



CONTRIBUCIÓN DE FUENTES DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO EN ESTACIONES DE TRÁFICO DE ANDALUCÍA

Daniel Muñoz Parrado

Trabajo entregado para la obtención del grado de Máster en
“Tecnología Ambiental”

Modalidad: “Investigación”

Septiembre / 2022

Directores:

Ana M. Sánchez de la Campa Verdonga

Jesús D. de la Rosa Díaz



Dña. Ana M. Sánchez de la Campa Verdoná, DNI: 75815501A y Profesora Titular en el departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Huelva y, **D. Jesús de la Rosa Díaz**, DNI: 29775115M y Catedrático en el departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Huelva.

INFORMAN:

Que el trabajo titulado **“Contribución de fuentes del material particulado atmosférico en estaciones de tráfico de Andalucía”** presentado por **D. Daniel Muñoz Parrado**, con N.I.E.: **Y9179627L**, ha sido realizado en **“Centro de Investigación en Química Sostenible - CIQSO”**, bajo mi dirección, y autorizo su presentación y defensa como **Trabajo Fin de Máster** (Modalidad: Trabajo de Investigación), para el Máster Universitario en Tecnología Ambiental de la Universidad de Huelva.

En Huelva, a 19 de septiembre de 2022

Firmado por SANCHEZ DE LA CAMPA VERDONA ANA MARIA - 75815501A el día 19/09/2022 con un certificado emitido por AC FNMT Usuarios

Firmado por DE LA ROSA DIAZ JESUS DAMIAN - 29775115M el día 19/09/2022 con un certificado emitido por AC FNMT Usuarios

Fdo.: Ana M. Sánchez de la Campa Verdoná

Fdo.: Jesús D. de la Rosa Díaz

RESUMEN

El PM10 es uno de los contaminantes que se encuentran regulados por la actual legislación europea y nacional, por lo que se mantiene una estrecha vigilancia de los niveles del mismo en áreas urbanas, sobre todo en zonas con fuerte influencia del tráfico rodado.

En este trabajo se ha realizado una caracterización química del PM10 para determinar los componentes mayoritarios y minoritarios, a partir de los cuales se ha llevado a cabo un estudio de contribución de fuentes. Se han seleccionado tres estaciones de tráfico representativas de Andalucía durante el año 2021: Granada Norte (Granada), Marbella Arco (Málaga) y Torneo (Sevilla). El estudio gravimétrico pone de manifiesto que según el percentil 90.4, las estaciones de Granada Norte y Marbella Arco incumplen el VLD ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$), sin embargo, todas cumplen con el valor límite anual ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Los resultados de composición química muestran que los componentes mayoritarios presentes en el PM10 son la materia mineral el principal, siendo este un rasgo común en las tres estaciones. Elementos traza como Ni, As y Cd, regulados en la Directiva 2004/107/CE, cumplen con los valores límites anuales establecidos en las estaciones de estudio y las concentraciones de Pb son inferiores al valor límite anual según la Directiva 2008/50/CE.

El estudio de contribución de fuentes a partir del PMF v.5, ha permitido identificar cuatro fuentes (Tráfico, Marino, Mineral y Regional) en Marbella Arco y Torneo, y una quinta (Combustión) en Granada Norte. Las mayores contribuciones de origen marino y del tráfico se producen en Marbella con un 26% ($8.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y 32% ($10.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) respectivamente, mientras que la mayor contribución mineral (38%, $10.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y regional (20%, $5.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) fue en Torneo. Solo en Granada Norte se identificó una fuente adicional (Combustión) asociada a la quema de biomasa en el entorno del núcleo urbano, con un aporte del 30% ($8.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$), siendo el período de noviembre a marzo el de mayor contribución.

Las especies químicas asociadas al tráfico se originan por las emisiones exhaust y no-exhaust de vehículos. En la fuente de origen marino el mayor aporte al PM10 se produce en zonas próximas a la costa (estación Marbella Arco). La mayor contribución de origen mineral coincide con los períodos de mayor sequía del año, influenciada, además, por las intrusiones de polvo sahariano en el sur de España. Se determinó que la fuente Regional está caracterizada por aerosoles secundarios (nitrato, sulfato y amonio) y elementos traza (Ni+V).

Los resultados del estudio muestran similitud con los perfiles químicos obtenidos en estaciones de tráfico de Andalucía y Palermo (Italia) durante el año 2005, donde se observa una tendencia a la disminución en el 2021 de elementos como Cr, Ni, Cu, Zn, Sb asociados al tráfico.

ABSTRACT

PM₁₀ is one of the pollutants that are regulated by current European and national legislation, so that levels are closely monitored in urban areas, especially in areas with strong influence of road traffic.

In this work, a chemical characterization of PM₁₀ has been carried out to determine the majority and minority components, from which a source contribution study has been carried out. Three representative traffic stations in Andalusia have been selected for the year 2021: Granada Norte (Granada), Marbella Arco (Málaga) and Torneo (Seville). The gravimetric study shows that according to the 90.4 percentile, the Granada Norte and Marbella Arco stations do not comply with the VLD (50 µg/m³), however, all of them successfully comply with the annual limit value (40 µg/m³). The chemical composition results show that the major components present in PM₁₀ are the main mineral matter, being this a common feature in all three stations. Trace elements such as Ni, As and Cd, regulated in Directive 2004/107/EC, comply with the annual limit values established in the study stations and Pb concentrations are lower than the annual limit value according to Directive 2008/50/EC.

The source contribution study from the PMF v.5, has identified four sources (Traffic, Marine, Mineral and Regional) in Marbella Arco and Torneo, and a fifth (Combustion) in Granada Norte. The highest contributions of marine and traffic origin occur in Marbella with 26% (8.3 µg/m³) and 32% (10.2 µg/m³) respectively, while the highest mineral (38%, 10.4 µg/m³) and regional (20%, 5.3 µg/m³) contribution was in Torneo. Only in Granada Norte was an additional source identified (Combustion) associated with biomass burning in the urban core environment, with a contribution of 30% (8.7 µg/m³), being the period from November to March the one with the highest contribution.

The chemical species associated with traffic originate from exhaust and non-exhaust emissions from vehicles. In the marine origin source, the greatest contribution to PM₁₀ occurs in areas near the coast (Marbella Arco station). The greatest contribution of mineral origin coincides with the periods of greatest drought of the year, also influenced by the entry of Saharan dust in southern Spain. It was determined that the regional source is characterized by secondary aerosols (nitrate, sulfate and ammonium) and trace elements (Ni+V).

The results of the study show similarity with the chemical profiles obtained in traffic stations in Andalusia and Palermo (Italy) during 2005, where a decreasing trend is observed in 2021 of elements such as Cr, Ni, Cu, Zn, Sb associated with traffic.

AGRADECIMIENTOS

A todas aquellas personas que estuvieron presentes en este largo camino y han formado parte de esta etapa de mi vida.

Primeramente, agradecer a mis tutores Ana y Jesús, los cuales son excelentes profesionales y grandes seres humanos que me han brindado su apoyo, paciencia y dedicación constante desde el minuto uno.

A la UNIA, por darme la oportunidad de formar parte de ella y confiar en mi al otorgarme esta beca, y a todo el claustro de profesores de la UHU por su excelente docencia.

A Rafael, por su gran trabajo como Director del Máster, muy atento en todo momento y comprometido con sus estudiantes.

A mis amigos Daide, Miguel y Lester que me han acompañado por esta travesía desde hace más de 7 años.

Y en especial a mi familia, por su amor infinito y apoyo incondicional en la distancia, a quienes les dedico todos y cada uno de mis logros.

A todos, gracias infinitas...

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Estado del arte	1
1.2. Contaminación por material particulado atmosférico	2
1.3. Contaminación del aire por tráfico rodado	4
1.3.1. Material particulado relacionado con el escape de los vehículos	5
1.3.2. Material particulado relacionado con la resuspensión del firme	5
1.4. Calidad del aire por material particulado atmosférico de Andalucía	6
1.4.1. Actividad industrial	6
1.4.2. Minería	9
1.4.3. Combustión de biomasa en zonas oliveras	10
1.4.4. Tráfico	10
1.5. Estaciones de tráfico de Andalucía	11
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	13
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS	14
3.1. Estaciones de muestreo	14
3.2. Estudio gravimétrico	16
3.3. Preparación de muestras	16
3.4. Análisis Químico	17
3.5. Contribución de Fuentes (PMF5)	18
CAPÍTULO 4. RESULTADOS	21
4.1. Niveles de PM10	21
4.2. Composición química	22
4.2.1. Estación Granada Norte	22
4.2.2. Estación Marbella Arco	26
4.2.3. Estación Torneo	29
4.3. Contribución de fuentes	32
4.3.1. Estación Granada Norte	32
4.3.2. Estación Marbella Arco	34
4.3.3. Estación Torneo	37
CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN	40
5.1. Caracterización química entre estaciones	40
5.2. Análisis de contribución de fuentes PMF	44
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	46
REFERENCIAS	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación de los principales asentamientos industriales de Huelva.....	7
Figura 2. Ubicación de los principales polígonos industriales cerámicos de Bailén....	8
Figura 3. Ubicación de las zonas industriales más importantes de la comarca del campo de Gibraltar en Cádiz.	9
Figura 4. Ubicación de estación Granada Norte (Granada), Marbella Arco (Marbella, Málaga), y Torneo (Sevilla).....	15
Figura 5. Instrumentación empleada en el análisis de elementos traza (ICP-MS, Agilent 7900), mayores (ICP-OES, Agilent 5110), iones (Cromatografía Iónica, Methrom) y especies de C (Sunset), respectivamente.	18
Figura 6. Ejemplo de formato del archivo de entrada de concentraciones	1919
Figura 7. Evolución anual de PM10 en Granada Norte, Marbella Arco y Torneo durante el año 2021	21
Figura 8. Distribución de componentes químicos principales en PM10. Estación de Granada Norte.....	23
Figura 9. Evolución temporal de componentes químicos mayoritarios y traza en PM10. Estación Granada Norte.	23
Figura 10. Distribución de componentes químicos principales en PM10. Estación de Marbella.....	26
Figura 11. Evolución temporal de componentes químicos mayoritarios y traza en PM10. Estación Marbella.....	26
Figura 12. Distribución de componentes químicos principales en PM10. Estación de Torneo.....	29
Figura 13. Evolución temporal de componentes químicos mayoritarios y traza en PM10. Estación Torneo.	29
Figura 14. Perfil químico de las fuentes de PM10 (expresado como contribución de elementos mayores y traza en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) determinadas en la estación de Granada Norte en el año 2021.....	32
Figura 15. Contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de PM10 en la estación de Calidad del aire de Granada Norte en el año 2021.	34

Figura 16. Perfil químico de las fuentes de PM10 (expresado como contribución de elementos mayores y traza en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) determinadas en la estación de Marbella en el año 2021.....	35
Figura 17. Contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de PM10 en la estación de Calidad del aire de Marbella en el año 2021.	36
Figura 18. Perfil químico de las fuentes de PM10 (expresado como contribución de elementos mayores y traza en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) determinadas en la estación de Torneo en el año 2021.....	37
Figura 19. Contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de PM10 en la estación de Calidad del aire de Torneo en el año 2021.	39
Figura 20. Comparación de la distribución de componentes químicos principales en PM10 (representados en % y $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente).	40
Figura 21. Comparación de componentes traza asociados al tráfico a partir del promedio de la concentración química durante el 2021, tomando como referencia el promedio de cuatro estaciones de tráfico de Andalucía durante el 2007 (de la Rosa et al., 2010).....	43
Figura 22. Comparación de componentes traza asociados al tráfico a partir del promedio de la concentración química durante el 2021, tomando como referencia el promedio de dos estaciones de tráfico en Palermo, Italia durante el 2005 (Dongarra et al., 2007).....	43
Figura 23. Contribución de fuentes a la concentración de PM10 por estaciones durante el año 2021 (representados en % y $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente).	44

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Análisis estacional de la concentración de PM10 en Granada Norte, Marbella Arco y Torneo durante el año 2021.	21
Tabla 2. Comparación del percentil 90.5 de la serie de datos con el valor límite diario.	22
Tabla 3. Composición química de PM10 correspondiente al año 2021. Estación Granada Norte.....	25
Tabla 4. Composición química de PM10 correspondiente al año 2021. Estación Marbella.....	28

Tabla 5. Composición química de PM10 correspondiente al año 2021. Estación Torneo.....	31
Tabla 6. Resumen de contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de PM10 en la estación de Calidad del aire de Granada Norte en el año 2021.....	33
Tabla 7. Resumen de contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de PM10 en la estación de Calidad del aire de Marbella en el año 2021.....	36
Tabla 8. Resumen de contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de PM10 en la estación de Calidad del aire de Torneo en el año 2021.	38
Tabla 9. Comparación de componentes mayoritarios del PM10 en las tres estaciones.	41
Tabla 10. Compuestos traza asociados al tráfico y concentración de Ni, As y Cd, regulados en la Directiva 2004/107/CE.	42

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Estado del arte

La contaminación atmosférica se ha convertido en los tiempos actuales en el principal foco de atención por parte de la comunidad internacional y en un enorme desafío ambiental para la humanidad. Los daños asociados a dicho impacto al medio ambiente hacen que cada día sea más difícil erradicarlos y, por tanto, son cada vez mayores los riesgos para la salud humana y la calidad de vida.

El aire que respiramos está compuesto por un 21 % de oxígeno y un 78 % de nitrógeno, y el resto se compone de trazas de gases. La contaminación del aire da como resultado niveles más altos de lo normal de ciertos gases en la atmósfera, lo que puede causar daños graves a la salud humana. Ejemplos de estos incluyen: óxidos de nitrógeno (NO₂), óxidos de azufre (SO₂), monóxido de carbono (CO), material particulado (PM), oxidantes fotoquímicos (como el ozono) y plomo (Pb), así como varios metales pesados del aire y compuestos orgánicos volátiles (COV) (Augustine, 2012).

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) aproximadamente el 99% de la población mundial respira un aire con altos niveles de contaminantes que superan los límites recomendados por la misma, con una mayor incidencia en los países menos desarrollados (Organización Mundial de la Salud, 2022). La mayoría de las actividades humanas, incluida la producción de energía, la agricultura, el transporte, los procesos industriales, la gestión de residuos y la calefacción y refrigeración residenciales, generan emisiones de gases y partículas contaminantes que alteran la composición de la atmósfera, lo que empeora la calidad del aire y el clima. Las políticas de calidad del aire que surgieron hace décadas se centraron en la reducción de emisiones, impulsadas principalmente por preocupaciones locales y regionales sobre la calidad del aire y el daño al ecosistema (Szopa et al., 2021). Estas políticas hacen posible, de una forma u otra, implementar medidas y estrategias en todo el mundo para reducir o limitar las emisiones a la atmósfera.

En Europa, las emisiones de contaminantes como NO_x, COVs, PM_{2.5}, SO₂, han disminuido significativamente en las últimas décadas, mejorando la calidad del aire en la Unión Europea (<https://bit.ly/3SaBbQv>). Sin embargo, las concentraciones de contaminantes en el aire siguen siendo altas y persisten los problemas de calidad. La mayoría de la población europea vive en áreas (especialmente ciudades) con niveles excesivos de contaminación por ozono, dióxido de nitrógeno y partículas (PM), lo que plantea graves riesgos para la salud (<https://bit.ly/3Lq09Jt>).

Según Hans Bruyninckx, Director Ejecutivo de la AEMA:

“La contaminación atmosférica provoca daños a la salud humana y a los ecosistemas. Una gran parte de la población vive en ambientes no saludables, si nos atenemos a los criterios en vigor. Para ser sostenible, Europa debe mostrarse ambiciosa e imponer requisitos legislativos más estrictos.”

En el caso específico de España, las evaluaciones de la calidad del aire demuestran que los principales problemas son similares a los de otros países en Europa, siendo,

en algunos casos, agravados por las especiales condiciones meteorológicas y geográficas que presenta el país.

La contaminación del aire, de igual forma, es parte de la problemática ambiental española. Por tal motivo, la normativa actual sobre calidad y evaluación del aire, está establecida en la Ley 38/1972, de 22 de diciembre, de Protección del Ambiente Atmosférico y en la Directiva 96/62/CE (Directiva Marco de Calidad del Aire). Esta normativa sobre calidad del aire viene representada por las siguientes normas:

- Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.
- Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.

Con esta ley se actualiza la base legal para los desarrollos relacionados con la evaluación y la gestión de la calidad del aire en España, con el objetivo de alcanzar unos niveles óptimos de calidad del aire y así evitar, prevenir o reducir riesgos o efectos negativos sobre la salud humana, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza (Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera, 2007).

De acuerdo al Artículo 3 del Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire, las Comunidades Autónomas (y las Entidades Locales cuando corresponda según la legislación vigente), son las responsables en su ámbito territorial de mantener el control y evaluación de las concentraciones de contaminantes regulados por la normativa (Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire., 2011).

En Andalucía, las principales actividades con mayor influencia en la calidad del aire urbano son, fundamentalmente, aquellas derivadas del transporte, aunque también influyen significativamente la actividad industrial, así como la calefacción residencial. No obstante, la calidad del aire también puede verse especialmente comprometida por otras actividades derivadas de los olivares (entre las que se destaca la combustión de biomasa) y la actividad industrial en pequeña y gran escala.

A pesar de los importantes esfuerzos para reducir las emisiones contaminantes a la atmósfera en los últimos años, todavía existen ciertos problemas con la calidad del aire, y tratar de abordarlos debe ser parte de las prioridades de la agenda política de las administraciones públicas. Los problemas fundamentales de calidad del aire ambiente a nivel nacional que más se detectan están relacionados principalmente con NO₂ y PM₁₀, principalmente en áreas urbanas y suburbanas (Querol et al., 2018).

1.2. Contaminación por material particulado atmosférico

La contaminación atmosférica por material particulado (PM) se define como la alteración de la composición natural de la atmósfera a partir de la entrada en suspensión de partículas, ya sea por causas naturales o por la acción del hombre (causas antropogénicas). Los efectos de la contaminación por PM han sido estudiados y demostrados en diferentes ámbitos, siendo los más afectados: la salud humana, el clima y los ecosistemas (Querol et al., 2006).

Diversas investigaciones epidemiológicas determinaron la relación existente entre la exposición a las partículas atmosféricas y los efectos adversos sobre la salud, tales como afecciones respiratorias y cardiovasculares. Por otra parte, multitud de estudios evalúan el impacto de la emisión de material particulado atmosférico sobre el clima a escala global, produciendo efectos negativos en el balance radiativo, en la formación de nubes, así como en la modificación del albedo. Por último, los ecosistemas también son víctimas de la exposición a las partículas atmosféricas, sufriendo efectos directos o indirectos, pues su deposición puede suponer la acidificación y eutrofización de suelos y aguas superficiales, lo que, a su vez, influye de una forma u otra en la composición de las aguas subterráneas (Querol et al., 2006).

Atendiendo a los mecanismos de formación, las partículas pueden ser emitidas directamente a la atmósfera (primarias) o bien ser generadas por procesos químicos (secundarias), a partir de precursores gaseosos. Debido a esta variabilidad en el origen y transformación, el PM consiste en una mezcla compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos, con diferentes distribuciones de tamaño de partículas (granulometría) y composiciones químicas, dependiendo ambos de la composición del gas que las rodea (Herrera Murillo & Rodríguez Román, 2009).

Según varios estudios, existen diversos tipos de fuentes del PM que contribuyen a la emisión de partículas a la atmósfera. Dentro de las fuentes de origen natural destacan:

- Las emisiones naturales fugitivas de los suelos,
- las superficies de los mares y océanos generadoras del aerosol marino,
- las erupciones volcánicas y,
- las fuentes biogénicas constituidas por restos vegetales (tales como el polen, esporas, fragmentos de plantas) y microorganismos.

Por otra parte, el origen antrópico del PM se encuentra fundamentalmente en las zonas urbanas e industriales. Las principales fuentes son (Menéndez et al., 2003):

- El tráfico como una de las fuentes fundamentales de partículas primarias, que tienen su origen tanto en las emisiones directas del escape de los vehículos, como en el desgaste del pavimento, neumáticos y frenos. El tráfico marítimo también genera emisiones de partículas a la atmósfera.
- La quema de combustibles fósiles en centrales eléctricas de carbón y refinerías.
- La combustión de biomasa.
- Actividades como la construcción, minería y determinados procesos en la fabricación de cerámicas o cementos.
- Fuente de partículas asociadas a la manipulación como la emisión fugitiva de partículas durante el transporte desde zonas industriales.

Como consecuencia de todas las consideraciones antes mencionadas, hasta julio de 2001, el control del PM en España se realizaba mediante las medidas de humos negros (HN) y partículas en suspensión totales sin discriminación de la granulometría (Reales Decretos 1613/1985 y 1321/1992), como resultado de la incorporación de las Directivas 80/779/CEE y 89/427/CEE a la legislación española. Luego se aprueba la Directiva Europea 1999/30/CE del Consejo relativa a los valores límite de dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente. Con la introducción de esta normativa se establece la medición gravimétrica de partículas como método de referencia, diferenciando los tamaños del material particulado en

PM10 y PM2.5, y se imponen mayores restricciones en los valores límite para estos (<https://bit.ly/3Bo2iR9>).

Actualmente la legislación que se encuentra en vigor es la Directiva Europea 2008/50/CE, la cual ha sido traspuesta a la legislación española mediante el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. Según la Directiva Europea se define:

- PM₁₀: partículas que pasan a través del cabezal de tamaño selectivo definido en el método de referencia para el muestreo y la medición de PM₁₀ de la norma EN 12341, para un diámetro aerodinámico de 10 µm con una eficiencia de corte del 50 %.
- PM_{2.5}: partículas que pasan a través del cabezal de tamaño selectivo definido en el método de referencia para el muestreo y la medición de PM_{2.5} de la norma EN 14907, para un diámetro aerodinámico de 2.5 µm con una eficiencia de corte del 50 %.

La normativa española establece en su Anexo I los valores límites (anual y diario) de las partículas PM10 y el valor objetivo anual para PM2.5, estableciendo además para este último, criterios adicionales recogidos en su Artículo 8.

El control del PM se realiza con la medición fija de las concentraciones desde las estaciones de muestreo, ubicados de acuerdo a los criterios establecidos en la legislación, tanto en zonas urbanas como en fondo rural. Además, la información proporcionada por dichas estaciones puede complementarse con información procedente de otras fuentes, tales como inventarios de emisiones, métodos de medición indicativa y modelos de la calidad del aire.

1.3. Contaminación del aire por tráfico rodado

Como se planteó anteriormente, una de las principales fuentes de PM es el tráfico. Una serie de estudios demuestran el impacto negativo del mismo sobre la salud humana, con un incremento significativo en áreas urbanas donde existe mayor densidad poblacional.

Según Jacqueline McGlade, Directora Ejecutiva de la AEMA:

“Uno de los grandes retos del siglo XXI será paliar los efectos negativos del transporte —los gases de efecto invernadero, la contaminación atmosférica y la contaminación acústica— salvaguardando los aspectos positivos de la movilidad.”

El transporte constituye actualmente una fuente importante de contaminantes atmosféricos, especialmente en zonas urbanas. Muchos de ellos, como PM y el dióxido de nitrógeno (NO₂), son perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente. Con la introducción de nuevas normas que regulan la calidad del combustible, normas europeas sobre emisiones de vehículos y el uso de tecnologías más limpias, en las últimas décadas se ha producido una disminución de la contaminación atmosférica provocada por el transporte, sin embargo, dichos valores siguen siendo demasiado elevados (<https://bit.ly/3Unkt2j>).

El PM proveniente del tráfico vehicular tiene un mayor impacto en la calidad del aire de áreas urbanas. Esta fuente de contaminantes engloba un conjunto de emisiones

con diferentes orígenes como son: las emisiones directas del escape de los vehículos, el desgaste de los neumáticos, los frenos y el pavimento, y el polvo de la carretera resuspendido por el tráfico mismo (Jancsek-Turóczi et al., 2013).

1.3.1. Material particulado relacionado con el escape de los vehículos

Los motores de los vehículos son una fuente importante de aerosoles carbonosos, generalmente, presentan partículas de tamaño $<2.5 \mu\text{m}$. Este tipo de emisiones dependen principalmente de las características y estado del motor (tipo, edad, mantenimiento) y contienen concentraciones de carbono orgánico (OC) y carbono elemental (EC). El EC proviene de la pirólisis de las gotas de combustible, mientras que el OC tiene su origen en el combustible no quemado, en el aceite lubricante y en los subproductos de combustión. Estudios han demostrado que los motores de gasolina emiten mayores concentraciones de OC mientras que los motores diésel liberan más EC, siendo la fuente principal de este tipo de compuesto (Izquierdo López, 2017). Sin embargo, otras investigaciones también han demostrado que automóviles de gasolina pueden emitir cantidades significativas de carbono elemental.

El hollín se forma por nucleación en zonas de la cámara de combustión en las que se encuentre combustible a temperaturas elevadas en ausencia de oxígeno. Esto ocurre principalmente en motores diésel en la llama de difusión, y en menor intensidad en los motores de gasolina de mezcla estratificada (inyección directa). Las partículas que se forman en un primer momento de tamaño nanométrico van creciendo y juntándose con otras por coagulación, y posteriormente, al bajar la temperatura en el escape, adsorben hidrocarburos de alto peso molecular condensados. Se emiten también partículas líquidas en los gases de escape provenientes de la condensación de hidrocarburos del combustible cuya temperatura de condensación es mayor a la del gas de escape (Querol et al., 2018).

1.3.2. Material particulado relacionado con la resuspensión del firme

Se ha demostrado que la resuspensión del polvo de la carretera es una de las fuentes de partículas en áreas urbanas asociada al tráfico vehicular, pues el polvo fugitivo de las carreteras pavimentadas y sin pavimentar, así como los terrenos desnudos, los trabajos de construcción y demolición, contribuyen significativamente a las emisiones de PM₁₀ y PM_{2.5} en aerosoles urbanos (Jancsek-Turóczi et al., 2013).

El impacto más evidente del polvo resuspendido de la carretera es la contribución a la masa de material particulado atmosférico, parámetro que se encuentra regulado por la legislación vigente, debido a su tamaño relativamente grueso y su distribución (típicamente entre 1 y 10 μm). Es especialmente preocupante, además, el alto contenido de componentes nocivos presentes en el polvo de la carretera que abarca metales pesados y metaloides (es decir, Cu, Sb, Sn, Fe, Zn, Mo), sulfuros y aerosoles carbonosos como el carbono elemental y orgánico (EC y OC) e Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH), entre otros (Amato et al., 2014).

Esta amplia variedad de elementos presentes en la superficie de la carretera se origina a partir de metales pesados de los frenos, los neumáticos, la pintura de la carretera, las partículas de escape del diésel, los materiales de construcción de carreteras o los

materiales catalizadores de los automóviles, que son resuspendidos al paso de los vehículos (Adachi & Tainosho, 2004).

1.4. Calidad del aire por material particulado atmosférico de Andalucía

Como se planteó anteriormente, el ámbito andaluz no está ajeno a la contaminación del aire por PM, siendo el tráfico, las zonas industriales, la combustión de biomasa y la minería las principales fuentes que impactan sobre esta área.

1.4.1. Actividad industrial

La actividad industrial está estrechamente relacionada con las emisiones de PM y gases a la atmósfera. Durante la grave crisis económica que sufrió España (2009-2013) se evidenció una tendencia al aumento de la contribución de fuentes de la industria, siendo aún mayor en 2014 respecto a los niveles anteriores a dicha crisis. (Hao et al., 2020). Estos eventos provocan un aumento de las concentraciones de metales pesados en el aire, así como del riesgo para la salud de las personas.

Huelva

En la década de 1960, Huelva sufrió un importante proceso de industrialización con la instalación de grandes industrias químicas y petroquímicas. Actualmente, la rodean tres asentamientos industriales aislados (Figura 1): al noreste, el polígono industrial de Tartessos; al sur, la urbanización Punta del Sebo (a 1 km de Huelva ciudad); y al sureste, el fondo Nuevo Puerto.

Este conjunto de polígonos industriales alberga una amplia gama de procesos de producción entre los que destacan:

- Producción de derivados de fosfatos y el beneficio de cobre (extracción de minerales) a partir de sulfuros importados.
- Industria petroquímica.
- Producción de óxido de titanio.
- Generación de energía.
- Producción de NH₃, Cl, NaOH y pasta de celulosa, entre otras.

Todas estas instalaciones son focos emisores de gases y PM a la atmósfera, ejerciendo un impacto desfavorable en la calidad del aire en esta área, acentuado además por la proximidad de los polígonos industriales a la ciudad de Huelva.

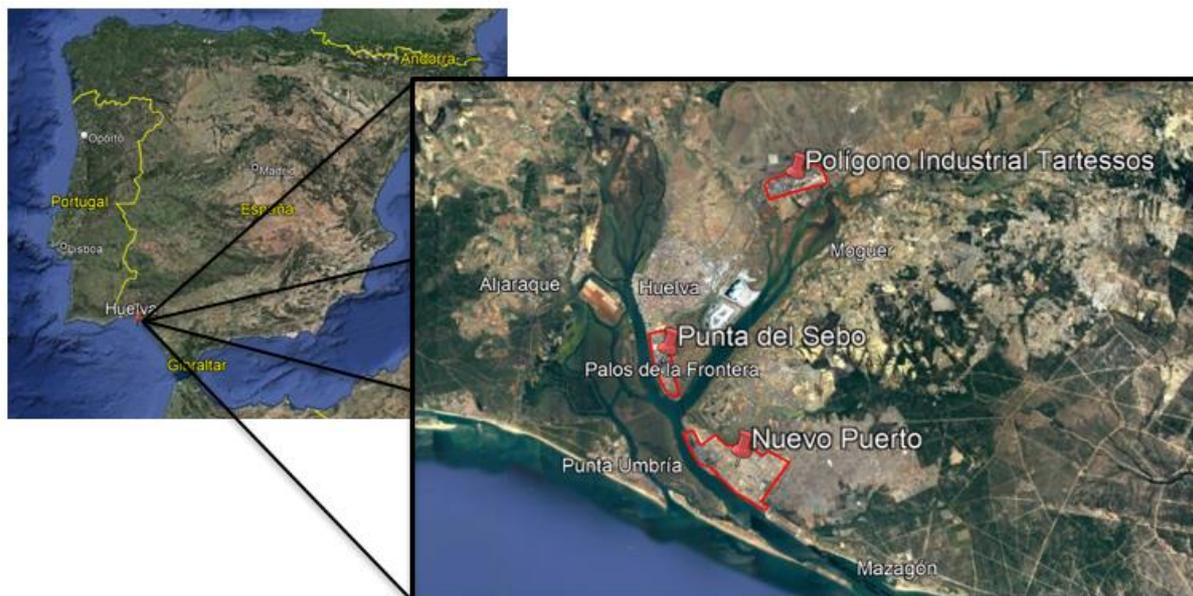


Figura 1. Ubicación de los principales asentamientos industriales de Huelva.

Estudios preliminares realizados en esta ciudad sobre TSP entre julio de 1999 y diciembre de 2000, evidenciaron el predominio de las fracciones de granulometría gruesa (PM10), con una mayor influencia de las fuentes industriales respecto a las de origen urbano (Alastuey et al., 2006).

Por otra parte, las emisiones industriales son una de las principales causas de partículas ultrafinas en la atmósfera. Atendiendo a esto, las concentraciones de material particulado ultrafino en Huelva durante el mediodía, son dos veces más altas que en otras ciudades de Europa (Fernández-Camacho et al., 2012).

Bailén

Bailén es considerado uno de los polos principales de la industria cerámica en España, donde existen un gran número de empresas dedicadas a la producción de ladrillos y otros productos cerámicos (Figura 2).

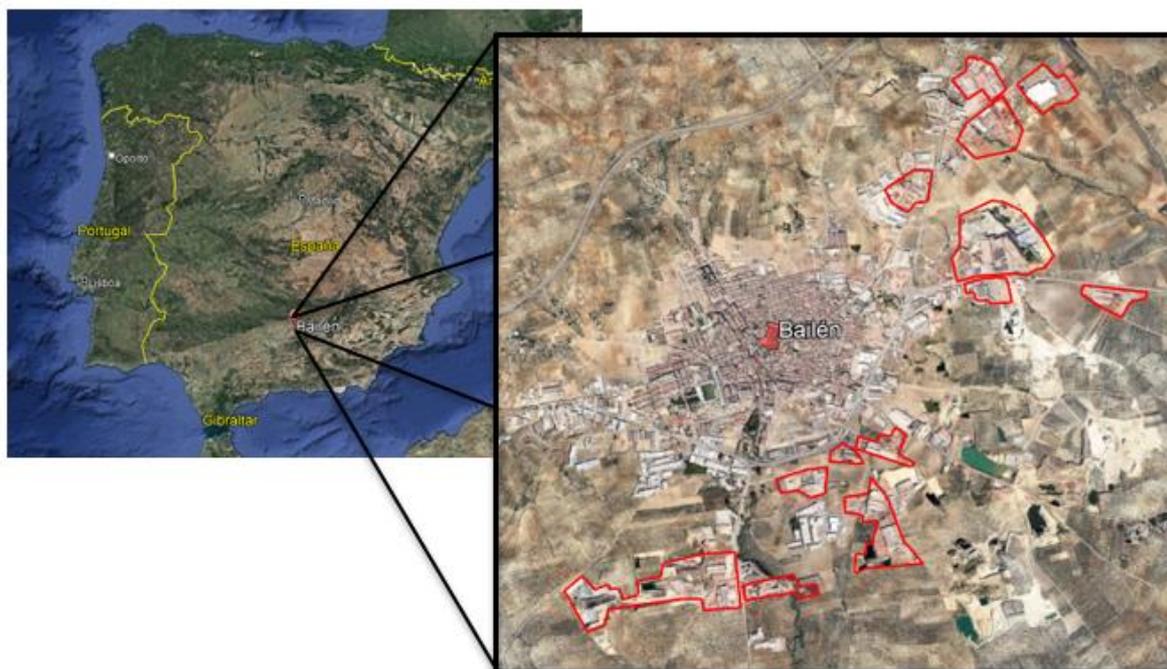


Figura 2.Ubicación de los principales polígonos industriales cerámicos de Bailén.

Diversos trabajos han revelado altas concentraciones de componentes mayoritarios y elementos trazas en el aire ambiente en comparación con otras ciudades industrializadas de España, caracterizándose por una mala calidad del aire que se evidencia en el incumplimiento de los niveles de PM10 y SO₂ (Sánchez de la Campa et al., 2010).

En la producción de cerámica estructural la materia prima fundamental es la arcilla, las cuales son explotadas en canteras muy próximas a la población. Durante los procesos de extracción, transporte y almacenamiento de las materias primas se producen emisiones de partículas fugitivas. Por otra parte, existen emisiones, principalmente canalizadas, provenientes de hornos de cerámica artesanal, donde se utiliza como fuente de combustión la madera u otros materiales como plásticos y gomas (de la Rosa et al., 2014). Sin embargo, han sido investigadas tendencias temporales (2003-2012) de los elementos químicos de PM10, mostrando que las concentraciones han ido disminuyendo significativamente, lo que indica una reducción de elementos y componentes relacionados con la fabricación de productos cerámicos (Sánchez de la Campa & de la Rosa, 2014).

Campo de Gibraltar

Otra zona industrial a destacar es la comarca del campo de Gibraltar en la provincia de Cádiz, donde se ubica uno de los polos productivos más importantes de Andalucía (Figura 3). A su vez, uno de los problemas medioambientales de mayor impacto en la región, debido a la concentración de distintos focos emisores situados en centrales térmicas, industrias papeleras, siderúrgicas y petroquímicas (Consejería de Medio Ambiente, 2022).

Desde un punto de vista químico, el PM está compuesto en su mayoría por Cr, Mn, Co, V, Ni, Nb, Mo, Ba y La. Los tres primeros elementos provienen de emisiones de la industria metalúrgica, el V se relaciona con la combustión del fuel-oil en la antigua central térmica de Bahía de Algeciras, y la petroquímica, y las concentraciones de Ni están relacionados tanto con la actividad metalúrgica como con la combustión de fuel-oil (González Castanedo, 2012).



Figura 3. Ubicación de las zonas industriales más importantes de la comarca del campo de Gibraltar en Cádiz.

1.4.2. Minería

La Faja Pirítica Ibérica alberga una elevada concentración de sulfuros masivos que se extiende desde Portugal hasta Sevilla y ha sido una zona de intensa actividad minero-metalúrgica desde hace más de 5000 años (Ruiz de Almodóvar et al., 2012). Estas actividades mineras a cielo abierto generan grandes emisiones de material particulado provenientes de la extracción de mineral metálico, escombreras mineras y de la dispersión aérea correspondiente a la molienda en plantas de procesamiento de minerales dentro de las minas (Boente et al., 2022).

La contaminación por PM provenientes de la actividad minero-industrial tiene un impacto importante en la calidad del aire y esto se evidencia en la alta mortalidad por cáncer en Andalucía, siendo más significativo en las provincias de Cádiz, Sevilla y Huelva, con extensiones hacia Extremadura (de la Rosa et al., 2014).

Uno de los distritos mineros más antiguos e importantes en esta área es Riotinto, donde distintos estudios han determinado que el polvo mineral de origen minero contribuye notablemente a las concentraciones totales de metales traza en la atmósfera (32%) (Sánchez de la Campa et al., 2011). Además, otros estudios

realizados en zonas de muestreo expuestas a vientos con polvo provenientes de la zona minera, han identificado la presencia de residuos mineros compuestos por elementos tóxicos como son: Cu, Zn, Ga, As, Sb, Ba, Pb, Sn, Cd y Bi; lo que se traduce en que estas minas son una fuente importante de metales pesados de origen mineral con potenciales efectos ambientales adversos para los suelos, plantas, animales y humanos (Castillo et al., 2013).

1.4.3. Combustión de biomasa en zonas oliveras

La combustión de residuos agrícolas, muy empleada a nivel mundial, es perjudicial para la salud humana debido a las emisiones de contaminantes como PAHs y partículas al aire que derivan en graves enfermedades (Comisión para la Cooperación Ambiental, 2014).

En los olivares para la obtención de la aceituna de mesa y del aceite, es necesario realizar la llamada poda cada dos años y cada un año respectivamente. Como resultado de esta actividad se obtienen subproductos (ramas y leña) que tradicionalmente se queman in situ a cielo abierto. (Sánchez, 2015). Por otra parte, la combustión de biomasa, obtenida de la producción de aceite de oliva, para la calefacción residencial y la industria, destaca como una de las fuentes de material particulado fundamentalmente durante los meses de invierno (Sánchez de la Campa et al., 2018).

La quema de restos de la poda continúa generalizada en la comunidad andaluza, por lo cual es el foco emisor más importante si se tiene en cuenta el olivar andaluz en su conjunto. Los principales contaminantes emitidos por la combustión en esta área son:

- Óxidos de nitrógeno
- Monóxido de carbono y dióxido de carbono
- Compuestos orgánicos volátiles
- Partículas en suspensión (con tamaños desde 0.002 y 20-25 micras)

1.4.4. Tráfico

Es importante destacar como el tráfico es una de las fuentes que mayor influencia tiene sobre los niveles de PM en Andalucía de forma general. Esta región es la más poblada de España con ocho provincias y 8.4 millones de habitantes, donde existe un tráfico urbano muy denso (Amato et al., 2014), sobre todo en grandes ciudades como Sevilla, Málaga y Granada que acumulan el 18% del total de habitantes de Andalucía (<https://bit.ly/3BQ4CBV>) y, por tanto, están influenciadas por una fuente de tráfico mayor. Dicha fuente de contaminantes, como se planteó en apartados anteriores, participa en la emisión directa de partículas del tubo escape de los vehículos, en la resuspensión de partículas en la vía y, además, en la formación de partículas secundarias originadas por gases precursores emitidos por el tráfico (Maroto Martos & Pinos Navarrete, 2021).

En ciudades andaluzas como Sevilla, una de las más grandes al sur de España, la principal fuente de contaminación es el tráfico vehicular, el cual representa el 22.3% de la contaminación atmosférica por fuentes móviles en Andalucía (Ocaña Riola et al., 1999).

Análisis estacionales llevados a cabo en Granada para el año 2006, muestran las mayores diferencias en el invierno en cuanto a material particulado entre una estación de fondo urbano y una estación de tráfico, obteniendo como resultado que los mayores valores medios de PM10 provienen de esta última, que juntamente con la calefacción doméstica, constituyen las principales fuentes antropogénicas locales en esta época del año. A su vez, en análisis de patrones semanales se observa como el nivel de partículas se reduce los fines de semana, lo que se relaciona evidentemente con la influencia que ejerce el tráfico sobre los niveles de PM10 en la calidad del aire en la ciudad (Casquero Vera et al., 2016).

Por otra parte, varios análisis de los niveles de partículas relacionados con las contribuciones de las emisiones del polvo de la carretera en cinco ciudades andaluzas (Sevilla, Málaga, Córdoba, Granada y Bahía de Algeciras), identificaron en partículas de polvo respirable ($< 10 \mu\text{m}$), la presencia de OC, EC, Ca, Al_2O_3 , Fe y Mg, así como grandes enriquecimientos en oligoelementos (Ti, Zn, Cu, Ba, Mn, Sn, Sb, Zr y Sr); todos ellos originados por el tráfico vehicular, siendo las fuentes involucradas: desgaste de la carretera, neumáticos y frenos, otros minerales (áreas no pavimentadas, obras) y el escape de los motores (Amato et al., 2014).

Sin embargo, según el Inventario de emisiones a la atmósfera de la Comunidad Autónoma de Andalucía en el período 2003-2019 (<https://bit.ly/3dmy6y3>), se determinó que los avances tecnológicos del parque de vehículos desarrollados durante estos años han tenido un efecto positivo en la calidad del aire, al disminuir de manera significativa las emisiones de partículas asociadas al tráfico rodado. Esto no significa que las emisiones de material particulado generadas por el tráfico vehicular no sigan presentando niveles elevados con un importante impacto en la calidad del aire y, por tanto, en la salud humana y el medio ambiente.

1.5. Estaciones de tráfico de Andalucía

Las oportunidades económicas y calidad de vida propician que más de la mitad de la población mundial resida en zonas urbanas. En Europa, la cifra alcanza el 80% en el año 2020 (<https://bit.ly/3S6LSna>). La movilidad se realiza principalmente en transporte rodado utilizando combustibles derivados del petróleo fundamentalmente, y cuyas emisiones inciden negativamente en la salud de la población.

Dos son los tipos principales de contaminantes emitidos al aire relacionadas con el tráfico rodado, considerados como potencialmente tóxicos:

- a) Exhaust: emitidas desde el tubo de escape. Comprende tanto componentes primarios como las partículas ultrafinas (UFP, tamaño inferior a $0.1 \mu\text{m}$) de hollín (C negro), y secundarios (gases contaminantes tales como óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre y precursores orgánicos).
- b) No-exhaust o road dust: son partículas comprendidas principalmente entre $2.5\text{-}10 \mu\text{m}$ y constituidas por componentes químicos relacionados con silicatos y metales relacionados con el desgaste de freno (Sn y Sb) y neumáticos (Zn, Cu y Ba).

El control de los contaminantes en el aire se realiza en Europa según distintas directivas (<https://bit.ly/3BHsnfn>), destacándose las que contemplan PM10 (límite anual de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y valor límite diario de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no más de 35 ocasiones al año),

dióxido de nitrógeno (límite anual de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y valor límite horario de $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no más de 18 ocasiones al año), y dióxido de azufre (límite diario de $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no más de 3 ocasiones al año y valor límite horario de $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no más de 24 ocasiones al año).

A pesar de la legislación vigente, la muerte prematura inducida por contaminantes atmosféricos es muy importante en ciudades europeas (Khomeiko et al. 2021), siendo necesario reducir los niveles de contaminantes convencionales en aire ambiente. En septiembre de 2021, WHO publica nuevos límites de 6 contaminantes principales (PM₁₀, PM_{2.5}, O₃, NO₂, SO₂ y CO) (<https://bit.ly/3QMgtW2>). Por ejemplo, el límite anual recomendado por WHO para PM₁₀ desciende de 20 a $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y PM_{2.5} de 10 a $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Un contaminante característico de las emisiones exhaust del tráfico rodado como el NO₂, disminuye su límite en 4 veces, desde 40 a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, y se recomienda un nuevo standard de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para 24 horas. Sin embargo, no se ha tenido en cuenta por falta de suficientes evidencias a UFP ni BC, a pesar de ser consideradas como un gran peligro para la población (Zhang et al. 2018).

Reducir la exposición de la población a contaminantes derivados de las emisiones del tráfico rodado es una necesidad urgente en las grandes ciudades. El establecimiento de zonas restringidas o zonas de bajas emisiones (LEZ, low emission zone) a vehículos contaminantes es una realidad en un gran número de capitales europeas. En España se destaca Barcelona y Madrid, aunque la restricción del tipo de tráfico y extensión no es del todo relevante, en comparación con otras ciudades de Europa (Londres, Berlín, Milán, etc).

En Andalucía se publica el Acuerdo de 19-4-16 del Consejo de Gobierno por el que se aprueba la formulación de la Estrategia Andaluza de Calidad del Aire (<https://bit.ly/3xq95IR>) aprobándose trece planes de mejora de la Calidad del Aire. Cuatro de las zonas están relacionadas con núcleos poblacionales con importante densidad de vehículos tales como Córdoba, Granada y Área Metropolitana, Málaga y Costa del Sol y Sevilla y Área Metropolitana.

En este trabajo se profundizará sobre la calidad del aire de tres cabinas de la Red de Calidad del Aire de Andalucía relacionadas con el tráfico ubicadas en Granada, Marbella y Sevilla, donde se conocerá la composición química de PM₁₀ y se estimará la contribución de fuentes en cada una de ellas, principalmente tráfico. Los resultados se intercompararán con otras estaciones relevantes tanto a nivel nacional como internacional.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

En varias ciudades andaluzas con influencia del tráfico se han identificado importantes anomalías geoquímicas en material particulado atmosférico relacionados con elementos representativos de dicha actividad, concretamente en las estaciones de Granada Norte (Granada), Torneo (Sevilla) y Marbella Arco (Málaga), por este motivo es necesario profundizar en el origen del PM y determinar su contribución.

En este trabajo se realizará un estudio de contribuciones de fuente a partir de la composición química del PM10 en tres estaciones de tráfico representativas de Andalucía durante el año 2021, aplicando el modelo PMF v.5.

Para alcanzar tal fin, se establecen los siguientes objetivos específicos:

1. Realizar un estudio de niveles de PM10 en tres estaciones de tráfico representativas de Andalucía: Granada Norte (Granada), Torneo (Sevilla) y Marbella Arco (Málaga).
2. Analizar la composición química de componentes mayoritarios y traza de PM10 en las tres estaciones.
3. Identificar los tipos de fuentes y estimar sus contribuciones al material particulado atmosférico, mediante el modelo PMF v.5.

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

En este apartado se describirán las estaciones donde se obtuvieron las muestras de PM, así como su ubicación. Posteriormente, se detalla el proceso previo al análisis químico y, una vez obtenidas las concentraciones de elementos mayoritarios y trazas, de la fracción soluble e insoluble y el contenido en carbono se realiza la estimación de la contribución de fuentes según el modelo PMF v.5.

3.1. Estaciones de muestreo

Se realizó la toma de muestras de PM en tres estaciones de la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de Andalucía en distintas ciudades, las cuales presentan una influencia del tráfico rodado (Figura 4):

- Granada Norte (Granada): estación urbana de tráfico ubicada en Av. Luis Miranda Dávalos.
- Marbella Arco (Málaga): situada en el arco de entrada a Marbella por la carretera nacional N-340 y constituye un punto estratégico debido a la gran densidad de circulación vehicular.
- Torneo (Sevilla): situada al Centro Oeste de la ciudad de Sevilla, en la calle Torneo, próxima a una vía de tráfico intenso.

Las cabinas cuentan con equipos que permiten medir las concentraciones de SO₂, CO, NO, NO₂, NO_x, PM₁₀, PM_{2.5}, metales, benzo (a)pireno, benceno, tolueno y mp-Xileno. También ofrecen información acerca de la velocidad y dirección del viento, temperatura, humedad relativa, presión barométrica, radiación solar y precipitaciones. Además, disponen de captadores secuenciales de bajo volumen, como método de referencia gravimétrico, y los analizadores automáticos que realizan la medición en continuo de la concentración de partículas. Las muestras de PM₁₀ se recogieron en filtros de fibra de cuarzo durante períodos de 24 horas desde el 12 de enero al 27 de diciembre del 2021.

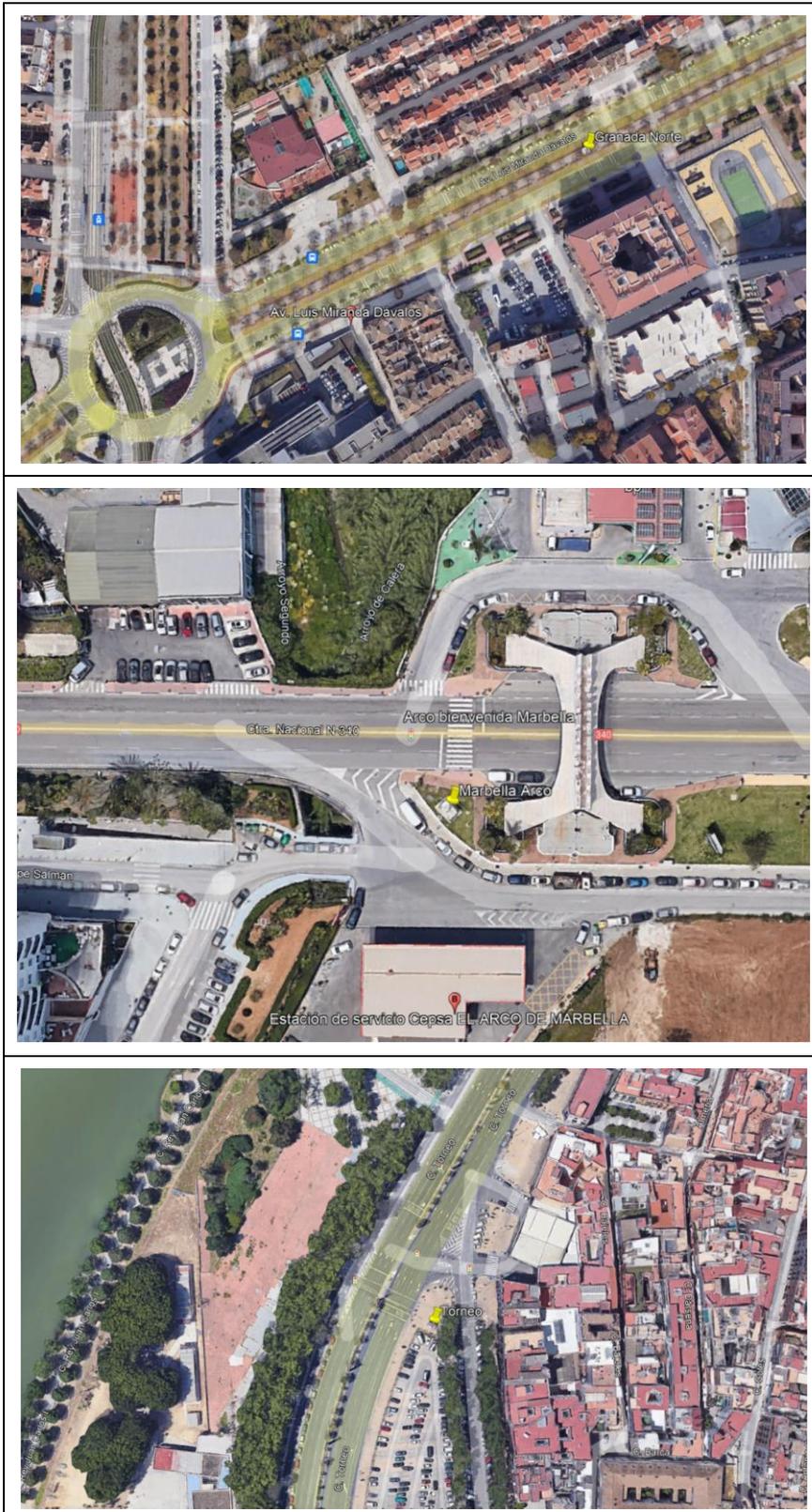


Figura 4. Ubicación de estación Granada Norte (Granada), Marbella Arco (Marbella, Málaga), y Torneo (Sevilla).

3.2. Estudio gravimétrico

La determinación gravimétrica se ha realizado en el laboratorio de Referencia de la Calidad del Aire en Andalucía (LARCA). Los filtros fueron referenciados y registrados antes de ser utilizados en el muestreo. Inicialmente, se les aplica un tratamiento térmico en estufa a 200°C y luego se estabilizan en la sala de pesada durante 48 horas para acondicionarlos con un control de la temperatura y humedad relativa (50% \pm 5% de humedad relativa y 20°C \pm 1°C de temperatura).

Se pesa tres veces cada filtro durante tres días consecutivos, comprobando que las pesadas sean similares. Antes y después de cada secuencia de filtros se calibra la balanza con una pesa de calibración.

Una vez realizado el muestreo en las cabinas, se procede de igual forma con los filtros muestreados. Por último, se calcula la concentración de partículas (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) a partir de la diferencia entre las pesadas, dividiéndola por el volumen muestreado.

3.3. Preparación de muestras

Realizado el estudio gravimétrico, se efectúa el tratamiento previo al análisis basado en el método desarrollado por Querol et al. (2004), que consiste en una digestión ácida total para el análisis de elementos mayoritarios y trazas, lixiviación para el análisis iónico, y una combustión para la determinación del contenido en carbono en cada una de las muestras de la fracción insoluble.

Estos trabajos se realizan en la Unidad Asociada CSIC-UHU “Contaminación Atmosférica” y están validados por las certificaciones ISO9001 (ER 1227/2011) e ISO14001 (GA-2011/0643) a través de AENOR desde el año 2011 (<http://bit.ly/2AnQ9KL>) y auditada anualmente.

Con relación a la digestión ácida, se introduce $\frac{1}{2}$ del filtro de 47 mm de diámetro en una bomba de PFA (Saville®) de 60 ml con 1.25 ml de HNO_3 y 2.5 ml de HF y se cierra la bomba. Esta se introduce durante un mínimo de 4 horas en una estufa a 90°C. Los ácidos utilizados son Merck con una pureza del 65% el HNO_3 y 40% el HF. Transcurrido este tiempo, se extrae la bomba de la estufa y la solución existente se deja evaporar en una placa a 230°C tras haber añadido 1.25 de HClO_4 (también Merck suprapur, 60% de concentración) y se deja evaporar entre 3 y 6 horas. La relación de los ácidos siempre debe ser de 1:2:1 (HNO_3 : HF: HClO_4) cuando se trabaja con filtros de fibra de cuarzo con material particulado. El HNO_3 tiene la función de disolver la materia orgánica (restos vegetales e insectos) y carbonatos, mientras que el HF disuelve partículas de aluminosilicatos y el propio filtro. Posteriormente se añade el HClO_4 con el fin de digerir la materia orgánica más resistente.

Una vez se evapora la solución ácida queda un residuo sólido seco o “perla” que se disuelve por la adición de 0.5 ml HNO_3 y agua bi-destilada (grado Milli-Q) hasta enrasar 10 ml de solución en un matraz, con lo que se obtiene una solución acidificada al 5% de HNO_3 . Esta solución puede analizarse tanto con ICP-OES como con ICP-MS.

La misma rutina se realiza con los filtros blancos y el material standard de referencia que se utilizan para asegurar la correcta realización y análisis de las muestras. En este caso se trata de NIST1633c (ash-fly).

Previo al análisis iónico, se toma $\frac{1}{4}$ del filtro de 47 mm al que se le añade agua bi-distilada para crear una disolución. Se colocan en ultrasonidos a 20°C durante 20 minutos y luego en la estufa a 60°C durante una noche. Al día siguiente se filtra la disolución para obtener la fracción soluble la cual es analizada por cromatografía iónica.

Para la determinación del contenido en carbono se extrae una pequeña porción del filtro de 1.5 x 1 cm, y se incorpora en un soporte de cuarzo.

3.4. Análisis Químico

Se ha realizado el análisis químico de componentes inorgánicos de PM mediante técnicas multielementales tales como ICP-MS, ICP-OES, CI y análisis elemental de especies de carbono. La caracterización química total es básica para la estimación de la contribución de fuentes según el modelo PMF v.5.

Todos los análisis se realizaron en los laboratorios del Centro de Investigación en Química Sostenible (CIQSO) de la Universidad de Huelva empleándose técnicas multielementales (Figura 5).

- Las concentraciones de elementos traza: Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, Zn, As, Co, Li, Be, Sc, Ga, Ge, Se, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Hf, Ta, Bi, Hg, Tl, W fueron realizados mediante un equipo ICP-MS (AGILENT 7900®) de los Servicios de Instrumentación Científica del Centro de Investigación en Química Sostenible (SIC-CIQSO, <http://www.uhu.es/ciqso/servicios-cientificos.html>) de la Universidad de Huelva. Este equipo fue instalado en CIQSO en octubre de 2015, tratándose de un equipo de última generación en ICP-MS octopolar y celda de colisión con He, lo que permite minimizar cualquier tipo de interferencia atómica. La sintonía del equipo fue realizada mediante una solución de 10 ppb de Li, Y y Tl. La calibración empleada fue externa con soluciones cóctel de CLARITAS PPT (Spex 1, 2 y 4) de 1, 10, 50 y 100 ppb además de un blanco al 5% de HNO₃.
- Las concentraciones de elementos mayoritarios: Ca, S, Al, Fe, V, K, Ti, Na, Mg, Mn, Pb, Sr, Ba, Zn, Cu, Cr, Ni y P fueron realizados mediante un equipo ICP-OES (AGILENT 5110®) de los mismos Servicios de Instrumentación Científica de CIQSO. Este equipo fue instalado en CIQSO en julio de 2018. Se empleó una calibración externa, utilizándose para ello una solución patrón de blanco, 0.05 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm y 100 ppm. Los estándares de calibración utilizados son las soluciones mono-elementales de Agilent Technologies de 1000 µg/ml (Ca, Cu, Fe, K, Bi, Mg, Mn, Na, Ni, P, Ti y Al) y S (100 ppm). La secuencia de análisis consistió en blanco, 0.05 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm y 100 ppm, blancos de filtros, material de referencia, muestras, blanco, monitor (std 0.5 ppm) etc. Se introdujo Y como patrón interno.
- Para conocer la composición química de la fracción soluble (aniones SO₄²⁻, Cl⁻, y NO₃⁻ y de cationes solubles como NH₄⁺), una alícuota de cada muestra filtrada fue analizada mediante Cromatografía Iónica.

- La concentración de C y especies (orgánico y elemental) se realiza mediante un equipo termo-óptico SUNSET.

Con objeto de controlar la calidad de los resultados, se analiza al mismo tiempo en el ICP-OES e ICP-MS el standard NIST 1633c (ash fly) obteniéndose una precisión y exactitud entre el 5-10% en la mayoría de los elementos analizados. En los metales analizados, el límite de detección es superior a 0.1 ng/m³ en las muestras correspondiente a los filtros de 47 mm.

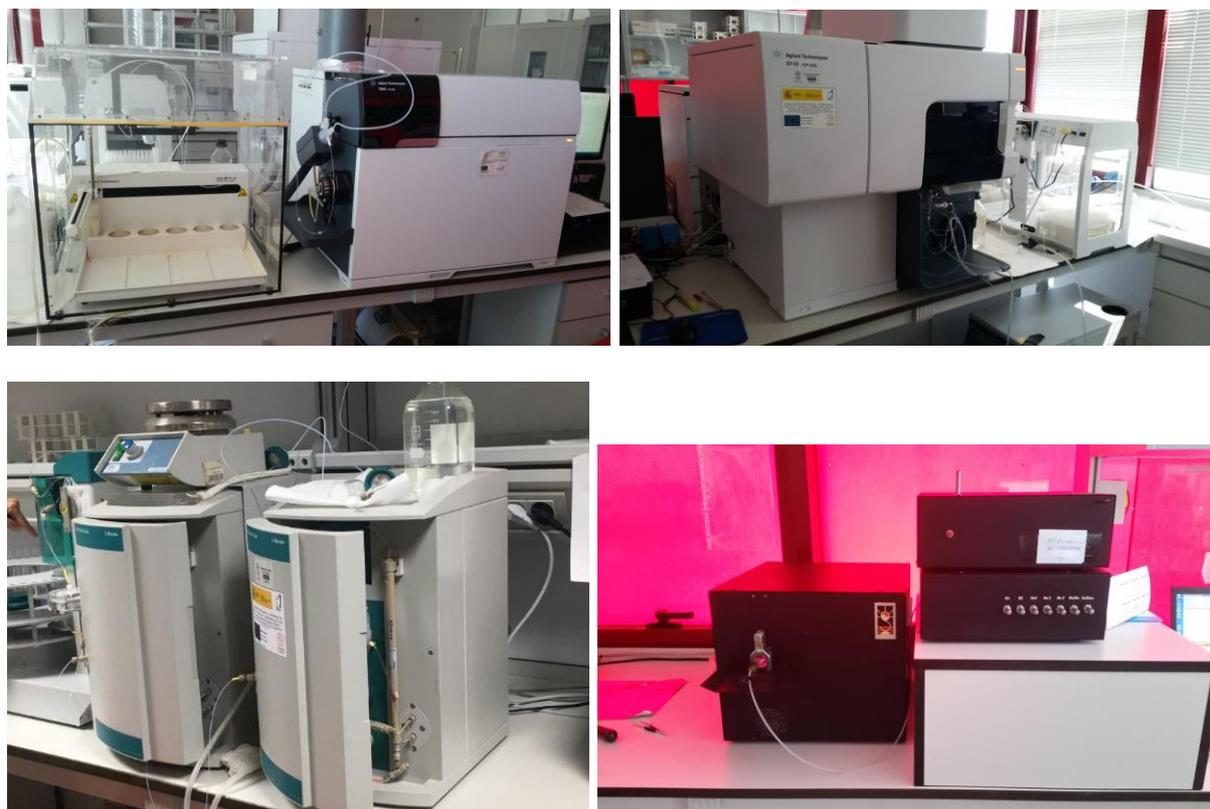


Figura 5. Instrumentación empleada en el análisis de elementos traza (ICP-MS, Agilent 7900), mayores (ICP-OES, Agilent 5110), iones (Cromatografía Iónica, Methrom) y especies de C (Sunset), respectivamente.

3.5. Contribución de Fuentes (PMF5)

En los estudios de calidad del aire se emplean métodos que permiten identificar las fuentes que contribuyen al PM, simulando los procesos físicos y químicos que experimentan los contaminantes en la atmósfera. Entre los modelos más empleados se encuentran los modelos de receptores, que usan datos de componentes químicos del PM obtenidos en el receptor como parámetros de entrada de datos, para identificar y estimar la contribución de las fuentes al PM (Morales Fontalvo, 2018).

Uno de los métodos más aplicados es el Modelo de Factorización de Matriz Positiva (PMF), modelo de receptor matemático que requiere un gran número de muestras para obtener resultados más precisos. Las variables de entrada son las concentraciones de especies químicas presentes en el PM, mientras que las salidas son factores caracterizados por dichas especies químicas, a partir de los cuales se estiman las fuentes de emisión (<https://bit.ly/3SimqE1>).

Este método ha sido aplicado con éxito en muchas partes del mundo; algunos ejemplos de ello son: la identificación de fuentes de deposición húmeda en Finlandia y de PM en Alaska, el estudio de la Metodología de Evaluación de la Exposición Total de Partículas de datos de Riverside en Estados Unidos, en el análisis de datos de temperatura y calidad del aire obtenidos en el extremo sur del Lago Michigan, la identificación de fuentes de aerosoles urbanos en Hong Kong y Tailandia (Ramadan et al., 2003).

Estudios previos de contribución de fuentes en PM10 realizados en el período 2007-2013 en estaciones de muestreo de la Red de Calidad del Aire de Andalucía, han puesto de manifiesto las fuentes presentes en estaciones de fondo urbano, rural, tráfico o industrial.

En el análisis de contribución de fuentes al PM se utilizó el modelo PMF v.5 desarrollado por científicos de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos. Es un modelo de receptor matemático que permite el análisis de un gran número de datos obtenidos de las muestras. Los datos de entrada que requiere son:

1. Los valores de concentración de especies químicas presentes en la muestra.
2. La incertidumbre asociada.

Un tratamiento previo de los datos es necesario para que cumpla con los requerimientos del software. Los datos de entrada para el PMF deben de estar en un archivo en formato Excel (.xls o .xlsx), que contiene las concentraciones y las incertidumbres de las especies químicas (Figura 6). No pueden existir celdas con valores iguales a cero y los nombres de las especies deben ser únicos. Por otra parte, se comprueba que la tabla de incertidumbres tenga las mismas dimensiones que la tabla de concentraciones de forma que exista una completa correspondencia entre ambas. La fecha debe ser la primera columna y sin incluir unidades de medida.

date	volume	PM	Al	Ca	K	Na	Mg	Fe	Mn	Ti	PO43-	V	Cr	Co
01/01/2021	55.2	16.37	0.83	0.63	1.01	0.66	0.30	0.30	0.00	1.77	0.05	0.00	0.00	0.00
07/01/2021	55.1	4.50	0.16	0.00	0.05	0.04	0.00	0.07	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
13/01/2021	55.2	25.70	0.46	1.48	0.46	0.31	0.45	0.60	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
19/01/2021	55.2	15.65	0.58	0.85	0.28	0.43	0.23	0.37	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
25/01/2021	55.2	36.55	0.85	2.16	0.33	4.65	1.12	0.54	0.00	2.59	0.04	0.00	0.00	0.00
03/02/2021	55.2	25.96	0.67	1.08	0.25	1.25	0.44	0.54	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00
09/02/2021	55.2	20.81	0.15	0.74	0.09	2.26	0.49	0.23	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
15/02/2021	55.2	12.83	0.22	0.39	0.04	1.16	0.23	0.18	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00
21/02/2021	55.2	88.21	11.81	2.51	1.17	1.34	1.21	3.55	0.05	0.36	0.33	0.01	0.01	0.00
27/02/2021	55.2	39.59	4.40	1.09	0.55	1.04	0.53	1.39	0.01	0.13	0.32	0.00	0.00	0.00
02/03/2021	55.2	72.25	6.16	3.54	0.93	1.96	0.97	2.29	0.04	0.21	0.18	0.01	0.01	0.00
08/03/2021	55.1	17.07	0.90	1.31	0.12	0.42	0.27	0.53	0.01	0.03	0.07	0.00	0.00	0.00
14/03/2021	55.2	16.87	0.09	0.25	0.17	0.58	0.12	0.24	0.00	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00
20/03/2021	55.2	4.50	0.27	0.15	0.02	0.36	0.07	0.09	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
26/03/2021	55.2	28.70	0.55	0.83	0.21	0.54	0.25	0.48	0.01	0.02	0.07	0.01	0.00	0.00
01/04/2021	55.2	36.30	1.57	1.41	0.34	2.17	0.54	0.60	0.01	0.05	0.04	0.00	0.00	0.00
07/04/2021	55.2	34.05	1.83	1.92	0.39	2.09	0.60	0.71	0.01	0.05	0.10	0.00	0.00	0.00
13/04/2021	55.2	17.78	0.38	0.59	0.06	1.89	0.34	0.21	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00
19/04/2021	55.2	19.33	0.33	0.65	0.08	0.63	0.28	0.32	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
25/04/2021	55.2	85.88	10.14	5.42	1.60	2.11	1.59	3.00	0.05	0.31	0.22	0.01	0.01	0.00
01/05/2021	55.2	26.55	1.39	0.96	0.23	2.96	0.51	0.38	0.01	0.02	0.11	0.00	0.01	0.00
07/05/2021	55.2	21.69	1.70	1.08	0.18	0.57	0.31	0.56	0.01	0.03	0.13	0.01	0.00	0.00
13/05/2021	55.2	27.82	1.46	0.94	0.25	2.98	0.51	0.38	0.01	0.02	0.10	0.00	0.00	0.00

Figura 6. Ejemplo de formato del archivo de entrada de concentraciones

El siguiente paso es ir a la subpestaña “Concentration/Uncertainty”, donde el programa realiza el cálculo de los valores mínimos, máximos y los percentiles 25, 50 y 75 para cada especie. Sobre la base de este cálculo estadístico se caracteriza cada especie como mala ($S/N \leq 0.2$), débil ($0.2 < S/N \leq 2.2$) o fuerte ($S/N > 2.2$). Esta relación

de señal de ruido (S/N) indica si la variabilidad en las mediciones es real o solo ruido de datos. Definido esto se pasa a la pestaña de ejecución del modelo base y se definen:

- "*Number of Runs*": 20
- "*Number of Factors*": 5 (Granada Norte), 4 (Marbella y Torneo).
- "*Seed Number*"

Establecidos estos parámetros se ejecuta el modelo y se obtiene un resumen de cada ejecución, verificando la convergencia de los resultados. Los factores obtenidos por el modelo en la pestaña "*Profiles/Contributions*" se analizan detenidamente para identificar, a partir del perfil químico de los mismos, los tipos de fuentes que contribuyen al PM10.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

A continuación, se muestra la variación de los niveles de PM10 durante el año de estudio (2021) en cada una de las estaciones. También se describe la caracterización química del PM10 en las tres estaciones de tráfico (Granada Norte, Marbella Arco y Torneo), lo que permitió realizar, posteriormente, el análisis de contribución de fuentes.

4.1. Niveles de PM10

Un análisis de la concentración de PM10 de manera conjunta en todas las estaciones permitió comparar la evolución anual de este contaminante (Figura 7 y Tabla 1) en las distintas ciudades. Como se observa en la evolución anual del PM10, solo en Granada Norte se obtuvieron muestras durante todo el año 2021, en el caso de Marbella Arco y Torneo no se cuenta con datos de concentración de partículas (PM10) durante el período de invierno (Fig. 7).

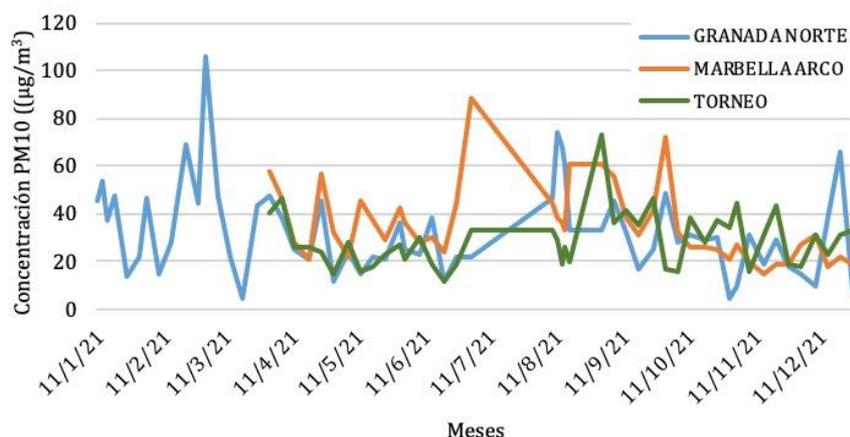


Figura 7. Evolución anual de PM10 en Granada Norte, Marbella Arco y Torneo durante el año 2021.

De forma general, la mayor concentración media anual se registró en Marbella Arco ($34.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$), seguido por Granada Norte ($32.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y Torneo ($28.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Tabla 1). Las máximas concentraciones de PM10 se obtuvieron durante el verano, para cada una de las estaciones, siendo el mayor valor el obtenido en Marbella ($46.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabla 1. Análisis estacional de la concentración de PM10 en Granada Norte, Marbella Arco y Torneo durante el año 2021.

PM10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	ESTACIONES		
	Granada Norte	Marbella Arco	Torneo
Primavera	27.9	35.7	24.7
Verano	41.2	46.8	32.9
Otoño	26.9	22.8	28.7
Invierno	37.9	-	-
Año 2021	32.8	34.6	28.6

Referente al Valor Límite Diario de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ el cual no debe ser superado, más de 35 días al año (2008/50/CE), en el caso de no disponer de un muestreo durante todos los días del año, es indicativo el Percentil 90.4, el cual se fija también en $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Los resultados de dicho cálculo se describen en la Tabla 2.

Tabla 2. Comparación del percentil 90.5 de la serie de datos con el valor límite diario.

Estaciones	Granada Norte	Marbella Arco	Torneo
P90.4	57.1	57.5	43.6
VLD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	50	50	50

Estación Granada Norte (Granada);

Se obtuvieron las concentraciones de PM10 correspondientes a 59 filtros, muestreados durante el año 2021. La concentración media anual fue de $32.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ inferior al valor límite anual ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) establecido por la directiva (2008/50/CE), donde los máximos valores fueron en verano ($41.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). El percentil 90.5 del conjunto de datos es de $57.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, superior al valor límite diario (VLD, $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Tabla 2).

Estación Marbella Arco (Málaga);

Se analizaron un total de 47 filtros de PM10 correspondientes al año 2021. La concentración media anual fue de $34.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ inferior al valor límite anual ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) establecido por la directiva (2008/50/CE), donde los máximos valores se obtuvieron en verano ($46.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$). El percentil 90.5 del conjunto de datos es de $57.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, superior al valor límite diario ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Tabla 2).

Estación Torneo (Sevilla);

Un total de 44 filtros de PM10 fueron analizados en dicha estación, correspondientes al año 2021. La concentración media anual fue de $28.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ inferior al valor límite anual ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) establecido por la directiva (2008/50/CE). Las máximas concentraciones se obtuvieron en verano ($32.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$). El percentil 90.5 del conjunto de datos es de $43.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ está por debajo del valor límite diario ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Tabla 2).

4.2. Composición química

4.2.1. Estación Granada Norte

El análisis químico realizado a las muestras de PM10 permitió determinar que la materia mineral constituye el principal componente con un 51%, seguido por C orgánico (17%), compuestos inorgánicos secundarios (SIC, 16%), aerosol marino (9%) y C elemental (7%) (Fig. 8).

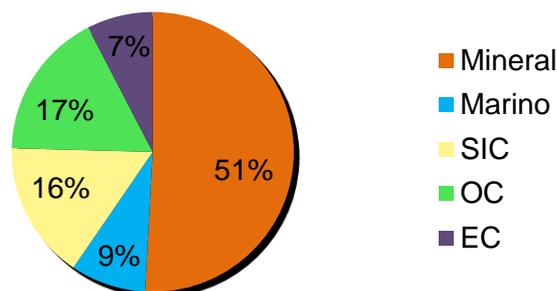


Figura 8. Distribución de componentes químicos principales en PM10. Estación de Granada Norte.

La evolución temporal anual de los componentes químicos en PM10 se ha representado en la Fig. 9, donde se puede apreciar una falta de tendencia estacional de forma generalizada. En el caso de los componentes del aerosol marino, se observa un ligero incremento de las concentraciones en los meses de verano y en el mes de enero, debido a la mayor frecuencia de episodios de intrusión de masas de aire norteafricanas así como a una mayor resuspensión de las partículas del suelo, y a la entrada de frentes atlánticos, respectivamente. Los elementos crustales también incrementan durante los meses de febrero a marzo y período estival, asociados a la presencia de episodios de intrusión de masas de aire norteafricanas. El carbono total tiende a incrementar en invierno, relacionado con las emisiones del tráfico.

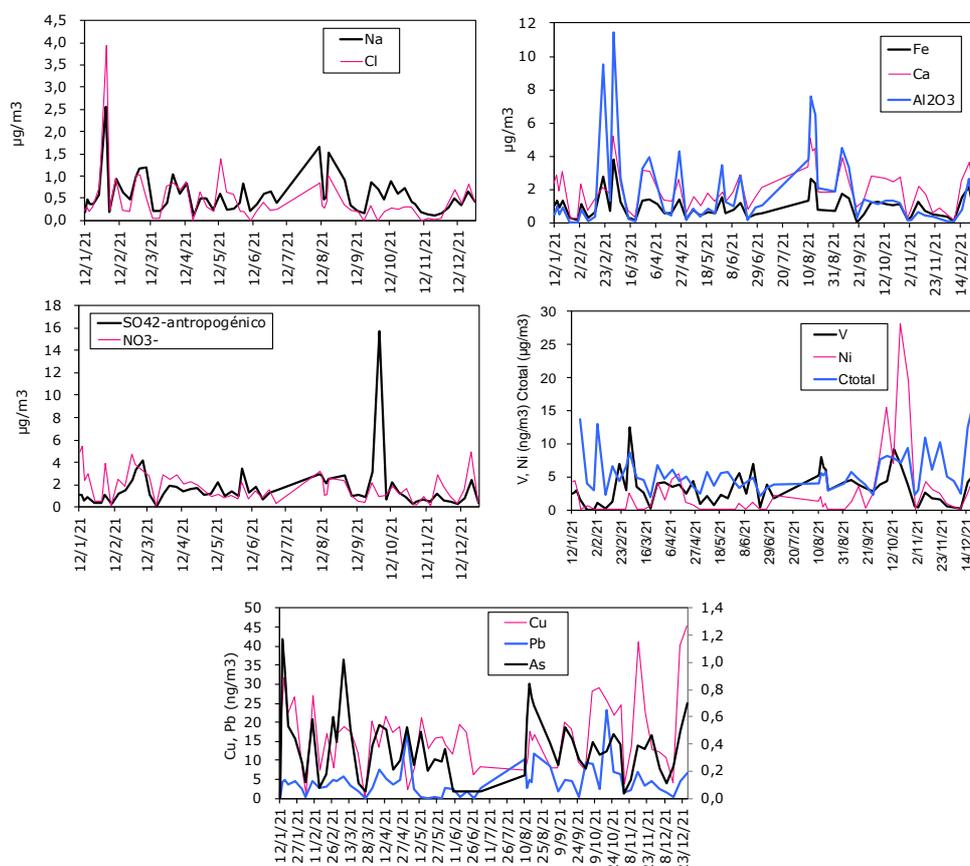


Figura 9. Evolución temporal de componentes químicos mayoritarios y traza en PM10. Estación Granada Norte.

La materia mineral está formada por Al_2O_3 ($1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Ca ($2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$), K ($0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Fe ($1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y PO_4^{3-} ($0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En los SIC, el sulfato antropogénico ($1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) posee una concentración promedio similar al nitrato ($1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$), seguido por amonio ($0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En el aerosol marino se destaca Cl ($0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Na ($0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Mg ($0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), y sulfato marino ($0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La relación Cl/Na es 0.8, inferior que el ratio existente en el agua del mar (1.17). El C total posee una concentración de $5.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dominando C orgánico (OC, $3.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) sobre C elemental (EC, $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Tabla 3).

Los elementos traza principales en PM10 son Cu ($16.3 \text{ ng}/\text{m}^3$), Zn ($20.8 \text{ ng}/\text{m}^3$), y Ti ($41.0 \text{ ng}/\text{m}^3$). Elementos considerados en la Directiva 2004/107/CE (Ni, As y Cd) poseen bajas concentraciones ($2.6 \text{ ng Ni}/\text{m}^3$, $0.4 \text{ ng As}/\text{m}^3$, $0.2 \text{ ng Cd}/\text{m}^3$), siendo inferiores a los límites objetivos descritos en la mencionada Directiva ($20 \text{ ng Ni}/\text{m}^3$, $6 \text{ ng As}/\text{m}^3$, $5 \text{ ng Cd}/\text{m}^3$). En relación a Pb, la concentración es baja ($4.3 \text{ ng Pb}/\text{m}^3$), y es inferior también al límite según la Directiva 2008/50/CE ($500 \text{ ng Pb}/\text{m}^3$) (Tabla 3).

Tabla 3. Composición química de PM10 correspondiente al año 2021. Estación Granada Norte.

GRANADA NORTE PM10 2021			
µg/m ³	Promedio	Máximo	Mínimo
nº filtros	59		
PM10	32,8	105	4,5
Ctotal	5,6	17,1	1,9
OC	3,9	12,5	1,2
EC	1,7	5,1	0,3
CO ₃ ²⁻	4,3	11,4	0,5
SiO ₂	5,5	34,3	<0,1
Al ₂ O ₃	1,8	11,4	<0,1
Ca	2,0	5,2	0,2
K	0,5	1,9	<0,1
Na	0,6	2,6	0,1
Mg	0,5	1,4	<0,1
Fe	1,0	3,8	<0,1
PO ₄ ³⁻	0,1	0,3	<0,1
SO ₄ ²⁻	1,8	15,9	0,2
F	<0,1	0,1	<0,1
SO ₄ ²⁻ antropogénico	1,7	15,7	0,1
SO ₄ ²⁻ marino	0,1	0,6	<0,1
NO ₃ ⁻	1,8	5,4	0,1
Cl	0,5	3,9	<0,1
NH ₄ ⁺	0,4	5,3	<0,1
%			
Mineral	50,9		
Marino	8,6		
SIC	15,9		
OC	17,0		
EC	7		
ng/m ³	Promedio	Máximo	Mínimo
Li	0,6	3,2	<0,1
Be	0,0	0,1	<0,1
Sc	0,2	1,1	<0,1
Ti	41,0	228,3	<0,1
V	3,2	12,4	0,10
Cr	4,2	11,9	<0,1
Mn	8,9	39,9	<0,1
Co	0,3	1,2	<0,1
Ni	2,6	28,3	<0,1
Cu	16,3	45,3	<0,1
Zn	20,8	87,1	<0,1
Ga	0,3	1,8	<0,1
Ge	0,2	1,5	<0,1
As	0,4	1,2	<0,1
Se	0,1	0,5	<0,1
Rb	1,4	6,5	0,10
Sr	9,6	31,1	0,83
Y	0,5	2,7	<0,1
Zr	3,3	17,8	<0,1
Nb	0,2	1,6	<0,1
Mo	4,9	25,5	<0,1
Cd	0,2	2,3	<0,1
Sn	4,0	12,0	0,38
Sb	2,0	11,5	0,21
Cs	0,1	0,3	<0,1
Ba	24,6	123	<0,1
La	0,6	3,8	<0,1
Ce	1,2	7,8	<0,1
Pr	0,1	0,8	<0,1
Nd	0,5	3,3	<0,1
Sm	0,1	0,6	<0,1
Eu	<0,1	0,1	<0,1
Gd	0,1	0,7	<0,1
Tb	<0,1	0,1	<0,1
Dy	0,1	0,5	<0,1
Ho	<0,1	0,1	<0,1
Er	0,1	0,2	<0,1
Tm	<0,1	0,1	<0,1
Yb	0,1	0,2	<0,1
Lu	<0,1	0,1	<0,1
Hf	0,1	0,5	<0,1
Ta	<0,1	0,1	<0,1
W	0,1	1,7	<0,1
Tl	<0,1	0,1	<0,1
Pb	4,3	23,1	<0,1
Bi	0,2	0,7	<0,1
Th	0,1	0,9	<0,1
U	0,1	0,4	<0,1

4.2.2. Estación Marbella Arco

Los resultados de la suma de compontes químicos en PM10 muestran como la materia mineral constituye el principal componente con un 46%, seguido por el aerosol marino (27%), compuestos inorgánicos secundarios (SIC, 15%), C orgánico (9%), y C elemental (3%) (Fig. 10).

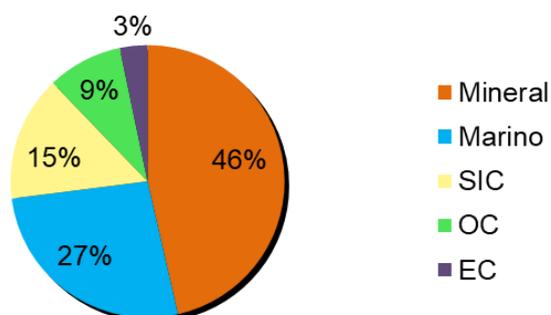


Figura 10. Distribución de componentes químicos principales en PM10. Estación de Marbella.

Al igual que en la estación de Granada Norte, no se aprecia una evolución temporal anual de los componentes químicos en PM10 (Fig. 11). Solo se observan picos de contracción máximos distribuidos durante todo el período de forma esporádica.

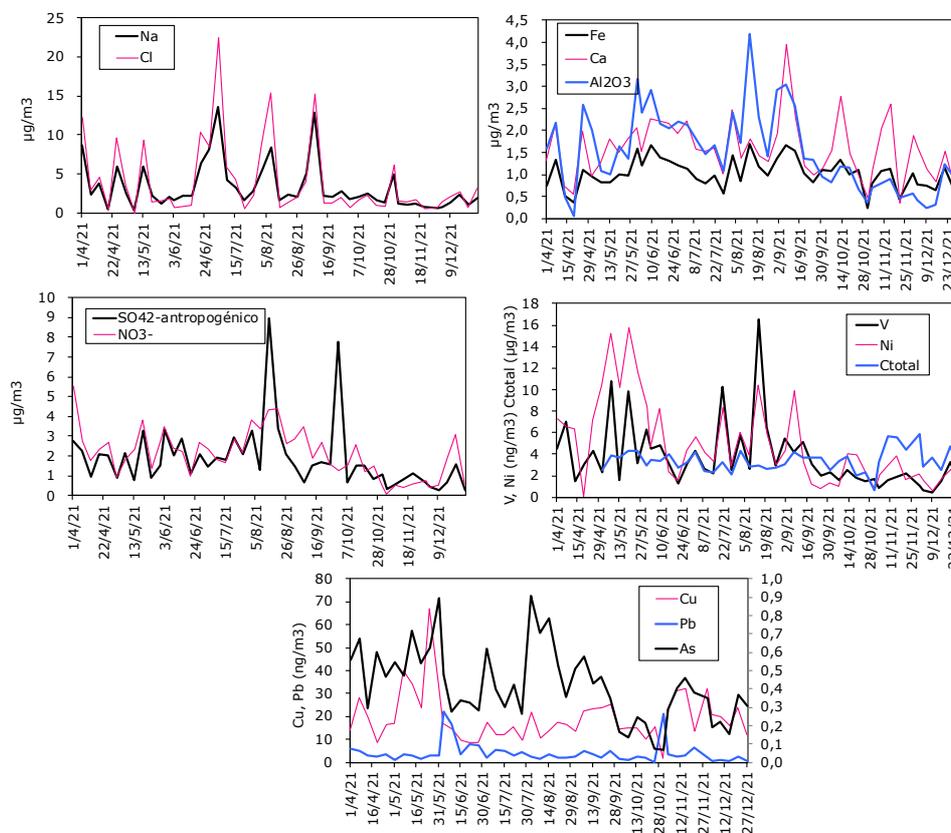


Figura 11. Evolución temporal de componentes químicos mayoritarios y traza en PM10. Estación Marbella Arco.

La materia mineral está formada por Al_2O_3 ($1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Ca ($1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$), K ($0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Fe ($1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y PO_4^{3-} ($0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En los SIC, el sulfato antropogénico ($1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) posee menor concentración que el nitrato ($2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$), seguido por amonio ($0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En el aerosol marino se destaca Cl ($3.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Na ($3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Mg ($0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$), y sulfato marino ($0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La relación Cl/Na es igual a 1.18, similar a la relación en el agua marina (1.17). El C total posee una concentración de $3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dominando C orgánico (OC, $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) sobre C elemental (EC, $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Tabla 4).

Los elementos traza principales en PM_{10} son Cu ($19.4 \text{ ng}/\text{m}^3$), Zn ($19.4 \text{ ng}/\text{m}^3$), y Ti ($48.5 \text{ ng}/\text{m}^3$). Elementos considerados en la Directiva 2004/107/CE (Ni , As y Cd) poseen bajas concentraciones ($4.8 \text{ ng Ni}/\text{m}^3$, $0.4 \text{ ng As}/\text{m}^3$, $0.1 \text{ ng Cd}/\text{m}^3$), siendo inferiores a los límites objetivos descritos en la mencionada Directiva ($20 \text{ ng Ni}/\text{m}^3$, $6 \text{ ng As}/\text{m}^3$, $5 \text{ ng Cd}/\text{m}^3$). En relación a Pb , la concentración es baja ($4.2 \text{ ng Pb}/\text{m}^3$), y es inferior también al límite según la Directiva 2008/50/CE ($500 \text{ ng Pb}/\text{m}^3$) (Tabla 4).

Tabla 4. Composición química de PM10 correspondiente al año 2021. Estación Marbella Arco.

MARBELLA PM10 2021			
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Promedio	Máximo	Mínimo
nº filtros	47		
PM10	34,6	88,2	15,0
Ctotal	3,4	5,8	0,6
OC	2,5	4,4	0,5
EC	0,9	1,5	0,10
CO_3^{2-}	4,5	12,5	0,9
SiO_2	4,6	12,6	0,2
Al_2O_3	1,5	4,2	<0,1
Ca	1,6	3,9	0,3
K	0,3	0,9	<0,1
Na	3,3	13,6	0,3
Mg	0,8	2,6	0,2
Fe	1,0	1,7	0,2
PO_4^{3-}	0,1	0,2	<0,1
SO_4^{2-}	2,7	9,4	0,6
F ⁻	<0,1	0,1	<0,1
SO_4^{2-} antropogénico	1,9	9,0	0,3
SO_4^{2-} marino	0,8	3,4	0,1
NO_3^-	2,1	5,5	<0,1
Cl	3,9	22,4	<0,1
NH_4^+	0,2	1,6	<0,1
%			
Mineral	46,4		
Marino	26,6		
SIC	14,9		
OC	8,9		
EC	3,3		
ng/m^3	Promedio	Máximo	Mínimo
Li	0,4	1,4	<0,1
Be	<0,1	0,1	<0,1
Sc	0,1	0,4	<0,1
Ti	48,5	134	10,9
V	3,7	16,5	0,48
Cr	5,9	13,5	<0,1
Mn	12,2	21,7	3,62
Co	0,6	11,4	<0,1
Ni	4,8	15,8	<0,1
Cu	19,4	66,8	1,77
Zn	19,4	49,6	<0,1
Ga	0,2	0,7	<0,1
Ge	0,3	1,0	<0,1
As	0,4	0,9	0,07
Se	0,1	0,2	<0,1
Rb	1,0	2,9	0,08
Sr	5,7	13,8	0,84
Y	0,2	1,0	<0,1
Zr	0,6	3,0	<0,1
Nb	0,2	0,5	<0,1
Mo	0,6	25,7	<0,1
Cd	0,1	0,8	<0,1
Sn	4,6	7,7	0,87
Sb	1,8	3,7	0,31
Cs	<0,1	0,1	<0,1
Ba	20,6	34,9	<0,1
La	0,4	1,3	<0,1
Ce	0,7	2,5	<0,1
Pr	0,1	0,3	<0,1
Nd	0,3	1,0	<0,1
Sm	0,1	0,2	<0,1
Eu	<0,1	0,1	<0,1
Gd	0,1	0,2	<0,1
Tb	<0,1	0,1	<0,1
Dy	0,1	0,2	<0,1
Ho	<0,1	0,1	<0,1
Er	<0,1	0,1	<0,1
Tm	<0,1	0,1	<0,1
Yb	<0,1	0,1	<0,1
Lu	<0,1	0,1	<0,1
Hf	0,1	0,1	<0,1
Ta	<0,1	0,1	<0,1
W	1,2	35,7	<0,1
Tl	<0,1	0,2	<0,1
Pb	4,2	22,4	<0,1
Bi	0,2	2,2	<0,1
Th	0,1	0,3	<0,1
U	0,1	0,2	<0,1

4.2.3. Estación Torneo

El componente principal es la materia mineral con un 54%, seguido por compuestos inorgánicos secundarios (SIC, 15%) y C orgánico (15%), aerosol marino (10%) y C elemental (6%).

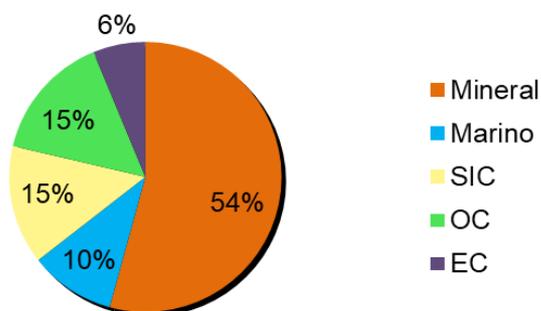


Figura 12. Distribución de componentes químicos principales en PM10. Estación de Torneo.

La evolución temporal anual de los componentes químicos en PM10 se ha representado en la Fig. 13, donde se puede apreciar una falta de estacionalidad en los componentes del aerosol marino y elementos asociados a la actividad antrópica (Cu, Pb y As). Por el contrario, se observan concentraciones de máximas de SO_4^{2-} y NO_3^- en agosto y septiembre, y de los elementos de componente cristal en verano. También se observa un ascenso de las concentraciones de carbono total en invierno asociados a la actividad del tráfico.

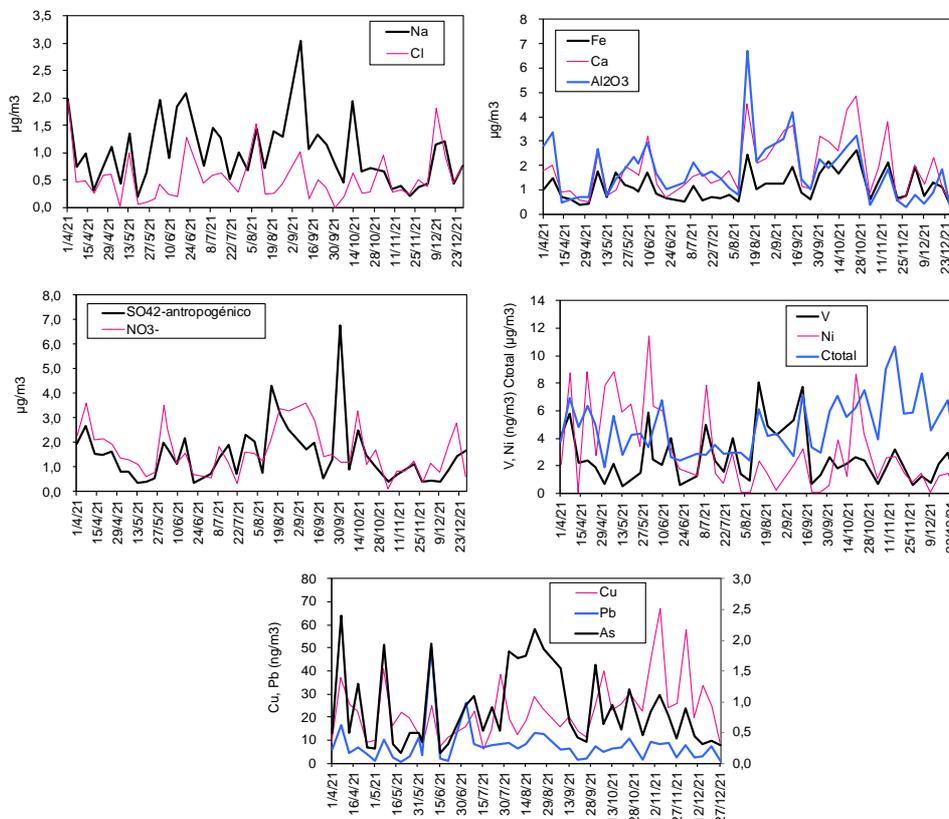


Figura 13. Evolución temporal de componentes químicos mayoritarios y traza en PM10. Estación Torneo.

La materia mineral está formada por Al_2O_3 ($1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Ca ($1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$), K ($0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Fe ($1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y PO_4^{3-} ($0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En los SIC, el sulfato antropogénico ($1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) posee una concentración ligeramente inferior que el nitrato ($1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$), seguido por amonio ($0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En el aerosol marino se destaca Cl ($0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Na ($1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Mg ($0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$), y sulfato marino ($0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La relación Cl/Na es igual a 0.53, lo que supone un exceso de Na . El C total posee una concentración de $4.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dominando C orgánico (OC, $3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) sobre C elemental (EC, $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Tabla 5).

Los elementos traza principales en PM_{10} son Cu ($23.0 \text{ ng}/\text{m}^3$), Zn ($35.5 \text{ ng}/\text{m}^3$), y Ti ($61.9 \text{ ng}/\text{m}^3$). Elementos considerados en la Directiva 2004/107/CE (Ni , As y Cd) poseen bajas concentraciones ($3.2 \text{ ng Ni}/\text{m}^3$, $0.9 \text{ ng As}/\text{m}^3$, $0.2 \text{ ng Cd}/\text{m}^3$), siendo inferiores a los límites objetivos descritos en la mencionada Directiva ($20 \text{ ng Ni}/\text{m}^3$, $6 \text{ ng As}/\text{m}^3$, $5 \text{ ng Cd}/\text{m}^3$). En relación a Pb , la concentración es baja ($7.6 \text{ ng Pb}/\text{m}^3$), y es inferior también al límite según la Directiva 2008/50/CE ($500 \text{ ng Pb}/\text{m}^3$) (Tabla 5).

Tabla 5. Composición química de PM10 correspondiente al año 2021. Estación Torneo.

TORNEO PM10 2021			
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Promedio	Máximo	Mínimo
n° filtros	44		
PM10	28,6	72,6	11,6
Ctotal	4,8	10,6	1,9
OC	3,4	7,1	1,5
EC	1,4	3,6	0,4
CO ₃ ⁼	3,7	9,1	1,4
SiO ₂	5,3	20,2	1,4
Al ₂ O ₃	1,8	6,7	0,5
Ca	1,9	4,9	0,5
K	0,4	1,2	<0,1
Na	1,0	3,0	0,2
Mg	0,4	0,9	0,2
Fe	1,2	2,6	0,4
PO ₄ ³⁻	0,1	0,3	0,1
SO ₄ ²⁻	1,7	6,9	0,5
F	0,0	0,1	<0,1
SO ₄ ²⁻ antropogénico	1,5	6,8	0,3
SO ₄ ²⁻ marino	0,3	0,8	<0,1
NO ₃ ⁻	1,6	3,6	0,3
Cl	0,5	1,9	<0,1
NH ₄ ⁺	0,3	1,7	<0,1
%			
Mineral	54,2		
Marino	10,2		
SIC	14,2		
OC	15,1		
EC	6,2		
ng/m^3	Promedio	Máximo	Mínimo
Li	0,5	2,7	0,1
Be	<0,1	0,1	<0,1
B			
Sc	0,1	0,7	<0,1
Ti	61,9	225	10,9
V	2,6	8,1	0,5
Cr	5,3	15,1	<0,1
Mn	16,2	36,3	3,6
Co	0,3	1,0	<0,1
Ni	3,2	11,5	<0,1
Cu	23,0	67,2	6,3
Zn	35,5	141	<0,1
Ga	0,2	1,2	<0,1
Ge	0,3	1,6	<0,1
As	0,9	2,4	0,2
Se	0,1	0,3	<0,1
Rb	1,1	4,4	0,1
Sr	4,5	17,6	1,1
Y	0,3	1,3	<0,1
Zr	0,8	4,3	<0,1
Nb	0,2	0,9	<0,1
Mo	1,3	23,1	<0,1
Ag			
Cd	0,2	1,8	<0,1
Sn	4,6	15,0	1,4
Sb	2,1	6,6	0,6
Cs	0,1	0,2	<0,1
Ba	26,0	119	<0,1
La	0,5	2,2	<0,1
Ce	0,9	4,3	0,1
Pr	0,1	0,5	<0,1
Nd	0,3	1,8	<0,1
Sm	0,1	0,3	<0,1
Eu	<0,1	0,1	<0,1
Gd	0,1	0,4	<0,1
Tb	<0,1	0,1	<0,1
Dy	0,1	0,3	<0,1
Ho	<0,1	0,1	<0,1
Er	<0,1	0,1	<0,1
Tm	<0,1	0,1	<0,1
Yb	<0,1	0,1	<0,1
Lu	<0,1	0,1	<0,1
Hf	0,1	0,2	<0,1
Ta	0,0	0,1	<0,1
W	0,3	3,8	<0,1
Tl	0,0	0,1	<0,1
Pb	7,6	50,3	0,8
Bi	0,3	2,0	<0,1
Th	0,1	0,6	<0,1
U	0,1	0,2	<0,1

4.3. Contribución de fuentes

4.3.1. Estación Granada Norte

El análisis de contribución de fuentes en la estación de Granada Norte ha permitido identificar 5 fuentes principales de partículas en suspensión PM10, según la composición química de los factores obtenidos (Figura 14):

1. Tráfico.
2. Marino.
3. Combustión.
4. Mineral.
5. Regional.

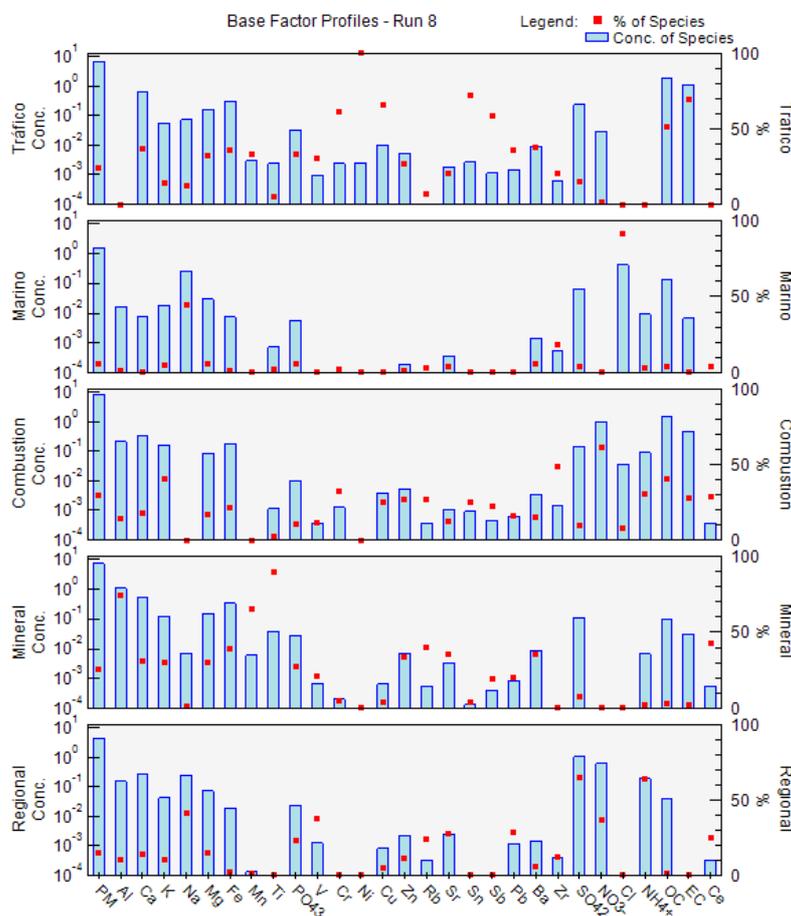


Figura 14. Perfil químico de las fuentes de PM10 (expresado como contribución de elementos mayores y traza en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) determinadas en la estación de Granada Norte en el año 2021.

La contribución media de cada una de estas fuentes en PM10 y evolución temporal se presenta en la Tabla 6 y Figura 15.

1. La primera fuente es **Tráfico**, caracterizada por la presencia de OC+EC y elementos traza tales como Ni+Cr+Cu+Sn+Sb+Ba. En esta fuente también se encuentran elementos afines a la contribución mineral, tratándose tanto de una contribución de la emisión de tubos de escapes (exhaust) y respensión del

pavimento (road dust). Supone el 24% (7.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) del PM10. Las máximas contribuciones ocurren en otoño (11.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y las mínimas en primavera (5.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

2. La segunda fuente es **Marino** constituida por Cl+Na. No posee interferencias de compuestos inorgánicos secundarios tales como sulfato, nitrato o amonio, no considerándose fuente envejecida. La contribución de esta fuente es el 5% (1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Las máximas contribuciones ocurren en invierno (2.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y las mínimas en otoño (0.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).
3. La tercera fuente es **Combustión** y está representada por el nitrato, EC+OC+K, y otros elementos traza (e.g. Zr y Cr). Supone el 30% (8.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) del PM10. Las máximas contribuciones son en invierno (13.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y las mínimas en verano (4.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).
4. La cuarta fuentes es **Mineral**, constituida por Al+Ti+Mn+Ca+Fe+Mg, y elementos traza (Sr+Rb+Zn+Ba+REE+Ce). Esta fuente procede de la resuspensión de suelos e intrusiones de polvo procedente del norte de África, principalmente. Su contribución al PM10 es del 26% (7.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Los máximos valores son en verano (20.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y los mínimos se registraron en invierno (0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).
5. La quinta fuente es **Regional** y está caracterizada por sulfato, amonio y nitrato, además de V+Na, principalmente. La contribución de esta fuente fue del 15% (4.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Las máximas concentraciones de esta fuente ocurren en verano (6.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y las mínimas en Otoño (2.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabla 6. Resumen de contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de PM10 en la estación de Calidad del aire de Granada Norte en el año 2021.

PM10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Total
	Tráfico	Marino	Combustión	Mineral	Regional	
Primavera	5.1	1.6	8.2	8.3	4.7	28.0
Verano	6.4	1.4	4.9	20.3	6.4	39.4
Otoño	11.2	0.9	7.7	4.3	2.9	27.0
Invierno	5.6	2.6	13.8	0.1	4.3	26.4
Año 2021	7.2	1.6	8.7	7.6	4.4	29.6

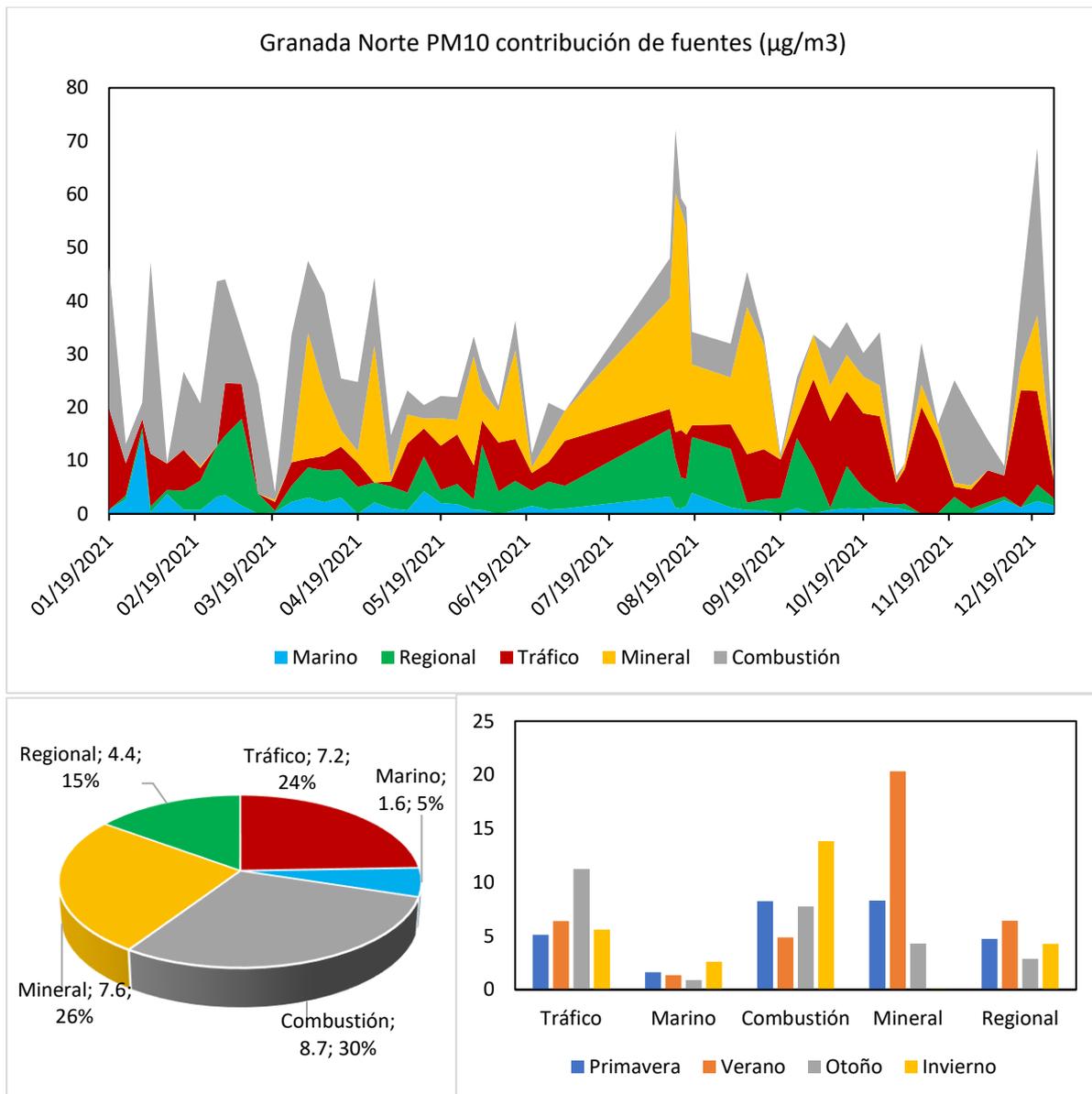


Figura 15. Contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de PM10 en la estación de Calidad del aire de Granada Norte en el año 2021.

4.3.2. Estación Marbella Arco

A partir del análisis de contribución de fuentes en la estación de Marbella se identificaron 4 fuentes principales de partículas en suspensión PM10, según la composición química de los factores obtenidos (Figura 16):

1. Tráfico
2. Regional
3. Marino
4. Mineral

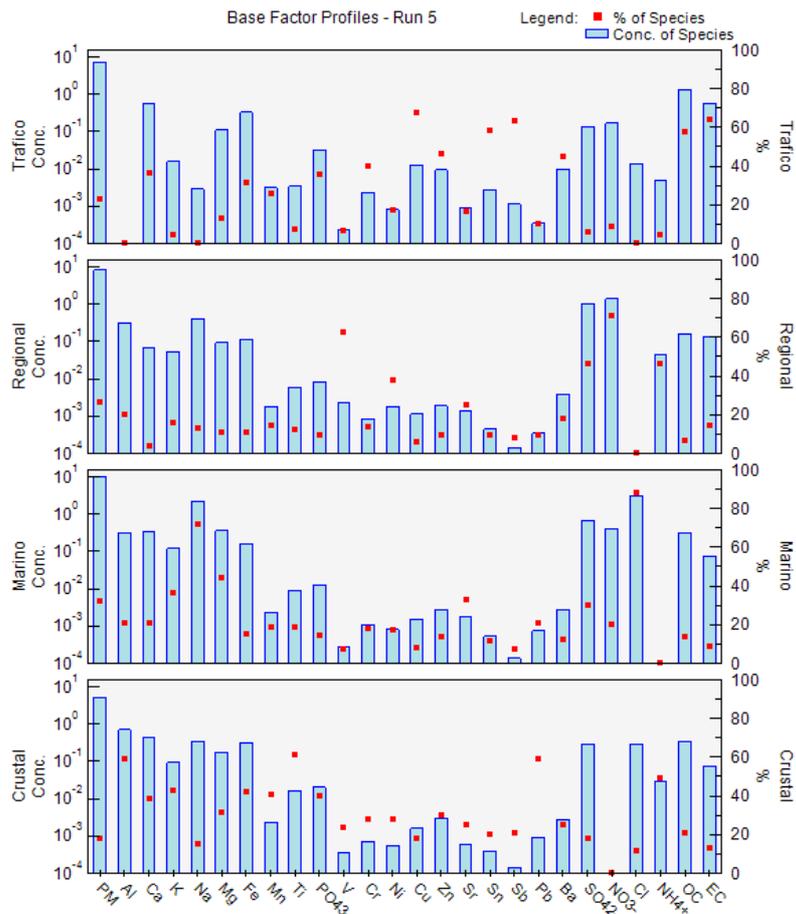


Figura 16. Perfil químico de las fuentes de PM₁₀ (expresado como contribución de elementos mayores y traza en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) determinadas en la estación de Marbella en el año 2021.

La contribución media de cada una de estas fuentes en PM₁₀ y evolución temporal se presenta en la Tabla 7 y Figura 17 respectivamente.

1. La primera fuente es **Tráfico**, caracterizada por la presencia de EC+OC+Cu+Sn+Sb+Zn+Cr+Ca+Fe. Representa el 32% ($10.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) del PM₁₀. Las máximas contribuciones ocurren en verano ($17.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y las mínimas en otoño ($5.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$).
2. La segunda fuente es **Regional** y se encuentra caracterizada por nitrato+sulfato+amonio+V+Ni. La contribución de esta fuente ha sido 18% ($5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Desde el punto de vista estacional, las máximas concentraciones de esta fuente ocurren en primavera ($8.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y las mínimas en otoño ($3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$).
3. La tercera fuente es **Marino** constituida por Cl+Na+Mg. No posee interferencias de compuestos inorgánicos secundarios tales como sulfato, nitrato o amonio, por lo que no se considera fuente envejecida. La contribución de esta fuente es el 26% ($8.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Las máximas contribuciones ocurren en verano ($12.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y las mínimas en otoño ($3.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$).
4. La cuarta fuente es **Mineral**, con un perfil químico formado por Al+Ti+Pb+K+Mg+Fe+Mn+Ca. Su contribución al PM₁₀ es del 23% ($7.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Los máximos ocurrieron en otoño ($10.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y los mínimos se registraron en verano ($4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabla 7. Resumen de contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de PM10 en la estación de Calidad del aire de Marbella en el año 2021.

PM10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Total
	Tráfico	Regional	Marino	Mineral	
Primavera	7.4	8.9	10.3	5.9	32.4
Verano	17.9	6.7	12.4	4.9	42.0
Otoño	5.4	3.2	3.9	10.1	22.5
Invierno					
Año 2021	10.2	5.8	8.3	7.3	31.6

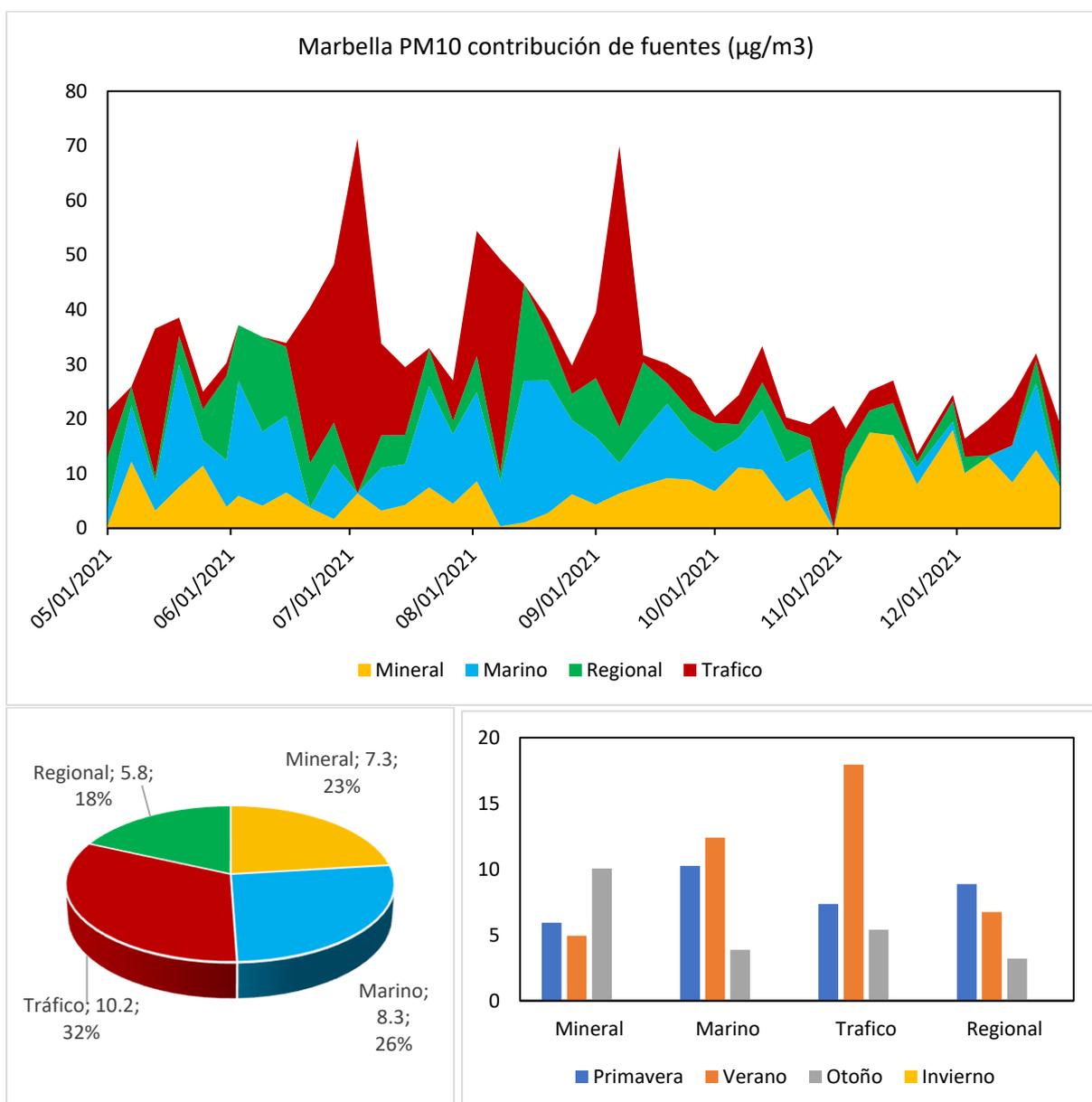


Figura 17. Contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de PM10 en la estación de Calidad del aire de Marbella en el año 2021.

4.3.3. Estación Torneo

Con el análisis de contribución de fuentes en la estación de Torneo se han identificado 4 fuentes principales de partículas en suspensión PM₁₀, según la composición química de los factores obtenidos (Figura 18):

1. Tráfico.
2. Marino.
3. Regional.
4. Mineral.

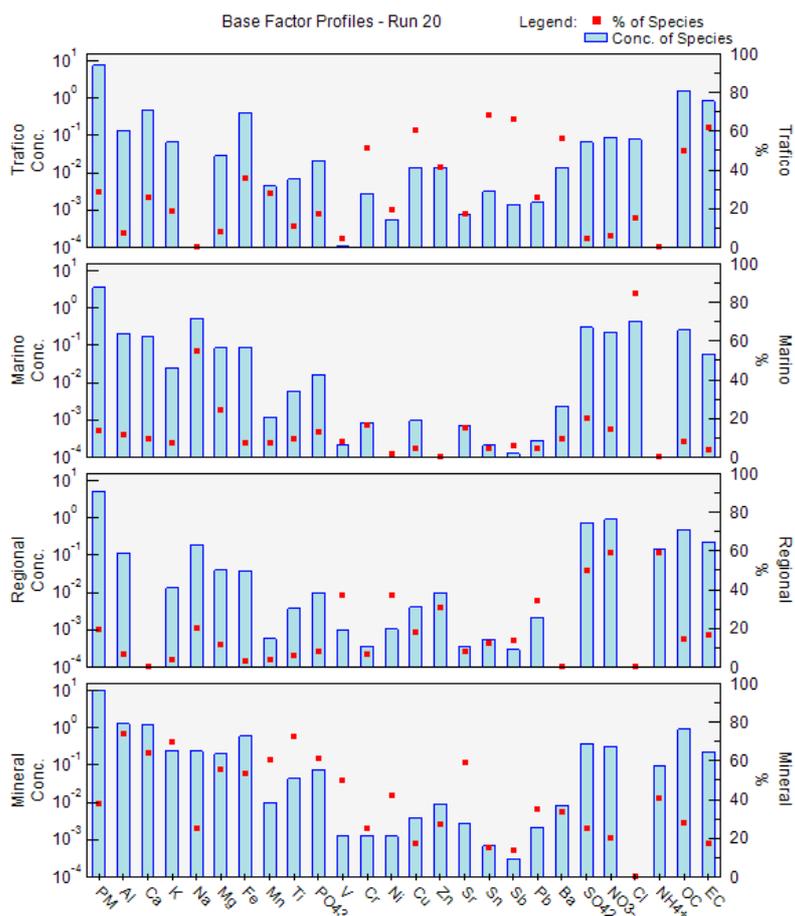


Figura 18. Perfil químico de las fuentes de PM₁₀ (expresado como contribución de elementos mayores y traza en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) determinadas en la estación de Torneo en el año 2021.

La contribución media de cada una de estas fuentes en PM₁₀ y evolución temporal se presenta en la Tabla 8 y Figura 19.

1. La primera fuente es **Tráfico**, caracterizada por la presencia de EC+OC+Sb+Sn+Cu+Cr+Zn+Ba+Fe. Supone el 29% ($7.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) del PM₁₀. Las máximas contribuciones ocurren en otoño ($14.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y las mínimas en verano ($3.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$).
2. La segunda fuente es **Marino** constituida por Cl+Na+Mg. La contribución de esta fuente es el 13% ($3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Las máximas contribuciones ocurren en verano ($4.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y las mínimas en otoño ($2.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

3. La tercera fuente es **Regional** y está caracterizada por nitrato+amonio+sulfato+Ni+V+Pb. La contribución de esta fuente fue del 20% ($5.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Desde el punto de vista estacional, las máximas concentraciones de esta fuente ocurren en primavera ($6.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y las mínimas en otoño ($3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$).
4. La cuarta fuente es **Mineral**, con un perfil químico formado por Al+Ca+K+Ti+Mg+Mn+Fe+Sr+fosfato. Su contribución al PM10 es del 38% ($10.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Los máximos ocurrieron en verano ($14.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y los mínimos se registraron en otoño ($7.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabla 8. Resumen de contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de PM10 en la estación de Calidad del aire de Torneo en el año 2021.

PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Total
	Tráfico	Marino	Regional	Mineral	
Primavera	4.6	3.8	6.5	9.9	24.8
Verano	3.1	4.3	6.2	14.1	27.7
Otoño	14.7	2.9	3.5	7.8	28.9
Invierno					
Año 2021	7.8	3.6	5.3	10.4	27.2

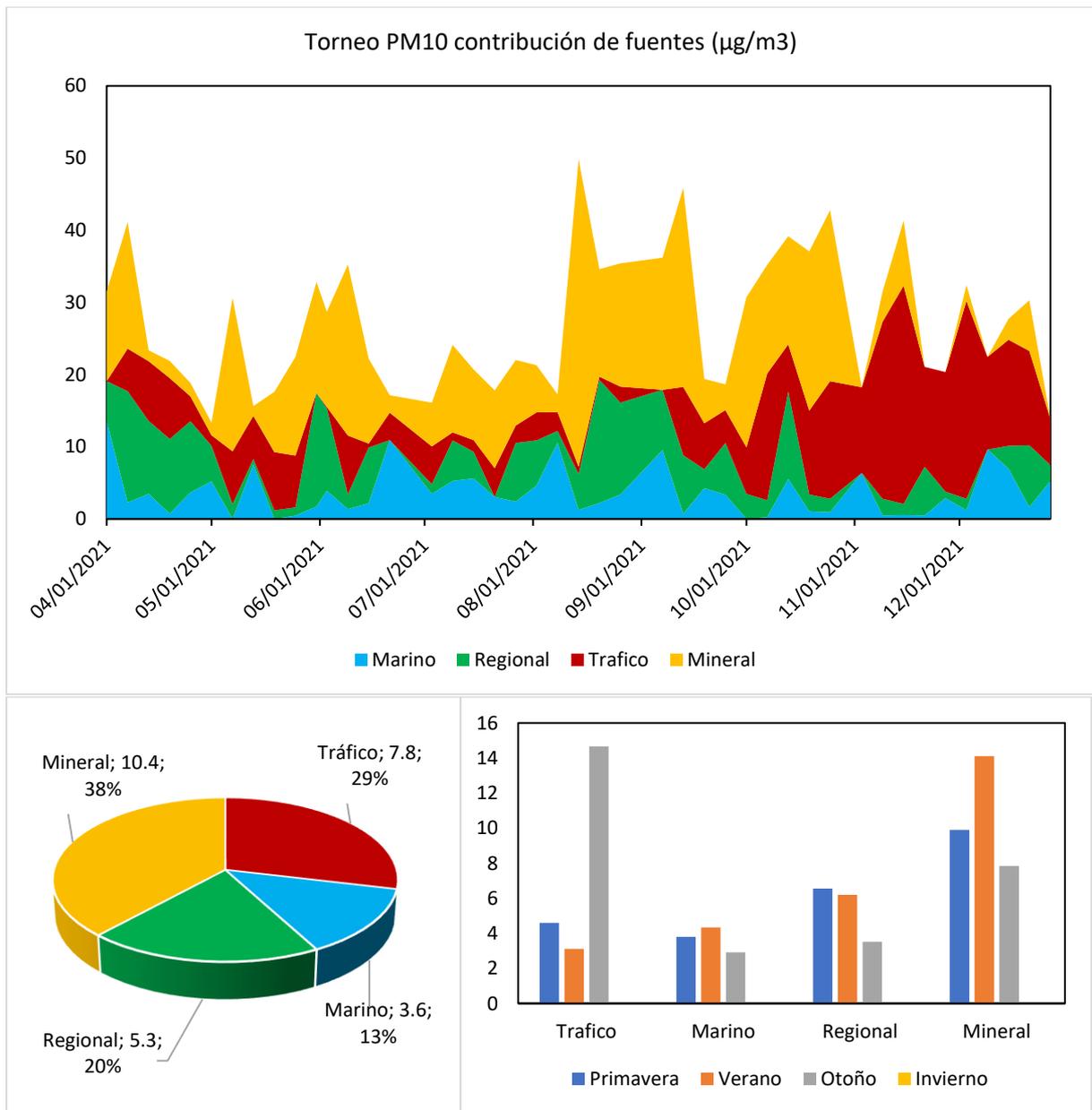


Figura 19. Contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de PM10 en la estación de Calidad del aire de Torneo en el año 2021.

CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN

5.1. Caracterización química entre estaciones

Analizando la composición química del PM₁₀ en su conjunto (Figura 20 y Tabla 9), se observa como criterio general que la materia mineral constituye el componente principal en todas las estaciones. La mayor concentración de C total (OC+EC) fue en Granada Norte (5.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), seguido de Torneo (4.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). De igual forma ocurre para el C orgánico y el C elemental, donde se registraron los mayores valores en Granada Norte (3.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 1.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente). El aerosol marino representa el 27% en la estación de Marbella Arco, muy superior al resto de estaciones por su ubicación próxima al mar. En cuanto a los compuestos inorgánicos secundarios los valores son prácticamente iguales para las tres estaciones.

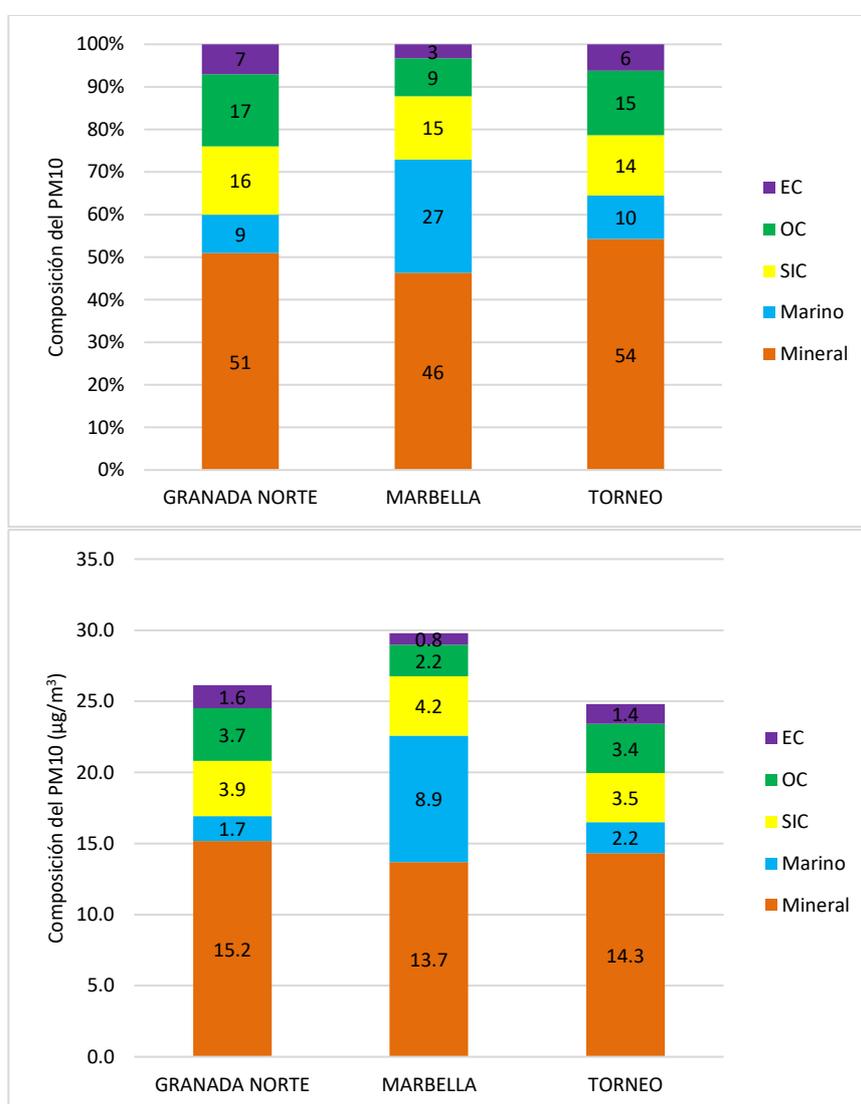


Figura 20. Comparación de la distribución de componentes químicos principales en PM₁₀ (representados en % y $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente).

El valor máximo de SiO₂ se registró en Granada Norte (5.5 µg/m³); sin embargo, los mayores niveles de Al₂O₃ fueron similares en Granada Norte y Torneo con 1.8 µg/m³, siendo un poco menor en Marbella (1.5 µg/m³).

Con relación al Ca, su mayor concentración fue en Granada Norte (2 µg/m³), muy similar al registrado en Torneo (1.9 µg/m³). La concentración de K se mantuvo igual o inferior a 0.5 µg/m³ de forma general. Elementos como Na y Mg, destacan en la estación de Marbella (3.3 µg/m³ y 0.8 µg/m³ respectivamente), mientras que la concentración de Fe es mayor en Torneo (1.2 µg/m³).

Con relación a los niveles de fosfato, el comportamiento fue similar para las tres estaciones (0.1 µg/m³). Las mayores concentraciones de sulfato marino y Cl se registraron en Marbella con valores de 0.8 µg/m³ y 3.9 µg/m³, respectivamente. El sulfato antropogénico tuvo su máximo valor en dicha estación igualmente (1.9 µg/m³). El valor más alto de NO₃⁻ fue en la estación de Marbella con 2.1 µg/m³. Los niveles de NH₄⁺ se comportaron prácticamente iguales en las tres estaciones con valores inferiores a 0.5 µg/m³.

Tabla 9. Comparación de componentes mayoritarios del PM10 en las tres estaciones.

COMPOSICIÓN QUÍMICA	GRANADA NORTE	MARBELLA	TORNEO
µg/m ³			
PM10	32,8	34,6	28,6
Ctotal	5,6	3,4	4,8
OC	3,9	2,5	3,4
EC	1,7	0,9	1,4
CO ₃ ⁼	4,3	4,5	3,7
SiO ₂	5,5	4,6	5,3
Al ₂ O ₃	1,8	1,5	1,8
Ca	2	1,6	1,9
K	0,5	0,3	0,4
Na	0,6	3,3	1
Mg	0,5	0,8	0,4
Fe	1	1	1,2
PO ₄ ³⁻	0,1	0,1	0,1
SO ₄ ²⁻	1,8	2,7	1,7
F ⁻	<0.1	0.1	0
SO ₄ ²⁻ antropogénico	1,7	1,9	1,5
SO ₄ ²⁻ marino	0,1	0,8	0,3
NO ₃ ⁻	1,8	2,1	1,6
Cl	0,5	3,9	0,5
NH ₄ ⁺	0,4	0,2	0,3

Con relación a la concentración de componentes traza, se determinó que el mayor valor de As se registró en Torneo (0.9 ng/m³); de igual manera se produjo el valor más alto de Pb en dicha estación (7.6 ng/m³).

Al tratarse de estaciones urbanas con influencia del tráfico, han registrado los contenidos más altos de Sn y Sb. Con relación a Sn destacan Marbella y Torneo (4.6 ng/m³), siendo un poco menor en Granada Norte (4.0 ng/m³). En el caso del Sb el mayor valor lo posee Torneo (2.1 ng/m³), seguido de Granada Norte (2.0 ng/m³) y Marbella (1.8 ng/m³).

Elementos como Cu, Zn y Ba presentan los niveles mayores en la estación de Torneo (23 ng/m³, 35.5 ng/m³ y 26 ng/m³ respectivamente), mientras que en Marbella fueron mayores las concentraciones de Cr (5.9 ng/m³) y Ni (4.8 ng/m³).

Las concentraciones de elementos como Ni, As y Cd, regulados en la Directiva 2004/107/CE, no incumplen los valores límites establecidos en ninguna de las estaciones. A su vez, las concentraciones de Pb son inferiores al valor límite según la Directiva 2008/50/CE.

Tabla 10. Compuestos traza asociados al tráfico y concentración de Ni, As y Cd, regulados en la Directiva 2004/107/CE.

COMPOSICIÓN QUÍMICA	GRANADA NORTE	MARBELLA	TORNEO
ng/m ³			
Cr	4.2	5.9	5.3
Ni	2.6	4.8	3.2
Cu	16.3	19.4	23
Zn	20.8	19.4	35.5
As	0.4	0.4	0.9
Cd	0.2	0.1	0.2
Sn	4	4.6	4.6
Sb	2	1.8	2.1
Ba	24.6	20.6	26
Pb	4.3	4.2	7.6

A continuación, se muestra una comparativa de la caracterización química obtenida en este estudio con uno realizado durante el 2007 (de la Rosa et al., 2010) para definir el origen de la contaminación atmosférica en Andalucía (Sur de España). Para ello, se ha tomado como referencia la concentración promedio de elementos traza del PM10 asociado al tráfico rodado de cuatro estaciones de tráfico ubicadas en Málaga (Carranque), Almería (Mediterráneo), Sevilla (Príncipes) y Granada (Granada Norte) (Fig. 21). Como se muestra en dicha figura, existe similitud en los perfiles químicos de Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Sb y Ba obtenidos en 2021 con los determinados en el estudio de 2007 por de la Rosa et al. (2010). Elementos como Cr, Cd y Sn presentan concentraciones muy similares en ambos períodos. Por otra parte, las concentraciones de Ni, Cu, Zn y Sb son menores durante el año 2021 respecto a los valores que alcanzaron en el 2007, lo que indica una tendencia a la disminución de estos elementos en los últimos años. Con relación al Ba los niveles obtenidos en el 2021 son mayores a los del 2007.

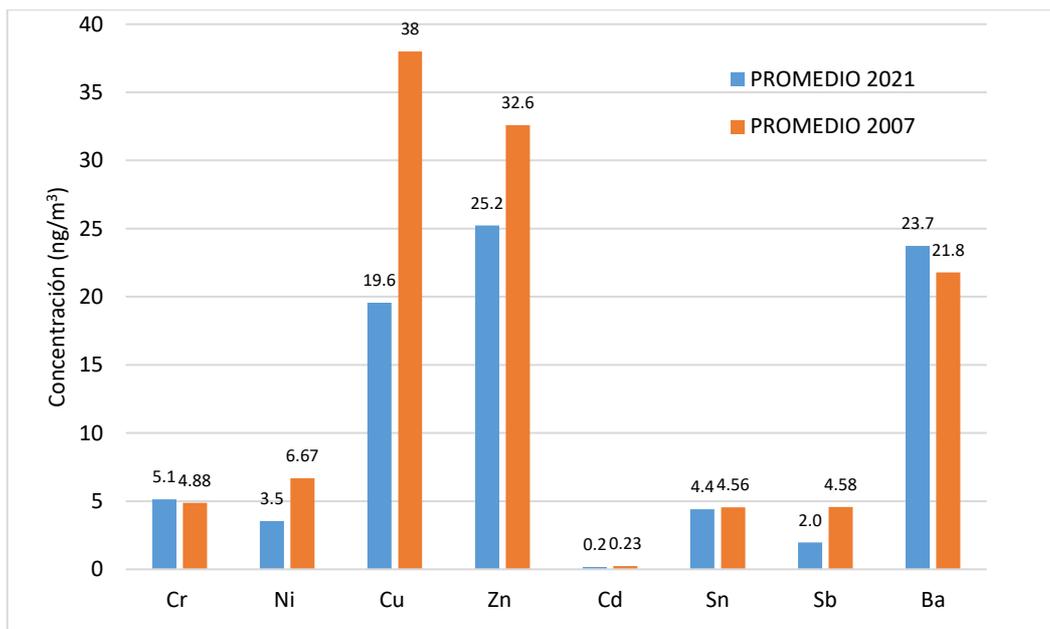


Figura 21. Comparación de elementos traza asociados al tráfico a partir del promedio de la concentración química durante el 2021, tomando como referencia el promedio de cuatro estaciones de tráfico de Andalucía durante el 2007 (de la Rosa et al., 2010).

Asimismo, se ha realizado un estudio comparativo de los promedios anuales de elementos traza, principalmente aquellos asociados al tráfico, con el obtenido en estaciones de tráfico de Europa durante el año 2005 (Dongarra et al., 2007). Los resultados se han representado en la Figura 22. Las estaciones europeas de tráfico seleccionadas para la comparativa están ubicadas en Palermo (Italia).

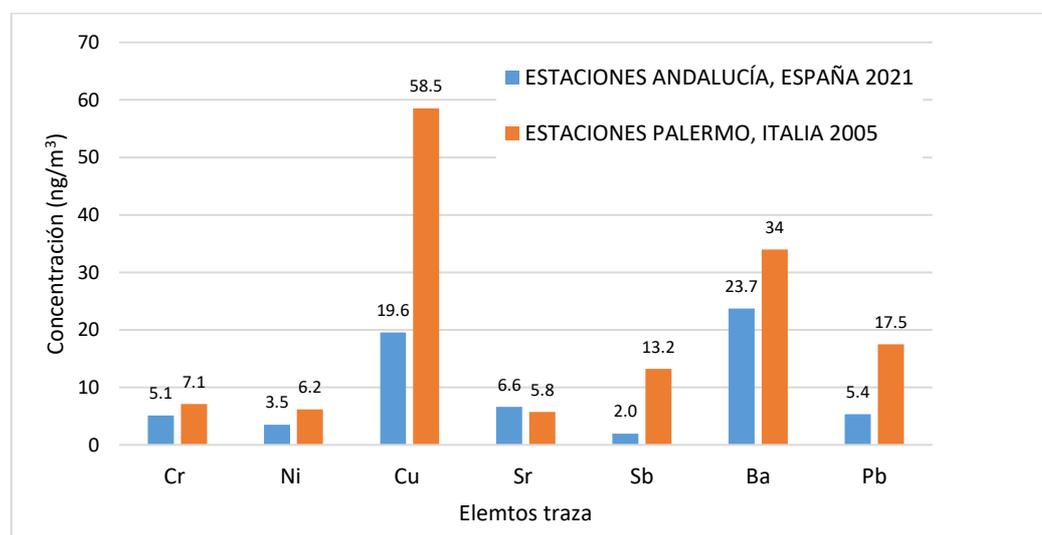


Figura 22. Comparación de componentes traza asociados al tráfico a partir del promedio de la concentración química durante el 2021 de este estudio, tomando como referencia el promedio de dos estaciones de tráfico en Palermo, Italia durante el 2005 (Dongarra et al., 2007).

De forma general se observa que las concentraciones de elementos traza obtenidas están por debajo de los valores de Palermo, solo Sr está por encima del valor de referencia. Cu, Sb y Pb presentan valores mucho mayores respecto a las estaciones de tráfico de Andalucía para el 2021, donde se muestra una marcada diferencia. Los

valores indican que la influencia del tráfico es mucho mayor en las estaciones de Palermo, caracterizadas por las altas concentraciones de componentes traza.

5.2. Análisis de contribución de fuentes PMF

A continuación, se muestra una comparación entre las tres estaciones de estudio y el grado de contribución al PM10 de cada una de las fuentes identificadas (Figura 23).

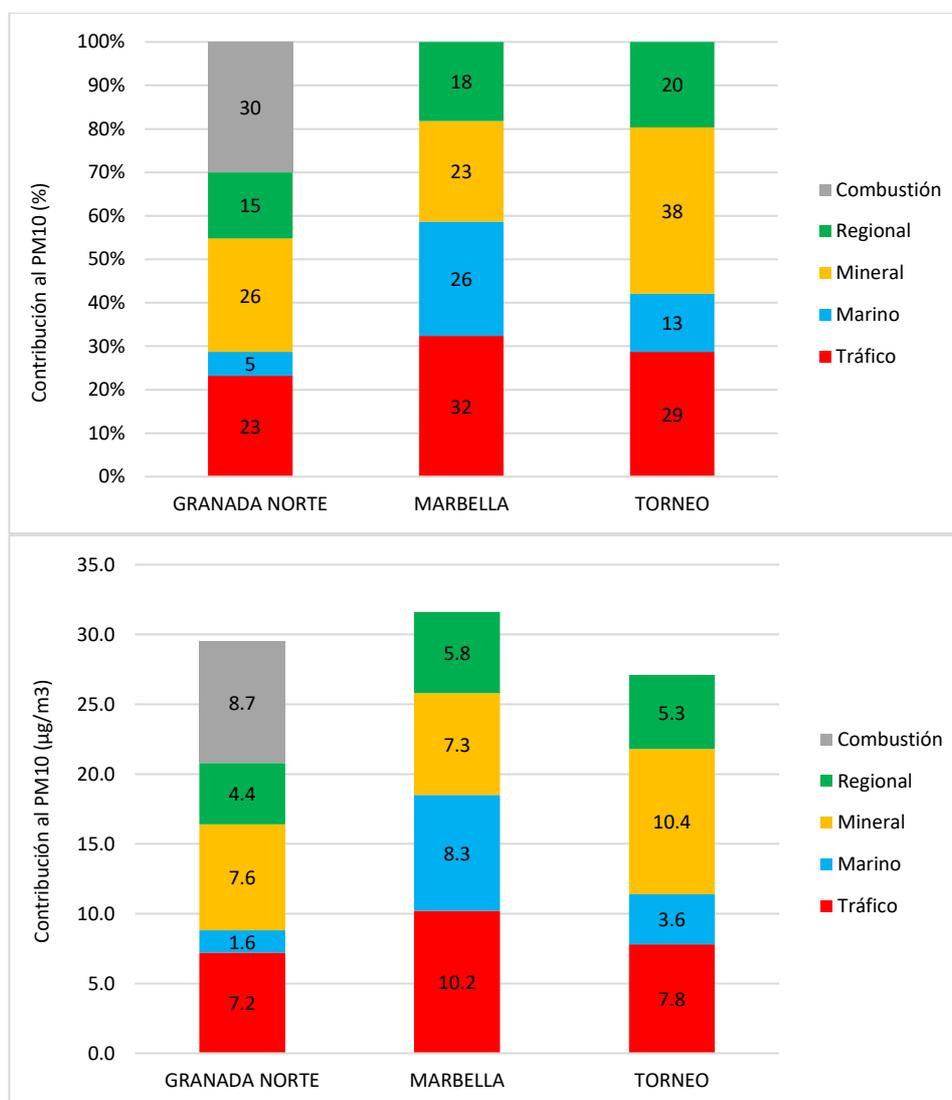


Figura 23. Contribución de fuentes a la concentración de PM10 por estaciones durante el año 2021 (representados en % y µg/m³ respectivamente).

La mayor contribución del **Tráfico** se produce en Marbella (32%), siendo la fuente de mayor aporte en dicha estación. De igual forma, Marbella presenta la mayor contribución de origen **Marino** (26%), muy por encima al resto de estaciones, dada su ubicación muy próxima al mar. En relación con la fuente de origen **Mineral**, el aporte más alto se produce en Torneo (38%), mientras que Granada Norte y Marbella presentan contribuciones muy similares (26% y 23% respectivamente). La fuente **Regional** tiene una mayor contribución en Torneo (20%), seguido de Marbella (18%). Se observa que los tipos de fuentes son similares para todas las estaciones, únicamente en Granada Norte se identificó una quinta fuente procedente de la

Combustión y presenta el mayor aporte a la concentración de PM10 en esta estación (30%).

Al ser estaciones de tráfico, todas presentan altas contribuciones de esta fuente al PM10, caracterizadas por especies de C (OC+EC), elementos traza tales como Cr+Cu+Sn+Sb+Ba y elementos afines a la contribución mineral. Estos compuestos son característicos de emisiones exhaust (tubos de escapes de motores de combustión) y la resuspensión del pavimento (road dust). Según Amato et. al (2014), en un estudio de contribución de fuentes de polvo de la carretera en ciudades andaluzas, el desgaste de neumáticos (OC+EC+Ca), de los frenos (Fe+Cu+Sn+Sb+Cr+Ba) y de la calzada (Al+Ca+K+Ti+Fe+Mg) constituyen el 96% de la masa de polvo de la carretera, existiendo gran similitud con el perfil químico de esta fuente identificada.

El origen marino del PM10 se encuentra caracterizado principalmente por Cl+Na, además de Mg en estaciones como Marbella y Torneo. Es una fuente de origen natural que tiene un mayor aporte en zonas costeras (como es el caso de Marbella), donde la concentración de aerosoles marinos es más intensa debido a la disipación de la energía de las olas (Petelski & Chomka, 2000), disminuyendo rápidamente con la distancia al mar (Ambler & Bain, 1955).

La fuente mineral está constituida principalmente por Al+Ti+Mn+Mg+Ca+Fe (especies comunes en las tres estaciones). Se observa que los valores más altos coinciden con los períodos de mayor sequía donde el polvo mineral originado por el tráfico o por otras fuentes como la construcción o la demolición, se deposita sobre el pavimento y al ser resuspendido, se incrementa el aporte mineral al PM10 (Querol et al., 2006). En esta fuente también se destaca la influencia de intrusiones de masas de aire norteafricano que son muy comunes sobre todo en el sur de España y, aunque pueden ocurrir en todas las épocas del año, se dan con mayor frecuencia en los meses de verano (Russo et al., 2020). Estas partículas de polvo sahariano son fundamentalmente de origen mineral, cuya composición química es similar a las especies identificadas.

La fuente Regional está caracterizada fundamentalmente por compuestos asociados a aerosoles secundarios (nitrato, sulfato y amonio) y elementos traza (Ni+V). Estas especies químicas tienen su origen en precursores gaseosos asociados típicamente a procesos de combustión de hidrocarburos pesados en grandes industrias, centrales térmicas o barcos (Moreno et al., 2006).

En Granada Norte se identificó la Combustión como otra de las fuentes que contribuyen al PM10, y es que esta fuente adicional de partículas está asociada a la quema de biomasa y ha sido identificada anteriormente en otros estudios, siendo el período de noviembre a marzo el de mayor contribución (Casquero Vera et al., 2016).

Como se observa en la Tabla 6 y Figura 15 coincide dicho período de mayor aporte (invierno) con los resultados obtenidos. Se estima que las partículas procedentes de la quema de biomasa están asociadas con actividades agrícolas muy próximas al centro urbano de la ciudad y a la calefacción doméstica a partir de biomasa (Maroto Martos & Pinos Navarrete, 2021).

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

El perfil químico obtenido en cada una de las estaciones para el año 2021, permitió identificar los tipos de fuentes y estimar su contribución al PM10, lo que a su vez permite conocer el grado de influencia del entorno y las actividades humanas en la calidad del aire.

A partir del análisis gravimétrico se determinó que, aunque se cumplen los niveles medios anuales y diarios de PM10 según la Directiva 2008/50/CE, se supera el Percentil 90.5 en Granada Norte ($57.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y Marbella Arco ($57.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

La materia mineral es el componente químico más relevante, seguido de OC y EC. Localmente, el aerosol marino tiene una mayor presencia en Marbella Arco. No se superan los límites objetivos en Ni, As y Cd y el límite de Pb.

Se han identificado dos fuentes naturales: materia mineral ($7.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $10.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y aerosol marino ($1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $8.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$), y dos antropogénicas: tráfico ($7.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $10.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y regional ($4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Además, en Granada Norte se ha diferenciado la fuente de combustión de biomasa ($8.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$). No se ha identificado fuentes industriales en las estaciones de estudio.

La fuente del tráfico está constituida por especies de C (OC+EC) y elementos traza tales como Cr+Cu+Sn+Sb+Ba, siendo componentes exhaust OC, EC y no-exhaust Cu, Sb, Sn, Ba, Cr.

REFERENCIAS

- Adachi, K., & Tainosho, Y. (2004). *Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust*. *Environment International*, 30, 1009-1017.
- Alastuey A., Querol X., Plana F., Viana M., Ruiz C. R., Sánchez de la Campa A., de la Rosa J., García dos Santos S., Mantilla E., (2006). *Identification and Chemical Characterization of Industrial Particulate Matter Sources in Southwest Spain*. *Journal of the Air and Waste Management Association*, vol 56, 993-1006.
- Amato F., Alastuey A., de la Rosa J., Gonzalez Castañedo Y., Sánchez de la Campa A. M., Pandolfi M., Lozano A., Contreras González J., Querol X. (2014). *Trends of road dust emissions contributions on ambient air particulate levels at rural, urban and industrial sites in southern Spain*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 3533-3544.
- Ambler H. R., Bain A. J. (1955). *Corrosion of metals in the tropics*. *Journal of Applied Chemistry*, 5, 437-467. https://www.researchgate.net/publication/229754853_Corrosion_of_Metals_in_the_Tropics
- Augustine, C. (2012). *Impact of air pollution on the environment in Port Harcourt, Nigeria*. *Journal of Environmental Science and Water Resources*, Vol. 1(3), 46-51.
- Boente, C., Millán-Martínez, M., Sánchez de la Campa, A. M., Sánchez-Rodas, D., & de la Rosa, J. D. (2022). *Physicochemical assessment of atmospheric particulate matter emissions during open-pit mining operations in a massive sulphide ore exploitation*. *Atmospheric Pollution Research*, 13. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2022.101391>
- Casquero Vera, J. A., Titos Vela, G., & Alados Arboledas, L. (2016). *Diagnóstico de la Calidad del Aire del Área Metropolitana de Granada*. Instituto Interuniversitario de Investigación del Sistema Tierra en Andalucía. Universidad de Granada. <https://bit.ly/3LpLaPR>
- Castillo, S., de la Rosa, J. D., Sánchez de la Campa, A. M., Gonzalez-Castanedo, Y., Fernández-Caliani, J. C., González, I., & Romero, A. (2013). *Contribution of mine wastes to atmospheric metal deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district (Rio Tinto mines, Spain)*. *Science of The Total Environment*, 449, 363-372.
- Comisión para la Cooperación Ambiental. (2014). *La quema de residuos agrícolas: Fuente de dioxinas*. <https://bit.ly/3LmDIF5>
- Consejería de Medio Ambiente. (2022). *Plan de Calidad Ambiental del Campo de Gibraltar*. https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/portal/landing-page-planificacion/-/asset_publisher/Jw7AHlmcvbx0/content/plan-de-calidad-ambiental-del-campo-de-gibraltar/20151
- de la Rosa J. D., Sánchez de la Campa A. M., Alastuey A., Querol X., González Castañedo Y., Fernández Camacho R., Stein A. F. (2010). *Using PM10 geochemical maps for defining the origin of atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain)*. *Atmospheric Environment*, 44, 4595e4605.
- de la Rosa J. D., Sánchez de la Campa Verdone A. M., Gonzalez Castanedo Y., Fernández Camacho R. (2014). *Evolución Geoquímica del Material Particulado Atmosférico en Zonas Cerámicas y Mineras de Andalucía. Implicaciones en Calidad del Aire*. *MACLA*, 18, 29-32.

- Dongarra, M., Manno, E., Varrica, D., & Vultaggio, M. (2007). *Mass levels, crustal component and trace elements in PM10 in Palermo, Italy*. Atmospheric Environment, 41, 7977-7986. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.015>
- Fernández-Camacho R., Rodríguez S., de la Rosa J. D., Sánchez de la Campa A. M., Alastuey A., Querol X., González-Castanedo Y., Garcia-Orellana I., Nava S. (2012). Source apportionment of ultrafine particles in Huelva industrial city. Atmospheric Environment 61, 507-517, 2012.
- González Castanedo, Y. (2012). *Caracterización físico-química del material particulado atmosférico de origen industrial en Andalucía*. Tesis Doctoral. Universidad de Huelva. <https://www.educacion.gob.es/teseo/mostrarRef.do?ref=932490>
- Hao C., Chen B., Sánchez de la Campa A. M., de la Rosa J. D. (2020). *Increased industry contribution and atmospheric heavy metals from economic recovery in Spain*. Journal of Cleaner Production, 246: 119024
- Herrera Murillo, J., & Rodríguez Román, S. (2009). *Evaluación de los niveles de partículas PM10 y dióxido de nitrógeno en la Ciudad de San José, Costa Rica: 2005-2006*. Revista Tecnología en Marcha, Vol. 22, 42-55. <https://bit.ly/3Uf6R9j>
- Izquierdo López, 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*. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. <http://hdl.handle.net/10651/45001>
- Jancsek-Turóczy, B., Hoffer, A., & Nyíró-Kósa, I. (2013). *Sampling and characterization of resuspended and respirable road dust*. Journal of Aerosol Science, 65, 69-76.
- Khomenko et al. (2021). *Premature mortality due to air pollution in European cities: a health impact assessment*. The Lancet Planetary Health, Volume 5, Issue 3, e121 - e134
- Maroto Martos J. C., Pinos Navarrete A. (2021). *Por un desarrollo sostenible de la Vega de Granada (España)*. Universidad de Granada. <https://bit.ly/3BRNGv4>
- Menéndez, M., Gil Ibargutxi, J. I., Querol, X., Alastuey, A., & Viana, M. (2003). *Análisis de contribución de fuentes en PM10 y PM2.5 en un área de fondo urbano con influencia de emisiones industriales (Abanto, Vizcaya)*.
- Morales Fontalvo, M. (2018). *Contribución de fuentes particulares a Material Particulado en el corregimiento la Loma, Zona Minera del Cesar*. Universidad Nacional de Colombia.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Salvador, P., Sanchez de la Campa, A., Artinano, B., de la Rosa, J., and Gibbons, W. (2006) *Variations in atmospheric pm trace metal content in spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail*. Atmospheric Environment, 40, 6791-803.
- Ocaña Riola, R., Daponte Codina, A., Gutiérrez Cuadra, P., Mayoral Cortés, J. M., Gurucelain Raposo, J. L., Maldonado Pérez, J. A., Serrano Aguilar, J., & Garrido de la Sierra, R. (1999). *Efectos a corto plazo de la contaminación atmosférica sobre la mortalidad. Resultados del proyecto EMECAM en la Ciudad de Sevilla, 1992-1996*. Revista Especial Salud Pública, 73 (2), 259-265. <https://bit.ly/3BtUkpl>
- Organización Mundial de la Salud. (2022). *Miles de millones de personas siguen respirando aire insalubre: Nuevos datos de la OMS*.

<https://www.who.int/es/news/item/04-04-2022-billions-of-people-still-breathe-unhealthy-air-new-who-data>

- Petelski, T., & Chomka, M. (2000). *Sea salt emission from the coastal zone*. Oceanologia, 42. https://www.researchgate.net/publication/26397332_Sea_salt_emission_from_the_coastal_zone
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M. M., Castillo, S., Pey, J., Rodríguez, S., Cristóbal, A., Jiménez, S., Pallarés, M., Rosa, J. de la, Artíñano, B., Salvador, P., Sánchez, M., Santos, S. G. D., Garraleta, M. D. H., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., ... Cuevas, E. (2006). *Material Particulado en España: Niveles, composición y contribución de fuentes*. <http://dx.doi.org/10.13140/2.1.3948.5440>
- Querol, X., Olivares, I., Lumbreras Julio, Borge, R., Casanova Kindelán, J., Boldo, E., Cristóbal, Á., Marzo, M., Terrón, J. Á., Baldasano, J. M., Lutz, M., Lanzani, G., Peralta, O., Espinosa, M. D. L. L., Castro, T., Osses, M., & Pachón, J. E. (2018). *La calidad del aire en las ciudades. Un reto mundial*. Fundación Gas Natural Fenosa. <https://www.fundacionnaturgy.org/wp-content/uploads/2018/06/calidad-del-aire-reto-mundial.pdf>
- Ramadan, Z., Eickhout, B., Song, X.-H., Buydens, L. M. C., & Hopke, P. K. (2003). *Comparison of Positive Matrix Factorization and Multilinear Engine for the source apportionment of particulate pollutants*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Vol. 66, 15-28. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(02\)00160-0](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(02)00160-0)
- Ruiz de Almodóvar G., Sáez R., Toscano M., Moreno C., Donaire T., Nieto J. M., González F., Yesares M. D., Pascual E. (2012). *La faja pirítica ibérica: hidrotermalismo submarino de hace más de 350 millones de años*. Enseñanza de las Ciencias de la Tierra, Vol. 20, 2, 210-212. ISSN 1132-9157. <http://hdl.handle.net/10272/6676>
- Russo, A., Sousa, P. M., Durão, R. M., Ramos, A. M., Salvador, P., Linares, C., Díaz, J., & Trigo, R. M. (2020). *Saharan dust intrusions in the Iberian Peninsula: Predominant synoptic conditions*. Science of The Total Environment, 717. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137041>
- Sánchez, Á. M. (2015). *Generación Eléctrica con Biomasa procedente del Olivar. Viabilidad Socioeconómica y Medioambiental*. Universidad de Jaén. <https://hdl.handle.net/10953.1/2444>
- Sánchez de la Campa, A. M., de la Rosa, J. D., Fernández-Caliani, J. C., & González-Castanedo, Y. (2011). *Impact of abandoned mine waste on atmospheric respirable particulate matter in the historic mining district of Rio Tinto (Iberian Pyrite Belt)*. Environmental Research, 111(8), 1018-1023.
- Sánchez de la Campa A. M., de la Rosa J.D., González-Castanedo Y., Fernández Camacho R., Alastuey A., Querol X., Pio C. (2010). *Assessment of the impact on the PM10 and PM2.5 level and chemical composition due to ceramic industries of bricks in Bailén (South of Spain)*. Atmospheric Research 96: 96633-644.
- Sánchez de la Campa, A. M., & de la Rosa, J. M. (2014). *Implications for air quality and the impact of financial and economic crisis in South Spain: Geochemical evolution of atmospheric aerosol in the ceramic region of Bailén*. Atmospheric Environment, 98, 519-529.
- Sánchez de la Campa, A. M., Salvador, P., Fernández-Camacho, R., Artíñano, B., Coz, E., Márquez, G., Sánchez-Rodas, D., & de la Rosa, J. (2018).

Characterization of biomass burning from olive grove areas: A major source of organic aerosol in PM10 of Southwest Europe. Atmospheric Research, 199, 1-13.

- Szopa S., Vaishali, N., Bhupesh, A., Paulo, A., Terje, B., William D., C., Sandro, F., Laura, G., Astrid, K., Zbigniew, K., Hong, L., Nadine, U., & Prodnomos, Z. (2021). *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Short-lived Climate Forcers, pp. 817-922).
- Zhang, X., Kang, J., Chen, H., Yao, M. and Wang, J. (2018). *PM2.5 Meets Blood: In vivo Damages and Immune Defense.* Aerosol Air Quality. Res. 18: 456-470.