a modelos receptores	42
5. CONCLUSIONES.....	53
6. AGRADECIMIENTOS.....	55
7. REFERENCIAS	55
ANEXO.....	59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Carburantes utilizados en el parque de vehículos de Asturias en 2019 (DGT, 2020).....	6
Tabla 2. Emisiones a la atmósfera ($t \cdot \text{año}^{-1}$) de instalaciones PRTR en el área de Gijón en el año 2019 (PRTR, 2020).	9
Tabla 3. Valores límite y objetivo establecidos en el RD 102/2011.....	18
Tabla 4. Número de superaciones anuales del VLD en PM10 en Gijón.	20
Tabla 5. Evolución temporal de las concentraciones medias anuales de metales y B(a)P registradas en Gijón en la estación Constitución.....	22
Tabla 6. Evolución temporal de valores medios anuales de máximas diarias de medias móviles octohorarias de O_3 en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ y número de superaciones del VLD ($120 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	22
Tabla 7. Contribución de polvo africano a PM10 entre 28/05/2019 y 28/09/2020 en Niembro, Asturias (MITERD, 2021). No aparecen en esta tabla los días de contribución nula.	33
Tabla 8. Concentraciones mínimas, medias, desviación estándar (SD) y máximas, en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, de los componentes mayoritarios determinadas en las muestras de PM10 en Gijón en el periodo de mayo de 2019 a septiembre de 2020.	34
Tabla 9. Concentraciones mínimas, medias, desviación estándar (SD) y máximas, en $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, de elementos traza determinadas en las muestras de PM10 en Gijón en el periodo de mayo de 2019 a septiembre de 2020.	34
Tabla 10. Concentraciones mínimas, medias, desviación estándar (SD) y máximas, en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, de las concentraciones en PM10 en Gijón en el periodo de mayo de 2019 a septiembre de 2020 de Materia Mineral/Crustal, Aerosol Marino, Materia Orgánica (OM), carbono elemental (EC), Aerosoles Inorgánicos Secundarios (SIA), Fe industrial, K procedente de la quema de biomasa (K_{bb}), Metales (Σ Elementos traza) y Material indeterminado.....	35
Tabla 11. Concentración mínima, media, desviación estándar (SD) y máxima, en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, de compuestos orgánicos en PM10 en Gijón en el periodo de mayo de 2019 a septiembre de 2020	40

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolución de la población de Gijón. Según datos INE (2021).....	5
Figura 2. Parque de vehículos de Gijón en 2019. Según datos DGT (2020).	5
Figura 3. Sistema de calefacción disponible en viviendas en el Principado de Asturias. % sobre el total de viviendas (INE, 2008).	6
Figura 4. Evolución de la producción de energía primaria en Asturias (FAEN 2018).	7
Figura 5. Distribución de concentraciones de NH ₃ atmosférico promediada medida por el instrumento IASI e identificación de fuentes puntuales a nivel global. Modificado de IASI (2021).	8
Figura 6. Ubicación de la estación de medida de PM10 y principales actividades industriales de la zona oeste de Gijón. Modificado de Google Earth.	10
Figura 7. Estaciones de la Red de Control de Calidad del Aire en el Principado de Asturias en la Aglomeración de Gijón. Modificado de Google Earth.	17
Figura 8. Evolución temporal de las concentraciones medias anuales de PM10 registradas en Gijón.	19
Figura 9. Evolución temporal de las concentraciones medias anuales de PM2.5 registradas en Gijón.	20
Figura 10. Evolución temporal de las concentraciones medias anuales de NO ₂ anuales registradas en Gijón.	20
Figura 11. Evolución temporal de las concentraciones medias anuales de SO ₂ anuales registradas en Gijón.	21
Figura 12. Evolución temporal de las concentraciones medias anuales de CO registradas en Gijón.	21
Figura 13. Localización de la estación de medida de PM10 ubicada en el barrio de Jove, Gijón. Modificado de Google Earth.	23
Figura 14. Captador de alto volumen secuencial MCV CAV-A/MSb instalado en el techo de la Unidad Móvil de Control de Calidad del Aire de la Consejería de Medio Ambiente.	24
Figura 15. Concentración diaria de PM10 en Gijón entre mayo de 2019 y septiembre de 2020.	32
Figura 16. Composición media de PM10 (en µg·m ⁻³ y %) en Gijón en el periodo de mayo de 2019 a septiembre de 2020: Materia Mineral/Crustal, Aerosol Marino, Materia Orgánica (OM), carbono elemental (EC), Aerosoles Inorgánicos Secundarios (SIA: SO ₄ ²⁻ _{no marino} , NO ₃ ⁻ y NH ₄ ⁺), Fe industrial, Metales (ΣElementos traza) y Material indeterminado.	36
Figura 17. Correlación entre las concentraciones de Fe industrial y Ca mineral.	37
Figura 18. Concentraciones de elementos mayores y traza determinadas en Gijón en PM10 en mayo 2019 a septiembre 2020 comparadas con rango medio de concentraciones medias anuales en estaciones de fondo urbano en España (datos del CSIC no publicados, Bailén, Barcelona, Madrid-Vallecas, Madrid-E. Aguirre, Manlleu y Sagunto).	38
Figura 19. Concentraciones medias de aerosol marino, materia mineral, Fe industrial, EC, OC, SIA y Traza en PM10 en Gijón entre mayo de 2019 y septiembre de 2020 comparadas con rango de concentraciones medias anuales en estaciones de fondo urbano en España (datos del CSIC no publicados, Bailén, Barcelona, Madrid-Vallecas, Madrid-E. Aguirre, Manlleu y Sagunto).	39
Figura 20. Correlación entre las concentraciones de benzo(a)pireno (BaP), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (CHR), benzo(b,j,k)fluoranteno (BFL), benzo(e)pireno (BeP), indeno(1,2,3-c,d)pireno (indenoP) y benzo(g,h,i)perileno (BgP).	40
Figura 21. Correlación entre las concentraciones de 17a(H)21β(H)-29-norhopano (NHOP) y 17a(H)21β(H)-hopano (HOP)	41
Figura 22. Correlación entre las concentraciones de levoglucosan (LEV), galactosan (GAL) y manosan (MAN)	41
Figura 23. Correlación entre las concentraciones de benzo(a)pireno (BaP), 17a(H)21β(H)-29-norhopano (NHOP) y levoglucosan (LEV) (derecha).	42
Figura 24. Concentración de PM10 de las muestras caracterizadas químicamente (filtros de microfibras de cuarzo).	43
Figura 25. Contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de PM10 en Gijón, en µg·m ⁻³ y %	44
Figura 26. Perfil químico de las fuentes identificadas de PM10, en µg·m ⁻³ y %, en Gijón entre mayo de 2019 y septiembre de 2020.	45
Figura 27. Evolución temporal de la contribución de las fuentes identificadas, en µg·m ⁻³ , a las concentraciones medias diarias de PM10 en Gijón entre mayo de 2019 y septiembre de 2020.	46
Figura 28. Gráfico polar de concentración del factor 1 “Quema de biomasa”, expresado en µg·m ⁻³ . Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en m·s ⁻¹	47
Figura 29. Gráfico polar de concentración del factor 2 “Combustión siderúrgica”, expresado en µg·m ⁻³ . Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en m·s ⁻¹	48

Figura 30. Gráfico polar de concentración del factor 3 “Nitrato secundario”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	48
Figura 31. Gráfico polar de concentración del factor 4 “Sulfato secundario”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	49
Figura 32. Gráfico polar de concentración del factor 5 “Sinter”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	50
Figura 33. Gráfico polar de concentración del factor 6 “Emisiones fugitivas de resuspensión procedentes de la industria siderúrgica”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	50
Figura 34. Gráfico polar de concentración del factor 7 “Fuente difusa local”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	51
Figura 35. Gráfico polar de concentración del factor 8 “Aerosol marino”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	52

1. OBJETO DEL INFORME

Este informe forma parte del **tercer informe** de la Actuación 2 "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/o PM2.5)" del Encargo del Ministerio de Transición Ecológica y Reto Demográfico (MITERD) al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (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 CC.AA., 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.

Se ha seleccionado 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 (material particulado atmosférico inferior a 10 µm). Los trabajos de muestreo y caracterización química se iniciaron en Bailén en 2018. En 2020 se entregó un informe actualizado INFORME A2 3A con el estudio de contribución de fuentes.

En 2019 – 2020 se llevó a cabo el muestreo de PM10 en la estación urbana de tráfico **Escuelas Aguirre, en Madrid**, donde existen problemas de incumplimiento de los valores límite de NO₂ y se superan los valores guía de PM10 y PM2.5 de la OMS (WHO

2006). En el **INFORME A2 4C** se presentan los resultados obtenidos referente a la composición química de PM10 y los resultados de la contribución de fuentes.

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 los últimos años, los niveles de PM10 han excedido de manera recurrente los valores límites establecidos por la Directiva Europea 2008/50/EC (EU, 2008), en las zonas de la aglomeración de Gijón y de Avilés. Debido a esta problemática ambiental, la Consejería de Infraestructuras, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente del Principado de Asturias ha realizado un Plan de Mejora de Calidad del Aire para la aglomeración de Gijón, aprobado por el Consejo de Gobierno en 2014. Entre otras medidas, en el Plan se establece la necesidad de llevar a cabo estudios que permitan identificar y cuantificar las fuentes con impacto en los niveles de material particulado atmosférico en la zona.

Por ello, conjuntamente con el MITERD y la mencionada Consejería nos planteamos la necesidad de llevar a cabo un estudio para la cuantificación de las fuentes de PM10 en la zona de Gijón-Avilés. En colaboración con la Escuela Politécnica de Ingeniería de Gijón (Universidad de Oviedo) en 2019 se empezó el muestreo de PM10 en la zona suburbana del barrio de Jove, localizada al oeste **de la ciudad de Gijón**.

El presente informe forma parte del CUARTO informe anual de la Actuación 2. En este informe se actualiza el informe anterior y se presentan los resultados relativos a las concentraciones gravimétricas de material particulado en suspensión inferior a 10 μm (PM10) determinadas en los filtros muestreados y los datos de composición química, incluyendo 26 compuestos orgánicos, de todos los filtros PM10 recogidos en el periodo 28 de mayo de 2019 a 26 de septiembre de 2020 y el estudio de contribución de fuentes mediante la aplicación de métodos estadísticos.

2. ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

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 (VLD) de 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, el cual no debe superarse más de 35 días al año, y un valor límite anual (VLA) de 40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 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 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 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.

El valor límite anual de PM2.5 (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%) establecido hasta el año 2019 fue de 25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Estos valores límite están fijados por el Real Decreto 102/2011 de 28 de enero, el cual transpone a la legislación española la Directiva 2008/50/CE (EU 2008) del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.

A lo largo del periodo 2011-2018 se han registrado superaciones tanto del VLD como del VLA de PM10 en la red del Principado de Asturias. Ambas superaciones se produjeron de forma continuada en el tiempo desde 2011 a 2016 en la zona “Asturias Central”, y después en 2017 en la zona “Avilés”, que es parte de la zona equivalente a “Asturias Central” tras el cambio de zonificación (hasta 2016 las zonas de calidad de aire en Asturias eran “Gijón”, “Asturias Central”, “Asturias Occidental” y “Asturias Oriental”, y a partir de 2017 fueron “Área Gijón”, “Área Avilés”, “Área Oviedo”, “Cuencas” y “Asturias rural”). Además, en la zona “Gijón” se superó el VLD de PM10 entre los años 2011-2013 (en 2014 dejó de superar tras descuentos de intrusiones de masas de aire africano).

Las zonas de Avilés y Gijón son eminentemente industriales, con grandes industrias ubicadas en Avilés y la zona oeste de Gijón y polígonos industriales en la zona sur y oeste de Gijón. Además, cabe resaltar el impacto del puerto marítimo, ubicado al noroeste de

Gijón, con un gran trasiego de gráneles sólidos. Estas actividades, y otras fuentes como el tráfico, pueden tener sin duda un elevado impacto en los niveles de PM, que es necesario cuantificar para identificar las medidas correctoras más adecuadas.

Debido a estos incumplimientos de los valores de la Directiva 2008/50/CE, la Consejería de Infraestructuras, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente del Principado de Asturias elaboró un Plan de Mejora de Calidad del Aire para las dos zonas mencionadas, que fue aprobado por el Consejo de Gobierno en 2014. En 2021 la actual Consejería de Administración Autonómica, Medio Ambiente y Cambio Climático del Principado de Asturias ha puesto en aplicación un nuevo Plan de Mejora de Calidad del Aire para el Oeste de Gijón, con una inversión de 10 millones de Euros. Entre las medidas, en el Plan de 2014 se establecía la necesidad de llevar a cabo estudios que permitan identificar y cuantificar las fuentes con impacto en los niveles de material particulado atmosférico en la zona. Por ello, conjuntamente con el MITERD y la mencionada Consejería nos planteamos la necesidad de llevar a cabo un estudio para la cuantificación de las fuentes de PM10 en la zona de la Aglomeración de Gijón, contigua a la zona de Avilés. Las medidas y el muestreo se realizaron entre 2019 y 2020, seguidos del análisis químico detallado y la interpretación de resultados en 2020-2021. Dicho estudio se realizó en colaboración entre la Escuela Politécnica de Ingeniería de Gijón (Universidad de Oviedo), Consejería de Administración Autonómica, Medio Ambiente y Cambio Climático del Principado de Asturias, el MITERD y el CSIC.

2.1. Población, industria y emisiones asociadas

La población de Asturias alcanza 1 018 784 habitantes (INE, 2021), y actualmente el área central del Principado acoge a los tres concejos más poblados que concentran aproximadamente la mitad de su población (55.7%, por orden Gijón, Oviedo y Avilés), en una superficie que suma apenas el 4% del territorio (IDEPA, 2021). Según INE (2021), la población de Gijón creció marcadamente entre 1998 y 2009 (266 000 a 278 000 habitantes) y ha decrecido considerablemente en la última década (278 000 a 272 000, Figura 1). De los 271 717 habitantes de Gijón (año 2020), el casco urbano concentra aproximadamente un 90%. El distrito oeste del municipio, que engloba los barrios de Jove, La Calzada, El Natahoyo y Tremañes concentran el 18% de la población (Ayuntamiento de Gijón, 2015).

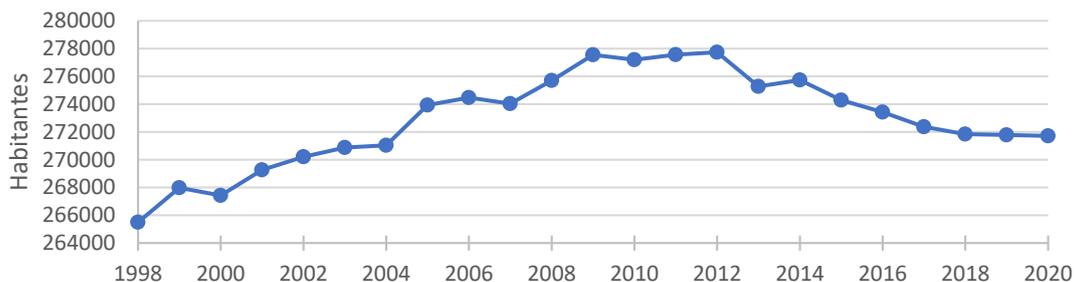


Figura 1. Evolución de la población de Gijón. Según datos INE (2021).

La Ruta de la Plata (A-66) y el Eje Cantábrico (A-8) son las principales vías terrestres de comunicación de Gijón a nivel nacional. Las autovías AS-I (Gijón-Mieres) y AS-II (Gijón-Oviedo) conforman la red regional de carreteras que conectan Gijón con el resto de concejos de Principado de Asturias (Gobierno del Principado de Asturias, 2021).

Según DGT (2020), el parque de vehículos de Gijón (Figura 2) contaba en 2019 con 161 691 vehículos registrados, de los que el 76% eran turismos.

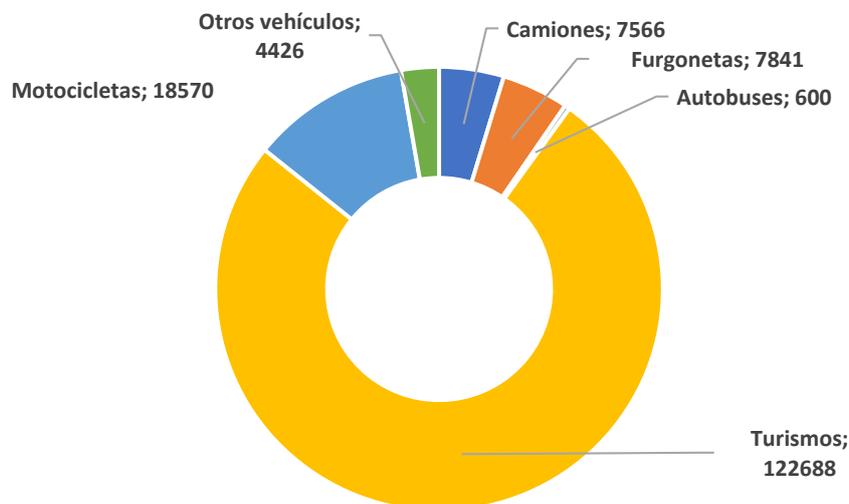


Figura 2. Parque de vehículos de Gijón en 2019. Según datos DGT (2020).

De acuerdo con las estadísticas realizadas en la DGT (2020) para la comunidad de Asturias en 2019 (Tabla 1), el 40% de los turismos y prácticamente el 100% de las motocicletas utilizan gasolina como carburante. En furgonetas, camiones, autobuses el carburante utilizado en más del 80% de los casos es el gasóleo.

Tabla 1. Carburantes utilizados en el parque de vehículos de Asturias en 2019 (DGT, 2020).

	Turismos	Motocicletas	Furgonetas	Camiones	Autobuses
Gasolina	39.9%	99.5%	17.4%	1.9%	0.4%
Gasóleo	59.9%	0.3%	82.4%	97.6%	98.5%
Otros	0.2%	0.1%	0.3%	0.5%	1.1%

Los principales sistemas de calefacción disponibles en las viviendas asturianas se muestran en la Figura 3. El combustible más utilizado en calefacción doméstica en Asturias es el gas natural (presente en el 50.4 % de los 454 300 hogares), seguido de la calefacción eléctrica (17.6 %) y calefacción por gasóleo (12.7 %). Entre los sistemas de calefacción minoritarios, destaca la calefacción mediante carbón y madera presentes en el 1.4 % de los hogares asturianos (INE, 2008). Aún existen 74 000 hogares con calefacción centralizada.

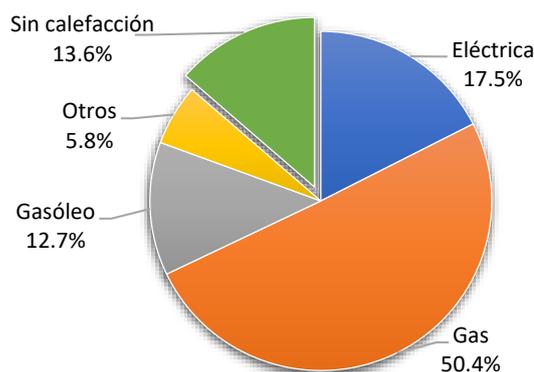


Figura 3. Sistema de calefacción disponible en viviendas en el Principado de Asturias. % sobre el total de viviendas (INE, 2008).

El uso de la biomasa ha aumentado paulatinamente en los últimos años (Figura 4), incrementándose su aportación a la estructura energética regional. En 2018 la biomasa representó el 41.1% de la producción de energía primaria en Asturias (350 ktep), lo que supone un incremento del 3.9% respecto al año anterior (FAEN, 2018).

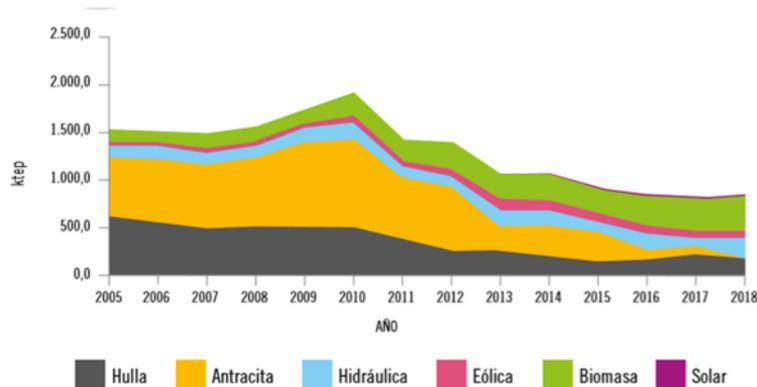


Figura 4. Evolución de la producción de energía primaria en Asturias (FAEN 2018).

En cuanto a las instalaciones para el aprovechamiento energético de estos recursos que existen actualmente en Gijón se pueden destacar las instalaciones de COGERSA (CCOO-Asturias, 2019):

- Plantas de producción de biogás: Vertedero Central de Asturias en Gijón. Residuos tratados: 511 658 t·año⁻¹ (2014) de residuos municipales y otros residuos no peligrosos (incluyendo fracción orgánica y no orgánica).
- Planta de biometanización asociada al Vertedero Central de Asturias con capacidad para el tratamiento de 30 000 t·año⁻¹ de residuos en Gijón. Residuos tratados: 14 349 t año⁻¹ (2014) de lodos procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). Volumen de biogás generado: Incluido en la cifra anterior (2 982 t de digestato en 2014).
- Planta de generación eléctrica de 9 MW en el Vertedero Central de Asturias (COGERSA), en Gijón, con una generación eléctrica en torno a los 40 000 MWh·año⁻¹, en su mayor parte destinados a la venta. El combustible es biogás generado por los residuos orgánicos del vertedero y los digeridos en la planta de biometanización.

La parte más significativa del consumo de biomasa para fines térmicos en Asturias se realiza en instalaciones industriales mediante el aprovechamiento térmico dentro de las propias plantas que generan los residuos o subproductos de biomasa, y en la cementera (ver más adelante). En 2016 existían al menos 8 instalaciones de calderas industriales (principalmente en la transformación de la madera: aserraderos y carpinterías), que suman

una potencia total cercana a los 11 MW, y que consumieron 172.5 ktep en 2017, según el FAEN (2018).

El aprovechamiento térmico en el sector residencial (comunidades de propietarios y particulares) e institucional está teniendo una progresión significativa. En 2016 existían al menos 649 calderas domésticas (principalmente de pellets), que suman una potencia total de 50,2 MW, y que consumieron 5.2 ktep en 2017, según el FAEN (2018).

La quema de biomasa agrícola es frecuente en el Principado, pero no hemos obtenido estimaciones de sus emisiones de material particulado y otros contaminantes.

El amoniaco es emitido a la atmósfera principalmente por actividades relacionadas con la agricultura (uso de fertilizantes nitrogenados) y por la degradación de residuos animales en ganadería (92% de las emisiones de EU-28 (EEA, 2020)). A nivel industrial, los focos de contaminación más significativos tienen lugar en los procesos de fabricación y tratamiento de textiles, plásticos, explosivos, pulpa y papel, alimentos y bebidas, productos de limpieza doméstica, refrigerantes y otros productos (PRTR, 2020). De acuerdo con la Figura 5, en la que muestra el mapa con la distribución de concentración de NH_3 atmosférico promediada durante 10 años, no se aprecian emisiones importantes en la región de Asturias, comparada con otras regiones españolas, ni se han detectado fuentes puntuales relevantes (Clarisse et al, 2019). Aun así, el NH_3 de agricultura y ganadería puede ser relevante a la hora de formar aerosoles secundarios inorgánicos.

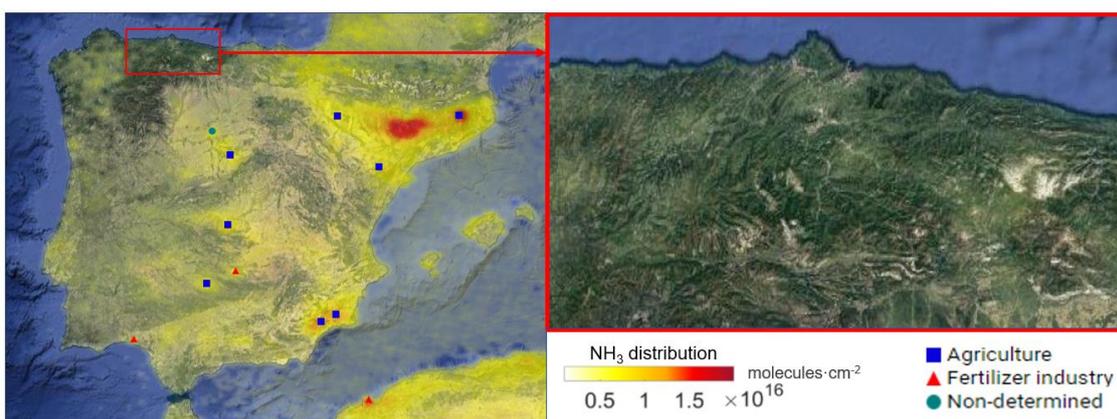


Figura 5. Distribución de concentraciones de NH_3 atmosférico promediada medida por el instrumento IASI e identificación de fuentes puntuales a nivel global. Modificado de IASI (2021).

- Emisiones industriales

En el año 2019 el Registro Estatal de Emisiones Contaminantes (PRTR, 2020) tenía registrados 69 complejos industriales del Principado de Asturias con emisiones a la atmósfera de sustancias contaminantes.

La zona oeste de Gijón ubica grandes instalaciones industriales, siendo el sector del metal de especial importancia estratégica para Gijón y representando un 37% del total del sector industrial en Asturias (Gobierno del Principado de Asturias, 2021).

La Tabla 2 presenta los valores de PM10, NO_x/NO₂, SO_x/SO₂, C₆H₆, suma de compuestos orgánicos volátiles distintos del metano (COVNM), CH₄, NH₃, N₂O, CO, CO₂ y partículas en suspensión totales (PST) registrados en los complejos industriales del área de Gijón en 2019 (PRTR, 2020).

Tabla 2. Emisiones a la atmósfera (t-año⁻¹) de instalaciones PRTR en el área de Gijón en el año 2019 (PRTR, 2020).

Nombre del complejo	PM10	NO _x /NO ₂	SO _x /SO ₂	Benceno	COVNM	CH ₄	NH ₃	N ₂ O	CO	CO ₂	PST
Tudela Veguín - Fábrica de Cementos de Aboño	36.42	613.17	9.63	0.13	56.22		34.45		900.84	541157	40.46
Central Térmica de Aboño	92.70	3220.00	1490.00			23.10		16.50	19.20	4850000	
ArcelorMittal España - Planta Siderúrgica de Avilés y Gijón	544.00	5730.00	6690.00	7.65	66.50	765.0	0.13		99700	5100000	815
Centro de reciclaje de residuos siderúrgicos FERROSADIM Asturias						0.01		0.01		183	0.26
Proteínas y Grasas del Principado, S.A.U. (PROYGRASA)	0.04	0.34	11.00						29.60	6930	
Moreda-Riviere Trefilerías	0.34	5.79			1.76				23.07	90489	
Mecalux S.A.	8.00	3.79			12.14				34.75	3844	
Calderys Iberia Refractarios S.A.	0.18		0.00		0.02					403	
Astilleros Armon Gijón S.A.		0.02			25.16				0.02	41	
E.D.A.R. La Reguerona					7.78					31	
VAUSTE SPAIN		1.98			5.58				12.10	349	2.89
ESNOVA RACKS		2.03			0.03				0.54	2910	0.38
Daniel González Riestra, S.L.	0.39									1020	0.69

La empresa que presentó mayores valores de emisión de PM10 en 2019 fue ArcelorMittal, cuya emisión anual alcanzó las 544 toneladas. Siguió la lista la Central Térmica de

Aboño ($92.7 \text{ t}\cdot\text{año}^{-1}$, lo que supone una reducción del 83% respecto al dato anterior), Tudela Veguín ($36.42 \text{ t}\cdot\text{año}^{-1}$) y Mecalux S.A. ($8 \text{ t}\cdot\text{año}^{-1}$).

La Figura 6 muestra la localización de las principales actividades industriales de la zona y en los alrededores de Gijón.



Figura 6. Ubicación de la estación de medida de PM10 y principales actividades industriales de la zona oeste de Gijón. Modificado de Google Earth.

A continuación, se describen las principales fuentes de emisión industrial de contaminantes atmosféricos.

Siderúrgica Integral, ArcelorMittal

En la Factoría de Gijón de la empresa siderúrgica ArcelorMittal (#1 en Figura 6) se produce acero a través del sistema integral (emplea mineral de hierro como materia prima básica). Sus instalaciones principales son dos plantas de sinterización, baterías de coque,

dos altos hornos y la acería. Además, la empresa cuenta con otras instalaciones como los parques de minerales y de carbones.

El proceso siderúrgico integral consta de 4 etapas principales: preparación de materias primas, obtención del arrabio, transformación del arrabio en acero y laminación del acero.

- Preparación de las materias primas (parque de carbones, parque de minerales, sinterización y obtención de coque)

Las materias primas del proceso siderúrgico son: minerales de hierro, carbón, fundentes, chatarras, agua y gases.

En el parque de carbones de Aboño (#2 en Figura 6) se recibe y almacena el carbón procedente del Puerto de El Musel (#3 en Figura 6), conectado a la factoría por una red de cintas transportadoras cubiertas, ferrocarril o camiones). Estos carbones, almacenados en pilas, son conducidos a la estación de molienda y cribado, donde mediante una batería de molinos son molidos a distintas granulometrías. El siguiente paso es la formación de parvas de homogeneización, donde a partir de distintos tipos de carbón se consiguen mezclas homogéneas con las características necesarias para su empleo en las baterías de coque o en los altos hornos. (AAI ArcelorMittal 2008 y 2014).

En el parque de minerales se realiza el acondicionamiento de los minerales de hierro (principalmente hematites y magnetita, procedentes del puerto de El Musel o del reciclado de materiales recuperados en otras partes del proceso). Son apilados según su procedencia y granulometría: los materiales finos son enviados a tolvas de pre-homogeneización y los gruesos y pellets directamente a los hornos altos.

La planta cuenta con dos instalaciones de sinterización (sínter A y B). La mayor parte del hierro apto para empleo siderúrgico tiene una granulometría demasiado fina (inferior a 10 mm) para que ser cargado al alto horno directamente, ya que provocaría dificultades de permeabilidad de los gases en la cuba del alto horno. Durante la sinterización, se procesa el mineral de hierro junto con fundentes (caliza y cal viva) y combustible (coque) para obtener las características químicas y mecánicas necesarias. Estos componentes son almacenados y mezclados en una tolva para su posterior humectación y granulación.

La mezcla resultante se deposita sobre la Parrilla (cinta transportadora metálica con orificios) en una capa de espesor constante. Los materiales depositados pasan por un horno de ignición donde se efectúa el encendido del coque (o antracita en el sínter B), a la vez que comienza un aspirado continuo a través de los orificios de la parrilla. El fuego

va profundizando en la capa hasta que, al final del recorrido de la cinta, los materiales se aglomeran y transforman en una torta de materiales sinterizados. El material sinterizado se enfría para ser finalmente triturado y tamizado, obteniendo un material con la granulometría deseada. Los materiales finos son reciclados y el producto final es enviado a los altos hornos.

El proceso de sinterización cuenta con dos sistemas de captación y depuración: primario (gases de combustión que se producen en el sinter) y secundario (polvo producido en el trasiego de materiales a sinterizar, trituración, molienda de coque, tolvas dosificadoras y cribado (AAI ArcelorMittal 2008 y 2014). Las emisiones generadas en el proceso de combustión (gases de combustión y partículas) son conducidas por colectores hasta un filtro electrostático, y de éste a la chimenea.

Las baterías de coque son un grupo de hornos dispuestos paralelamente y separados por cámaras de combustión, en los que se produce coque (material duro, poroso y con un contenido en carbono superior al 90 %) por la acción del calor sobre una mezcla de hullas en ausencia de aire. En estas condiciones la pasta de hullas sufre una serie de transformaciones, entre las que destaca el desprendimiento de los volátiles (desigual a lo largo de todo el proceso) (AAI ArcelorMittal 2008 y 2014). El gas desprendido durante el proceso de coquización se recoge a través de tubos montantes, que desembocan en el barrilete, que recorre longitudinalmente todas las baterías y conducen el gas hasta la planta de subproductos (Gobierno del Principado de Asturias, 2021). En situaciones en las que el gas no pueda fluir a través del circuito habitual, se conduce a antorchas que hacen que el gas procedente de la coquización del carbón sea quemado (AAI ArcelorMittal 2008 y 2014).

- Obtención del arrabio (horno alto)

En los altos hornos el mineral de hierro mezclado con coque se somete a una corriente de gases calientes y se reduce a hierro por la acción de estos gases y por la del propio coque, que actúa como combustible y como reductor. El producto obtenido es arrabio, es un material con una riqueza en hierro cercana al 95 % y alrededor del 4 % de carbono (además de otros elementos como silicio, manganeso, azufre y fósforo). Los fundentes añadidos (caliza, cuarzo y dolomía) se encargan de formar la escoria, subproducto que atrapa las impurezas del mineral de hierro, como son el silicio, el manganeso, el azufre y el fósforo.

La corriente gaseosa que sale del alto horno se somete a una depuración por vía seca (proceso de desaceleración y expansión por el que se recupera el polvo de botellón) y a continuación son tratados en una torre de lavado “Bischoff”. Una vez lavados los gases, constituyen un combustible que se emplea en la propia instalación. Tras este proceso son empleados como subproductos o como combustible en la propia instalación.

- Transformación del arrabio en acero (acería)

El arrabio se transforma en acero mediante el proceso de conversión, en que se elimina el exceso de carbono e impurezas por oxidación mediante soplado de oxígeno a través de una lanza. Para facilitar su oxidación se somete simultáneamente a otro soplado desde el fondo del convertidor mediante un gas inerte que agita el baño. Simultáneamente se introducen desde unas tolvas los fundentes (generalmente cal, dolomía y escoria reciclada) y otras adiciones necesarias para la composición deseada con el acero. Los gases generados durante el soplado son captados por captación primaria, tratados y evacuados a la atmósfera desde las chimeneas.

En la metalurgia secundaria se ajusta más detalladamente la composición del acero haciéndolo pasar por uno o varios de los tratamientos siguientes: ajuste de composición, desulfuración, desgasificación y calentamiento.

Una vez obtenidas las características deseadas, se trasvasa el acero líquido a un molde para solidificarlo en productos sólidos planos de sección uniforme (AAI ArcelorMittal 2008 y 2014). Este proceso se denomina colada continua y tiene como instalación auxiliar el sistema de tratamiento de aguas del circuito de lavado de gases de acería (BOF).

- Laminación del acero

En las instalaciones de laminación se obtienen las características necesarias de los productos obtenidos en la acería. En las instalaciones de Gijón se fabrican productos planos (chapa gruesa) y largos (carril y alambrón) por procesos de laminación en caliente.

El mayor emisor de partículas de toda la factoría es el proceso de sinterización, concretamente en los focos de captación primaria. En los focos de emisión primarios, de acuerdo con los datos E-PRTR, durante 2019 se registraron concentraciones medias de partículas de $29.0 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ (sínter A) y $27.7 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ (sínter B), alcanzando en conjunto las $439 \text{ t} \cdot \text{año}^{-1}$. En los focos de emisión secundarios se registraron concentraciones medias de 4.0 y 16.6 Nm^{-3} (sínter A y B respectivamente), alcanzando en conjunto $59.4 \text{ t} \cdot \text{año}^{-1}$ (Gobierno del Principado de Asturias, 2021).

Central Térmica de Aboño, EDP

La Central Térmica de Aboño (EDP España, S.A.U.), ubicada en la margen derecha de la ría de Aboño (#4 en Figura 6), cuenta con dos unidades 365.5 MW (grupo 1) y 556.2 MW (grupo 2) de potencia, en las que la energía que posee el combustible se transforma en energía calorífica en la caldera, mecánica en la turbina y eléctrica en el generador (EDP, 2021). El combustible utilizado es carbón (hullas nacionales e importadas), fueloil y excedentes de gases siderúrgicos de alto horno (GHA) y de baterías de coque (GHB) de la Factoría de ArcelorMittal (EDP, 2021; AAI Térmica de Aboño 2008 y 2019). También cuenta con un pequeño parque de carbones, a partir de los que se pueden producir emisiones difusas de partículas arrastradas por el viento.

El carbón se reduce a polvo fino en los molinos y se envía a la caldera por aire caliente a presión. La combustión de la mezcla aire-carbón tiene lugar en los quemadores de bajo NO_x , para minimizar las emisiones contaminantes. Los ventiladores de tiro forzado aportan el aire necesario para completar la combustión. En quemadores independientes se inyectan los gases. La energía liberada hace vaporizarse el agua en los tubos de la caldera, produciendo vapor que se sobrecalienta para obtener el mayor rendimiento posible. Este vapor, a elevada presión y temperatura, se dirige a través de un sistema de tuberías hacia la turbina, haciéndola girar y generando energía mecánica que se transforma en energía eléctrica en el alternador y posteriormente se entrega a la red eléctrica.

El vapor, con el calor residual no aprovechable, pasa de la turbina al condensador donde, a muy baja presión y temperatura se transforma en agua, que se bombea de nuevo a la caldera para reiniciar el ciclo productivo. El calor latente de condensación del vapor es absorbido por el agua de circulación o de refrigeración en circuito abierto con agua de mar, retornando la misma a la ría de Aboño.

Los gases procedentes de la combustión pasan a través del precipitador electrostático donde se recogen las partículas de ceniza y se envían a la planta de desulfuración, donde se recogen los óxidos de azufre que se transforman en yeso. La energía eléctrica generada en el alternador se transforma para ser entregada a la red eléctrica.

Según los datos aportados al E-PRTR en 2019 se emitieron $21.8 \text{ t}\cdot\text{año}^{-1}$ de partículas en el Grupo 1 y $79.2 \text{ t}\cdot\text{año}^{-1}$ en el Grupo 2.

Cementera, Tudela Veguín

La fábrica de Cementos Tudela Veguín, situada al oeste de la ría de Aboño (#5 en Figura 6), dispone tres hornos por el sistema de vía húmeda (parados desde el año 2008) y un horno por vía seca con una capacidad de producción de $2600 \text{ t}\cdot\text{día}^{-1}$ (Cementos Tudela Veguín, 2020). Su principal actividad es la producción de clínquer (producto intermedio) y cemento gris.

Las materias primas para la fabricación del clínquer provienen de la cantera de El Percil, situada a unos 4 km de la fábrica, donde se pasa por una quebrantadora y se envía a fábrica a través de cintas transportadoras. Tras su llegada se realiza el control de la composición química en una torre de muestras y se almacena en una nave. El producto formado se alimenta al molino de crudo, donde se produce el secado (mediante gases calientes que salen de un intercambiador) y molienda hasta un tamaño de partícula que permita la consecución de las reacciones en fase sólida.

El producto de la molienda (harina) es almacenado en silos de homogeneización desde los que se alimenta a una torre intercambiadora en la que se encuentra en contracorriente de gases que salen del horno, produciéndose su descarbonatación. Una vez descarbonatada, y a una temperatura de $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$, la harina entra en el horno rotativo en el que suceden el resto de reacciones químicas que dan lugar al clínquer.

El aporte de combustible al horno se realiza por el quemador principal, situado en el cabezal del horno, y por el precalcinador, situado éste en el encuentro del horno con la torre intercambiadora. El combustible que se emplea en los quemadores es coque de petróleo, y actualmente se están valorizando energéticamente por el precalcinador neumáticos fuera de uso y madera triturada.

A la salida del horno el clínquer cae en un enfriador de parrilla para evitar las fases cristalinas y facilitar su transporte en cintas hasta un almacén cubierto, desde donde se pueden alimentar los molinos de cemento y un cargue de camiones. Para el proceso de molienda de cemento se dispone de 5 molinos de bolas, donde es molido junto con sulfato cálcico (yeso, que actúa de regulador de fraguado) y otras adiciones en función del tipo de cemento deseado (cenizas volantes y escorias de central térmica, escoria granulada de horno alto, caliza, puzolanas o humo de sílice entre otras). Una vez formado, el procesado se almacena en silos, se ensaca o se despacha a granel por carretera, ferrocarril e incluso barco (cinta transportadora desde la fábrica al puerto).

De acuerdo con los datos registrados en E-PRTR, La mayor fuente de emisión de partículas de la cementera son, por orden decreciente el horno 4, el molino 7, el enfriador H4 y el molino 5, con emisiones anuales registradas en 2019 de 9.0, 11.8, 6.1 y 5.5 t·año⁻¹ respectivamente (Gobierno del Principado de Asturias, 2021).

Puerto, El Musel

El Puerto de El Musel (#3 en Figura 6) dispone de 415 ha de superficie terrestre y 7000 m lineales de muelle, estructurados en distintas zonas según el tráfico al que están destinadas (graneles sólidos, líquidos, contenedores e instalaciones polivalentes). Los principales graneles almacenados son carbón, mineral de hierro y cemento que, al ser manipulados y almacenados al aire libre, pueden dar lugar a emisiones difusas significativas de partículas por acción del viento (Autoridad Portuaria de Gijón, 2020).

Durante el año 2019 el puerto de Gijón atendió a 1187 buques mercantes, 786 embarcaciones de recreo y 77 embarcaciones de otros tipos. El movimiento total de mercancías (embarcadas y desembarcadas) en ese año fue de 1 585 865 t (Autoridad Portuaria de Gijón, 2020):

- Graneles líquidos (butano y propano, gasolina, gasóleo, betún de petróleo y productos asfálticos y fueloil): 654 911 t.
- Graneles sólidos (coque, cemento y clínquer, carbones y mineral de hierro): 862 979 t.
- Mercancía general (maderas, calderería pesada, productos químicos, productos siderúrgicos, alambrón, vehículos, piensos y forrajes, chatarra, chapa de acero, resto de minerales, plataformas y abonos): 67 975 t.

Polígono industrial

El área industrial de Tremañes (#6 en Figura 6) está repartida en 12 polígonos y es colindante a los terrenos de ArcelorMittal. Más de la mitad de las empresas del sector del metal de Gijón están ubicadas en esta zona, entre las que destacan Mecalux, Fundiciones Infiesta y Moreda Riviere Trefilerías.

2.2. Calidad del aire en Gijón

El Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire, se aprobó con la finalidad de evitar, prevenir y reducir los efectos nocivos de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno, monóxido de carbono, ozono, arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno en el aire ambiente sobre la salud humana, el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza. Este real decreto fue modificado posteriormente por el Real Decreto 678/2014, de 1 de agosto, para modificar los objetivos de calidad del sulfuro de carbono y por el Real Decreto 39/2017, de 27 de enero, para transponer al ordenamiento jurídico español la Directiva 2015/1480, que establece normas relativas a los métodos de referencia, validación de datos y ubicación de los puntos de medición para la evaluación de la calidad del aire ambiente e incorpora los nuevos requisitos de intercambio de información establecidos en la Decisión 2011/850/UE. La Tabla 3 presenta los valores límite y objetivo establecidos por el Real Decreto 102/2011.

El Principado de Asturias cumple con los requisitos en cuanto a evaluación de la calidad del aire ambiente fijados en el Real Decreto 102/2011 a través de su Red de Control de la Calidad del Aire, constituida por 23 estaciones automáticas de inmisión, 6 de ellas en la aglomeración de Gijón (Figura 7).



Figura 7. Estaciones de la Red de Control de Calidad del Aire en el Principado de Asturias en la Aglomeración de Gijón. Modificado de Google Earth.

Tabla 3. Valores límite y objetivo establecidos en el RD 102/2011.

Contaminante	Periodo del promedio	Valor
SO ₂	Valor límite horario (VLH)	350 µg·m ⁻³ en 24 ocasiones/año civil
	Valor límite diario (VLD)	125 µg·m ⁻³ en 3 ocasiones/año civil
	Valor límite anual (VLA) e invierno (del 1 de octubre al 31 de marzo)	20 µg·m ⁻³
	Umbral alerta	500 µg·m ⁻³ en 3 horas consecutivas (*1)
NO ₂	VLH	200 µg·m ⁻³ en 18 ocasiones/año civil
	VLA	40 µg·m ⁻³
	Umbral de alerta	400 µg·m ⁻³ en 3 horas consecutivas *
NO _x	Nivel crítico	30 µg·m ⁻³ de NO _x (expresado como NO ₂)
PM10	VLD	50 µg·m ⁻³ en 35 ocasiones/año civil
	VLA	40 µg·m ⁻³
PM2.5	VLA	25 µg·m ⁻³ (hasta el 31/12/19) 20 µg m ⁻³ (desde el 1/1/20)
Pb	VLA	0.5 µg·m ⁻³
C ₆ H ₆	VLA	5 µg·m ⁻³
CO	VL, Máx. diaria de las medias móviles octohorarias**	10 µg·m ⁻³
As	Valor objetivo anual (VOA) (año civil)	6 ng m ⁻³
Cd	VOA (año civil)	5 ng m ⁻³
Ni	VOA (año civil)	20 ng m ⁻³
B(a)P	VOA (año civil)	1 ng m ⁻³
O ₃	Umbral de información	180 µg·m ⁻³
	Umbral de alerta	240 µg·m ⁻³ en 3 horas consecutivas
	Máx. diaria de las medias móviles octohorarias**. Valor objetivo para la protección de la salud humana	120 µg·m ⁻³ en 25 días por año civil promedio en periodo de 3 años
	AOT40, calculado a partir de valores horarios de mayo a julio.	18000 µg·m ⁻³ ·h ⁻¹ de promedio en un periodo de 5 años
	Valor objetivo para la protección de la vegetación	años
	VO Máx. diaria de las medias móviles octohorarias móviles en un año civil. Objetivo a largo plazo para la protección de la salud humana	120 µg·m ⁻³
	AOT40, calculado a partir de valores horarios de mayo a julio. Objetivo a largo plazo para la protección de la vegetación	6000 µg·m ⁻³ ·h ⁻¹

Las estaciones Constitución, Argentina, Hermanos Felgueroso y Castilla son urbanas de tráfico, Montevil es urbana de fondo y Santa Bárbara suburbana de fondo.

El análisis de la tendencia temporal de los niveles de algunos de los contaminantes registrados en estas estaciones se ha realizado mediante el test Mann-Kendall (MK) y la estimación de la pendiente correspondiente a partir del método no paramétrico (Mann 1945, Kendall 1975, Gilbert 1987). Para la evaluación de la tendencia temporal se descartan las estaciones situadas en Santa Bárbara y Castilla por no disponer de valores suficientes o datos continuos.

Las Figuras 8-12 muestran las concentraciones anuales medias de PM10, PM2.5, NO₂, SO₂ y CO registradas en cada estación en los años 2010 y 2019. Desde el año 2010 no se han registrado superaciones en los VLA para ningún contaminante atmosférico, aunque sí se incumplió el VLD de PM10, como se comentará más adelante.

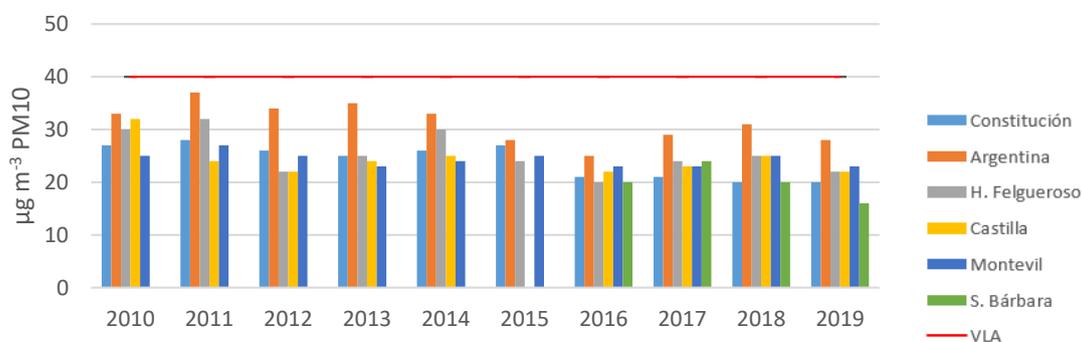


Figura 8. Evolución temporal de las concentraciones medias anuales de PM10 registradas en Gijón.

La estación Argentina presenta los valores más elevados de concentración media anual de PM10 durante todo el periodo analizado, con un valor medio en 2019 de 28 µg m⁻³. Atendiendo a los valores de referencia de la OMS 2005 PM10 (20 µg m⁻³), se superan en 4 de las 6 estaciones durante el mismo año. En septiembre de 2021 las nuevas guías de calidad del aire de la OMS fijan este valor en 15 µg m⁻³. En las estaciones Argentina y Constitución se detecta una tendencia temporal negativa significativa para PM10 con pendiente -1.0 µg m⁻³·año⁻¹ en ambos casos. Para el resto de las estaciones la tendencia no es significativa.

El número de superaciones anuales del VLD (50 µg·m⁻³ en más de 35 ocasiones en un año civil) se superó en la estación Argentina hasta el año 2013 (Tabla 4). Debido a los descuentos por intrusiones saharianas, no se considera que en 2014 se incumpliera este valor normativo. La reducción en el número de superaciones anuales del VLD a partir de 2014 coincide con la puesta en marcha del Plan de Mejora de Calidad del Aire en la Aglomeración de Gijón.

Tabla 4. Número de superaciones anuales del VLD en PM10 en Gijón.

	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Constitución	17	18	16	8	11	8	0	0	0	0
Argentina	41	63	44	41	36	21	6	14	16	11
H. Felgueroso	11	20	4	6	13	1	3	8	6	5
Castilla	22	14	2	6	9	-	0	5	13	6
Montevil	7	16	12	5	10	8	0	1	1	3
S. Bárbara	-	-	-	-	-	-	3	7	0	1

La medición de PM2.5 sólo se llevó a cabo en las estaciones Constitución, Montevil y, desde el año 2016, Santa Bárbara (Figura 9). En ninguna de las 3 estaciones existe una tendencia temporal significativa.

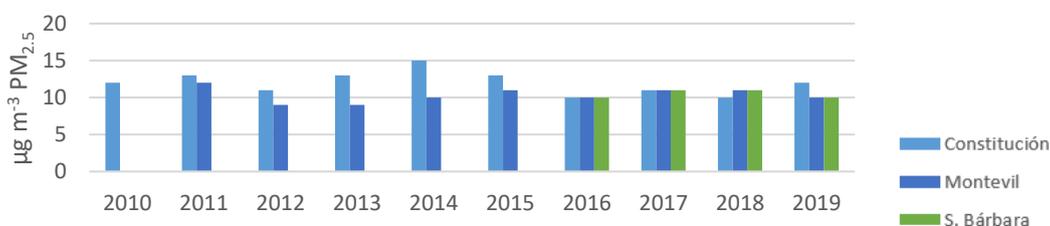


Figura 9. Evolución temporal de las concentraciones medias anuales de PM2.5 registradas en Gijón.

Respecto a las medias anuales de NO₂, contaminante asociado principalmente al tráfico en entornos urbanos, las estaciones que presentaron los valores más altos fueron Constitución y Hermanos Felgueroso. Únicamente existe una tendencia temporal significativa en esta última, con una pendiente de $-1.2 \mu\text{g m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$.

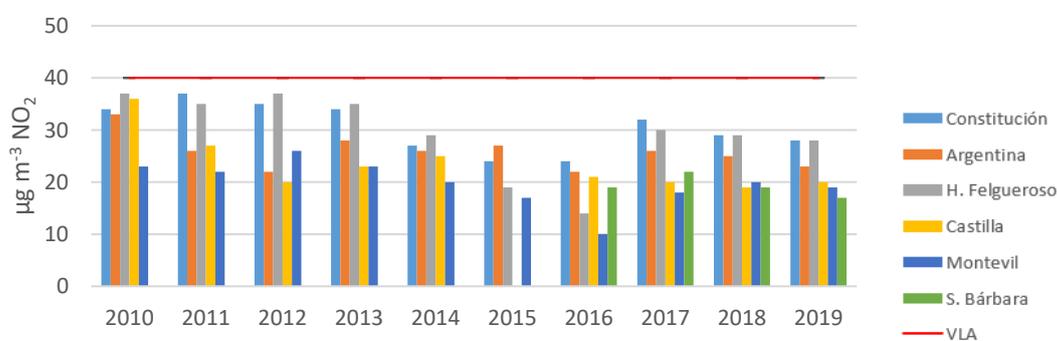


Figura 10. Evolución temporal de las concentraciones medias anuales de NO₂ anuales registradas en Gijón.

Las concentraciones medias anuales de SO₂ en la estación Argentina presentan una tendencia temporal negativa con 0.5 µg m⁻³·año⁻¹ de pendiente.

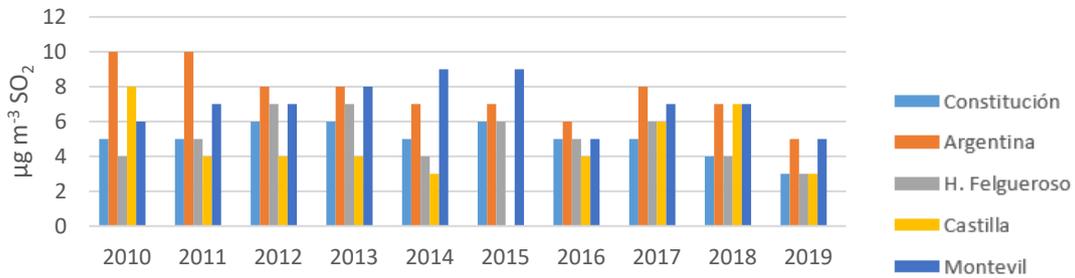


Figura 11. Evolución temporal de las concentraciones medias anuales de SO₂ anuales registradas en Gijón.

Exceptuando los años 2010 y 2019, los valores medios anuales de CO registrados en la estación Argentina son superiores al resto de las estaciones. No se detectan tendencias temporales a excepción de la estación Hermanos Felgueroso, que presenta una tendencia negativa de -0.12 mg·m⁻³·año⁻¹.

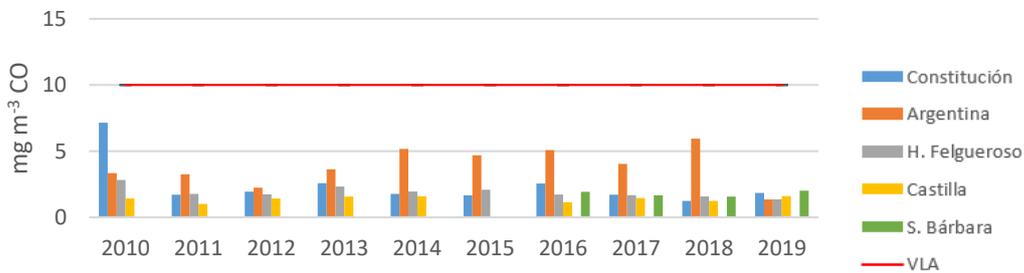


Figura 12. Evolución temporal de las concentraciones medias anuales de CO registradas en Gijón.

Las concentraciones medias anuales de As, Cd, Ni, Pb y BaP registradas en la estación Constitución (Tabla 5) están muy por debajo de los valores límite u objetivo que marca la normativa. No se detectan tendencias temporales significativas para estos elementos en los datos registrados.

Tabla 5. Evolución temporal de las concentraciones medias anuales de metales y B(a)P registradas en Gijón en la estación Constitución.

	VL (ng·m ⁻³)	VO (ng·m ⁻³)	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Arsénico	6		0.6	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Cadmio	5		0.5	0.4	0.5	0.5	0.4	0.3	0.4
Níquel	20		4.1	5.2	4.4	2.5	2.2	2.8	2.1
Plomo	500		38	22	10	6.6	6.5	9.3	11
B(a)P		1	0.6	0.4	0.6	0.4	0.4	0.3	0.5

La Tabla 6 presenta los valores medios anuales de las máximas diarias de medias móviles octohorarias de ozono (O₃) registrados en las estaciones de Gijón. Tanto el valor medio anual como el número de superaciones anuales del VLD cumplen con los requisitos fijados en la norma (VLA: 120 µg·m⁻³ y VLD: 120 µg·m⁻³ que no debe superarse más de 25 días por cada año civil de promedio en un período de 3 años).

Tabla 6. Evolución temporal de valores medios anuales de máximas diarias de medias móviles octohorarias de O₃ en µg·m⁻³ y número de superaciones del VLD (120 µg·m⁻³)

Año	Constitución		Argentina		H. Felgueroso		Castilla		Montevil	
	Media	Nº Sup.	Media	Nº Sup.	Media	Nº Sup.	Media	Nº Sup.	Media	Nº Sup.
2010	61.72	0	55.56	0	49.46	0	51.15	0	65.12	0
2011	58.06	1	52.61	1	48.58	0	48.21	0	69.16	5
2012	50.45	0	48.20	0	53.31	0	52.84	0	72.69	5
2013	55.95	0	53.79	0	56.04	0	64.55	0	75.85	5
2014	61.03	0	53.55	0	57.73	0	64.54	0	76.71	7
2015	44.82	0	50.78	0	56.84	0	54.19	0	66.07	0
2016	46.08	0	51.46	0	49.62	0	57.44	0	64.26	0
2017	54.00	0	54.07	0	49.46	0	63.69	0	66.29	0
2018	62.54	0	63.97	0	61.40	0	68.37	1	69.05	1
2019	66.38	2	64.75	0	59.83	0	58.90	0	68.26	0

La estación Argentina, situada en la zona oeste de la aglomeración de Gijón, destaca por ser la que mayores valores presenta en la concentración media anual de PM10 y CO. Además, es la única que presentó superaciones del VLD de PM10 marcado por la normativa en el periodo estudiado.

3. METODOLOGÍA

3.1. Estación de medida

Dado que la problemática de contaminación por material particulado atmosférico afecta a las zonas de Avilés y de la Aglomeración de Gijón, se ha considerado que la zona más adecuada para llevar a cabo este estudio es el barrio de Jove, al oeste del municipio de Gijón. En los últimos años, la zona oeste de Gijón ha sido objeto de múltiples quejas por mala calidad del aire, motivando la instalación de sendas unidades móviles de control de calidad del aire tanto por el Gobierno del Principado de Asturias como por el Ayuntamiento de Gijón. Es una zona suburbana, que alterna viviendas unifamiliares, bloques de viviendas en altura e, incluso, pradería, a la vez que refleja el impacto de las emisiones antropogénicas en el municipio.

En mayo de 2019 la Consejería de Infraestructuras, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente del Principado de Asturias instaló una unidad móvil en Jove ($43^{\circ}32'47.8''N$, $5^{\circ}42'14.4''W$; Figura 13). En mayo de ese año se instaló un captador de alto volumen secuencial MCV CAV-A/MSb, equipado con un cabezal selectivo para el muestreo de PM10 (Figura 14).



99

Figura 13. Localización de la estación de medida de PM10 ubicada en el barrio de Jove, Gijón. Modificado de Google Earth.



Figura 14. Captador de alto volumen secuencial MCV CAV-A/MSb instalado en el techo de la Unidad Móvil de Control de Calidad del Aire de la Consejería de Medio Ambiente.

3.2. Muestreo

Con el objetivo de caracterizar el material particulado en suspensión de la zona oeste de Gijón se realizó el muestreo diario de PM₁₀ en una unidad móvil de control de la contaminación atmosférica entre mayo de 2019 y septiembre de 2020.

El equipo utilizado para este fin fue un captador de alto volumen secuencial con control másico de caudal CAV-A/MSb, equipado con un cabezal selectivo de PM₁₀. Este captador permite secuenciar el muestreo diario de filtros de 15 cm de diámetro y operó con un caudal de aspiración de 30 m³·h⁻¹. El captador fue calibrado previamente a su instalación en las instalaciones de MCV S.A. en Collbató. La instalación del captador fue realizada por la Universidad de Oviedo que también se hizo cargo de la colocación de los filtros y de la recogida a muestras.

Las muestras se tomaron diariamente (de 00:00 a 24:00), utilizando filtros de microfibra de vidrio (MCV GF1-150) y filtros de microfibra de cuarzo (Tissuquartz TM2500 AT-UP Ref.pall56xp). La recogida de muestras junto con la limpieza y el mantenimiento del equipo se realizó semanalmente.

Se recogieron 448 muestras (filtros) de PM₁₀: 304 en filtros de microfibra de vidrio (2 de cada 3 días, comenzando el 11 de junio) y 144 en filtros de microfibra de cuarzo (1 de cada 3 días, comenzando el 28 de mayo 2019 y finalizando el 26 de septiembre de 2020). La muestra recogida en filtro de fibra de cuarzo correspondiente al día 10/02/2020 ha sido

descartada de este estudio debido a que no se pudieron completar las 24 horas de muestreo por mantenimiento del equipo.

3.3. Determinación gravimétrica de PM10

La concentración de PM10 de las muestras tomadas en filtros de microfibras de vidrio se determinó gravimétricamente en la Escuela Politécnica de Ingeniería de Gijón (Universidad de Oviedo).

Los filtros de microfibras de cuarzo se analizaron en el Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) del CSIC, Barcelona donde, además de determinar la concentración de PM10 gravimétricamente, se realizó el análisis químico del material particulado. Estos filtros fueron adquiridos por el IDAEA-CSIC. Tras un pretratamiento térmico para volatilizar las especies orgánicas semivolátiles que pudieran estar en el filtro y facilitar la estabilización del peso del filtro, los filtros fueron tarados y remitidos a la Universidad de Oviedo para su muestreo. Una vez muestreados, los filtros se devolvieron al IDAEA-CSIC para la determinación gravimétrica de concentración de PM10 en condiciones normalizadas (acondicionamiento del filtro durante 48h a temperatura y humedad relativa controladas: 50 % y 20°C).

3.4. Análisis químico

La caracterización química completa de los filtros se realizó en base a los procedimientos propuestos por Querol et al. (2001) y van Drooge et al. (2012). El filtro se dividió en 4 secciones, para la determinación de la concentración de elementos mayoritarios y traza, compuestos inorgánicos insolubles, carbono orgánico y carbono elemental y compuestos orgánicos.

Para el cálculo de estas concentraciones se realizó la sustracción del valor del blanco analítico correspondiente a cada muestra.

- Determinación de concentración total de elementos mayores y traza

El procedimiento de análisis se basa en la metodología establecida por el grupo de trabajo Querol et al. (2001) para la caracterización química de filtros de material particulado atmosférico. 1/4 de cada filtro se introduce en una bomba de PFA de 60 ml (75 psi) junto

con 1.25 ml HNO₃ y 2.5 ml HF. Las bombas se introducen cerradas a 90°C un mínimo de 4 horas. Tras dejarlas enfriar, se añade 1.25 ml de HClO₄ y se colocan sobre una placa calefactora a 235°C hasta obtener un residuo seco. Una vez obtenido el residuo seco, este se disuelve por adición de 1.25 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.

Por cada tanda de 30 filtros se digiere una fracción equivalente de 2 filtros blancos. Las concentraciones obtenidas al filtro blanco se sustraen de las concentraciones determinadas en los filtros muestreados. Es importante que el filtro blanco sea del mismo lote y de la misma caja que el filtro muestreado ya que las concentraciones de algunos elementos a los filtros blancos pueden variar considerablemente por lotes y cajas.

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, en los laboratorios del IDAEA-CSIC.

- Determinación de concentración total de compuestos inorgánicos solubles

Las determinaciones de las fases solubles (NH₄⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻) se llevan a cabo en los laboratorios del IDAEA-CSIC. Para ello, se realiza el lixiviado con agua de una fracción del filtro (¼ de filtro o de un punch de 45 mm de diámetro). La fracción de filtro se pone con 30 ml de agua bidestilada de calidad MilliQ a 90°C en bombas cerradas de PFA durante 12 horas. Una vez obtenidos los lixiviados, éstos se centrifugan y se analizan las soluciones obtenidas (30 ml).

Como en el caso de las digestiones ácidas, por cada tanda de 30 filtros se lixivia una fracción equivalente de 2 filtros blancos, a ser posible del mismo lote y de la misma caja. Las concentraciones obtenidas al filtro blanco se sustraen de las concentraciones determinadas en los filtros muestreados.

La solución obtenida se lleva al laboratorio de Cromatografía Iónica para la determinación de las concentraciones de los componentes inorgánicos solubles. La medida de las concentraciones de Cl⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻ se lleva a cabo con un cromatógrafo

iónico (CI, Dionex Aquion Thermo Scientific). Las concentraciones de amonio, NH_4^+ , se realizan con un electrodo selectivo (Thermo Scientific modelo Orión 9512HPBNWP).

- Determinación de concentración en carbono orgánico (OC) y elemental (EC)

La determinación de los niveles de concentración de carbono elemental y orgánico (EC y OC) en filtros atmosféricos se lleva a cabo en los laboratorios de IDAEA-CSIC con un analizador termo-óptico SUNSET utilizando el procedimiento UNE-EN 16909 para medir EC y OC en muestras ambiente PM depositados en filtros.

El método se basa en la volatilización y la oxidación de los componentes de PM que contienen carbono, la cuantificación del carbono liberado, con la corrección óptica para el CP (carbono pirolítico). Por ello, se coloca un punch de filtro (1 cm^2) en el horno del instrumento y se purga con helio. En un primer modo 1 (gas portador inerte), la temperatura del horno se aumenta volatilizando OC. Después se cambia el gas portador a 2% de O_2 en He y se inicializa una segunda rampa de temperatura.

- Determinaciones indirectas

Las concentraciones de algunos compuestos fueron estimadas indirectamente a partir de factores empíricos obtenidos en estudios previos (Alastuey et al., 2016).

Debido a la naturaleza de los filtros empleados no se pudo analizar el contenido en silicio (Si). Las concentraciones de SiO_2 se determinaron indirectamente a partir de las concentraciones de Al_2O_3 ($\text{SiO}_2 = 3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).

Debido a las altas concentraciones de Fe detectadas en los informes anteriores, se estimaron las concentraciones de Fe mineral o cristal ($\text{Fe}_{\text{cristal}} = 0.362 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) y Fe industrial ($\text{Fe}_{\text{industrial}} = \text{Fe} - \text{Fe}_{\text{cristal}}$).

La concentración de sodio (Na) asociado a la materia mineral o cristal ($\text{Na}_{\text{cristal}}$) se estimó a partir del Al_2O_3 ($\text{Na}_{\text{cristal}} = \text{Al} \cdot 0.152$). La fracción restante de Na se asoció al aerosol marino ($\text{Na}_{\text{marino}} = \text{Na} - \text{Na}_{\text{cristal}}$). Considerando las concentraciones medias del agua del mar, se estimaron las concentraciones de Ca, Mg, K y SO_4^{2-} asociadas al aerosol marino:

$$\text{Ca}_{\text{marino}} = 0.038 \cdot \text{Na}_{\text{marino}}$$

$$\text{Mg}_{\text{marino}} = 0.113 \cdot \text{Na}_{\text{marino}}$$

$$\text{K}_{\text{marino}} = 0.039 \cdot \text{Na}_{\text{marino}}$$

$$\text{SO}_4^{2-}_{\text{marino}} = 0.154 \cdot \text{Na}_{\text{marino}}$$

En el caso del K, además de la fracción asociada a la materia mineral ($K_{\text{crystal}} = 0.134 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), se estima su fracción asociada a las emisiones de combustión de biomasa ($K_{\text{bb}} = K - K_{\text{marino}} - K_{\text{crystal}}$) que puede ser importante en algunas zonas.

Las concentraciones de Ca y Mg asociadas a la materia mineral se estimaron substrayendo la fracción marina de la total:

$$C_{\text{acrystal}} = Ca - C_{\text{amarino}}$$

$$Mg_{\text{acrystal}} = Mg - Mg_{\text{marino}}$$

Las concentraciones de carbono mineral (asociado a carbonatos, CO_3^{2-}) se determinaron indirectamente a partir de las concentraciones calcio y magnesio mineral ($\text{CO}_3^{2-} = 1.5 \cdot C_{\text{acrystal}} + 2.5 \cdot Mg_{\text{acrystal}}$).

La materia mineral se estimó sumando las concentraciones de: $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_{\text{acrystal}} + \text{Na}_{\text{acrystal}} + K_{\text{acrystal}} + C_{\text{acrystal}} + Mg_{\text{acrystal}} + \text{CO}_3^{2-} + \text{P}_2\text{O}_5$.

El aerosol marino se estimó sumando las concentraciones de: $\text{Na}_{\text{marino}} + C_{\text{amarino}} + Mg_{\text{marino}} + K_{\text{marino}} + \text{SO}_4^{2-}{}_{\text{marino}} + \text{Cl}^-$.

El aerosol secundario inorgánico (SIA) se estimó sumando las concentraciones de: $\text{SO}_4^{2-}{}_{\text{no marino}} + \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$; siendo $\text{SO}_4^{2-}{}_{\text{no marino}} = \text{SO}_4^{2-} - \text{SO}_4^{2-}{}_{\text{marino}}$.

La materia orgánica (OM) se estima aplicando un factor de 1.8 al carbono orgánico ($\text{OM} = 1.8 \cdot \text{OC}$).

- Determinaciones de componentes orgánicos

En los laboratorios del IDAEA-CSIC se ejecutan las tareas analíticas necesarias para la determinación de los niveles de concentración de componentes orgánicos en PM10, siguiendo la metodología de van Drooge et al., (2012).

Los compuestos analizados fueron:

- Ácidos dicarboxílicos: ácido succínico (SUC), ácido glutárico (GLU), ácido azeálico (AZE) y ácido ftálico (PHA). Indicadores de la alteración fotoquímica de compuestos orgánicos volátiles (VOCS), aerosol orgánico secundario (SOA).
- Aerosol orgánico secundario: ácido cis-pinónico (CPA) y ácido málico (MAL), ácido 3-hidroxi-glutárico (3HGA), ácido 3-metil-1,2,3-butanotricarboxílico (MBTCA), ácido 2-metilglucérico (2MGA), 2-metiltreitol (2MT1) y 2-metilritol

(2MT2). Son compuestos derivados del α -pineno (CPA, 3HGA, MBTCA) y del isopreno (2MGA, 2MT1 y 2MT2), SOA.

- Anhidrosacáridos: galactosán (GAL), manosán (MAN) y levoglucosán (LEV). Son indicadores de alteración térmica de la celulosa, quema de biomasa.
- Monosacáridos y polialcoholes: α -glucosa, β -glucosa y manitol. Tejido vegetal y microorganismos, se asocian con el contenido en suelos y la resuspensión de polvo biológico.
- Hidrocarburos aromáticos policíclicos: benzo(a)antraceno (BaA), criseno (CHR), benzo(b,j,k)fluoranteno (BFL), benzo(e)pireno (BeP), benzo(a)pireno (BaP), indeno(1,2,3-c,d)pireno (indenoP), benzo(g,h,i)perileno (BgP). Son trazadores de combustiones incompletas de materia orgánica (biomasa o combustibles fósiles).
- Hopanos: 17a(H)21 β (H)-29-norhopano (NHOP) y 17a(H)21 β (H)-hopano (HOP). Son trazadores de aceites lubricantes y combustión de carbón.

Para el análisis de compuestos orgánicos se realiza la extracción de una fracción de 1/8 de filtro mediante la adición de un extractor de disolventes acelerado (metanol con diclorometano), después de añadir los patrones internos deuterados (ácido succínico-D4, levoglucosano-D7, PAH-D mix). Los extractos se filtran mediante microfiltros de membrana (25 μ m de poro) y se concentran por roto-evaporación (34°C y 80 mbar) a un volumen de 0.5 mL. En unas alícuotas de estos extractos (25 μ L) se derivatizan los azúcares y ácidos a silicatos. La resta del extracto (en metanol) se extrae con hexano y se separan en las fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos. El análisis cuantitativo se realiza mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en modo full-scan.

3.5. Análisis de contribución de fuentes

Los modelos de receptor son aproximaciones matemáticas que permiten la cuantificación de la contribución de fuentes a muestras cuya composición o especiación ha sido determinada utilizando medios apropiados, siendo necesario para ello la determinación de las especies claves o trazadores para cada fuente.

El conjunto de datos obtenido tras el análisis de las muestras se puede considerar una matriz de datos X de dimensiones i (número de muestras) por j (especies químicas

determinadas), con incertidumbres u . El objetivo de los modelos de receptor es resolver el balance de masa químico entre las concentraciones de las especies determinadas en las muestras y los perfiles de las fuentes, como se muestra en la siguiente ecuación, siendo

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}$$

x_{ij} : Concentración de la especie j en la muestra i

g_{ik} : Contribución de la fuente k a la muestra i

f_{kj} : concentración de la especie j en la fuente k

e_{ij} : Residuo de la especie j en la muestra i

Esta ecuación se resolvió aplicando el modelo EPA PMF5.0 (Environmental Protection Agency, Positive Matrix Factorization). Esta herramienta de análisis factorial multivariante descompone una matriz de datos resultante de la especiación de las muestras (X) en dos matrices: contribuciones de factores (G) y perfiles de esos factores (F). Los perfiles de factores deben ser interpretados para identificar los tipos de fuentes que pueden estar contribuyendo a la muestra, basándose en el perfil de la fuente y en los inventarios de emisiones en el caso de disponer de ellos (Paatero y Tapper, 1994).

Los resultados se obtienen forzando el modelo para que ninguna muestra tenga contribuciones de fuente significativamente negativas. Mediante la concentración de la muestra y la incertidumbre, proporcionada por el usuario y asociada con los datos de la muestra, se ponderan puntos individuales de forma que permite indicar la confianza de la medición y, por tanto, reducir la influencia de esos puntos de datos en la solución. La mejor solución se identificará mediante la obtención de un mínimo global de la función objetivo Q , siendo u_{ij} la incertidumbre de la especie j en la muestra i :

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2$$

Los datos de concentración obtenidos y los resultados del PMF se han tratado con métodos estadísticos como el software “openair” versión 1.8-2 (Carslaw and Ropkins, 2012; Carslaw, 2015). Para completar el estudio de contribución de fuentes se realizaron

gráficos polares que relacionan la velocidad y dirección del viento con la contribución del factor al PM10. Los datos de viento para cada muestra se determinaron a partir de medias vectoriales.

4. RESULTADOS

4.1. Concentración PM10

La Figura 15 muestra los rangos de concentración los 447 días en los que se realizó la determinación gravimétrica de PM10 (filtros de microfibra de vidrio y microfibra de cuarzo). La concentración promedio del conjunto de muestras fue $31.4 \pm 15.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los datos de concentración de PM10 determinados para todo el periodo estudiado se adjuntan en la Tabla A 1 del *Anexo*.

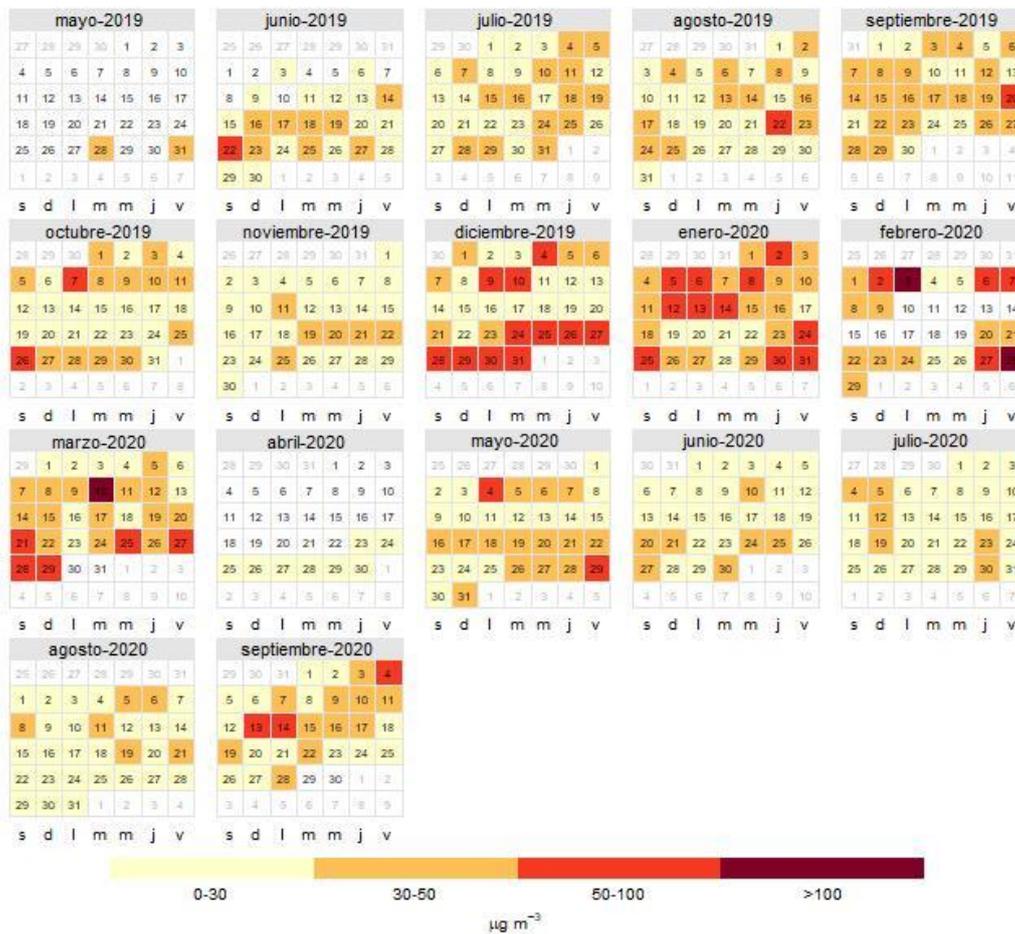


Figura 15. Concentración diaria de PM10 en Gijón entre mayo de 2019 y septiembre de 2020.

El VLD ($50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se superó en 44 ocasiones, lo que supone el 9.8% de los días muestreados. Considerando un periodo de un año (de mayo de 2019 a mayo de 2020) el VLD se superó 40 veces, excediendo el máximo de 35 superaciones anuales. El percentil

90.4 fue de 52.1 para el mismo periodo anual y de 50.2 para todo el periodo estudiado, excediendo en ambos casos el valor límite ($50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Sin embargo, la Directiva 2008/50/CE indica que cuando las superaciones del valor límite establecido se deban a contribuciones naturales e podrán sustraer para la evaluación del cumplimiento de la normativa. El descuento de episodios naturales de aportes transfronterizos de PM10 (Tabla 7) se realizó en base a los datos relativos a la estación ubicada en Niembro (Asturias) aportados por MITERD (2021). Tras el descuento, el promedio PM10 durante el tiempo total de muestreo es de $30.3 \pm 14.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. El número de superaciones de PM10 en este periodo es 35 (7.8% de los días). El percentil 90.4 fue de $49.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, por lo que no se supera el límite marcado por la normativa ($50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), aunque los valores alcanzados son próximos a la superación.

Tabla 7. Contribución de polvo africano a PM10 entre 28/05/2019 y 28/09/2020 en Niembro, Asturias (MITERD, 2021). No aparecen en esta tabla los días de contribución nula.

Fecha	PM10 _{desc} ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)						
02/07/2019	7	02/02/2020	28	25/06/2020	7	06/08/2020	52
03/07/2019	8	03/02/2020	29	07/07/2020	15	07/08/2020	9
04/07/2019	13	27/02/2020	44	08/07/2020	12	08/08/2020	17
28/10/2019	12	28/02/2020	64	09/07/2020	3	09/08/2020	7
14/01/2020	13	01/03/2020	7	12/07/2020	10	10/08/2020	8
15/01/2020	5	04/05/2020	13	13/07/2020	10	11/08/2020	9
16/01/2020	6	06/05/2020	2	21/07/2020	5	14/09/2020	21
23/01/2020	18	07/05/2020	1	22/07/2020	3	16/09/2020	12
24/01/2020	18	01/06/2020	5	23/07/2020	3	17/09/2020	12
25/01/2020	7	02/06/2020	10	30/07/2020	8		
02/02/2020	28	03/06/2020	4	31/07/2020	1		

4.2. Composición química PM10

Se ha realizado la caracterización analítica completa de los 143 filtros de PM10, y 11 filtros blancos, recogidos en el periodo 28/05/2019 a 26/09/2020 con una frecuencia de muestreo de un filtro durante 24 horas cada 3 días.

Considerando sólo los filtros de microfibras de cuarzo (N = 143), que son los caracterizados químicamente, el valor promedio fue de $30.9 \pm 16.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. El valor promedio para el conjunto total de filtros (N=447) fue $31.4 \pm 15.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, por lo que la selección de filtros determinados químicamente se considera representativa.

En la Tabla 8 se presentan los valores de concentración mínima, media, desviación estándar y máxima de componentes mayoritarios (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) calculados de acuerdo con el procedimiento descrito en metodología ('Determinaciones indirectas' del apartado 3.4). En la Tabla 9 se presentan los valores de concentración mínima, media, desviación estándar y máxima de elementos traza (en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$).

Tabla 8. Concentraciones mínimas, medias, desviación estándar (SD) y máximas, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, de los componentes mayoritarios determinadas en las muestras de PM10 en Gijón en el periodo de mayo de 2019 a septiembre de 2020.

	Min.	Media	SD	Max.		Min.	Media	SD	Max.
SiO₂	<0.01	1.72	2.41	27.39	Na_{marino}	<0.01	1.15	0.81	5.01
Al₂O₃	<0.01	0.57	0.80	9.13	Ca_{marino}	<0.01	0.04	0.03	0.19
Fe_{crustal}	<0.01	0.21	0.29	3.31	Mg_{marino}	<0.01	0.13	0.09	0.56
Na_{crustal}	<0.01	0.09	0.12	1.39	K_{marino}	<0.01	0.04	0.03	0.19
K_{crustal}	<0.01	0.08	0.11	1.22	SO₄²⁻_{marino}	<0.01	0.18	0.12	0.77
Ca_{crustal}	0.07	1.93	1.76	9.46	Cl⁻	0.04	1.48	1.24	7.75
Mg_{crustal}	<0.01	0.14	0.16	1.54	SO₄²⁻_{no marino}	0.33	2.23	1.24	6.81
CO₃²⁻	0.21	3.26	2.94	18.04	NO₃⁻	0.13	1.59	1.12	7.03
P₂O₅	0.01	0.06	0.03	0.33	NH₄⁺	<0.01	0.22	0.45	3.20
K_{bb}	<0.01	0.10	0.08	0.41	Fe_{industrial}	<0.01	3.54	3.39	19.61

Tabla 9. Concentraciones mínimas, medias, desviación estándar (SD) y máximas, en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, de elementos traza determinadas en las muestras de PM10 en Gijón en el periodo de mayo de 2019 a septiembre de 2020.

	Min.	Media	SD	Max.		Min.	Media	SD	Max.
Li	<0.01	0.26	0.25	2.79	Ba	0.13	8.09	7.19	47.06
Be	<0.01	0.01	0.02	0.15	La	<0.01	0.33	0.33	3.39
B	<0.01	1.06	1.46	3.73	Ce	0.02	0.51	0.57	6.17
Sc	0.01	0.09	0.09	0.95	Pr	<0.01	0.05	0.07	0.75
Ti	1.43	21.25	25.91	293.56	Nd	<0.01	0.18	0.25	2.71
V	0.14	2.31	2.01	17.16	Sm	<0.01	0.03	0.05	0.52
Cr	<0.01	3.16	2.31	14.53	Eu	<0.01	0.02	0.02	0.12
Mn	0.95	33.17	27.39	184.27	Gd	<0.01	0.01	0.04	0.36
Co	0.02	0.21	0.17	1.50	Tb	<0.01	<0.01	<0.01	0.05
Ni	<0.01	1.71	1.17	7.82	Dy	<0.01	<0.01	0.05	0.34
Cu	<0.01	9.17	11.72	98.63	Ho	<0.01	<0.01	<0.01	0.07
Zn	3.70	54.32	52.23	394.27	Er	<0.01	<0.01	0.02	0.16
Ga	<0.01	0.12	0.16	1.50	Tm	<0.01	<0.01	0.02	0.06
Ge	<0.01	0.13	0.26	1.03	Yb	<0.01	<0.01	0.02	0.16
As	0.07	0.92	0.67	3.49	Lu	<0.01	<0.01	<0.01	0.03
Se	<0.01	0.31	0.33	2.12	Ta	<0.01	<0.01	<0.01	0.05
Rb	0.09	1.09	1.00	8.29	W	<0.01	0.09	0.06	0.35
Sr	0.89	6.26	5.65	34.99	Tl	<0.01	0.13	0.12	0.52
Y	<0.01	0.09	0.22	1.71	Pb	0.25	9.39	7.98	45.33
Nb	<0.01	0.16	0.13	1.31	Bi	<0.01	0.14	0.15	0.77
Mo	<0.01	2.12	4.76	10.63	Th	<0.01	0.10	0.17	0.78
Cd	<0.01	0.19	0.12	0.51	U	<0.01	0.12	0.08	0.31
Sn	0.06	1.01	1.01	7.78	Zr	<0.01	4.13	1.91	9.25
Sb	<0.01	0.76	0.55	3.49	Hf	<0.01	0.19	0.07	0.35
Cs	<0.01	0.21	0.19	0.96					

Los valores medios de Pb ($9 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) son claramente inferiores al valor límite anual establecido por la Directiva 2008/50/CE ($500 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$). Las concentraciones de As, Cd y Ni (0.9 , 0.2 y $1.9 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente) son inferiores a los valores guía establecidos por la Directiva 2004/107/CE (6 , 5 y $20 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente).

La Tabla 10 presenta los valores mínimos, medios, desviación estándar (SD) y máximos, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, de PM10 en Gijón en el periodo de mayo de 2019 a septiembre de 2020, con la determinación calculada por métodos indirectos (apartado 3.4 ‘Determinaciones indirectas’) de Materia Mineral/Crustal ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_{\text{crustal}} + \text{Na}_{\text{crustal}} + \text{K}_{\text{crustal}} + \text{Ca}_{\text{crustal}} + \text{Mg}_{\text{crustal}} + \text{CO}_3^{2-} + \text{P}_2\text{O}_5$), Aerosol Marino ($\text{Na}_{\text{marino}} + \text{Ca}_{\text{marino}} + \text{Mg}_{\text{marino}} + \text{K}_{\text{marino}} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$), Materia Orgánica ($\text{OM} = 1.8\cdot\text{OC}$), carbono elemental (EC), Aerosoles Inorgánicos Secundarios ($\text{SIA} = \text{SO}_4^{2-} - \text{no marino} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$); Fe industrial ($\text{Fe} - \text{Fe}_{\text{crustal}}$), K procedente de la quema de biomasa ($\text{K}_{\text{bb}} = \text{K} - \text{K}_{\text{crustal}} - \text{K}_{\text{marino}}$), Metales (\sum Elementos traza) y Material indeterminado.

Tabla 10. Concentraciones mínimas, medias, desviación estándar (SD) y máximas, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, de las concentraciones en PM10 en Gijón en el periodo de mayo de 2019 a septiembre de 2020 de Materia Mineral/Crustal, Aerosol Marino, Materia Orgánica (OM), carbono elemental (EC), Aerosoles Inorgánicos Secundarios (SIA), Fe industrial, K procedente de la quema de biomasa (K_{bb}), Metales (\sum Elementos traza) y Material indeterminado.

	Min.	Media	SD	Max.
Materia Mineral	0.36	8.16	7.87	72.21
Aerosol Marino	0.32	3.03	2.27	14.47
OM	1.12	5.95	3.68	20.39
EC	0.11	1.86	1.57	7.07
SIA	0.53	4.04	2.34	13.70
Fe industrial	<0.01	3.54	3.39	19.61
K_{bb}	<0.01	0.10	0.08	0.41
Metales	0.02	0.16	0.12	0.99
Indeterminado	<0.01	4.13	2.87	10.43
PM10	7.14	30.87	16.77	131.21

En base a los resultados expuestos en la Tabla 10, se calculó el porcentaje de cada fracción respecto al PM10 (Figura 16). No se ha incluido la fracción correspondiente a K_{bb} por ser inferior al 1%.

El componente mayoritario en PM10, en el periodo considerado, es la materia mineral que supone el 26% de la masa en PM10 ($8.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), seguido de la materia orgánica ($5.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), que supone el 19% de la masa de PM10.

El siguiente componente en cuanto a la contribución al PM10 es el Fe industrial, que supone el 12% de la masa con una contribución media de $3.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, y concentraciones

diarias de hasta $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Negral et al. (2021), en estudios previos realizados en la misma zona, encontraron también niveles muy altos de Fe, que alcanzaban el 40% de la masa total de la muestra.

Los siguientes componentes por orden de abundancia son: el aerosol marino, que supone el 10% del PM10 ($3.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); sulfato no marino (SO_4^{2-} no marino, $2.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 7%), EC ($1.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 6%), y nitrato (NO_3^- , $1.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 5%). El amonio, NH_4^+ , contribuye en $0.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (1%) y la suma de metales en $0.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (1%). La fracción indeterminada supone el 13% de la masa en PM10 y está relacionada con el agua de constitución y los heteroátomos asociados a los componentes orgánicos.

La concentración media estimada para el K asociado a fuentes minerales o crustales ($K_{\text{crystal}} = 0.08 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) es similar a la relacionada con la quema de biomasa ($K_{\text{bb}} = 0.10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, <1 % de la masa en PM10). Además, la concentración media del K total de las muestras de Gijón es relativamente baja en comparación con las otras estaciones urbanas analizadas (Figura 18). Esto puede interpretarse como un indicador de la presencia de una fuente de combustión de biomasa en los niveles registrados de partículas con contribuciones no muy altas.

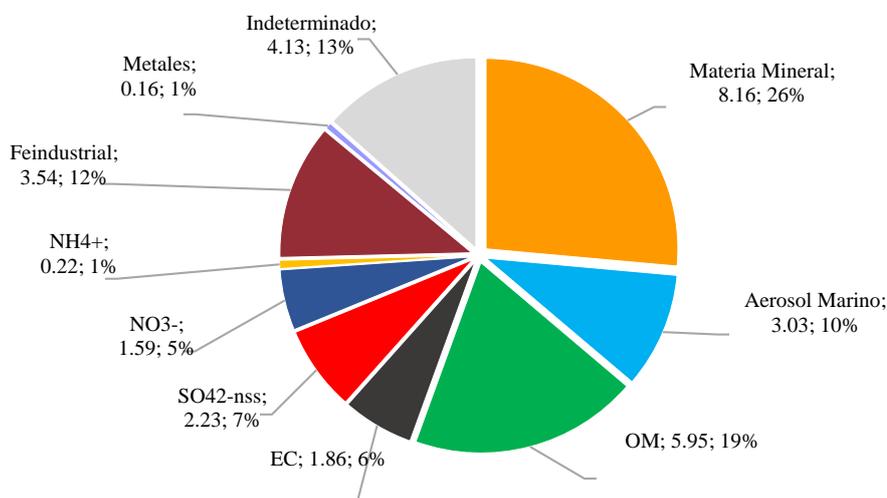


Figura 16. Composición media de PM10 (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y %) en Gijón en el periodo de mayo de 2019 a septiembre de 2020: Materia Mineral/Crustal, Aerosol Marino, Materia Orgánica (OM), carbono elemental (EC), Aerosoles Inorgánicos Secundarios (SIA: SO_4^{2-} no marino, NO_3^- y NH_4^+), Fe industrial, Metales (\sum Elementos traza) y Material indeterminado.

En la Figura 17 se observa la elevada correlación entre las concentraciones entre Fe industrial y Ca, apuntando a una fuente común para ambos elementos, que como se ha comentado en la sección introductoria podría proceder del proceso siderúrgico.

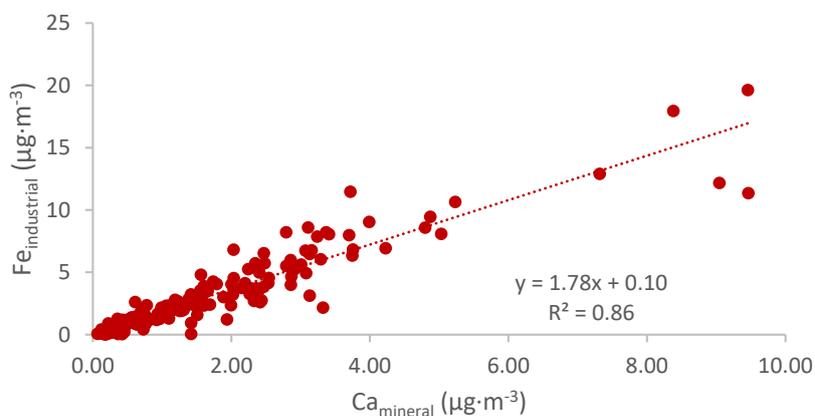


Figura 17. Correlación entre las concentraciones de Fe industrial y Ca mineral.

Los valores medios de concentración obtenidos en PM₁₀, en el periodo analizado se han comparado con el rango de concentraciones anuales (mínimo, mediana y máximo) determinado para 6 estaciones de fondo urbano de España (Figura 18). Los rangos de concentración de fondo urbano se han determinado para muestras caracterizadas entre 2018 y 2020 (datos del CSIC no publicados de Bailén, Barcelona, Madrid-Vallecas, Madrid-E. Aguirre, Manlleu y Sagunto).

El PM₁₀ de Gijón destaca por sus elevadas concentraciones de Fe, junto con Mn, EC, As, Na y Cl, claramente superiores al rango usual de concentraciones determinado en PM₁₀ para estaciones de fondo urbano de España. También se observan **concentraciones relativamente elevadas de Zn, Cd, Cs, Tl y Pb** (concentraciones superiores a 1.5 veces el valor de la mediana de las 6 estaciones urbanas españolas).

La Figura 19 compara los valores medios anuales de las fracciones determinadas en Gijón con las correspondientes a las 6 estaciones de fondo urbano de España calculadas por el mismo procedimiento. Las concentraciones de aerosol marino, Fe industrial y EC se encuentran por encima de los máximos registrados en otras estaciones. La proximidad del punto de muestreo al mar (<1 km en línea recta) explica los elevados valores de contribución de aerosol marino estimados.

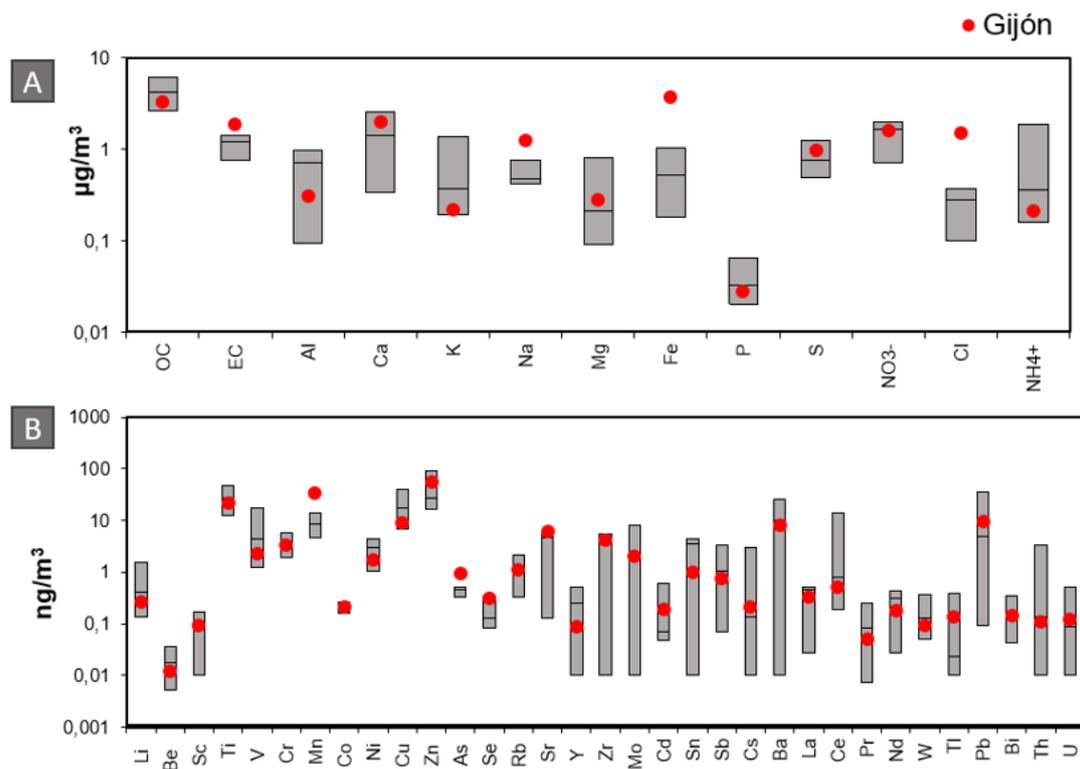


Figura 18. Concentraciones de elementos mayores y traza determinadas en Gijón en PM10 en mayo 2019 a septiembre 2020 comparadas con rango medio de concentraciones medias anuales en estaciones de fondo urbano en España (datos del CSIC no publicados, Bailén, Barcelona, Madrid-Vallecas, Madrid-E. Aguirre, Manlleu y Sagunto).

La elevada concentración de Fe industrial, junto con otros elementos como Mn, Zn, Cd y Pb (Figura 18) sugieren contribuciones importantes de fuentes relacionadas con la industria siderúrgica.

Las altas concentraciones de EC y As (Figura 18) sugieren la presencia de una fuente con carbón, que podría asociarse al movimiento de graneles de carbón del puerto, los parques de carbón o al uso de carbón o derivados (coque de carbón) como combustible. Tanto As como Se, se suelen asociar a estas fuentes (Nriagu, 1989; Xie et al., 2006).

Gijón presenta un clima húmedo (con precipitación incluso en las estaciones generalmente más secas en la Península), con inviernos y veranos templados, y alta influencia de brisas marinas y de laderas en primavera y otoño. Según la clasificación climática de Köppen-Geiger (1884) es Cfb (Marítimo de costa occidental, oceánico, clima templado de veranos frescos, con precipitaciones abundantes y bien repartidas durante todo el año). Las características climáticas previamente mencionadas, junto con predominancia de zonas muy verdes mucha vegetación en ausencia de zonas áridas (consultar Figura 13), hacen que la concentración media de la materia mineral o crustal

obtenida en este estudio sea destacablemente alta, aunque se encuentre dentro del rango de las otras estaciones urbanas analizadas (con clima mucho menos húmedo y por tanto alta resuspensión de polvo mineral). Estos valores de concentración, muy superiores a los esperados, sugieren la presencia de una fuente adicional con altas concentraciones de materia mineral o crustal.

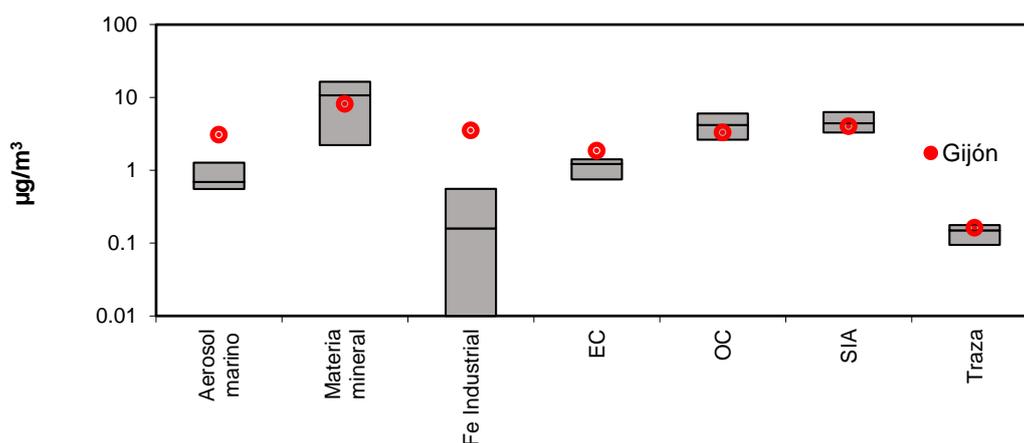


Figura 19. Concentraciones medias de aerosol marino, materia mineral, Fe industrial, EC, OC, SIA y Traza en PM10 en Gijón entre mayo de 2019 y septiembre de 2020 comparadas con rango de concentraciones medias anuales en estaciones de fondo urbano en España (datos del CSIC no publicados, Bailén, Barcelona, Madrid-Vallecas, Madrid-E. Aguirre, Manlleu y Sagunto).

4.3. Determinaciones de componentes orgánicos en PM10

En la Tabla 11 se presentan las concentraciones de los compuestos orgánicos polares determinados en las muestras de PM10 en Gijón en el periodo de mayo de 2019 a septiembre de 2020.

El único compuesto regulado en calidad del aire es el BaP, con un objetivo anual de $1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (Directiva 107/2004/CE) La media en este estudio alcanza $0.7 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, inferior al objetivo normativo, pero superior a los $0.2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ que se suelen registrar en entornos urbanos españoles. Estos valores más elevados pueden deberse a la quema de biomasa doméstica, comercial y agrícola.

Tabla 11. Concentración mínima, media, desviación estándar (SD) y máxima, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, de compuestos orgánicos en PM10 en Gijón en el periodo de mayo de 2019 a septiembre de 2020

	Min.	Media	SD	Max.		Min.	Media	SD	Max.
SUC	1.26	7.93	7.15	36.89	a-glucosa	0.45	41.65	37.62	261.59
GLU	0.14	2.14	2.05	13.59	b-glucosa	0.45	45.34	41.06	260.53
AZE	0.03	3.30	5.76	39.52	manitol	1.52	42.53	43.44	220.29
PHA	0.10	2.53	5.10	57.67	BaA	<0.01	0.80	1.64	14.63
CPA	0.09	2.17	3.30	25.13	CHR	0.02	1.43	2.56	22.64
MAL	0.18	6.29	8.16	48.31	BFL	0.03	3.20	4.62	33.70
3HGA	0.04	1.89	3.30	28.81	BeP	0.01	1.24	1.69	12.00
MBTCA	0.01	1.38	2.48	18.63	BaP	<0.01	0.73	1.25	8.12
2MGA	0.18	12.25	22.68	151.89	indenoP	<0.01	0.66	0.90	4.57
2MT1	0.05	7.65	12.72	106.16	BgP	<0.01	0.80	1.12	6.29
2MT2	0.11	21.86	40.17	373.47	NHOP	0.03	0.30	0.30	1.76
GAL	0.09	8.70	15.14	81.81	HOP	0.03	0.30	0.26	1.53
MAN	0.09	10.55	18.39	106.85					
LEV	1.21	161.19	270.74	1593.64					

Las concentraciones determinadas de los PAH están muy relacionadas entre sí. La Figura 20 presenta las correlaciones del BaP con el resto de PAH. Se observan correlaciones especialmente altas con BFL, que es el compuesto de este grupo que presentó mayores concentraciones. El análisis de contribución de fuentes se centró en BaP como indicador de la presencia de PAH, ya que es el que está regulado por la normativa.

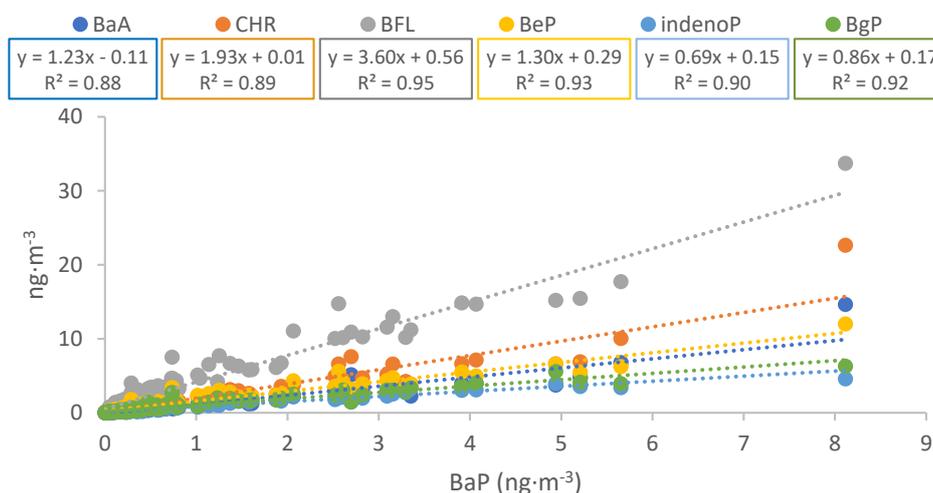


Figura 20. Correlación entre las concentraciones de benzo(a)pireno (BaP), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (CHR), benzo(b,j,k)fluoranteno (BFL), benzo(e)pireno (BeP), indeno(1,2,3-c,d)pireno (indenoP) y benzo(g,h,i)perileno (BgP).

Los hopanos analizados (NHOP y HOP) presentan una correlación muy elevada (Figura 21). El análisis de contribución de fuentes se utilizó NHOP como indicador de la presencia de hopanos debido a que presentó mayores concentraciones.

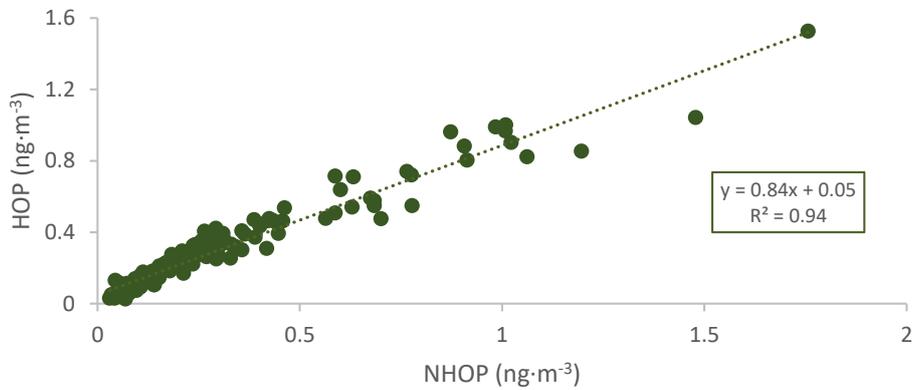


Figura 21. Correlación entre las concentraciones de 17 α (H)21 β (H)-29-norhopano (NHOP) y 17 α (H)21 β (H)-hopano (HOP)

En la Figura 22 se muestran **correlaciones entre anhidrosacáridos, utilizados como indicadores de combustión de biomasa**. A diferencia de los casos anteriores, se observa una buena correlación entre LEV y MAN ($R^2 = 0.92$), pero menor LEV Y GAL ($R^2 = 0.62$), que puede indicar la combustión de diferentes tipos de madera/biomasa.

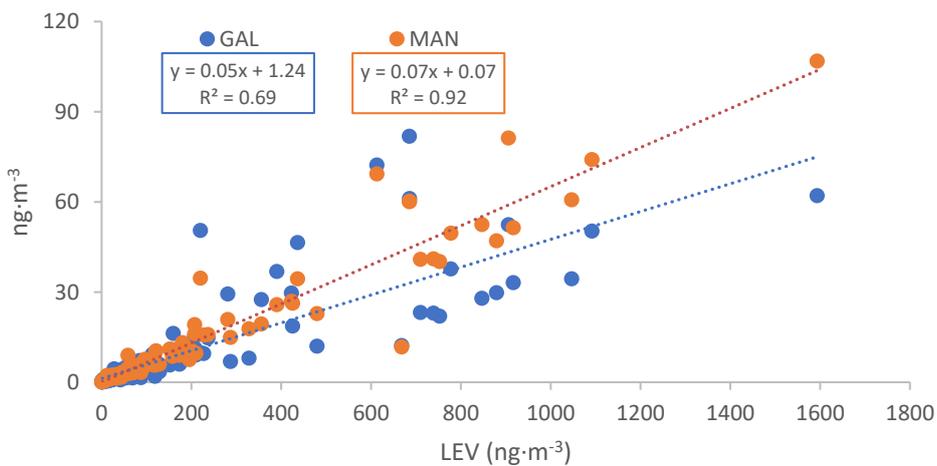


Figura 22. Correlación entre las concentraciones de levoglucosan (LEV), galactosán (GAL) y manosán (MAN)

La relación del BaP, NHOP y LEV se analiza mediante Figura 23, en la que se observan correlaciones similares con R^2 entre 0.65 y 0.68. Aunque los PAH (entre ellos BaP) pueden ser emitidos en diferentes fuentes de combustión, como la quema de biomasa (LEV como indicador) o tráfico (NHOP como indicador), la relación entre LEV y NHOP indica una mezcla de los indicadores en aire debido de las condiciones físicas de la atmosfera. No obstante, la combustión de carbón también puede ser la fuente de levoglucosan, hopanos y PAH (Yan et al., 2018), resultando en una correlación entre dichos compuestos.

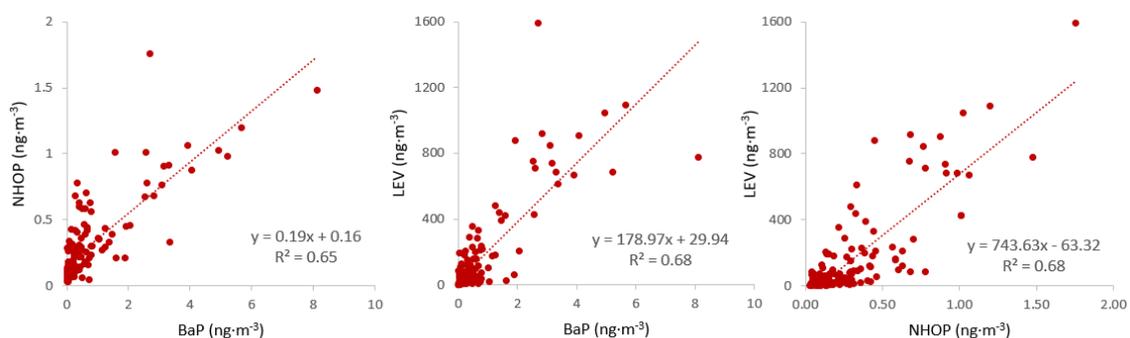


Figura 23. Correlación entre las concentraciones de benzo(a)pireno (BaP), 17a(H)21β(H)-29-norhopano (NHOP) y levoglucosan (LEV) (derecha).

4.4. Análisis de contribución de fuentes en base a modelos receptores

En este apartado se describen los resultados del estudio de contribución de fuentes, obtenidos mediante la aplicación del modelo de receptor EPA PMF5.0. Para este estudio se utilizaron los datos correspondientes a 142 muestras de PM10 diarias. La muestra correspondiente al 28/02/2020, correspondiente a un pico de concentración de 131 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Figura 24), fue eliminada del análisis para evitar la distorsión de los resultados por un episodio natural de aporte transfronterizo de polvo desértico de 64 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de PM10 (Tabla 7).

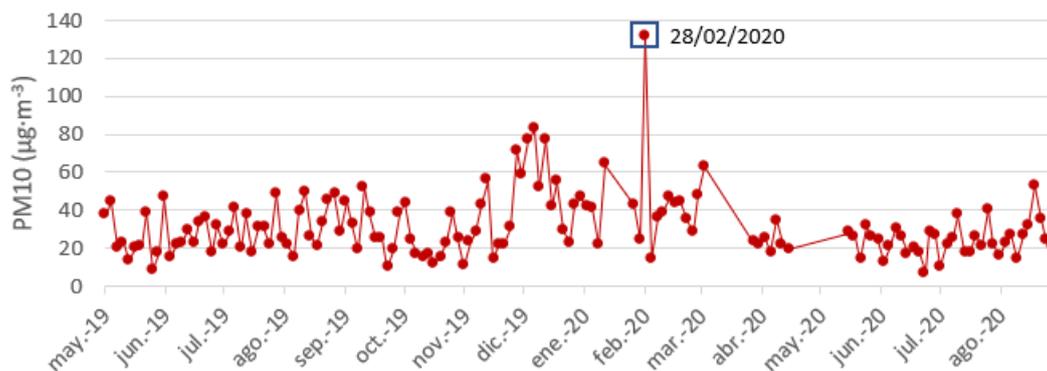


Figura 24. Concentración de PM10 de las muestras caracterizadas químicamente (filtros de microfibra de cuarzo).

El estudio de la contribución de fuentes en la zona de Gijón ha sido especialmente complejo debido a la alta actividad industrial de la zona, haciéndolo muy distinto a los estudios realizados en otros entornos urbanos/suburbanos del país. Generalmente, factores como el tráfico (exhaust y non-exhaust) o la materia mineral tienen un perfil definido y son fácilmente identificables. Sin embargo, la alta influencia de la siderúrgica integrada, que implica un puerto con un alto movimiento de graneles sólidos (coque de carbón, cemento, clínquer, carbones y mineral de hierro principalmente), así como los parques de carbones (todo ello en un radio inferior a 2 km del punto de muestreo y con un amplio rango de componentes) hace que este análisis sea mucho más complejo.

El análisis de contribución de fuentes permitió identificar 8 fuentes principales de contaminación en PM10: quema de biomasa, combustión siderúrgica, nitrato secundario, sulfato secundario, sínter, fugitivas de resuspensión, fuente difusa local y aerosol marino. La contribución media de las fuentes/factores identificados al PM10 durante el periodo estudiado se muestra en la Figura 25.

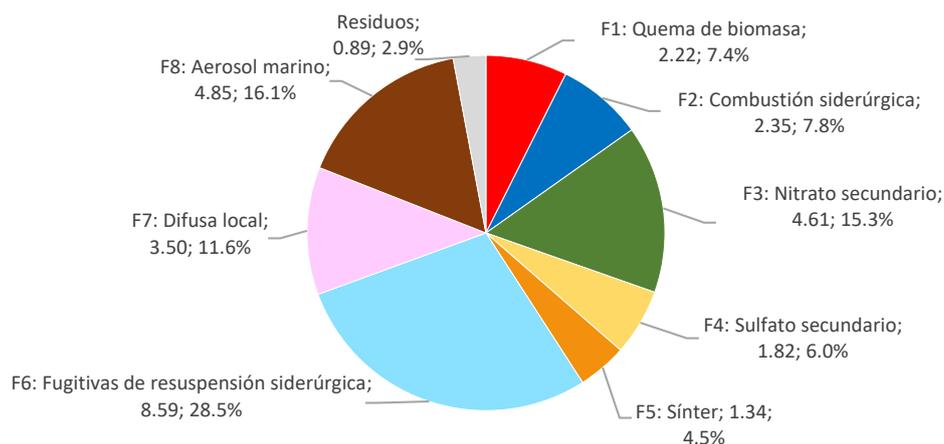


Figura 25. Contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de PM10 en Gijón, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y %.

El perfil químico de estos factores se presenta en la Figura 26, que muestra la concentración de cada componente que aporta el factor específico (barra azul) y el porcentaje de contribución de ese factor a la concentración de los componentes de PM10 (punto rojo). En la Figura 27 se puede ver la evolución temporal de cada factor a la media de PM10 en el periodo estudiado.

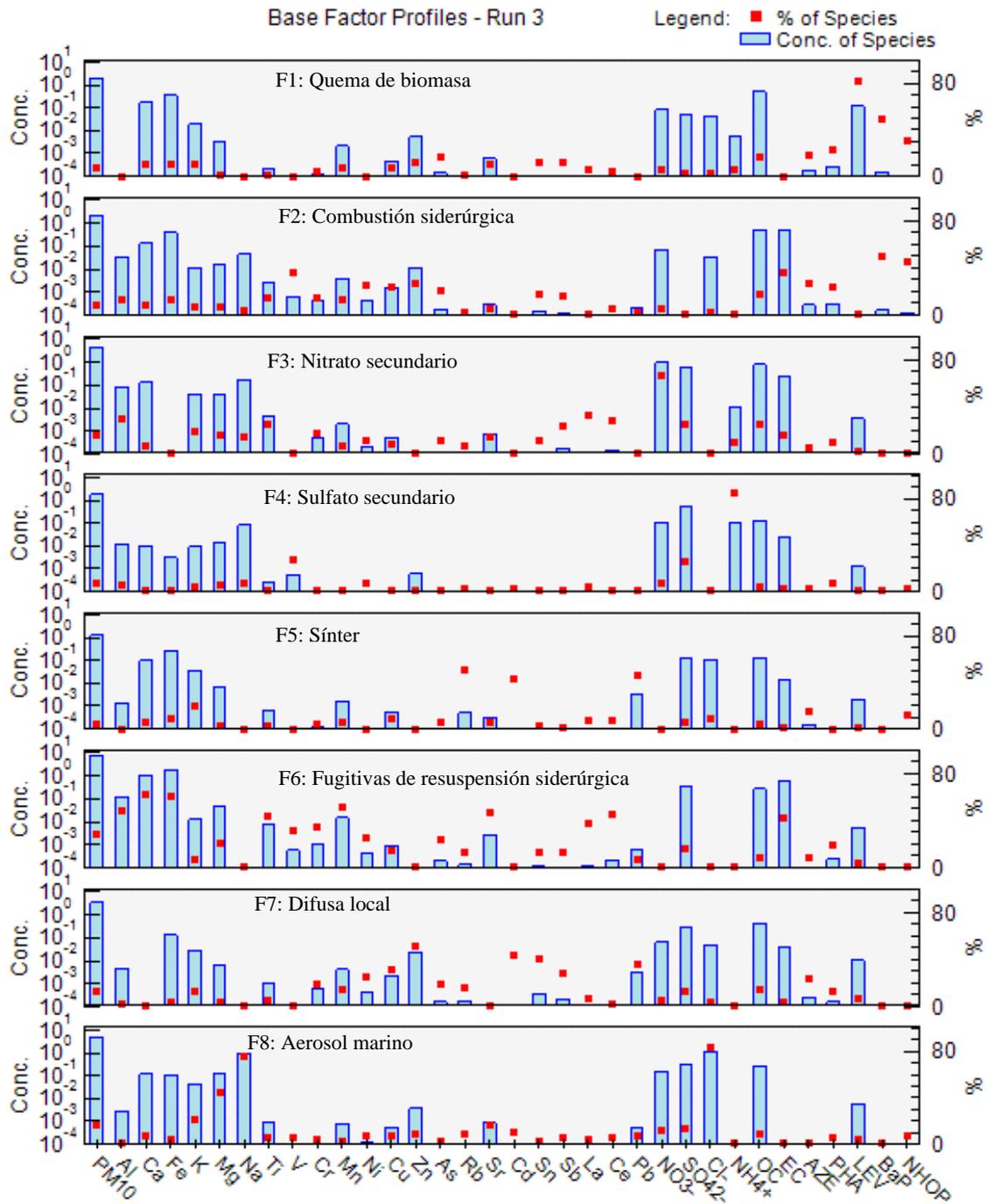


Figura 26. Perfil químico de las fuentes identificadas de PM₁₀, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y %, en Gijón entre mayo de 2019 y septiembre de 2020.

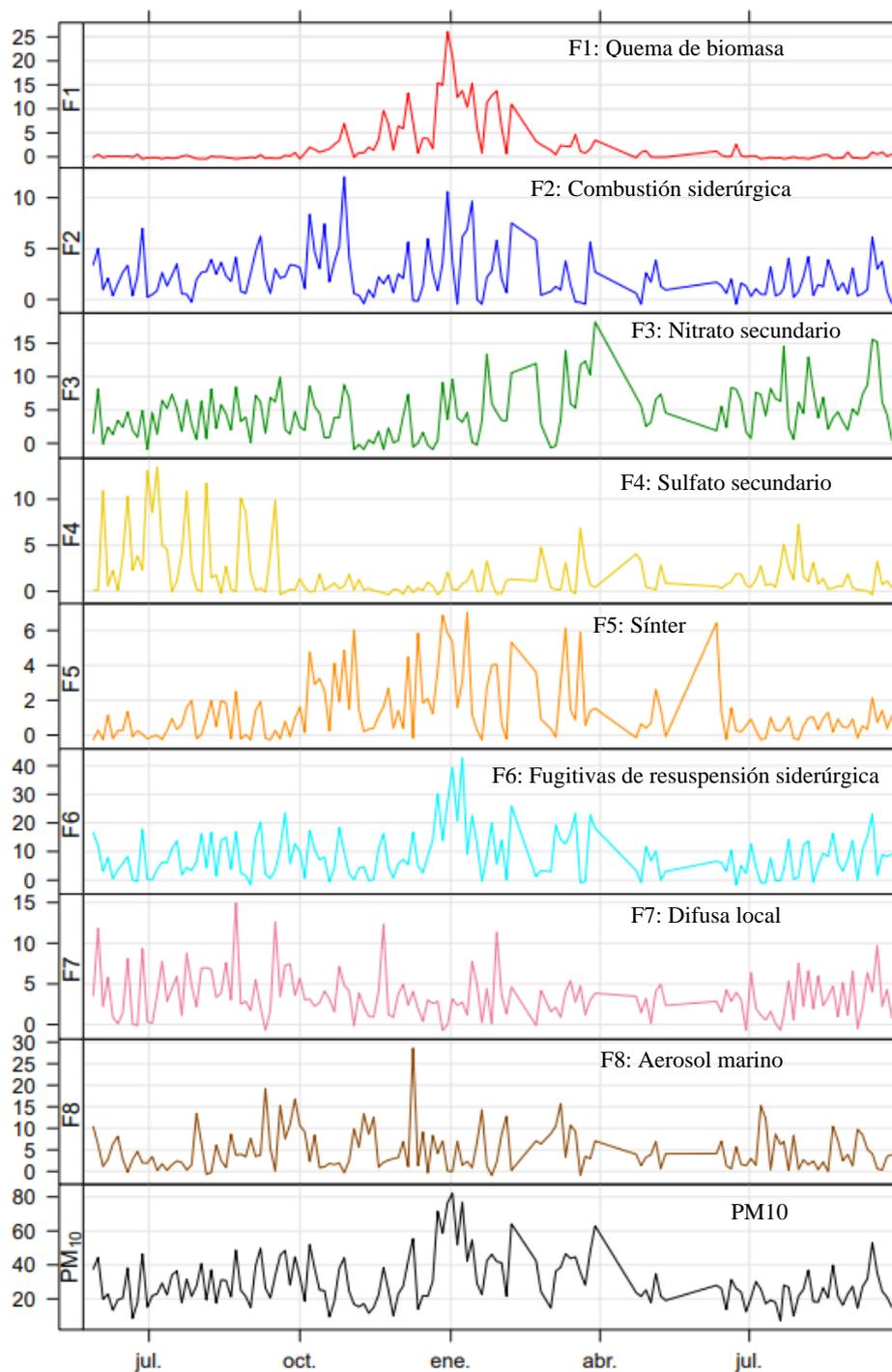


Figura 27. Evolución temporal de la contribución de las fuentes identificadas, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, a las concentraciones medias diarias de PM_{10} en Gijón entre mayo de 2019 y septiembre de 2020.

Las especies más relevantes que contribuyeron a definir el factor 1 “Quema de biomasa”, fueron LEV (82.3 %), BaP (50.0 %), NHOP (31.3%). Supone el 7% del PM_{10} en promedio ($2.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Los días de máxima aportación de este factor se dan entre noviembre y febrero, coincidiendo con la época de uso de calefacción doméstica, y en

vientos procedentes del suroeste (Figura 28), donde hay zonas residenciales suburbanas. La presencia de hopanos en el perfil de este factor se puede deber a la dificultad de separar la fuente de emisiones procedentes de los tubos de escape (tráfico) y biomasa en muestras tomadas en 24 h. Ambos contaminantes se concentran al mismo tiempo en episodios de inversión térmica invernales. Este factor de quema de biomasa suele incluir una alta proporción de K, si se muestrea PM2.5 o PM1. En nuestro estudio al muestrear PM10 y presentar un alto contenido en materia mineral con K, este elemento se atribuye a la fracción mineral en una gran proporción.

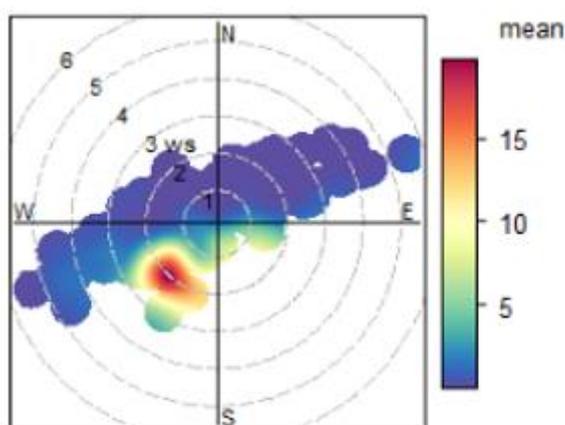


Figura 28. Gráfico polar de concentración del factor 1 “Quema de biomasa”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

El **factor 2**, con una contribución al PM10 medio del 7.8 %, se ha asociado a la “**Combustión siderúrgica**”. Este factor está definido por BaP, NHOP, EC, V, Ni, Cu, Zn y As. Se relaciona con la combustión incompleta del coque de carbón en la industria siderúrgica (se emplea como combustible en los altos hornos). La Figura 29 indica que las máximas contribuciones de este factor se dan en vientos relativamente fuertes procedentes del sur-sureste, que, junto con la presencia de V, Ni, Cu y Zn sugieren la procedencia de la industria siderúrgica.

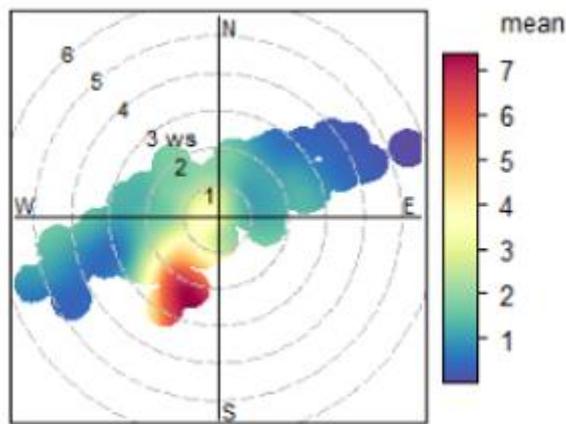


Figura 29. Gráfico polar de concentración del factor 2 “Combustión siderúrgica”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

El **factor 3, “Nitrato secundario”**, constituyó el 15.3 % de la concentración de PM10 media. Este factor está definido por NO_3^- . También presenta concentraciones altas de SO_4^{2-} , aunque el NH_4^+ es menor del esperado en comparación. Esto sugiere que son aerosoles secundarios envejecidos de largo recorrido, con procedencia principalmente noreste (Figura 30). Las aportaciones que se dan a velocidades bajas de viento pueden deberse al estancamiento de aire. Este factor procede de la formación de nitrato amónico a partir de ácido nítrico generado de emisiones de NO_x a nivel regional (probablemente de episodios de aportes desde Cantabria y el País Vasco), tal como indica el gráfico polar.

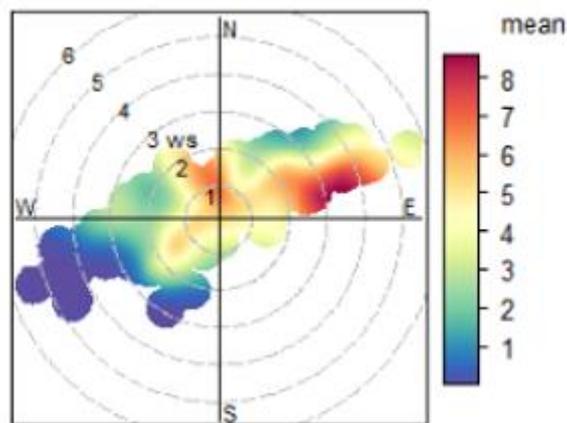


Figura 30. Gráfico polar de concentración del factor 3 “Nitrato secundario”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

El **factor 4, “Sulfato secundario”** contribuye en un 6% al PM10, y está caracterizado por NH_4^+ , SO_4^{2-} y V. Se interpreta como la formación de sulfato amónico a partir del ácido sulfúrico generado por SO_2 . La mayor conversión de SO_2 a ácido sulfúrico en condiciones de alta radiación solar confiere una estacionalidad marcada al sulfato secundario, con niveles superiores en verano respecto al invierno. Por otra parte, y debido a la inclusión del V en el perfil, se asocia al tráfico marítimo del atlántico. Es decir, al sulfato secundario generado del SO_2 emitido por el tráfico marítimo. No se considera procedente de los barcos atracados en el puerto porque su concentración máxima sería registrada en condiciones de estancamiento atmosférico (Figura 31), aunque éstos pueden contribuir parcialmente.

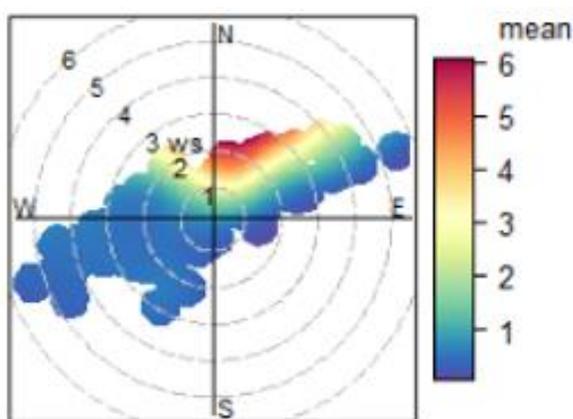


Figura 31. Gráfico polar de concentración del factor 4 “Sulfato secundario”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

El **factor 5**, denominado “**Sínter,**” representa el 4.5% del PM10 medio. Este factor está caracterizado por Pb, Cd y Rb. Estos elementos fueron relacionados en estudios previos realizados en la ciudad de Gijón con el proceso de sinterización de la industria siderúrgica (Izquierdo, 2017). Las mayores contribuciones de esta fuente a PM10 se dan con vientos procedentes del oeste-suroeste (Figura 32), lo que lo relacionaría con la zona norte de la industria siderúrgica (Figura 6), donde se encuentran los sínter.

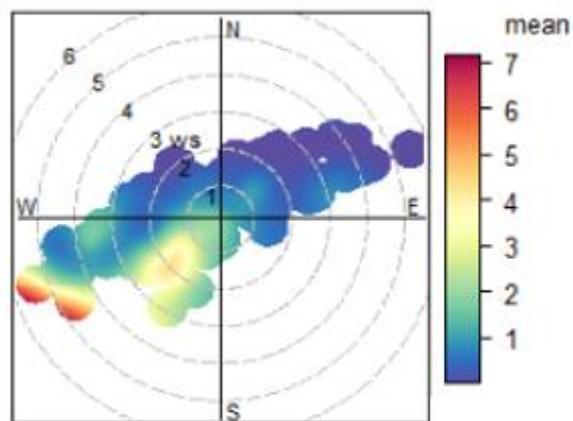


Figura 32. Gráfico polar de concentración del factor 5 “Sinter”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

El **factor 6**, asociado a “**Emisiones fugitivas de resuspensión procedentes de la industria siderúrgica**”, es la fuente con mayor contribución a la concentración media de PM10 para el periodo estudiado (28.5%, $8.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Está caracterizado Ca, Fe, Al, Mn, Ti, Ce, La y por EC. La concentración de Fe, Ca Al, Mn, Ti, Ce y La relacionan este factor con una fuente emisora de materia mineral. La alta concentración de EC y su ratio respecto al OC (2.2) junto con la presencia de As, apuntan a una fuente emisora de carbón o coque de carbón. Castrillón et. al (2020) señalaron en estudios previos la existencia de un fenómeno de materia sedimentable muy fuerte en esta zona. Todo esto, junto con la procedencia de las contribuciones máximas del factor, muy similar a la del factor 2 “combustión siderúrgica” sugieren que se trata de resuspensión de acopios o residuos procedentes de la industria metalúrgica.

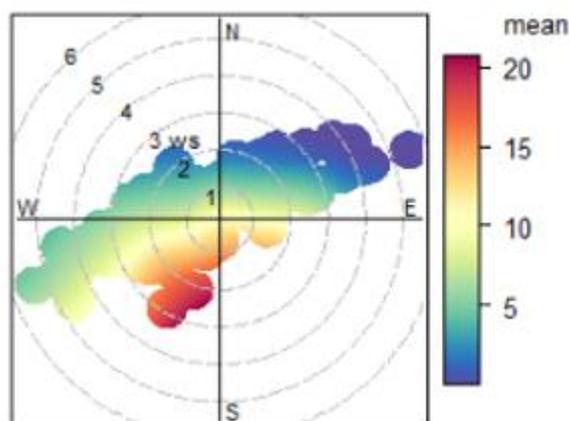


Figura 33. Gráfico polar de concentración del factor 6 “Emisiones fugitivas de resuspensión procedentes de la industria siderúrgica”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

El **factor 7**, “**Fuente difusa local**”, está caracterizado por Zn, Cd, Sn, Pb, Cu y Sb. Estos elementos se asocian generalmente a una fuente de tráfico típicamente asociada al desgaste de frenos (Cu, Sb, Sn) y ruedas (Zn) (no a las emisiones del motor, Schauer et al., 2006, entre otros). Sin embargo, el factor presenta concentraciones más altas de lo esperadas en metales pesados como Pb, Ni, As o Cr. Las aportaciones máximas de este factor se dan independientemente de la dirección del viento y con velocidades de viento no muy elevadas o nulas (Figura 34), por lo que se asocia a la resuspensión de emisiones industriales depositadas a lo largo del tiempo sobre el firme de rodadura, conjuntamente con los productos de abrasión de frenos y ruedas. Esta fuente supuso el 11.6 % de la concentración de PM10 media.

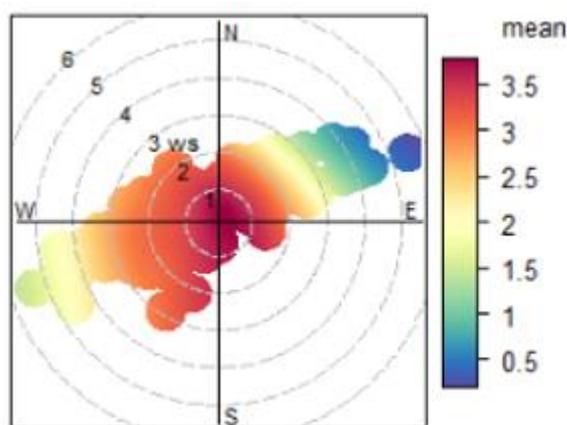


Figura 34. Gráfico polar de concentración del factor 7 “Fuente difusa local”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Por último, el “**Aerosol marino**” (**factor 8**), supuso un 16.1 % de la concentración de PM10 media debido a la proximidad de la estación de medida al mar. Los indicadores de este factor fueron Cl, Na y Mg. Las aportaciones procedentes del oeste podrían explicarse por la llegada de aerosol marino procedente de la ría de Avilés cuando los vientos son superiores a $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 35).

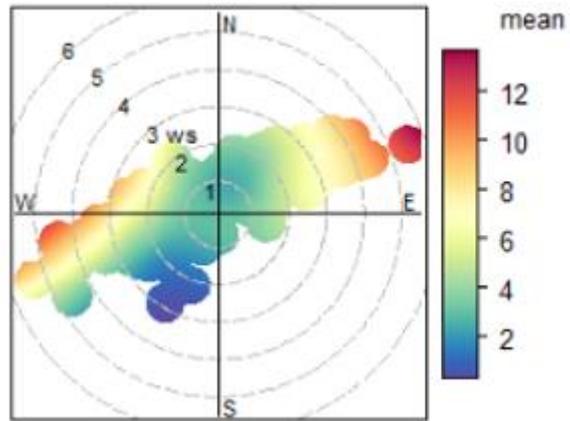


Figura 35. Gráfico polar de concentración del factor 8 “Aerosol marino”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

5. CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio de contribución de fuentes al material particulado en suspensión inferior a 10 μm (PM10) en la ciudad de Gijón, concretamente en su zona oeste, que está altamente industrializada. Para este estudio se han recogido 448 muestras diarias de PM10, en una unidad móvil de Control de la Contaminación Atmosférica entre mayo de 2019 y septiembre de 2020.

El valor promedio de PM10 para el periodo estudiado ha sido de $31.4 \pm 15.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. El VLD ($50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se ha superado en 44 ocasiones, lo que supone el 9.8% de los días muestreados. El percentil 90.4 ha sido de $50.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para todo el periodo estudiado, excediendo el valor límite ($50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Sin embargo, tras el descuento de episodios naturales de aportes transfronterizos, el número de superaciones sería (7.8% de los días) y el percentil 90.4 tras estos descuentos $49.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, por lo que no se ha superado el límite marcado por la normativa, aunque los valores registrados son muy próximos a él.

Además de determinar la concentración de PM10 gravimétricamente, se ha realizado una caracterización química detallada de 143 muestras, con frecuencia de 1 de cada 3 días: determinación de concentración total de elementos mayores y traza, compuestos inorgánicos solubles, OC y EC. Además, se ha determinado la concentración de 26 compuestos orgánicos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y otros trazadores como hopanos, alcanos y azúcares.

Los componentes mayoritarios de PM10 son la materia mineral (26 %), la materia orgánica (19 %) y aerosoles inorgánicos secundarios (SIA, SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ , 13%). Destacan las elevadas concentraciones de Fe. Aplicando ecuaciones basadas en los ratios de Al/Fe en la corteza terrestre se ha estimado la contribución de Fe natural y se ha podido calcular la contribución de Fe de origen antrópico, identificado como Fe industrial, que supone el 94% del Fe total y, en promedio, el 12% de la concentración de PM10. La concentración media anual de Fe industrial es de $3.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, alcanzando contribuciones medias diarias de hasta $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. La alta correlación de Fe industrial con otros elementos de la fracción mineral sugiere un origen mayoritario común.

La comparación de las concentraciones medias obtenidas con los rangos de concentración anual para otras estaciones urbanas indica que el área de estudio presenta valores elevados de Fe, Mn, EC, As, Na y Cl. Atendiendo a las fracciones, calculadas por determinación indirecta, la zona estudiada presenta niveles muy altos de aerosol marino, debido a la

proximidad del mar, y Fe industrial, debido a la influencia de la industria siderúrgica. La concentración de la fracción crustal, aunque se encuentra dentro de este rango, es mucho más alta de lo esperado para un entorno con el clima atlántico como el de Gijón. Las frecuentes precipitaciones de la región, con predominancia de zonas verdes con vegetación y ausencia de zonas áridas, sugieren que la existencia de una fuente antropogénica emisora de materia mineral.

La concentración media de Pb ($9 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) es muy inferior al valor límite anual establecido por la Directiva 2008/50/CE ($500 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$). Las concentraciones de BaP, As, Cd y Ni (0.7, 0.9, 0.2 y $1.9 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente) son inferiores a los valores objetivo establecidos por la Directiva 2004/107/CE (1, 6, 5 y $20 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente). No obstante, los niveles de BaP y As son superiores a los generalmente registrados en zonas urbanas de España, probablemente debido a aportes de quema de biomasa (BaP) y carbón (As).

El análisis de contribución de fuentes permitió identificar 8 fuentes principales de contaminación en PM10: quema de biomasa (7.4 %), combustión siderúrgica (7.8 %), nitrato secundario (15.3 %), sulfato secundario (6.0 %), sínter (4.5 %), fugitivas de resuspensión siderúrgica (28.5 %), fuente difusa de resuspensión local (mezcla de resuspensión de productos de abrasión de frenos y ruedas, y de metales industriales depositados sobre el firme de rodadura) (11.6 %) y aerosol marino (16.1 %).

Las emisiones fugitivas de resuspensión, procedentes de la industria siderúrgica, confirman la fuerte correlación entre Fe y elementos minerales detectada en las determinaciones indirectas. Esta fuente explica el 61% del Fe y, junto con la de combustión siderúrgica, explicarían las altas concentraciones detectadas de EC.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente informe agradecen al MITERD la financiación de los trabajos realizados; al grupo de investigación de Ingeniería Ambiental (GIA) de la Universidad de Oviedo y a su IP Leonor Castrillón, la cesión del equipo y el apoyo durante el muestreo; y al Principado de Asturias la instalación de la unidad móvil, la cesión de los datos meteorológicos y su apoyo en la interpretación de los resultados.

7. REFERENCIAS

- AAI ArcelorMittal, 2008. Resolución de 2 de mayo de 2008, de la Consejería de Medio Ambiente y Desarrollo Rural, por la que se otorga autorización ambiental integrada a instalación industrial. Expte. AAI-022/06.
- AAI ArcelorMittal, 2014. Resolución de 10 de noviembre de 2014, de la Consejería de Fomento, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente, por la que se modifica y actualiza la autorización ambiental integrada de la instalación industrial “Factorías de Gijón y Avilés”, ubicada enterrenos de los términos municipales de Gijón, Corvera de Asturias, Avilés, Carreño y Gozón. Exptes. AAI-22/13, AAI-82/06 y AAI-82/13
- AAI ArcelorMittal, 2018. Resolución de 4 de diciembre de 2018, de la Consejería de Infraestructuras, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente, por la que se revisa la autorización ambiental integrada de las instalaciones de los Sinter, la Acería y los Hornos Altos para adaptarlas al «documento de conclusiones sobre las MTD en la producción siderúrgica». (Expte. AAI-022/1S).
- AAI Térmica de Aboño, 2008. Resolución de 23 de abril de 2008, de la Consejería de Medio Ambiente y Desarrollo Rural, por la que se otorga autorización ambiental integrada a instalación industrial. Expte. AAI-020/05.
- AAI Térmica de Aboño, 2019. Resolución de 22 de marzo de 2019, de la Consejería de Infraestructuras, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente, por la que se revisa la autorización ambiental integrada de la instalación industrial Central Térmica de Carbón de Aboño de la empresa Hidroeléctrica del Cantábrico, S.A., de acuerdo al capítulo V y anexo II del Reglamento de Emisiones Industriales. Expte. AAI-020/M1-16
- 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., Mitosinkova 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:10.5194/acp-16-6107-2016.
- Autoridad Portuaria de Gijón, 2020. Memoria anual de 2019. <https://www.puertogijon.es/wp-content/uploads/2020/08/Memoria-2019.pdf> (18 de junio de 2021)
- Ayuntamiento de Gijón, 2015. Padrón de habitantes por barrios y sexo. <https://observa.gijon.es/explore/dataset/padron-de-habitantes-actual-poblacion-urbana-por-barrios-y-sexo/table/> (4 de abril de 2021)
- 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.

- Carslaw D.C. and K. Ropkins (2012). openair – an R package for air quality data analysis. Environmental Modelling & Software. Volume 27-28, pp 52-61.
- Castrillón L., Negral L., Marañón E., Suarez-Peña B., Lara R., 2020. Estudio de la naturaleza, origen y comportamiento de las partículas sedimentables atmosféricas en la zona oeste de Gijón y este de Carreño. Gobierno del Principado de Asturias
- CCOO Asturias, 2019. La biomasa forestal y su potencial desarrollo en Asturias. Comisiones Obreras. <https://industria.ccoo.es/7f8d6367a7b38028315d0e002cd6eb65000060.pdf> (15 de mayo de 2021)
- Cementos Tudela Veguin, 2020. Fábrica de Cementos de Aboño. <http://www.cementostudelaveguin.com/instalaciones.php?tipo=1&lugar=Abo%26ntilde%3Bo> (22 de junio de 2021)
- Clarisse L., Van Damme M., Clerbaux C., Coheur P.-F., 2019. Tracking down global NH3 point sources with wind-adjusted superresolution. Atmospheric Measurement Techniques, 12, 5457-5473. doi: 10.5194/amt-12-5457-2019
- DGT, 2020. Parque de vehículos 2019. <https://www.dgt.es/es/seguridad-vial/estadisticas-e-indicadores/parque-vehiculos/tablas-estadisticas/2019/> (5 mayo de 2021)
- Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente (DOUE 23 de 26/01/2005)
- Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa (DOUE 152 de 11/06/2008)
- Directiva (UE) 2015/1480 de la Comisión de 28 de agosto de 2015 por la que se modifican varios anexos de las Directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo en los que se establecen las normas relativas a los métodos de referencia, la validación de datos y la ubicación de los puntos de muestreo para la evaluación de la calidad del aire ambiente.
- EDP, 2021. Central Térmica de Aboño. <https://espana.edp.com/es/abono> (22 de abril de 2021)
- EEA, 2020. Air quality in Europe - 2020 report. European Environment Agency. <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2020-report> (20/03/2021)
- FAEN, 2018. Energía en Asturias. Fundación Asturiana de la Energía. https://www.faen.es/wp-content/uploads/2016/06/BEPA_2018_04.pdf (22 de abril de 2021)
- Gobierno del Principado de Asturias, 2021. Plan aire Gijón oeste: Plan de acción a corto plazo para la reducción de los niveles de partículas en suspensión en la atmósfera de la zona oeste de Gijón. <https://www0.asturias.es/portal/site/medioambiente/menuitem.1340904a2df84e62fe47421ca6108a0c/?vgnnextoid=3ab4779e14bfc610VgnVCM10000097030a0aRCRD&i18n.http.lan g=es> (6 junio de 2021)
- IASI, 2021. Global ammonia point sources as seen by IASI satellite instruments. Université Libre de Bruxelles. Spectroscopy, Quantum Chemistry and Atmospheric Remote Sensing Service. <https://www2.ulb.ac.be/cpm/NH3-IASI.html> (6 de abril de 2021)
- IDEPA, 2021. Demografía y población. Instituto de Desarrollo Económico del Principado de Asturias. <https://www.idepa.es/conocimiento/asturias-en-cifras/demografia> (20 de junio de 2021)
- INE, 2008. Encuesta de Hogares y Medio Ambiente 2008. VIVIENDAS: Clasificación por características de la Vivienda. Instituto Nacional de Estadística. <https://www.ine.es/jaxi/Tabla.htm?path=/t25/p500/2008/p01/10/&file=01007.px&L=0> (23 de marzo de 2021)

- INE, 2021. Asturias: Población por municipios y sexo. Instituto Nacional de Estadística. <https://www.ine.es/jaxiT3/Datos.htm?t=2886> (23 de marzo de 2021)
- Izquierdo J., 2017. Estudio de los niveles, composición y contribución de fuentes en el material particulado en suspensión en el sur de la ciudad de Gijón. Universidad de Oviedo.
- Jaiswal A., Samuel C., Kadabgaon V. M., 2018. Statistical trend analysis and forecast modeling of air pollutants. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 4(4), 427-438. doi: 10.22034/GJESM.2018.04.004
- Köppen. W. 1884. Traducido por Volken. E.; Brönnimann. S. The thermal zones of the earth according to the duration of hot, moderate and cold periods and to the impact of heat on the organic world. *Meteorologische Zeitschrift* (2011). 20 (3): 351–360. Bibcode:2011MetZe..20..351K. doi: 10.1127/0941-2948/2011/105
- MITERD, 2021. Histórico de Informes de Episodios Naturales. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/evaluacion-datos/fuentes-naturales/anuales.aspx> (21 de mayo de 2021)
- Negral L., Suárez-Peña B., Amado A., Megido L., Lara R., Marañón E., Castrillón L., 2021. Settleable matter in a highly industrialized area: Chemistry and health risk assessment. *Chemosphere*. 274, 129751. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129751
- Nriagu J.O., 1989. Natural versus anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. J.M. Pacyna, B. Ottar (Eds.), *Control and Fate of Atmospheric Trace Metals*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 3-13. doi: 10.1007/978-94-009-2315-7_1
- 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. doi: 10.1002/env.3170050203
- PRTR, 2020. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. <http://www.prtr.es/es/informes/industrialactivitypollutant.aspx> (2 de junio de 2021)
- Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Plana F., Mantilla E., Ruiz C.R., 2001. Monitoring of PM10 and PM2.5 around primary particulate anthropogenic emission sources. *Atmospheric Environment* 35. 845–858. doi: 10.1016/S1352-2310(00)00387-3
- Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire (BOE 25 de 29/01/2011).
- Schauer J.J., Lough G.C., Shafer M.M., Christensen W.F., Arndt M.F., DeMinter J.T., Park J.-S., 2006. Characterization of Metals Emitted from Motor Vehicles. Health Effects Institute. Report 133/2006. 88 pp. <https://www.healtheffects.org/system/files/Schauer.pdf>
- van Drooge B. L., Lopez J. F., Grimalt, J. O., 2012. Influences of natural emission sources (wildfires and Saharan dust) on the urban organic aerosol in Barcelona (Western Mediterranean Basin) during a PM event. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(9), 4159-4167. doi: 10.1007/s11356-012-0890-4
- Xie R.K., Seip H.M., Wibetoe G., Nori S. McLeod C.M., 2006. Heavy coal combustion as the dominant source of particulate pollution in Taiyuan, China, corroborated by high concentrations of arsenic and selenium in PM10. *Sci. Total. Environ.* 370, 2-3, 409-415. doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.07.004
- Yan C, Zheng M., Sullivan A.M.P., Shen G., Chen Y., Wang S., Zhao B., Cai S., Desyaterik Y., Li X., Zhou T., Gustafsson Ö., Collett J.L., 2018. Residential Coal Combustion as a Source of Levoglucosan in China. *Environ. Sci. Technol.* 52, 3, 1665–1674. doi: 10.1021/acs.est.7b05858

ANEXO

Tabla A 1. Concentraciones diarias de PM10 entre mayo de 2019 y septiembre de 2020 en Gijón (1/3).

Fecha	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						
28/05/2019	37.54	14/07/2019	26.00	21/08/2019	29.12	28/09/2019	44.69
31/05/2019	44.29	15/07/2019	34.04	22/08/2019	52.12	29/09/2019	36.42
03/06/2019	19.76	16/07/2019	40.71	23/08/2019	48.72	30/09/2019	21.87
06/06/2019	22.79	17/07/2019	20.83	24/08/2019	49.64	01/10/2019	32.96
09/06/2019	13.31	18/07/2019	36.41	25/08/2019	37.83	02/10/2019	12.85
11/06/2019	26.07	19/07/2019	37.92	26/08/2019	25.04	03/10/2019	34.27
12/06/2019	19.45	20/07/2019	28.94	27/08/2019	22.01	04/10/2019	18.67
13/06/2019	28.05	21/07/2019	17.73	28/08/2019	27.38	05/10/2019	39.32
14/06/2019	30.11	22/07/2019	27.08	29/08/2019	21.47	06/10/2019	26.78
15/06/2019	20.42	23/07/2019	29.37	30/08/2019	22.42	07/10/2019	51.91
16/06/2019	35.96	24/07/2019	31.65	31/08/2019	18.25	08/10/2019	33.52
17/06/2019	39.08	25/07/2019	33.33	01/09/2019	14.98	09/10/2019	36.60
18/06/2019	38.16	26/07/2019	20.64	02/09/2019	19.34	10/10/2019	37.99
19/06/2019	49.67	27/07/2019	21.50	03/09/2019	44.24	11/10/2019	37.83
20/06/2019	25.28	28/07/2019	35.56	04/09/2019	39.45	12/10/2019	26.27
21/06/2019	8.47	29/07/2019	36.69	05/09/2019	25.41	13/10/2019	25.20
22/06/2019	58.92	30/07/2019	27.69	06/09/2019	31.36	14/10/2019	11.96
23/06/2019	36.65	31/07/2019	41.15	07/09/2019	49.72	15/10/2019	21.30
24/06/2019	17.94	01/08/2019	18.97	08/09/2019	34.13	16/10/2019	24.91
25/06/2019	35.45	02/08/2019	40.87	09/09/2019	30.74	17/10/2019	23.98
26/06/2019	25.93	03/08/2019	27.16	10/09/2019	26.35	18/10/2019	28.53
27/06/2019	46.43	04/08/2019	36.80	11/09/2019	24.82	19/10/2019	9.40
28/06/2019	22.71	05/08/2019	19.31	12/09/2019	48.00	20/10/2019	13.04
29/06/2019	14.43	06/08/2019	40.46	13/09/2019	20.54	21/10/2019	24.91
30/06/2019	15.18	07/08/2019	27.99	14/09/2019	42.00	22/10/2019	18.44
01/07/2019	16.49	08/08/2019	37.03	15/09/2019	34.16	23/10/2019	17.92
02/07/2019	26.76	09/08/2019	25.39	16/09/2019	33.78	24/10/2019	19.21
03/07/2019	21.87	10/08/2019	29.92	17/09/2019	36.99	25/10/2019	37.83
04/07/2019	38.39	11/08/2019	17.54	18/09/2019	47.13	26/10/2019	61.31
05/07/2019	34.81	12/08/2019	26.66	19/09/2019	45.65	27/10/2019	36.71
06/07/2019	22.97	13/08/2019	38.09	20/09/2019	51.65	28/10/2019	44.10
07/07/2019	35.97	14/08/2019	31.17	21/09/2019	22.42	29/10/2019	42.02
08/07/2019	21.67	15/08/2019	19.53	22/09/2019	48.43	30/10/2019	35.35
09/07/2019	29.29	16/08/2019	38.56	23/09/2019	42.80	31/10/2019	24.46
10/07/2019	47.19	17/08/2019	30.82	24/09/2019	27.64	01/11/2019	20.80
11/07/2019	42.97	18/08/2019	24.78	25/09/2019	28.13	02/11/2019	15.78
12/07/2019	22.34	19/08/2019	24.55	26/09/2019	44.67	03/11/2019	16.82
13/07/2019	18.12	20/08/2019	21.25	27/09/2019	32.41	04/11/2019	10.48

Tabla A 2. Concentraciones diarias de PM10 entre mayo de 2019 y septiembre de 2020 en Gijón (2/3).

Fecha	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						
05/11/2019	14.48	13/12/2019	9.27	20/01/2020	22.53	07/03/2020	34.39
06/11/2019	15.31	14/12/2019	20.72	21/01/2020	18.96	08/03/2020	38.64
07/11/2019	13.18	15/12/2019	21.98	22/01/2020	25.24	09/03/2020	44.87
08/11/2019	17.43	16/12/2019	9.14	23/01/2020	42.39	10/03/2020	102.99
09/11/2019	17.20	17/12/2019	15.24	24/01/2020	66.97	11/03/2020	46.51
10/11/2019	19.34	18/12/2019	21.59	25/01/2020	53.29	12/03/2020	31.82
11/11/2019	31.19	19/12/2019	17.84	26/01/2020	46.17	13/03/2020	28.67
12/11/2019	11.61	20/12/2019	22.00	27/01/2020	30.87	14/03/2020	43.76
13/11/2019	10.58	21/12/2019	30.45	28/01/2020	26.06	15/03/2020	39.91
14/11/2019	12.39	22/12/2019	12.35	29/01/2020	42.04	16/03/2020	18.95
15/11/2019	15.02	23/12/2019	39.33	30/01/2020	51.02	17/03/2020	44.70
16/11/2019	11.49	24/12/2019	71.52	31/01/2020	59.03	18/03/2020	21.02
17/11/2019	14.05	25/12/2019	53.42	01/02/2020	41.24	19/03/2020	31.44
18/11/2019	22.43	26/12/2019	50.16	02/02/2020	83.56	20/03/2020	35.60
19/11/2019	33.66	27/12/2019	58.73	03/02/2020	105.83	21/03/2020	50.24
20/11/2019	38.67	28/12/2019	70.12	04/02/2020	21.60	22/03/2020	42.90
21/11/2019	38.27	29/12/2019	63.18	05/02/2020	20.06	23/03/2020	28.06
22/11/2019	45.86	30/12/2019	76.51	06/02/2020	69.91	24/03/2020	34.79
23/11/2019	16.15	31/12/2019	62.90	07/02/2020	64.09	25/03/2020	64.25
24/11/2019	25.04	01/01/2020	47.45	08/02/2020	32.09	26/03/2020	47.86
25/11/2019	32.72	02/01/2020	82.09	09/02/2020	36.04	27/03/2020	59.93
26/11/2019	27.22	03/01/2020	49.20	10/02/2020	33.43	28/03/2020	53.03
27/11/2019	10.08	04/01/2020	31.09	20/02/2020	34.91	29/03/2020	62.91
28/11/2019	14.85	05/01/2020	52.03	21/02/2020	37.62	23/04/2020	23.71
29/11/2019	24.42	06/01/2020	66.30	22/02/2020	42.39	24/04/2020	27.38
30/11/2019	23.01	07/01/2020	49.10	23/02/2020	49.00	25/04/2020	19.88
01/12/2019	37.27	08/01/2020	76.86	24/02/2020	39.58	26/04/2020	21.47
02/12/2019	20.46	09/01/2020	44.80	25/02/2020	24.21	27/04/2020	20.00
03/12/2019	27.63	10/01/2020	33.50	26/02/2020	20.88	28/04/2020	15.00
04/12/2019	51.44	11/01/2020	42.31	27/02/2020	91.66	29/04/2020	25.26
05/12/2019	41.62	12/01/2020	52.42	28/02/2020	131.21	30/04/2020	12.96
06/12/2019	42.41	13/01/2020	66.86	29/02/2020	42.54	01/05/2020	7.28
07/12/2019	38.18	14/01/2020	54.58	01/03/2020	29.32	02/05/2020	17.82
08/12/2019	26.47	15/01/2020	35.51	02/03/2020	14.63	03/05/2020	25.10
09/12/2019	55.49	16/01/2020	44.34	03/03/2020	29.16	04/05/2020	51.53
10/12/2019	56.07	17/01/2020	29.07	04/03/2020	18.38	05/05/2020	34.82
11/12/2019	23.55	18/01/2020	41.91	05/03/2020	36.24	06/05/2020	35.31
12/12/2019	13.94	19/01/2020	21.90	06/03/2020	25.45	07/05/2020	38.76

Tabla A 3. Concentraciones diarias de PM10 entre mayo de 2019 y septiembre de 2020 en Gijón (3/3).

Fecha	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						
08/05/2020	21.62	13/06/2020	27.01	19/07/2020	37.51	24/08/2020	21.63
09/05/2020	18.02	14/06/2020	26.03	20/07/2020	7.14	25/08/2020	25.70
10/05/2020	10.61	15/06/2020	26.50	21/07/2020	26.57	26/08/2020	15.09
11/05/2020	19.08	16/06/2020	22.34	22/07/2020	28.05	27/08/2020	16.29
12/05/2020	21.01	17/06/2020	13.75	23/07/2020	32.36	28/08/2020	17.13
13/05/2020	13.17	18/06/2020	19.42	24/07/2020	20.56	29/08/2020	16.76
14/05/2020	19.54	19/06/2020	21.74	25/07/2020	26.83	30/08/2020	22.77
15/05/2020	28.56	20/06/2020	31.33	26/07/2020	24.86	31/08/2020	29.95
16/05/2020	31.63	21/06/2020	39.21	27/07/2020	25.65	01/09/2020	27.55
17/05/2020	32.62	22/06/2020	26.78	28/07/2020	9.84	02/09/2020	27.35
18/05/2020	38.17	23/06/2020	26.07	29/07/2020	16.84	03/09/2020	39.56
19/05/2020	36.01	24/06/2020	30.07	30/07/2020	31.62	04/09/2020	50.56
20/05/2020	45.21	25/06/2020	33.37	31/07/2020	21.64	05/09/2020	14.55
21/05/2020	39.22	26/06/2020	24.04	01/08/2020	19.07	06/09/2020	13.32
22/05/2020	32.87	27/06/2020	46.39	02/08/2020	16.07	07/09/2020	36.24
23/05/2020	15.77	28/06/2020	18.64	03/08/2020	25.56	08/09/2020	27.07
24/05/2020	20.07	29/06/2020	12.42	04/08/2020	22.16	09/09/2020	34.88
25/05/2020	28.37	30/06/2020	38.52	05/08/2020	46.45	10/09/2020	34.04
26/05/2020	34.95	01/07/2020	24.24	06/08/2020	36.94	11/09/2020	31.82
27/05/2020	32.49	02/07/2020	20.77	07/08/2020	24.46	12/09/2020	22.05
28/05/2020	38.44	03/07/2020	18.92	08/08/2020	34.59	13/09/2020	54.27
29/05/2020	51.79	04/07/2020	35.01	09/08/2020	18.35	14/09/2020	52.94
30/05/2020	28.05	05/07/2020	30.18	10/08/2020	28.76	15/09/2020	44.53
31/05/2020	40.50	06/07/2020	20.22	11/08/2020	35.14	16/09/2020	35.03
01/06/2020	29.81	07/07/2020	29.04	12/08/2020	18.16	17/09/2020	35.26
02/06/2020	24.11	08/07/2020	25.76	13/08/2020	11.01	18/09/2020	22.51
03/06/2020	25.96	09/07/2020	26.17	14/08/2020	21.73	19/09/2020	36.36
04/06/2020	20.38	10/07/2020	11.87	15/08/2020	26.51	20/09/2020	24.55
05/06/2020	20.32	11/07/2020	17.18	16/08/2020	20.25	21/09/2020	26.19
06/06/2020	11.63	12/07/2020	30.15	17/08/2020	21.97	22/09/2020	32.83
07/06/2020	12.69	13/07/2020	28.76	18/08/2020	20.71	23/09/2020	20.95
08/06/2020	16.26	14/07/2020	19.29	19/08/2020	32.09	24/09/2020	20.68
09/06/2020	26.54	15/07/2020	14.14	20/08/2020	15.20	25/09/2020	22.18
10/06/2020	33.93	16/07/2020	10.96	21/08/2020	39.87	26/09/2020	15.05
11/06/2020	27.97	17/07/2020	17.92	22/08/2020	28.71	27/09/2020	29.17
12/06/2020	12.75	18/07/2020	29.49	23/08/2020	22.97	28/09/2020	44.49