# DIAGNÓSTICO DE LA SITUACIÓN AMBIENTAL DEL ENTORNO DEL CAMPO DE GIBRALTAR

**ABRIL 2005**

**Con la participación de la Unión Europea**
**Proyecto cofinanciado por el FEDER**

Consejería de Medio Ambiente

ÍNDICE

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES ..... i
Conclusiones y recomendaciones de los estudios atmosféricos ..... i
Conclusiones y recomendaciones del estudio de los niveles y caracterización del material particulado atmosférico ..... i
Conclusiones y recomendaciones del estudio de la presencia y niveles de compuestos orgánicos semivolátiles en la atmósfera de Puente Mayorga iv
ANTECEDENTES ..... 1
INTRODUCCIÓN ..... 5
1. Entorno topográfico ..... 5
2. Entorno meteorológico ..... 6
2.1. Registros meteorológicos en altura ..... 6
2.2. Registros meteorológicos en superficie ..... 9
3. Contaminación atmosférica ..... 12
4. Influencia de la contaminación de suelos sobre su calidad y sostenibilidad .... 16
4.1. Calidad del suelo ..... 17
4.2. Contaminación de suelos. Implicaciones en su calidad ..... 18
METODOLOGÍA ..... 20
1. Niveles y caracterización del material particulado atmosférico ..... 20
1.1. Medidas en tiempo real de los niveles de fracciones granulométricas del material particulado atmosférico ..... 21
1.2. Muestreo de PM10 y PM2,5 ..... 21
1.3. Tratamiento de las muestras ..... 22
1.4. Análisis ..... 22
1.5. Contribución de fuentes ..... 22
2. Estudio del análisis de especiación física y química de metales en partículas atmosféricas ..... 22
2.1. Métodos experimentales ..... 22
2.1.1. Toma de muestra ..... 23
2.1.2. Procedimiento para la especiación química ..... 23
2.1.3. Determinaciones analíticas ..... 23
3. Análisis de PBDEs ..... 24
3.1. Material ..... 24
3.2. Tratamiento previo y limpieza de filtros y PUFs ..... 24
3.3. Blancos ..... 24
3.4. Muestreo ..... 25
3.5. Análisis ..... 25
3.6. Patrones utilizados ..... 26
3.7. Análisis instrumental ..... 26
3.8. Control de calidad del análisis ..... 27
4. Campañas de medidas experimentales de calidad del aire ..... 31
4.1. Medidas con una unidad móvil ..... 31
RESULTADOS ..... 33
1. Resultados del estudio de los niveles y caracterización del material particulado atmosférico ..... 33
1.1. Medidas en tiempo real de los niveles de fracciones granulométricas del material particulado atmosférico ..... 33

1.2. Medidas extensivas: caracterización química de PM10 y PM2,5 ..... 48
1.2.1 Concentraciones de elementos mayores y traza en PM10 y PM2,5 48
1.2.2 Distribución granulométrica de elementos mayores y traza en PM10 ..... 53
1.2.3 Concentraciones de elementos mayores y traza en PM10 y PM2,5 en función de la dirección del viento ..... 54
1.2.4 Evolución estacional de elementos mayores y traza en PM10 y PM2,5 ..... 57
1.3. Análisis de contribución de fuentes ..... 60
1.4. Campañas de medidas intensivas: caracterización de los perfiles químicos y granulométricos de penachos de emisión de material particulado industrial ..... 65
2. Resultados del estudio del análisis de especiación física y química de metales en partículas atmosféricas ..... 77
2.1. Resultados medios de las muestras de La Línea de la Concepción ..... 77
2.2. Resultados medios de las muestras de Algeciras ..... 82
2.3. Resultados medios de las muestras de Los Barrios ..... 86
2.4. Contenidos totales medios y transformación de los porcentajes medios de la especiación química en niveles de inmisión ..... 88
3. Resultados del estudio de la presencia y niveles de compuestos orgánicos semivolátiles en la atmósfera de Puente Mayorga ..... 90
3.1. Bifenilos policlorados (PCBs) ..... 90
3.2. Hexaclorobenceno (HCB) ..... 91
3.3. DDT y derivados ..... 92
3.4. Hexaclorociclohexanos (HCHs) ..... 92
3.5. Endosulfanos ..... 93
3.6. Polibromo difenil éteres (PDBEs) ..... 94
3.7. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) ..... 95
4. Campañas de medidas experimentales de calidad del aire ..... 99
4.1. Campaña del 18/08/2003 al 22/08/2003 ..... 99
4.2. Campaña del 26/01/2004 al 30/01/2004 ..... 113
4.3. Campaña del 20/09/2004 al 24/09/2004 ..... 121
Anexo I: Bibliografía ..... 130
Anexo II: Grupos participantes ..... 131

# CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

# CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES DE LOS ESTUDIOS ATMOSFÉRICOS

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES DEL ESTUDIO DE LOS NIVELES Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

- Los valores medios de PM10 medidos en la cabina de control de la Calidad del Aire de La Línea para un periodo anual entre el 11 de marzo de 2003 y febrero de 2004, fueron de 42 µg PM10/$m^3$, 26 µg PM2,5/$m^3$ y 20 µg PM1/$m^3$. En Algeciras se obtuvieron valores medios anuales (periodo agosto 2003 a julio 2004) de 40 µg PM10/$m^3$, 26 µg PM2,5/$m^3$ y 21 µg PM1/$m^3$. En ambos casos los valores medios de PM10 son muy próximos o superarían el valor límite anual establecido por la Directiva 1999/30/CE y el Real Decreto 1073/2002 para el año 2005.

- Menores niveles se han registrado en la Unidad Móvil del IJA-CSIC instalada en Los Barrios, donde se han obtenido niveles medios de 35 µg PM10/$m^3$, 27 µg PM2,5/$m^3$ y 20 µg PM1/$m^3$ entre el 13 de febrero de 2003 y 23 de febrero de 2004. En este caso se cumpliría la normativa fijada por la Directiva 1999/30/CE y el Real Decreto 1073/2002 para el año 2005.

- Se ha evaluado el número de superaciones del valor límite diario de 50 µg PM10/$m^3$ fijado por la Directiva 1999/30/CE y el Real Decreto 1073/2002 para el año 2005 en las tres ubicaciones. En La Línea se ha superado el valor límite diario en 95 ocasiones por año, siendo sólo 37 atribuibles a causas antrópicas y las 58 restantes a episodios de transporte de masas de aire cargadas de material particulado desde el norte de África. En Algeciras se han identificado 84 superaciones del valor límite diario, siendo 29 antropogénicas y 56 saharianas. En Los Barrios se han registrado 47 superaciones siendo 37 debidas a episodios de intrusiones de polvo norteafricano y sólo 10 debidas a causas antrópicas. Por tanto, se puede concluir que en Los Barrios y en Algeciras se cumplirían los requisitos establecidos por las citadas directivas para el año 2005, ya que no se superarían en más de 35 ocasiones por año el citado valor límite por causa antropogénicas, pero no en La Línea. No obstante, cabe resaltar que en el caso de Algeciras y La Línea la identificación de los episodios naturales de aporte de polvo mineral desde el Sahara son críticos para cumplir o no los requisitos de las citadas directivas.

- La distribución granulométrica fina del material particulado y la correlación con los contaminantes gaseosos ($NO_x$ y $SO_2$) reflejan el impacto de las emisiones industriales en el campo de Gibraltar. La dirección y velocidad del viento juegan un papel importante en la concentración y dispersión de los contaminantes. Se observa como la concentración de material particulado grueso está influenciada por la dirección del viento. Así, como cabía esperar la concentración de material particulado grueso en Los Barrios es mayor en situación de viento de levante por impacto de las emisiones industriales, mientras que en La Línea la concentración de esta fracción gruesa incrementa en situación de vientos de poniente. Por el contrario la concentración del material particulado fino presenta una evolución similar en ambas estaciones independientemente de la dirección del viento dominante. En este

caso, es la velocidad del viento la que influye en la concentración del material particulado en toda la cuenca.

- Se han realizado análisis del contenido en elementos mayores y traza en muestras diarias de PM10 y PM2,5 obtenidas en Los Barrios, Algeciras y La Línea. La comparación de los resultados obtenidos en el periodo analizado con las medias anuales obtenidas en otras zonas de España, muestran que la zona de estudio se caracteriza por valores relativamente elevados de $NO_3^-$ (2.4 y 3.6 µg/m$^3$), $SO_4^{2-}$ (5 a 6.5 µg/m$^3$) y V (20 a 28 ng/m$^3$), en las tres estaciones, y de Cr (15 y 24 ng/m$^3$) en Los Barrios y La Línea, siendo menores en Algeciras (6 ng Cr/m$^3$). La concentración media de Ni en PM10, 20 ng/m$^3$, en La Línea, puede considerarse también como elevada si se compara con otras zonas industriales de España, y es igual al valor propuesto por la UE como valor medio recomendado (20 ng Ni/m$^3$ en PM10, Directiva 2004/107/CE, European Commission, 15 de diciembre de 2004). En Los Barrios y Algeciras los niveles son ligeramente inferiores (11 y 14 ng/m$^3$). Los niveles medios obtenidos de Pb, As y Cd en PM10 (8-12, 0,6-0,9 y 0,1-0,3 ng/m$^3$) son claramente inferiores a los valores límite de Pb en PM10 (500 ng Pb/m$^3$, 1999/30/CE) y a los valores guía propuesto por la UE (6 ng As/m$^3$ y 5 ng Cd/m$^3$ en PM10, Directiva 2004/107/CE).

- El estudio de la evolución temporal de los niveles de elementos mayores y traza en el material particulado permite establecer los siguientes grupos de elementos:

  1. La variación estacional de los niveles de PM10, de los elementos crustales (Al, Ca, Fe, K, Si y Sr), y de $SO_4^{2-}$, es paralela en las tres localidades, registrándose los niveles máximos en verano, con picos episódicos a lo largo del año. En el caso de los elementos crustales, los máximos en verano se deben a la mayor resuspensión, y los altos niveles esporádicos coinciden con episodios de intrusión de origen Sahariano. Para el $SO_4^{2-}$, los máximos estivales se deben a las condiciones oxidantes del $SO_2$ más favorables en verano. El hecho de que las series temporales de $SO_4^{2-}$ registradas en las dos estaciones sean claramente paralelas se debe al carácter secundario de éste, y a su distribución fina. Su origen está principalmente relacionado con las emisiones de la zona aunque puede haber una contribución externa de este contaminante.
  2. La evolución del Fe es paralela a la descrita para el Al, aunque en ocasiones se registran picos de Fe no coincidentes con los de Al. Se deduce un origen antropogénico parcial del Fe, relacionado con la actividad industrial de la zona.
  3. Las series temporales de algunos metales como Cr, Mn, y Ni, entre otros contaminantes, se caracterizan por máximos esporádicos que se registran alternativamente en La Línea y Los Barrios (y Algeciras), lo que indica un origen local en la zona industrial del Campo de Gibraltar, dependiendo su concentración ambiental de la dirección del viento y de los ratios de emisión.

- A partir de las concentraciones de elementos mayores y traza en PM10, y teniendo en cuenta las actividades industriales de la zona y los perfiles químicos identificados, se ha realizado el análisis de componentes principales para identificar las fuentes de material particulado con incidencia en los niveles de PM. Una vez identificadas se ha calculado su contribución media a la masa de PM10 se ha calculado mediante análisis de regresión multilinear:

1. La fuente crustal se identifica en las tres ubicaciones. El origen de este factor se debe a la resuspensión de la materia mineral del suelo y al impacto de las intrusiones de masa de aire cargadas de material particulado del norte de África, aunque una fracción de estos elementos puede tener un origen industrial local. Los resultados obtenidos con el modelo revelan que la fuente crustal supone el 23-27% de la masa de PM10 (8-10 $\mu g/m^3$) siendo ligeramente inferior en Los Barrios respecto a Algeciras y La Línea. La fracción crustal no tiene por que ser exclusivamente de origen natural.
2. El factor marino también se identifica en las tres ubicaciones y se caracteriza por la asociación de Cl, Na y Mg. La contribución marina, es mayor en La Línea y Algeciras (8,6 y 6,5 $\mu g/m^3$) que en Los Barrios (4,2 $\mu g/m^3$), y supone entre el 15 y el 20% del PM10. Probablemente el modelo haya sobre valorado la contribución de este factor.
3. La fuente relacionada con las actividades metalúrgicas de ACERINOX, se caracteriza por la asociación de Cr, Mn, Co Ni, Zn, Cd, Cu, Pb. La contribución de ACERINOX sólo se identifica en Los Barrios y en La Línea, y supone como media 2 $\mu g/m^3$, (5-7% de PM10) En el caso de Algeciras, los elementos, característicos de esta fuente están agrupados en otros factores. La ausencia de chimeneas altas en esta planta, a la vez que la granulometría gruesa explicaría la baja dispersión de estos metales, lo cual junto con la mayor distancia en una dirección no coincidente con las direcciones predominantes de viento explica el bajo impacto de estas emisiones en Algeciras.
4. En las tres ubicaciones se identifica una fuente caracterizada por la asociación de los aerosoles secundarios ($NH_4^+$, $SO_4^{2-}$, y $NO_3^-$) con V y Ni. La asociación de $NH_4^+$, $SO_4^{2-}$, V, y Ni es típica de las actividades de la industria petroquímica, ya que el V y Ni se utilizan como catalizadores. En La Línea y Los Barrios, esta fuente está representada por la asociación de $NH_4^+$, $SO_4^{2-}$, y $NO_3^-$, pero no se identifica el Ni ya que, en este caso domina su asociación a las emisiones de ACERINOX, la otra fuente importante de Ni en el área de estudio. Esta fuente contribuye entre 7 y 14 $\mu g/m^3$ que supone entre el 24 y el 37% del PM10.
5. En las tres localizaciones se identifica un factor relacionado con las emisiones del tráfico como se deduce de la asociación de OM+EC, Sb y Cu, Cr y $NO_3^-$. La presencia de Cr en este factor se identifica en Algeciras pero no en Los Barrios y La Línea ya que en estos casos el Cr esta asociado a las emisiones de ACERINOX. La contribución del tráfico es muy similar en las tres estaciones (6,6-7,2 $\mu g/m^3$) y supone entre el 16 y el 26% de PM10.

- Se han realizado dos campañas de medidas intensivas en Agosto de 2003 y Enero de 2004. En los muestreos de los impactos realizados, se han obtenido concentraciones muy elevadas de metales traza en PM10 y PM2,5.

1. Los perfiles químicos identificados en los muestreos de los penachos atribuidos a ACERINOX están representados por la asociación de Cr, Mn, Ni, Cu, W, Zn, Mo, Pb, y Co entre otros. Se confirma que el factor identificado como atribuible a las actividades metalúrgicas está relacionado con las emisiones de ACERINOX.
2. En el muestreo realizado en la Barriada CEPSA, destaca también el contenido en V y Co, lo que puede deberse a la mayor influencia de las actividades industriales del complejo petroquímico.
3. Cabe destacar los resultados obtenidos la Barriada de CEPSA, con concentraciones muy elevadas de Ni en PM10 (>150 $ng/m^3$). Este valor de

concentración, aunque puntual, puede considerarse elevado si se compara con el valor guía propuesto por la UE como valor medio anual recomendado (20 ng Ni/$m^3$ en PM10, Directiva 2004/107/CE). Hay que tener en cuenta que el valor objetivo corresponde con la media anual.

- Los estudios de especiación química establecieron diferencias significativas entre las estaciones bajo estudio para el níquel. Éste es mucho más soluble en la estación de Algeciras que en La Línea, no pudiéndose hacer el mismo comentario en Los Barrios.

*Se recomienda que se reduzcan los niveles de emisión de níquel en ACERINOX y la petroquímica para alcanzar los valores marcados por la Comisión Europea, en particular en La Línea de la Concepción.*

*Se recomienda que las emisiones de ACERINOX se realicen a través de chimeneas de mayor altura y mayor velocidad de emisión.*

*Se recomienda la utilización de filtros que reduzcan la emisión de partículas.*

*Se recomienda que disminuyan las emisiones de $SO_2$ para evitar la formación de especies ácidas en la atmósfera de la zona.*

**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES DEL ESTUDIO DE LA PRESENCIA Y NIVELES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS SEMIVOLÁTILES EN LA ATMÓSFERA DE PUENTE MAYORGA**

Del estudio de la presencia de contaminantes orgánicos semivolátiles en el aire de Puente Mayorga se puede concluir que:

- Los niveles de PCBs son bajos, similares a los detectados en verano en esta zona y típicos de una situación de contaminación de fondo. Algo similar se ha observado en el caso del HCB, con niveles muy uniformes, aunque ligeramente superiores a los detectados en La Línea y Los Barrios.

- Los niveles de DDT y DDE son bajos y se observa un predominio del producto de degradación.

- Los niveles de HCHs son bajos e inferiores a los detectados en otros puntos de la zona, con un predominio claro del producto activo.

- El análisis de los diferentes endosulfanos muestra un predominio del isómero $\alpha$, indicativo de una aplicación reciente del plaguicida. Las concentraciones detectadas pueden considerarse elevadas, y confirman una contaminación generalizada por estos compuestos en el Campo de Gibraltar, en particular en verano.

- Se han detectado concentraciones elevadas de PBDEs, con un dominio claro del PBDE-47, que representa hasta un 80% del total de PBDEs detectados. Estos resultados concuerdan con los niveles medidos en La Línea de la Concepción y Los Barrios en verano, confirmando una contaminación importante por este tipo de compuestos en el aire de la zona.

- Los niveles de PAH detectados en este punto son bajos, entre 4 y 5 veces inferiores a los medidos en La Línea y Los Barrios en verano, a pesar de la cercanía a las fuentes industriales de la zona.

*Se recomienda localizar la fuente emisora de PBDE-47 y lograr la reducción de sus niveles de inmisión.*

# ANTECEDENTES

La problemática ambiental del Cono Sur de la Provincia de Cádiz es compleja y se presta mal a simplificaciones. Hay que tener en cuenta que las fuentes potenciales de contaminación en este entorno son muy diversas, aunque se vinculan a las industrias asentadas en la zona. Asimismo hay que considerar la contaminación difusa y los lixiviados procedentes de la intensa actividad urbana e industrial que se desarrolla en el área, así como una intensa actividad portuaria. Todo ello genera abundantes aportes de gases y material particulado a la atmósfera, metales pesados y partículas en suspensión en las aguas, que posteriormente se transfieren a los sedimentos, y en muchos casos alcanzan los suelos de la zona.

Aunque se han desarrollado estudios para caracterizar la situación de este entorno ambiental, el conocimiento global de la calidad del aire y del suelo en el Campo de Gibraltar es aún limitado. El marco físico no se conocía de manera exhaustiva al inicio de este estudio, y por ello se harán esfuerzos para establecer la cartografía de suelos de la zona y completar los datos existentes sobre la geoquímica superficial del sistema y de sus horizontes más profundos.

El objetivo principal de este estudio que coordina el CSIC y en el que participan grupos de este Organismo Autónomo y del CEAM, así como de distintas Universidades Andaluzas será el de aportar datos que permitan establecer de manera inequívoca la situación de la Calidad del Aire y del Suelo en el Campo de Gibraltar.

La zona a estudiar incluye los términos municipales de Algeciras, La Línea, San Roque y Los Barrios. La superficie de estudio ocupa un área de 583,5 $km^2$ (Figura 1).

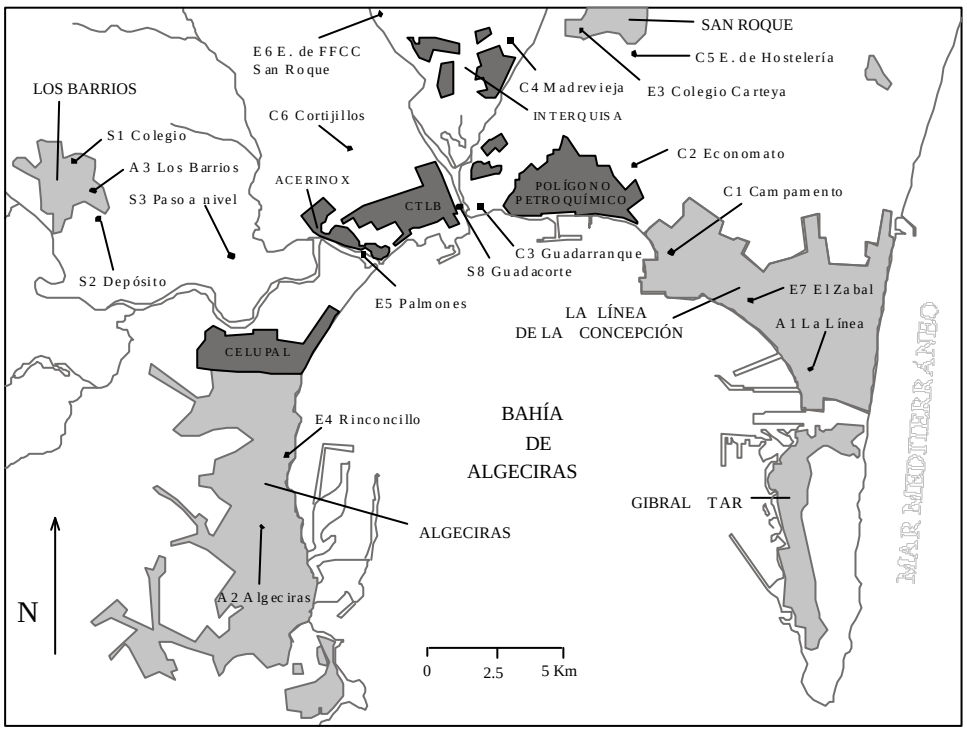



**Figura 1:** *Situación geográfica del Campo de Gibraltar y localización de los polígonos industriales y estaciones de muestreo para el estudio.*

Cuando se evalúan los aportes de especies contaminantes se distinguen fundamentalmente dos fuentes:

***vertidos industriales***, constituidos por emisiones de gases y material particulado y efluentes líquidos producidos por las industrias situadas en el Campo de Gibraltar, dedicadas fundamentalmente a la producción química: refino de petróleo y petroquímica, así como aquellos asociados a las actividades del tráfico portuario. Las principales empresas se agrupan en los siguientes núcleos de población:

- Algeciras: Industrias papeleras (Torraspapel), CLH
- San Roque: Polígono petroquímico (CEPSA, Interquisa, EASTMAN, PETRESA)
- Los Barrios: Central Térmica, Acerinox

***aportes urbanos***, correspondientes fundamentalmente a las aguas residuales y residuos sólidos de la población asentada en el Campo de Gibraltar. Entre estos núcleos de población cabe destacar:

- Algeciras, con una población alrededor de 160.000 habitantes
- La Línea con una población de alrededor de 60.000 habitantes
- San Roque con una población de alrededor de 23.000 habitantes
- Los Barrios con una población de alrededor de 16.000 habitantes

Los episodios de contaminación atmosférica en el Campo de Gibraltar como consecuencia de la acumulación y estratificación de gases industriales son bien conocidos en la zona. Los principales contaminantes vía aire son partículas sólidas, $SO_2$, $NO_2$, precursores de $O_3$, compuestos orgánicos volátiles y metales pesados en material particulado.

Por otra parte, una de las herramientas esenciales para acometer los problemas derivados de la degradación medioambiental debida a contaminación es el conocimiento del suelo. En la mayoría de los casos, éste es el receptor directo de los contaminantes, ya sea por vía aérea, aguas superficiales, vertidos directos, o incorporación de contaminantes desde el subsuelo vía meteorización geoquímica. La dinámica de los procesos de adsorción-desorción de los contaminantes y, por tanto, la movilidad de los contaminantes depende de:

- propiedades hidrológicas del suelo, tales como su capacidad de infiltración, capacidad de retención de agua y conductividad hidráulica a diferentes estados de humedad;
- propiedades composicionales: contenido en materia orgánica, arcilla, carbonatos y oxihidróxidos de hierro, que son las fases activas principales en los procesos de fijación y movilización, y
- propiedades fisicoquímicas: pH, y potencial redox.

La capacidad de amortiguación del suelo frente a los episodios contaminantes es decisiva para enjuiciar el riesgo de que éstos pasen a la cadena trófica o dañen a otros compartimentos medioambientales. Si se sobrepasa la capacidad de amortiguación del suelo, éste se comportará como una fuente, más que como un sumidero de contaminantes.

Una evaluación eficiente de riesgos implica, por tanto, un conocimiento adecuado del suelo, tanto en lo que se refiere a su estado actual de contaminación, como a su capacidad de amortiguación. Por otra parte el conocimiento de la distribución areal de los diferentes tipos de suelos en el paisaje es esencial para poder diseñar una estrategia eficiente de muestreo.

Además los suelos juegan un papel central en el funcionamiento y en la sostenibilidad a largo plazo de los ecosistemas. Sin embargo, debido a que los cambios pueden ser lentos y difíciles de cuantificar, durante mucho tiempo se ha ignorado el desarrollo de estándares de calidad de suelos en comparación, por ejemplo, con el desarrollo de estándar de calidad de aguas o de aire.

Para poder cuantificar en lo posible la calidad de un suelo, es necesario disponer de una serie de parámetros (Índices de calidad de suelos) que puedan reflejar posibles problemas de producción en las diferentes áreas existentes. Además es necesario monitorizar cambios en la calidad sostenible y ambiental relacionados con su utilización.

Dado que los diferentes componentes del suelo (coloide inorgánico, materia orgánica y organismos vivos) están íntimamente relacionados entre sí mediante procesos físicos, químicos y biológicos, para poder establecer la calidad de un suelo es imprescindible el estudio de todo tipo de propiedades en un enfoque multidisciplinar que incluya los aspectos físicos, químicos, biológicos y microbiológicos.

Los principales contaminantes en suelos son metales pesados (Hg, Ni, Cd, Co, As, Cr, Cu, Zn, Mo, Pb, Se, Sn), bifenilos policlorados (PCBs) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (lista US EPA, suma de 13 HAP). También hay que tener en cuenta otros contaminantes orgánicos que pudieran aparecer de importancia, debido a su concentración o peligrosidad, a lo largo del estudio.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HPA) son compuestos orgánicos que se originan típicamente por procesos pirogénicos. Aunque los HPA se producen de forma natural y son ubícuos en medio ambiente, la mayor fuente de estos compuestos es la actividad humana, a través de procesos tales como quema de combustibles fósiles o refinería y uso de derivados del petróleo. Su introducción en los suelos supone un riesgo para la salud humana dado que los HPA son sustancias en muchos casos con propiedades tóxicas y carcinogénicas. La concentración de HPA en los suelos ha aumentado durante el último siglo, no sólo en zonas industriales, sino en suelos agrícolas tanto de Europa como América.

Las actividades industriales y urbanas del Campo de Gibraltar suponen una fuente potencial de contaminación por hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) a la atmósfera, que pueden, al menos en parte, ser transferidos a los suelos de la zona. De hecho, se ha observado a menudo un incremento en la concentración de HAP en suelos cercanos a actividades industriales, a tráfico rodado o incendios. Los HAP generados pueden además ser transportados a cierta distancia, dando lugar a un nivel general de fondo en los suelos de la zona o incluso en lugares más remotos.

Una vez en el suelo, la baja biodisponibilidad de los HAP puede ser una de las principales causas de su persistencia. Sin embargo, las bases fisicoquímicas y biológicas

de la biodisponibilidad de estos contaminantes para los microorganismos del suelo no se conocen con detalle todavía. La accesibilidad de un compuesto para ser metabolizados en el suelo resulta de su asociación a las fracciones arcillosa y orgánica o a fases líquidas libres. La capacidad de un microorganismo para adherirse a la interfase de los contaminantes, producción de biosurfactantes o quimiotaxis es de gran importancia para influir en la biodisponibilidad de los HPAs. La necesidad de herramientas de predicción y manejo de la biodisponibilidad de contaminantes orgánicos es hoy un aspecto crucial no sólo en el campo de la biorremediación sino en la evaluación de la calidad ambiental de los suelos.

Para nuestro conocimiento, no existen estudios en suelos sobre la biodisponibilidad de HAP depositados desde la atmósfera. El Campo de Gibraltar, por la presencia de una intensa y focalizada actividad industrial, así como por albergar distintos tipos de suelo, entre los que predomina el suelo forestal, constituye un interesante laboratorio natural en el que estudiar los procesos que determinan la biodisponibilidad de HAP de origen atmosférico en suelos.

# INTRODUCCIÓN

# 1. ENTORNO TOPOGRÁFICO

La bahía de Algeciras constituye un entorno natural singular, situado en el margen más meridional del sistema de cordilleras Penibéticas, en el punto de encuentro entre las aguas mediterráneas y atlánticas a través del estrecho de Gibraltar. Esta misma angostura geológica constituye una importante vía de comunicación aérea entre los grandes centros rectores atmosféricos que constituyen las cuencas próximas del Mediterráneo y Atlántico subtropical, que imprimen características tan diferentes a las masas aéreas en su contacto. Estas características geomorfológicas inducen una dinámica atmosférica muy definida que condiciona fuertemente los procesos atmosféricos a escala del emplazamiento.

La bahía de Algeciras, muy cerrada y rodeada por sistemas orográficos de moderada altura, pero que determinan una accidentada topografía (Sierra de la Palma y de Malecachos, Sierra Carboneros, etc), que se abre hacia el interior a través de las cuencas principales de los ríos Palmones y Guadarranque. La plana costera está conformada principalmente por marismas y humedales, alimentados principalmente por la desembocadura del Palmones, si bien se ve alimentada realmente por el drenaje de todas las cuencas radiales en torno a la bahía.

Los focos potenciales de emisiones gaseosas se sitúan principalmente en una estrecha franja costera, concentrándose en la mitad más oriental de la misma. Una variada industria pesada, petroquímica y de generación eléctrica conforma un característico y variopinto paisaje de chimeneas y penachos. En el margen occidental la ciudad de Algeciras constituye la mayor concentración de población. Otros núcleos urbanos (Los Barrios, La Línea, San Roque, etc.) se distribuyen a lo largo de toda la plana litoral, en la que se dispone toda una red de carreteras que soporta un denso tráfico tanto ligero como pesado. A esta circulación terrestre ha de sumarse el nutrido tráfico marítimo, que tanto de pasajeros como de mercancías, tiene sus puntos de atraque a lo largo de toda la costa interior de la bahía.

Desde el punto de vista dispersivo se seleccionó un área de 27 x 27 Km (tal y como se muestra en la Figura 2 adjunta) en la que aparecen reflejados los elementos más significativos anteriormente mencionados.

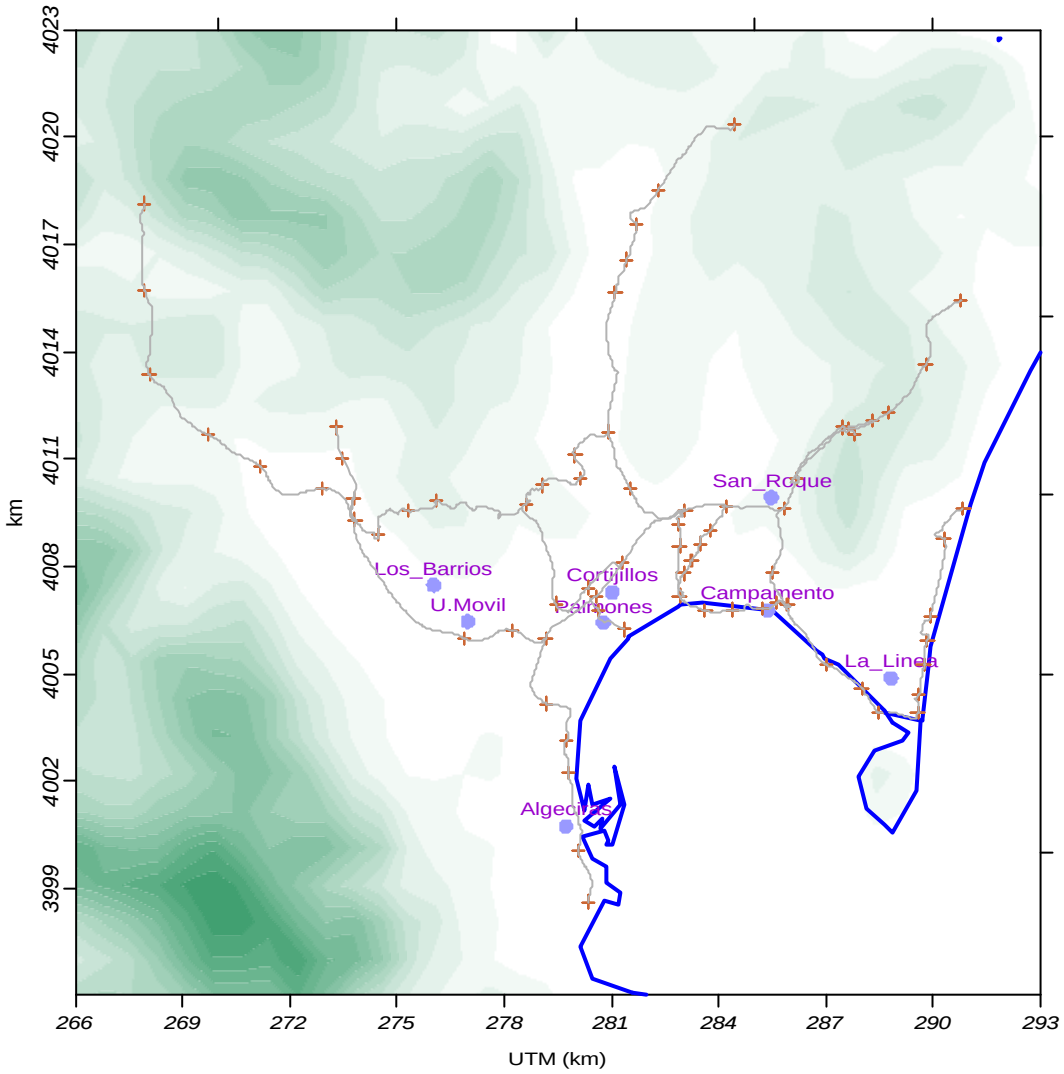



**Figura 2:** *Entorno topográfico de la Bahía de Algeciras.*

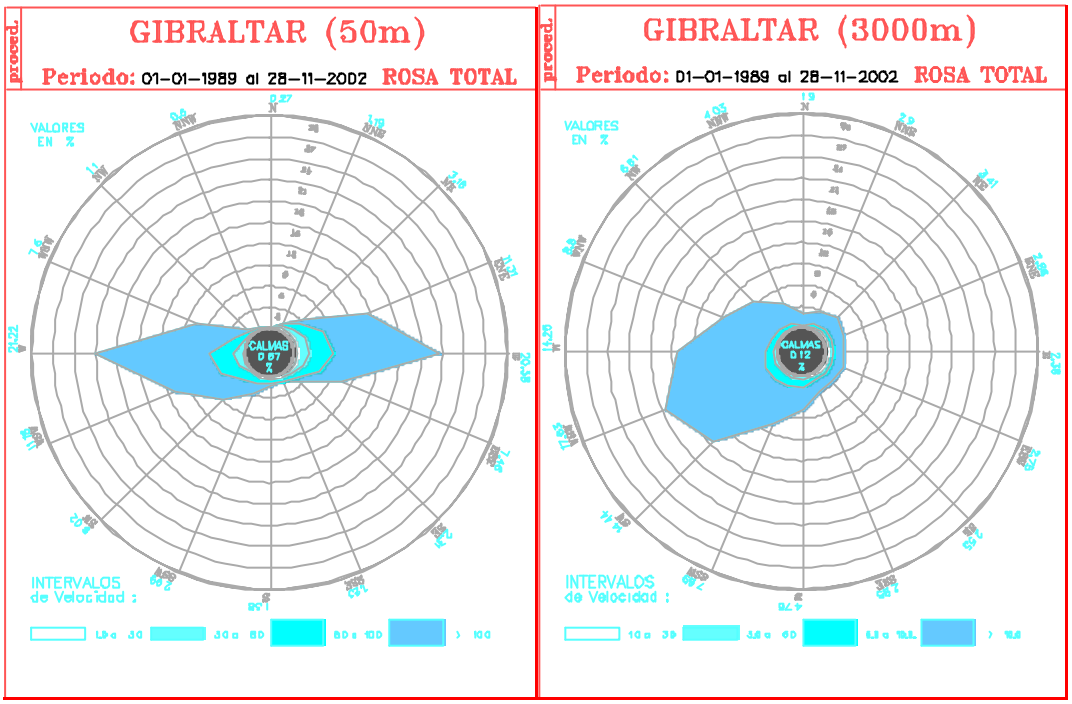
# 2. ENTORNO METEOROLÓGICO

## 2.1. REGISTROS METEOROLÓGICOS EN ALTURA

Los datos históricos muestran un régimen de vientos en el entorno del campo de Gibraltar fuertemente condicionados por las circulaciones a escala sinóptica. Como complemento al estudio de los registros meteorológicos históricos disponibles procedentes de torres en superficie, se incluye una estadística de vientos obtenida de sondeos aerológicos realizados con globos libres en Gibraltar como parte de la rutina de operación de la Organización Meteorológica Mundial (código de estación OMM: 08495 LXGB, descargados desde la página web de la Universidad de Wyoming "http://weather.uwyo.edu/upperair/"). En este tipo de sondeos, en los que habitualmente sólo se conservan los valores correspondientes a niveles tipo y puntos significativos (y por tanto con una resolución espacial vertical escasa) se refleja el movimiento de las masas atmosféricas a gran escala. Para el presente análisis se interpolaron linealmente las magnitudes entre puntos próximos para obtener los valores en las alturas consideradas.

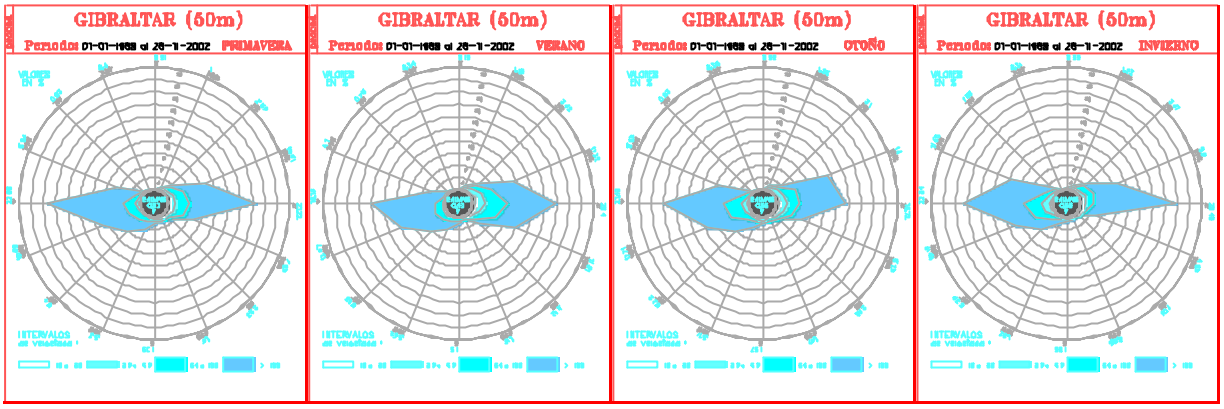
Se seleccionaron discrecionalmente dos niveles: 50 m como representativo del régimen más superficial y 3000 m en representación del movimiento en niveles intermedios de la troposfera, aún próximos a la influencia terrestre.

En los gráficos siguientes se presentan sendas rosas de viento correspondientes al periodo completo disponible (de aproximadamente 13 años) y los dos niveles referidos, en las que se muestran los porcentajes de ocurrencia de vientos procedentes de los distintos rumbos y rangos de velocidad seleccionados, así como la frecuencia de calmas en cada caso (consideradas como velocidades por debajo de 1 m/s).

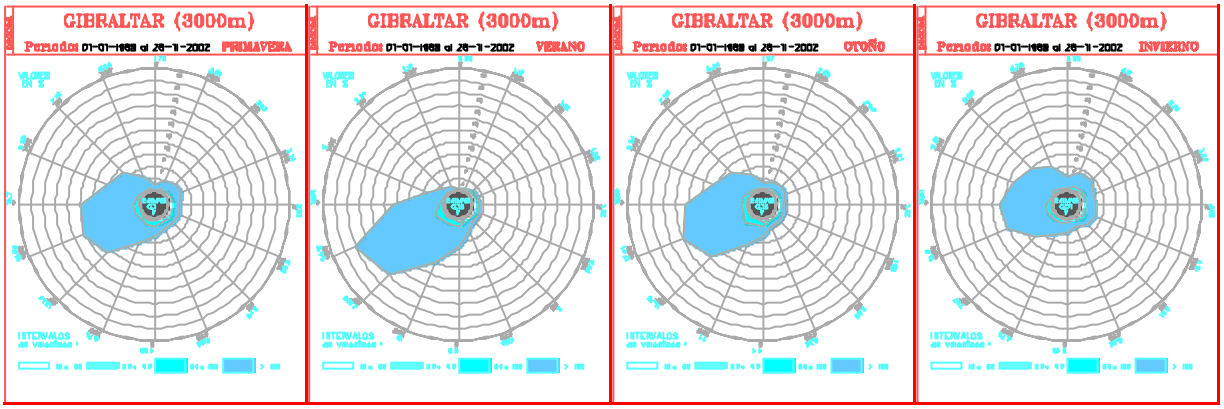



Con el mismo formato, se presentan las correspondientes rosas de viento para cada uno de los periodos estacionales en los dos niveles considerados.

Distribución estacional a 50 m:




Distribución estacional a 3000 m:




Se pueden apreciar claramente algunos rasgos generales distintivos del emplazamiento desde el punto de vista aerológico:

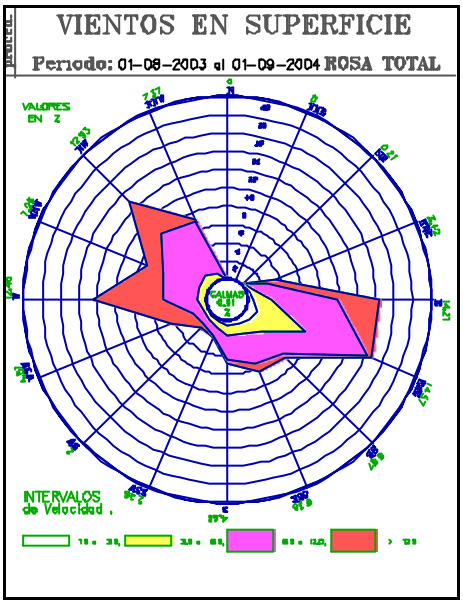
- en los niveles superficiales existe una clara simetría en la distribución de direcciones, que se agrupan muy colimadamente en torno a un eje este/oeste, y con pocas ocurrencias en direcciones intermedias;
- en ambos niveles los porcentajes de ocurrencias de calmas son muy bajos, y en general las velocidades del viento son altas;
- en la troposfera media predomina ya claramente una circulación de componente oeste, con intensidades sensiblemente superiores;
- no se aprecia una variación estacional significativa:

- en superficie predomina una componente de levante en verano y de poniente en invierno, mientras que la distribución es aproximadamente similar en los periodos equinociales;

- en altura cabe destacar el peso significativo del tercer cuadrante en las medidas estivales, frente al resto de los periodos (especialmente en invierno), consecuencia de la persistencia climática de una cuña de altas presiones sobre la península Ibérica;

## 2.2. REGISTROS METEOROLÓGICOS EN SUPERFICIE

Las medidas de viento en superficie muestran una huella característica del emplazamiento, en el que la frecuencia de "ponientes" y "levantes" copa prácticamente otro tipo de circulaciones. La rosa de viento adjunta muestra esta clara distribución en "alas de mariposa" que, a diferencia de otro tipo de emplazamientos, no manifiesta un predominio de circulaciones mesoescalares de marcado ciclo diurno (alternante), sino esta alternancia de regímenes de mayor escala. El indicador de este hecho estriba en la elevada frecuencia de vientos intensos, por encima de los que son característicos de un régimen normal de brisas.




No obstante, desde el punto de vista de la dinámica de contaminantes en la zona, todos ellos juegan un papel importante en la evaluación de la dispersión e impacto de contaminantes en la zona, por lo que se plantea el establecimiento de una metodología que permita identificar algunos modos principales o patrones de comportamiento característicos.

Patrones de Circulación

Desde el punto de vista de la dispersión de contaminantes, es el viento el primer elemento de discriminación de las medidas. Consideraremos que un patrón meteorológico, en el ámbito del presente estudio, vendrá representado por unas determinadas condiciones meteorológicas o una sucesión temporal de las mismas, con alta frecuencia de ocurrencia en el emplazamiento en cuestión o bien que resulten de interés por su relevancia desde la perspectiva del impacto fotoquímico, y que darían lugar, dentro de ciertos márgenes, y para unas mismas condiciones de emisión, a impactos similares dentro de su entorno geográfico de influencia.

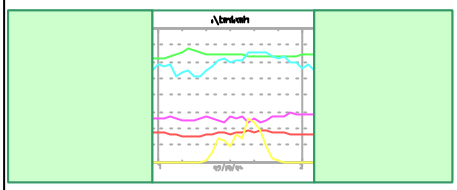
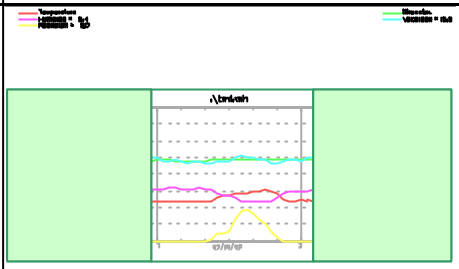
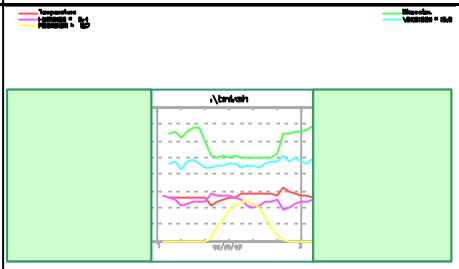
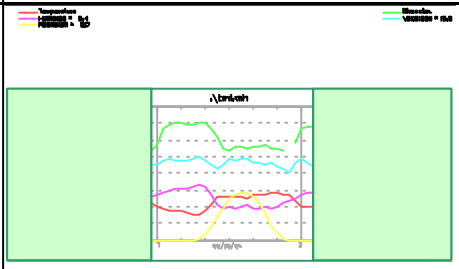
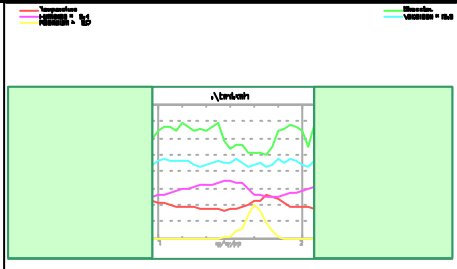
Dada la gran importancia de los procesos mesoescalares, con una clara periodicidad diurna, se tomará dicho intervalo temporal como base para la elaboración de la tipología. Ello no significa, empero, que no se consideren como modos posibles intervalos temporales de diferente duración (como por ejemplo periodos transitorios de

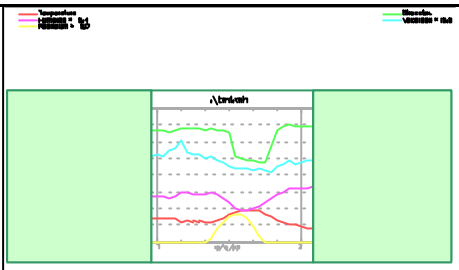
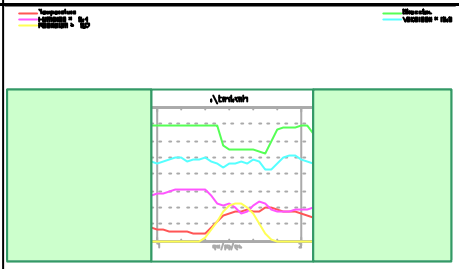
estancamiento atmosférico, condiciones de fuerte fumigación, etc.). Como primera gran división, se pueden contemplar dos tipos de situaciones meteorológicas: aquellas en que predominan las condiciones advectivas y en las que dominan las condiciones difusivas, por corresponder a situaciones de vientos en calma. Las primeras se ajustan mejor a los patrones diarios mencionados, mientras que en la zona costera de estudio las situaciones de vientos nulos son muy raras, estando ligadas generalmente a periodos transitorios.

La búsqueda e identificación de los patrones dentro del presente contexto se plantea como un trabajo manual, a partir de la experiencia del conocimiento de los emplazamientos y del manejo continuado de las medidas meteorológicas. En los primeros estadios se pretende describir cualitativamente una colección de situaciones tipo, asignándoles un día como ejemplo característico. Esta colección inicial de modelos se irá refinando en sucesivas iteraciones, de manera que las cajas inicialmente grandes se vayan matizando y resolviendo en conjuntos progresivamente mejor definidos. El conjunto presentado en el apartado actual no representa un conjunto depurado. A partir de la existencia de una primera agrupación consistente, se irán asignando los diferentes días de medida disponibles a alguno de los grupos, de manera que se pueda asignar la mayor parte de los días a alguno de los patrones identificados. Esta metodología permite elaborar una cierta estadística a partir de los individuos englobados dentro de un mismo escenario, proporcionando valores medios de los diferentes parámetros, así como porcentajes de ocurrencia, frecuencia estacional, etc.

En lo que sigue se muestra simplemente una enumeración de los primeros grupos identificados, encontrándose actualmente los trabajos en la fase de asignación de los días disponibles a cada patrón, refinando la clasificación tal y como se ha comentado anteriormente. No se han incluido en este punto comentarios ni consideraciones explicativas sobre las principales características meteorológicas que compendian las diferentes categorías por tratarse de una fase en proceso aún de depuración. Como ejemplo de cada tipo se ha seleccionado un día (a fin de que no se quede en un mero nombre y tenga una representación concreta), mostrándose en una gráfica adjunta en el centro de la serie de tres días consecutivos en que se presenta para mejor contextualización. En esta clasificación se ha atendido principalmente a la velocidad y la dirección como principales magnitudes discriminatorias de las condiciones de circulación en la cuenca, utilizando una de las torres meteorológicas para tal fin.

Un aspecto que no resulta fácil de conocer y que juega un papel fundamental en el impacto de las emisiones superficiales es el estado de la atmósfera en los primeros cientos de metros, no sólo desde el punto de vista del transporte (se han documentado fuertes cizalladuras del viento en pocos metros, a partir del seguimiento de penachos emitidos a diferentes alturas), sino también atendiendo a la estratificación atmosférica (estabilidad, altura de la capa de mezcla, de la inversión nocturna, presencia de inversiones de subsidencia, etc).

| | | |
|---|---|---|
| 1 |  | **Circulación de Poniente.**<br>Situación sinóptica persistente. |
| 2 |  | **Circulación de Levante.**<br>Situación sinóptica persistente. |
| 3 |  | **Ciclo de Brisa de Levante.**<br>Predominio de condiciones locales. Típicamente estival. |
| 4 |  | **Ciclo de Brisa del Sur.**<br>Predominio de condiciones locales. Típicamente estival. |
| 5 |  | **Ciclo de Brisa con Giro.**<br>Predominio de condiciones locales. Típicamente estival. |

| | | |
|---|---|---|
| 6 |  | **Ciclo de Brisa Corto I.**<br>Predominio de condiciones locales. Típicamente invernal. |
| 7 |  | **Ciclo de Brisa Corto II.**<br>Predominio de condiciones locales. Típicamente invernal. |

## 3. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

El material particulado atmosférico (MPA) se define como un conjunto de partículas sólidas y/o líquidas (a excepción del agua pura) presentes en suspensión en la atmósfera. Las partículas atmosféricas pueden ser emitidas por una gran variedad de fuentes de origen natural o antropogénico. Respecto a los mecanismos de formación, las partículas pueden ser emitidas como tales a la atmósfera (primarias) o bien ser generadas por reacciones químicas (partículas secundarias). Dichas reacciones químicas pueden consistir en la interacción entre gases precursores en la atmósfera para formar una nueva partícula por condensación, o entre un gas y una partícula atmosférica para dar lugar a un nuevo aerosol por adsorción o coagulación.

Como resultado de esta variabilidad de fuentes y transformaciones, el material particulado atmosférico consiste en una mezcla compleja de compuestos de naturaleza orgánica e inorgánica con diferentes distribuciones granulométricas y composición química, ambas condicionadas por la composición de los gases que las rodean. Los niveles de material particulado atmosférico se suelen expresar en forma de concentración de masa o número de partículas por unidad de volumen de aire ($\mu g/m^3$ ó $ng/cm^3$).

El tamaño del MPA varía generalmente desde varios nm hasta decenas de micras. Por tanto, engloban tanto las partículas en suspensión como las partículas sedimentables (diámetro > 20 µm), caracterizadas por un corto tiempo de residencia en la atmósfera (varias horas). En función del tamaño de grano, el MPA se clasifica en partículas gruesas y partículas finas. Las partículas gruesas son aquellas que poseen un tamaño superior a 1 µm y suelen ser partículas primarias procedentes de la destrucción mecánica, disgregación y/o abrasión, o por evaporación y condensación de partículas preexistentes. El tamaño grueso no permite alcanzar grandes tiempos de residencia en la

atmósfera (desde minutos hasta varios días) y pueden recorrer hasta varias decenas de kilómetros e incluso miles de kilómetros (e.g. intrusiones de polvo sahariano). Las partículas finas se caracterizan por un tamaño de grano inferior a 1 µm, generalmente derivadas de precursores gaseosos (partículas secundarias). En comparación con las partículas gruesas, los tiempos de residencia y las distancias de transporte son mayores.

Basándose en la distribución granulométrica, y teniendo en cuenta las limitaciones de las técnicas de medida y muestreo y criterios de impacto en la salud se definen una serie de parámetros granulométricos de amplia utilización como son PST (partículas en suspensión totales), PM10 y PM2,5 (partículas de diámetro aerodinámico inferior a 10 y 2,5 µm, respectivamente).

Desde un punto de vista composicional, el MPA se clasifica en cuatro grandes grupos: minerales, aerosol marino, secundarios solubles y compuestos de carbono.

El material particulado mineral suele ser emitido directamente a la atmósfera (primario) por la acción de los vientos sobre la superficie terrestre y se caracteriza por una granulometría gruesa. La composición química y mineralógica de estas partículas varía de una región a otra dependiendo de las características y composición de los suelos, pero generalmente está constituida por calcita ($CaCO_3$), cuarzo ($SiO_2$), dolomita [$CaMg(CO_3)_2$], arcillas [sobre todo caolinita, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, e illita, $K(Al,Mg)_3SiAl_{10}(OH)$], feldespatos [$KAlSi_3O_8$ y $(Na,Ca)(AlSi)_4O_8$] y cantidades inferiores de sulfato cálcico ($CaSO_4$ x $2H_2O$) y óxidos de hierro ($Fe_2O_3$), entre otros.

Aunque los compuestos minerales suelen tener origen natural, es necesario considerar la existencia de un número limitado de fuentes antropogénicas que generan partículas, como la construcción, la minería y la fabricación de cerámicas o cementos. El tráfico puede constituir también una fuente de partículas minerales, a través de la erosión del firme de rodadura.

El aerosol marino, es también primario de origen natural, con diámetro comprendido entre 2-4 µm. La composición química del aerosol marino deriva de la composición del agua de los mares y océanos, y está principalmente compuesta por cloruro sódico (NaCl).

Dentro de los compuestos secundarios destacan los sulfatos y nitratos. Los sulfatos atmósfericos, mayoritariamente <1µm (EPA, 1996), se generan principalmente por oxidación de $SO_2$ de origen antropogénico emitido por combustión de combustibles fósiles con alto contenido en S en centrales térmicas y complejos industriales. Una vez emitido, el $SO_2$, se oxida a $H_2SO_4$ que en condiciones atmosféricas normales es neutralizado por amonio ($NH_4^+$), dando lugar a la formación de sulfato amónico [$(NH_4)_2SO_4$], de elevada estabilidad atmosférica.

Los compuestos de N en la atmósfera (principalmente $NO_3^-$ y $NH_4^+$), suelen ser de origen antropogénico, generados a partir de diferentes actividades implicadas en la producción de electricidad (combustión de gas, fuel-oil y carbón) y otros procesos de combustión a temperaturas elevadas (capaces de oxidar el $N_2$ atmosférico) tales como los que ocurren en los motores de los vehículos y la quema de biomasa. La oxidación de los gases precursores (NO, $NO_2$, $N_2O$ y $NH_3$) da lugar a la formación de ácido nítrico ($HNO_3$) y amonio ($NH_4^+$). En condiciones normales, el ácido nítrico reacciona con el

amonio para dar lugar a la formación de nitrato amónico particulado de granulometría fina. Este compuesto presenta una considerable inestabilidad termodinámica y a temperaturas elevadas se volatiliza para dar lugar de nuevo a ácido nítrico gaseoso. En ambientes con elevadas concentraciones de $Na^+$ y $Ca^{2+}$ es posible registrar también la presencia de $NaNO_3$ y $Ca(NO_3)_2$ particulado grueso de origen secundario.

Los compuestos carbonosos comprenden una amplia variedad de especies naturales y antropogénicas de composición y estructura diversa, cuya característica común es la presencia de carbono en su composición. Para su estudio, se distingue generalmente entre carbono elemental (EC) y materia orgánica (OM), y se expresa la masa de carbono total (TC) como la suma de OM + EC. El EC suele ser emitido directamente a la atmósfera (partículas primarias) por procesos de combustión incompleta (gas, carbón y/o gasoil), y por tanto su origen es esencialmente antropogénico. Los compuestos de carbono orgánicos, por otra parte, pueden ser emitidos directamente a la atmósfera (por fuentes naturales y antropogénicas) o formarse por condensación de compuestos orgánicos volátiles (COVs, también de origen natural o antropogénico).

El creciente interés en el estudio y control de las concentraciones del MPA está directamente relacionado con los efectos del MPA en la salud. Numerosos estudios epidemiológicos han demostrado que existe una clara asociación entre los niveles de PM10 y el número de muertes y hospitalizaciones diarias debidas a enfermedades de base pulmonar y cardiaca. El efecto de las partículas sobre la salud es el de agravar las enfermedades de tipo respiratorio y coronario, dando lugar a numerosos casos de hospitalizaciones y muertes prematuras por asma, bronquitis e infartos. Esto ha llevado a la Comisión Europea a proponer, junto a los nuevos estándares para el MPA, planes de reducción en las emisiones de MPA así como de sus precursores gaseosos. Similares medidas han sido tomadas en Estados Unidos a raíz de los estudios realizados por la EPA. Son cada vez más los estudios epidemiológicos que apuntan a que los perjudiciales efectos del MPA se encuentran principalmente localizados en la fracción de partículas finas (<2,5 µm).

Desde un punto de vista legislativo, el control del MPA en España se realizaba hasta Julio de 2001 mediante las medidas de humos negros (HN) y partículas en suspensión totales (Reales Decretos 1613/1985 y 1321/1992, BOE nº 219 y 289 de 12/9/85 y 2/12/92 respectivamente, incorporación de las Directivas 80/779/CEE y 89/427/CEE al territorio Español). Con posterioridad, y en base a los resultados obtenidos en los estudios epidemiológicos, la reciente directiva europea 1999/30/CE, y el Real Decreto 1073/2002, establecen el control de los niveles de PM10 en lugar del PST. Esta nueva normativa supone un cambio en el parámetro de control y un descenso de los valores límite. Debido a ello, está previsto que la Directiva europea se implemente en 2 fases: 1) En 2005 no se deberá superar un valor medio anual de 40 µg $PM10/m^3$ y no se podrán superar más de 35 días al año concentraciones medias diarias de 50 µg$PM10/m^3$, y 2) en 2010 se propone como valor objetivo una concentración media anual de 20 µg $PM10/m^3$ y el valor límite diario de 50 µg $PM10/m^3$ no ha de excederse más de 7 días por año. Esta directiva de la Unión Europea también reconoce la importancia del PM2,5, así como la escasa información disponible sobre éste parámetro. Por ello, la Comisión Europea de Medio Ambiente ha planteado la necesidad de desarrollar proyectos de investigación con objeto de aumentar los conocimientos sobre el MPA, especialmente en PM2,5, y plantea la posibilidad de realizar una revisión

de la normativa referentes al control del MPA, de forma similar a la normativa existente en Estados Unidos.

Cabe resaltar que, a pesar de la gran complejidad del material particulado atmosférico y su gran variabilidad granulométrica y química, la Directiva Europea y el Real Decreto 1073/2002 sólo establecen límites relativos a la concentración de PM10 expresada en masa por unidad de volumen. Aunque las nuevas tendencias tienden a centrarse en el control de las partículas finas, la Directiva no considera diferencias en función de la composición química. A este respecto, la Directiva 1999/30/CE sólo establece valores límite relativos a las concentraciones medias anuales de Pb, (500 ng $Pb/m^3$). Recientemente se ha publicado una posición común que establece niveles guías recomendados relativos a la concentración medida anual de metales y metaloides con un importante efecto negativo sobre la salud dado su capacidad cancerígena, destacándose As, Cd, y Ni. Estos valores recomendados no son de obligado cumplimiento.

En cuanto a los contaminantes orgánicos presentes en la atmósfera, éstos pueden ser de naturaleza y origen muy diverso como residuos industriales y sus intermedios, plaguicidas, disolventes halogenados y del tipo hidrocarburo, subproductos de la combustión y compuestos industriales. Algunos están considerados como contaminantes atmosféricos ubicuos, tal como los denominados contaminantes orgánicos volátiles (COVs) y semivolátiles (SOCs).

Con el término de COVs se engloba a un grupo amplio de sustancias orgánicas volátiles que se encuentran en fase vapor a temperatura ambiente, y que provienen de multitud de fuentes, fundamentalmente la vegetación y el uso y producción del petróleo y sus derivados: vapores de automóviles por combustión incompleta, industrias de pinturas, tintes, lacas y esmaltes, vapores de gasolinas emitidos desde los tanques de almacenamiento, disolventes empleados en pinturas y operaciones de desengrasado y limpieza, adhesivos, aerosoles, industrias de plásticos, etc. Sin embargo, hay que destacar que desde el punto de vista global el 80-90 % de todas las emisiones de COVs a la atmósfera provienen de fuentes naturales.

Exceptuando casos concretos como el benceno, el riesgo asociado a la presencia de COVs en la atmósfera no se debe a los efectos nocivos que puedan causar sobre la salud o los ecosistemas, ya que en general su toxicidad y sus concentraciones en el aire son bajas, debido en parte a su elevada reactividad, que provoca su degradación más o menos rápida. Los problemas medioambientales asociados a los COVs se deben a su elevada capacidad de reacción con otras especies presentes en la atmósfera, en particular los óxidos de nitrógeno, para dar lugar a la formación de ozono en las capas bajas de la atmósfera según la secuencia de reacciones que se muestra de forma simplificada

$COV + O_2 + hí \quad COV\cdot + OH\cdot$
$COV\cdot + NO \quad NO_2$
$NO_2 + hí \quad NO + O^1$
$O^1 + O_2 \quad O_3$.

Es por ello que su regulación está asociada a la legislación relativa al control de la concentración de ozono en al aire (Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al ozono en el aire ambiente). Únicamente el benceno tiene una

concentración máxima en el aire regulada por el Real Decreto 1073/2002 de 18 de Octubre (BOE 260 de 30-10-02) de 5 $\mu g/m^3$ (media anual).

Otro tipo de contaminantes orgánicos de especial relevancia pertenecen al grupo de las especies semivolátiles, presentes en la atmósfera tanto en fase vapor como asociadas al material particulado, fundamentalmente las partículas finas, tal es el caso de los denominados contaminantes orgánicos persistentes (POPs, en terminología inglesa), cuya presencia en el medio ambiente a nivel global ha dado lugar a diferentes tratados internacionales con el fin de eliminar, o en su defecto reducir, sus emisiones al medio ambiente. Entre ellos destacan especialmente los bifenilos policlorados (PCBs), contaminantes industriales prohibidos en la actualidad, y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), una de las primeras familias de contaminantes atmosféricos con propiedades carcinogénicas identificadas. El origen principal de los PAHs, la combustión incompleta de la materia orgánica, los convierte en contaminantes a nivel global detectables en todo el planeta y dificulta el control de sus emisiones al medio.

En zonas urbanas, las mayores emisiones se hayan asociadas al tráfico, en particular a los motores diesel, mientras que las calefacciones domésticas de carbón y madera principalmente, seguidas de las emisiones de procesos industriales de producción de aluminio y coque serían las fuentes principales en zonas rurales e industriales.

La exposición humana a los PAHs puede originarse por diferentes rutas ambientales, incluyendo la adsorción interna a través de la alimentación y el agua. Sin embargo, es su presencia en el aire la que suscita mayor preocupación debido a su naturaleza continua y el tamaño de la población en riesgo, especialmente en zonas urbanas, suburbanas e industriales. La extensión de la exposición de una determinada población a PAHs es función de diferentes parámetros que incluyen su concentración en el aire, las condiciones atmosféricas existentes, su distribución entre las fases gaseosas y particulada de la atmósfera y el tamaño de las partículas a las que se hallen asociadas.

No existe en la actualidad un valor límite para la concentración de SOCs en aire a nivel de la Unión Europea ni en USA. En el caso concreto de los PAHs, algunos países europeos proponen valores guía no vinculantes para el Benzo(á)pireno (BaP) como marcador del total de PAHs, que varían entre 0,1-1,3 $ng/m^3$. Suecia propone un valor guía también para el fluoranteno de 2 $ng/m^3$. En la actualidad se encuentra en fase de borrador una propuesta de directiva del parlamento europeo relativa a los PAHs, como desarrollo de la directiva marco 96/62/CE del 27 de Septiembre de 1996, en la que tomando el BaP como marcador de contaminación por PAHs, propone una concentración máxima de este compuesto en aire de 1 $ng/m^3$ (referido a una media anual en la fracción particulada de PM10), muy por encima del valor de riesgo mínimo de 0,01 $ng/m^3$ propuesto por la OMS. Estas discrepancias se deben fundamentalmente a la dificultad de valorar los riesgos asociados a la presencia en el medio ambiente de sustancias con propiedades carcinogénicas.

## 4. INFLUENCIA DE LA CONTAMINACIÓN DE SUELOS SOBRE SU CALIDAD Y SOSTENIBILIDAD

El suelo es un recurso natural no renovable, al menos en una escala de tiempo humano. Tenemos por tanto la obligación de mantenerlo y conservarlo para

generaciones presentes y futuras. Esto implica la necesidad de adaptarlo a diversos usos (agricultura, bosque, suelo urbano, industria…), aunque tendiendo hacia una "sostenibilidad" de dicho recurso natural, de manera ordenada y controlada.

## 4.1. CALIDAD DEL SUELO

A diferencia del agua y del aire, que poseen estándares de calidad bien definidos, es difícil definir y cuantificar dicha calidad en el caso del suelo. Ello es debido a que los criterios que deben usarse en este caso pueden variar según el uso a que se destinen los suelos, las prácticas de manejo que se utilicen, e incluso las prioridades socioeconómicas y/o políticas.

Una de las definiciones posibles es la que ofrecieron Doran y Parkin, que definieron la calidad de un suelo como su capacidad para mantener su productividad biológica, su calidad ambiental, promoviendo además la salud de animales, plantas y el propio ser humano. Todos los estudios recientes referidos a la calidad del suelo y su salud indican que la temática es sumamente complicada, ya que se necesita de la integración de propiedades del suelo muy diversas: físicas, químicas, biológicas y bioquímicas para establecer sus parámetros de calidad (Tabla 1).

Para poder cuantificar en lo posible la calidad de un suelo, es necesario disponer de una serie de parámetros (Índices de Calidad de Suelos) que puedan reflejar los problemas de producción en las diferentes áreas existentes, además hay que ser capaces de determinar los cambios en sus propiedades que resultan del uso de los mismos.

Como parámetros considerados claves para determinar la calidad de un suelo, hay que mencionar algunos tanto de tipo físico (estabilidad de agregados, densidad, velocidad de infiltración, capacidad de retención hídrica), y químico (parámetros nutricionales y fracciones de carbono), como de tipo microbiológico y bioquímico (carbono de biomasa microbiana, respiración microbiana, ATP, coeficiente metabólico o diversas actividades enzimáticas). Todos ellos son los que servirían para fijar mínimos de referencia con objeto de calibrar la calidad de un suelo. De acuerdo con los condicionantes propios de cada área, se puede considerar el cambio de algunos de estos parámetros.

**Tabla 1*:*** Parámetros útiles como indicadores de calidad de suelos

| ***Tipo de propiedad*** | ***Parámetro*** |
|---|---|
| ***Física*** | - Textura del suelo<br>- Densidad aparente e infiltración<br>- Capacidad de retención de agua<br>- Humedad y temperatura |
| ***Química*** | - pH<br>- Conductividad eléctrica<br>- Carbono orgánico total<br>- Fracciones de carbonos hábiles |
| ***Biológica y bioquímica*** | - Carbono de biomasa microbiana<br>- Respiración del suelo<br>- Actividades enzimáticas<br>-Adenosin 5´-trifosfato (ATP) |

## 4.2. CONTAMINACIÓN DE SUELOS. IMPLICACIONES EN SU CALIDAD

Se considera que un suelo contaminado es aquél que ha superado su capacidad de amortiguación para una o varias sustancias. En consecuencia, pasa de actuar como un sistema protector a ser causa de problemas para el agua, la atmósfera y/o los organismos. Al mismo tiempo se modifican sus equilibrios biogeoquímicos y aparecen cantidades anómalas de determinados componentes que causan cambios en sus propiedades físicas, químicas o biológicas.

Hemos indicado hechos muy comunes en los que fenómenos de degradación derivados de la agricultura y factores ambientales, e incluso desertificación, inciden muy negativamente en la calidad de los suelos donde dichos fenómenos se producen. Sin embargo, no son sólo los procesos anteriormente mencionados los que afectan gravemente a la calidad de los suelos; su contaminación por compuestos no deseables tiene también implicaciones graves sobre la calidad del suelo que es contaminado (Tabla 2). Este fenómeno está adquiriendo cada vez mayor importancia, debido a que la sostenibilidad de un recurso natural tan fundamental como el suelo, pasa sin duda por su conservación; de ahí que procesos de contaminación de suelos, deban de ser controlados, y en su caso, estudiados para poder evitarlos.

Procesos de contaminación de suelos muy estudiados han sido aquellos en los que intervienen contaminantes orgánicos como los hidrocarburos o pesticidas (Tabla 2). En muchos casos han sido aplicadas técnicas de biorremediación para disminuir dicha contaminación, y aminorar así la incidencia del contaminante frente a la calidad del suelo contaminado. Los efectos que los contaminantes orgánicos provocan en el suelo están influidos por la propia degradación o desaparición del medio del mencionado compuesto. Las transformaciones necesarias para producir la degradación biológica de un determinado compuesto pueden implicar cambios simples (oxidaciones o reducciones, pérdida de grupos funcionales en moléculas orgánicas, etc.); o bien puede ser más completa implicando cambios secuenciales en el compuesto a eliminar hasta lograr la denominada mineralización. Cuando dicha mineralización es aerobia en general se forma biomasa adicional, $CO_2$ y agua. Por el contrario, si la mineralización es anaerobia, se obtiene biogás (metano, incluso ácidos orgánicos u otros compuestos).

Es necesario considerar los efectos negativos sobre la calidad de bs suelos cuando se incorporan dichos contaminantes, que serán más permanentes y perjudiciales cuanto más persistentes sean éstos. Dichos efectos pueden afectar a las comunidades de microorganismos existentes y su actividad.

Además de los procesos biológicos, otros procesos tales como adsorción, volatilización o transporte que actúan en tándem determinan la persistencia de contaminantes orgánicos en los suelos, y, en definitiva, contribuyen a una mayor o menor exposición a los seres vivos. Por lo tanto, cuanto más tiempo permanezca un contaminante en el suelo, no sólo se hacen más patentes sus efectos sobre la calidad del mismo, sino mayor será la probabilidad de ejercer efectos tóxicos sobre los organismos diana, y por tanto mayor será su riesgo.

**Tabla 2:** Clasificación de los principales tipos de contaminación y sus efectos.

| *Tipo de Compuestos* | *Procedencia habitual* | *Capacidad Dispersión* | *Efectos Tóxicos* |
|---|---|---|---|
| **Productos químicos de la agricultura** | Industrias manufactureras, distribuidores de compuestos químicos, granjas, aeropuertos destinados a vuelos de fumigación. | Generalmente baja | Enfermedades del sistema nervioso, y cáncer. |
| **Diesel y Gasolina** | Estaciones de servicio, bases militares, refinerías. | Baja a moderada | Compuestos cancerígenos. Incluyendo una gran variedad de compuestos de petróleo. |
| **Pinturas** | Vertederos municipales | Moderada a alta. | Envenenamiento por metales pesados, daños del sistema nervioso, cáncer. |
| **Disolventes** | Industrias de la electrónica, talleres de automoción, bases militares. | Moderada a alta. | Compuestos cancerígenos, daños a los nervios, toxicidad. |
| **Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)** | Fabricación de gas de hulla. Emisiones de procesos de combustión. | Baja a moderada | Cierto número de HAP son conocidos, o se sospecha que son cancerígenos. |
| **PCBs** | Transformadores eléctricos. | Baja | Cáncer |
| **Dioxinas** | Fabricación de compuestos químicos, gases provenientes del escape de vehículos, combustión de residuos. | Baja | Formación de tumores, acné debido a la exposición continuada a compuesto del cloro |

# METODOLOGÍA

## 1. NIVELES Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

Dentro del proyecto "Situación Ambiental en el Campo de Gibraltar" se está realizando el estudio de los niveles y caracterización del material particulado atmosférico. Para llevar a cabo el muestreo se ha diseñado una doble estrategia de muestreo y medida de los contaminantes atmosféricos basada en campañas extensivas e intensivas de medida.

Por una parte se han realizado medidas de manera continua en tres ubicaciones del Campo de Gibraltar. En cada una de las ubicaciones se ha medido un periodo mínimo de un año, intentando realzar las medidas de manera simultánea en los tres puntos. De este modo se pueden obtener valores medios anuales de concentración, obtenidos a partir de concentraciones medias diarias, de los niveles de PM10, PM2,5 y de concentraciones de metales. Estos valores anuales son comparables con los valores límite vigentes en España y Europa.

Para ello se realizó un informe previo sobre la selección de las estaciones de control de la red de calidad del aire de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía presentes en la zona de estudio. En dicho informe se concluyó la selección de la cabina ubicada en La Línea de la Concepción. Además, se indicó la necesidad de reubicar las cabinas de los Barrios y de Algeciras.

En febrero de 2003 se implementó la cabina de control de la calidad de aire de La Línea con un monitor láser GRIMM1107, para la determinación en tiempo real de los niveles de PM10, PM2,5 y PM1, y con dos captadores de alto volumen para la captación de muestras de 24 horas de PM10 y PM2,5.

Con el objetivo de suplir la cabina de control de la Junta de Andalucía ubicada en los Barrios, apantallada por edificios de nueva construcción, en febrero de 2003 se instaló la Unidad Móvil de Contaminación Atmosférica del Instituto Jaime Almera (IJA-CSIC) en las instalaciones de Radio Televisión Los Barrios. La Unidad Móvil está equipada con una torre meteorológica, monitores convencionales para el control de los niveles de contaminantes gaseosos ($SO_2$, $NO_x$, $O_3$) con un monitor GRIMM para la medida de los niveles de PM10, PM2,5 y PM1, y con un captador de alto volumen para el muestreo de PM10. Por razones de mantenimiento de la Unidad Móvil, el muestreo se interrumpió el 29 de octubre de 2003 y se reanudó en enero de 2004.

En agosto de 2003 se procedió a la instalación de una nueva cabina de control de la Calidad del Aire en Algeciras en la azotea de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Cádiz, que se equipó con un tercer monitor láser GRIMM1107 así como con captadores de alto volumen de PM10 y PM2,5. Problemas técnicos en el equipo monitor láser han impedido que se obtenga un registro continuo durante el periodo de agosto 2003-febrero 2004, por lo que los datos de esta estación no se tendrá en cuenta en este informe.

Además de las medidas extensivas se han realizado hasta el momento tres campañas intensivas de medidas. Durantes estas campañas, además del muestreo diario

de PM10 y PM25 en las cabinas seleccionadas, se ha realizado el seguimiento de la dispersión de penachos emitidos en el polígono industrial del Campo de Gibraltar, y se ha procedido a su muestreo cuando se ha producido su impacto en superficie. En el presente informe se resumen los resultados obtenidos relativos a:

- Actualización de los niveles de fracciones granulométricas de material particulado atmosférico en La Línea, Los Barrios y Algeciras.

- Niveles de elementos mayores y traza en PM10 y PM2,5 en La Línea, Los Barrios y Algeciras hasta marzo de 2004.

- Identificación y cuantificación de la contribución de fuentes de elementos mayores y traza en PM10 y PM2,5.

- Resultados obtenidos durante las campañas intensivas de medidas llevadas a cabo en agosto de 2003 y enero de 2004.

## 1.1. MEDIDAS EN TIEMPO REAL DE LOS NIVELES DE FRACCIONES GRANULOMÉTRICAS DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

A partir de marzo de 2003 se han medido los niveles de partículas mediante un equipo monitor láser GRIMM 1107 en la Unidad Móvil del IJA-CSIC situada Los Barrios y en la Cabina de Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía en La Línea. Un tercer equipo GRIMM se instaló en la nueva cabina de Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía en Algeciras (Escuela Politécnica Superior) en agosto de 2003. El monitor GRIMM permite la obtención de un registro continuo de la concentración en el aire ambiente de partículas respirables, divididas en muy finas (<1 µm o PM1), alveolares (<2.5 µm o PM2,5), y torácicas (<10 µm o PM10). El registro de PM10, PM2,5 y PM1 es horario en La Línea y quinceminutal en la Unidad Móvil. Al mismo tiempo tanto en las cabinas de La Línea y en la Unidad Móvil, se miden los niveles (en base diezminutal o quinceminutal) de gases (NO, $NO_2$, $NO_x$, $SO_2$ y $O_3$).

De acuerdo con la Directiva 1999/30/CE las medidas de los niveles de PM10 obtenidas con equipos automáticos deben compararse, siguiendo las directrices de la normativa EN12341, con las obtenidas mediante equipos manuales de PM10 de referencia basados en técnicas gravimétricas para la determinación de los niveles de PM. Para el desarrollo de este estudio las medidas obtenidas con el monitor GRIMM, así como las obtenidas con los analizadores de atenuación beta de la Junta de Andalucía, se están comparando con las medidas gravimétricas para obtener los correspondientes factores de corrección. Para ello es necesario disponer de un mínimo de 30 medidas diarias. Hasta el momento con las medidas disponibles se han obtenido tres factores de corrección para La Línea comprendidos entre 1,45 y 2,29, en función del periodo, en el caso del GRIMM y 0,97 para el equipo de atenuación beta. El factor obtenido para el GRIMM de la unidad móvil del IJA-CSIC en Los Barrios ha sido de 1,76.

## 1.2. MUESTREO DE PM10 Y PM2,5

En la Unidad Móvil del IJA-CSIC, localizada en Los Barrios, se está realizando el muestreo de PM10, mediante un equipo automático DIGITEL. En las cabinas de Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía en La Línea (desde marzo de

2003) y en Algeciras (desde agosto de 2003) se está realizando el muestreo simultáneo de PM10 y PM2,5 utilizando captadores de alto volumen Graseby-Andersen y TISCH. El muestreo se está realizando a razón de una muestra de 24 horas de PM10 y PM2,5 cada cuatro días y de forma simultánea en todos los puntos de muestreo. Las partículas se retienen en filtros de microfibra de cuarzo Schleicher and Schuell QF20, los cuales fueron previamente pesados en los laboratorios del IJA-CSIC para realizar la determinación gravimétrica de los niveles de PM10 y PM2,5.

### 1.3. TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Una vez obtenida la muestra, una porción del filtro (100/400 $cm^2$) es digerida en medio ácido (2,5 ml $HNO_3$: 5 ml HF: 2,5 ml $HClO_4$) para determinar las concentraciones de los elementos de interés asociados a las fases insolubles. Además de la digestión total, se realiza un lixiviado mediante agua desionizada (grado mili-Q) de un cuarto de filtro para la determinación de aniones y cationes solubles.

### 1.4. ANÁLISIS

Las soluciones resultantes de la digestión ácida se analizan mediante ICP-AES e ICP-MS para la determinación de la concentración de los elementos mayores y traza. Los lixiviados se analizan mediante electroforesis capilar (EFC) para la cuantificación de cloruros, nitratos y sulfatos y mediante colorimetría FIA para la determinación de los niveles de amonio. Finalmente los niveles de carbono total se determinaron mediante un analizador elemental LECO.

El contenido en carbonato y sílice se determina estequiométricamente a partir de los contenidos de Ca, Mg y Al, en base a ecuaciones experimentales obtenidas previamente ($3xAl_2O_3 = SiO_2$; $1.5xCa + 2.5xMg = CO_3^{2-}$). Los niveles de carbono no mineral se obtienen de la diferencia entre el carbono total y el carbono en carbonatos. Finalmente el sulfato marino se determina también estequiométricamente a partir de las relaciones de Na y Cl en agua marina.

### 1.5. CONTRIBUCIÓN DE FUENTES

Una vez obtenidas las series completas de concentraciones de componentes de PM10 y PM2,5 se lleva a término un análisis multi-componente con regresión multi-lineal como base de un modelo de identificación de fuentes y de determinación de contribución de las mismas a los niveles totales de PM10 ó PM2,5. Dado que la suma de los componentes analizados se aproxima al 75 % en peso de los niveles totales de PM10 y PM2,5, los resultados del estudio multi-componente permiten determinar el origen de la mayor parte de la masa de polvo en suspensión muestreada.

## 2. ESTUDIO DEL ANÁLISIS DE ESPECIACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE METALES EN PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS

### 2.1. MÉTODOS EXPERIMENTALES

Los métodos experimentales empleados en el análisis de partículas atmosféricas para los estudios de especiación química y física se presentan a continuación en diferentes apartados teniendo en cuenta las etapas del proceso analítico.

### 2.1.1. Toma de muestra

Las muestras se recogieron en cada estación de muestreo como se ha descrito en la sección anterior. El número de muestras utilizadas para los análisis de especiación química se recogen en la Tabla 3.

**Tabla 3:** Muestras recogidas en las estaciones de muestreo.

| ESTACIÓN | Nº DE MUESTRAS PM10 | Nº DE MUESTRAS PM2,5 | Nº MUESTRAS TOTALES | COMIENZO DEL MUESTREO | FINALIZACIÓN DEL MUESTREO |
|---|---|---|---|---|---|
| La Línea de la Concepción | 94 | 86 | 180 (13 meses) | 19-03-2003 | 1-05-2004 |
| Algeciras | 53 | 53 | 106 (9 meses) | 18-08-2003 | 25-05-2004 |
| Los Barrios | 22 | - | 22 (4 meses) | 6-02-2004 | 21-05-2004 |
| TOTAL | 169 | 139 | 308 | | |

### 2.1.2. Procedimiento para la especiación química

El procedimiento para la especiación química al que fueron sometidas las muestras consta de cuatro etapas de extracción que se resumen en la Tabla 4. El procedimiento, tal como se describió con detalle en un informe anterior, se realiza sobre las muestras de partículas atmosféricas recogidas sobre filtros de microfibra de cuarzo, una vez cortados en trozos de 1 $cm^2$.

Una vez que se obtiene cada una de las 4 fracciones (disoluciones) por cada muestra de partículas se centrifugan a alta velocidad, se microfiltran y se pasan a tubos para las determinaciones instrumentales en el ICP óptico.

**Tabla 4:** Resumen del esquema de especiación al que son sometidas las muestras.

| FRACCIÓN | REACTIVO | CONDICIONES |
|---|---|---|
| **F1** | 22 mL $H_2O$ | 3 h. Temperatura ambiente. Agitación continua (volteador) |
| **F2** | 16 mL $NH_2OH$•ClH 0.25 M a pH 2 | 5 h. Temperatura ambiente Agitación continua (volteador) |
| **F3** | 7.5 mL $H_2O_2$ 30% + 20 mL $AcONH_4$ 2.5 M a pH 3 | 95°C hasta casi evaporación Agitación continua en el baño + 90 min. Temperatura ambiente. Agitación continua (volteador) |
| **F4** | 15 mL $HNO_3$ : $HClO_4$ (3 : 1) | 5 h. a 95°C Agitación continua en el baño |

### 2.1.3. Determinaciones analíticas

Se han determinado en cada una de las cuatro fracciones líquidas de las muestras de partículas (308 x 4 = 1232 submuestras) 16 metales pesados y ligeros: zinc, plomo, níquel, cobalto, cadmio, hierro, manganeso, cromo, magnesio, vanadio, cobre, titanio,

aluminio, calcio, sodio y potasio. La técnica empleada es la espectrometría de plasma acoplada inductivamente con detector óptico (ICP-OES).

# 3. ANÁLISIS DE PBDEs

## 3.1. MATERIAL

Captador de alto volumen (MCV) con cabezal adaptado para el muestreo simultaneo de partículas en suspensión (TSP) y compuestos presentes en fase gas.

Partículas: filtros de fibra de vidrio (GFA, Wathman), de 20,3 x 25,4 cm, 1,6 µm tamaño poro.

Fase Gas: Adsorción en espumas de poliuretano (PUFs), dos espumas en serie de 6 cm diámetro x 5 cm altura; densidad 28,5 kg/$m^3$.

## 3.2. TRATAMIENTO PREVIO Y LIMPIEZA DE FILTROS Y PUFs

**Filtro fibra de vidrio:** Calentamiento a 400$^o$C durante 12 horas, envueltos en el mismo papel de aluminio que se utilizó para su transporte y posterior almacenamiento.

**PUFs:** Se lavaron manualmente diez veces con agua MilliQ y diez veces con acetona. A continuación se extrajeron con acetona en Soxhlet durante 24 horas, se secaron durante una noche en un desecador conectado al vacío y sin pentóxido de fósforo. Posteriormente se extrajeron con hexano en Sohxlet durante 48 horas, a continuación se hizo un blanco según se describió en el apartado 3 y si éste era correcto, se dejaron secar durante una noche en un desecador conectado al vacío protegidas con papel de aluminio. Se guardaron en los tubos de teflón de muestreo correspondientes envueltos en papel de aluminio dentro de bolsas Kapak selladas térmicamente. Las PUFs se mantuvieron en el congelador hasta el análisis de muestra.

## 3.3. BLANCOS

Se prepararon los siguientes blancos:

- Blancos espumas, para verificar que una espuma es apta para la toma de muestra después de la limpieza con hexano durante 48 h, éste se desecha y se añade hexano limpio que se hace refluir tres ciclos completos. 100 ml de este hexano se concentran a 50 µl y se inyectan por las técnicas cromatográficas que se apliquen para el análisis de los compuestos de interés.

- Blancos de método, material que se somete al todo el proceso analítico excluyendo la toma de muestra y transporte.

- Blancos de campo, filtro y PUFs que se dejan durante una media hora en el captador sin pasar aire, posteriormente se trata como una muestra más.

- Blanco de transporte, análisis de un filtro y PUFs no utilizados que han hecho la misma ruta que las muestras. Estarán dopados con el patrón de recuperación de transporte.

Criterio de validez de los blancos: un blanco se considera aceptable si no aparecen picos que interfieran con los compuestos que se desean analizar, o sus niveles no superen el 10 % de los valores detectados en las muestras.

### 3.4. MUESTREO

Condiciones de muestreo, flujo de aire: 20 $m^3$/h. Tiempo muestreo variable en función de las concentraciones: 2-3 horas muestras aire urbano, 4-5 h atmósferas remotas o rurales.

Antes del muestreo, limpieza a fondo del aparato. Manipulación de los filtros siempre con pinzas. Una vez acabado el muestreo, el filtro se dobla sobre la muestra, se envuelve en el mismo papel de aluminio utilizado para su limpieza y después otro que se etiqueta con la siguiente información: identificación de la muestra (misma para filtro y espuma) y volumen total de aire muestreado.

La manipulación de las PUFs se realiza con ayuda de papel de aluminio. Se añaden los patrones de recuperación de transporte por inyección directamente en la espuma. Se envuelven en papel de aluminio y se etiquetan.

Para el transporte de PUFs y GFFs se utilizan bolsas precintadas de poliestireno (Kapak corporation, Minneapolis, USA) refrigeradas a 4ºC. Una vez en el laboratorio, las muestras de PUF se analizan inmediatamente, mientras que los filtros se pueden guardar varias semanas a –20ºC.

### 3.5. ANÁLISIS

**Filtros:** Los filtros dopados con los patrones de recuperación de método se introducen en un Soxhlet de 250 ml. La extracción se realiza con una mezcla de hexano: diclorometano (4:1) que se deja refluir durante 24 horas.

A continuación se hacen pasar a través de sulfato sódico anhidro para eliminar restos de humedad y residuos de fibra de vidrio que en muchos casos se han detectado en los extractos.

**PUFs:** Un día antes de su extracción se dopan las espumas con el patrón de recuperación de método y se guardan a 4ºC para que éste difunda a través de la espuma. Al día siguiente se extraen con 400 ml de hexano en Soxhlet durante 24 horas. El hexano se concentra mediante rotaevaporación hasta aproximadamente 1 ml y a un volumen menor bajo corriente suave de nitrógeno. Este tipo de muestras no pueden llevarse a sequedad nunca, ya que esto provocaría la pérdida de los compuestos más volátiles que generalmente se adsorben sobre este soporte.

La etapa de purificación previa al análisis instrumental es común a los dos tipos de muestras y consiste en la eliminación de interferencias y fraccionamiento de los compuestos en base a su polaridad mediante cromatografía de adsorción en columna con alúmina neutra (2 g, activada a 120 ºC durante 12 horas). Los extractos se fraccionan según:

*** 1 Fracción:** 8 ml Hexano:$CH_2Cl_2$ (19:1). Eluyen los DDTs, PCBs y algunos PBDEs

*** 2 Fracción:** 10 ml Hexano:$CH_2Cl_2$ (1:2). Eluyen los PAHs y el resto de PBDEs.

Debido al reparto entre las dos fracciones de alguno de los compuestos de interés, ambas fracciones se recogen juntas, a continuación se concentran por rotaevaporación hasta aproximadamente 1 ml y posteriormente hasta 50 µl bajo corriente suave de $N_2$.

### 3.6. PATRONES UTILIZADOS

Patrones de recuperación del método fase gas y filtros para compuestos organohalogenados: PCB-209 y PCB-30.

Patrón recuperación transporte: TBB (tetrabromobenceno).

Patrón interno para la cuantificación y/o control de las posibles inestabilidades en el análisis instrumental: PCB-142.

Patrón calibración para el análisis instrumental: PBDE Analytical Standard Solution EO-5099 (Cambridge Isotope Laboratorios, Inc., USA) que contiene 39 congéneres individuales: tres monoBDEs (PBDE #1, #2 y #3), siete diBDEs (PBDE#7, #8, #10, #11, #12, #13 y #15), ocho triBDEs (PBDE#17, #25, #28, #30, #32, #33, #35 y #37), seis tetraBDEs (PBDE#47, #49, #66, #71, #75 y #77), siete pentaBDEs (PBDE#85, #99, #100, #116, #118, #119, #126), cinco hexaBDEs (PBDE#138, #153, #154, #155 y #166) y tres heptaBDEs (PBDE#181, #183 y #190). La concentración de cada compuesto varía desde los 100 pg/ìL para aquellos con un solo bromo hasta los 250 pg/ìL para los heptaBDE. A partir de esta solución se prepararon 7 mezclas a diferente dilución entre 1 y 200 pg/ìL para obtener la curva de calibración.

### 3.7. ANÁLISIS INSTRUMENTAL

Los PBDEs se han analizado por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en el modo de ionización química negativa (CG-EM-IQN), utilizando como gas reactivo el amoniaco según el método descrito en Eljarrat *et al*. J. Mass Spectrom. 2002, **37**: 76-84. Los análisis se realizaron en el modo selectivo de iones (SIM). Las condiciones cromatográficas y espectrométricas fueron:

- Cromatógrafo Agilent Technologies 6890A (USA) acoplado a un espectrómetro de masas 5973N.
- Columna: Agilent HP-5MS (5 % metilfenil siloxano, 60m de longitud x 0.25 mm d.i. x 0.25 ìm de espesor de fase).
- Gas portador: Helio
- Temperatura del inyector: 250$^o$C (modo splitless durante 45 s)
- Volumen de inyección: 2 ìL
- Programa de temperatura:
  *1$^{er}$ gradiente de temperatura*: Ti = 110$^o$C, ti = 1 min. Aumento hasta 180$^o$C a 8$^o$C/min.
  *2$^o$ gradiente de temperatura*: Ti = 180$^o$C (1min) hasta 240$^o$C a 2$^o$C/min.

*3$^{er}$ gradiente de temperatura*: Ti = 240$^{o}$C (5 min) y aumento hasta 300$^{o}$C a 2$^{o}$C/min, esta temperatura final se mantiene durante 15 min.

- Temperatura de la interfase: 280$^{o}$C.
- Temperatura del cuadrupolo: 150$^{o}$C
- Temperatura de la fuente de iones: 176$^{o}$C
- Presión de $NH_3$ 1.48 x $10^{-4}$ torr.
- Iones seleccionados para el análisis cuantitativo y la confirmación de la identificación:
- 79/81 ($Br^-$), cuantificación.
- 161 ($HBr_2^-$), 327, 405, 483 y 563 ($M^-$ y $(M\text{-}HBr_2)^-$, en función del número de bromos de la molécula) para la confirmación.
- Dwell 50 msec para todos los iones en cada ventana de tiempo.
- Cuantificación por patrón externo a partir de rectas de calibrado en el rango 1 a 200 pg/ìL, donde se ha comprobado una respuesta lineal clara según se puede observar en la Figura 3 para uno de los congéneres estudiados, incluso a concentraciones del orden de los pocos picogramos.

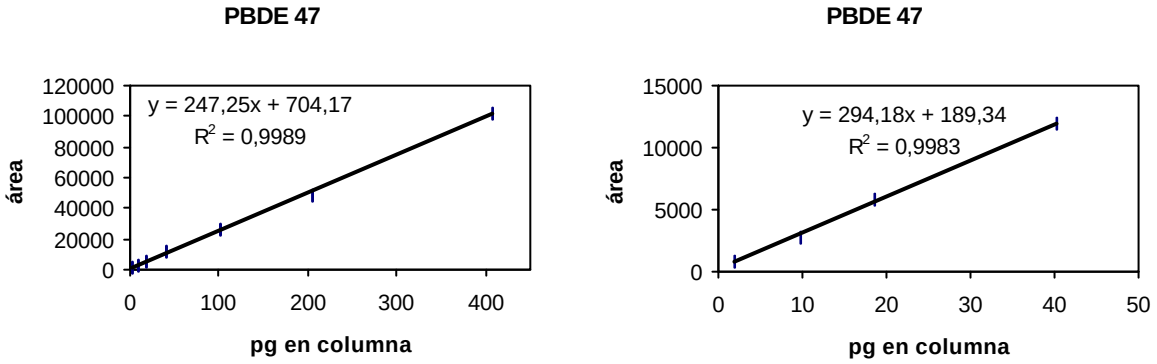



**Figura 3:** *Recta de calibrado para el PBDE 47 en CG-EM-IQN, a partir del ión 79.*

## 3.8. CONTROL DE CALIDAD DEL ANÁLISIS

- Identificación de los compuestos en base a su tiempo de retención cromatográfico respecto al compuesto puro con una desviación máxima de 1s, confirmación a partir de las relaciones entre el ión de cuantificación y los de confirmación.

- Valores finales corregidos por la recuperación del patrón de recuperación de método para valores superiores al 50 %, para recuperaciones inferiores a este valor los niveles no se corrigen y se consideran como semicuantitativos.

- Asimismo se han restado los niveles encontrados en los blancos, únicamente significativos para el PBDE-47 en los filtros de los blancos de campo.

- Únicamente se han considerado aquellos compuestos con niveles por encima del límite de cuantificación del método que se indica en la Tabla 5.

El método aplicado para el cálculo de dichos límites ha sido el siguiente:

Límite de detección: para aquellos compuestos marcados en negrita en la Tabla 5 se ha calculado a partir de una muestra muy diluida como aquella concentración que proporciona una pico con un altura equivalente a 3 veces el ruido de fondo en la zona del cromatograma cercana al compuesto de interés, tiene por lo tanto en cuenta el efecto de la matriz. Para aquellos compuestos que no se detectan en las muestras se indica el límite de detección instrumental, calculado de forma similar pero a partir de una mezcla patrón. Los límites varían entre los 150 fentogramos ($10^{-12}$ g) y los 2 picogramos ($10^{-9}$ g), lo que demuestra la elevada sensibilidad de la técnica aplicada para le detección de estos compuestos.

Límite de cuantificación: Para aquellos compuestos que aparecen en los blancos de campo se ha tomado la media de los valores del blanco más su desviación estándar. Para los compuestos ausentes en el blanco pero presentes en las muestras, se ha calculado a partir de la relación señal ruido de 5 en una muestra diluida (similar al método utilizado en el cálculo del límite de detección), para aquellos PBDEs ausentes en las muestras y en los blancos, se ha calculado de forma similar pero a partir de una mezcla patrón. El límite de cuantificación se da como pg/$m^3$, para un volumen de aire de 40 $m^3$.

**Tabla 5:** Límites de detección y cuantificación de PBDEs para la metodología descrita.

| PBDE | Límite detección (pg) | Límite de cuantificación ($pg/m^3$) |
|---|---|---|
| 1 | 1,48 | 3,08 |
| 2 | 1,48 | 3,08 |
| 3 | 2,96 | 6,17 |
| 10 | 0,148 | 0,308 |
| 7 | 0,148 | 0,308 |
| 11 | 0,296 | 0,617 |
| 8 | 0,296 | 0,617 |
| 12&13 | 0,296 | 0,617 |
| 15 | 0,592 | 1,23 |
| **30** | **0,445** | **0,930** |
| 32 | 0,296 | 0,617 |
| **17** | **0,509** | **1,06** |
| 25 | 0,296 | 0,617 |
| **28&33** | **0,611** | **1,27** |
| 35 | 0,296 | 0,617 |
| 37 | 0,296 | 0,617 |
| **75** | **0,542** | **1,13** |
| **71** | **0,495** | **1,03** |
| **49** | **1,09** | **2,28** |
| **47** | **2,29** | **39/19 *(4,77)**** |
| **66** | **0,495** | **1,03** |
| 77 | 0,296 | 0,617 |
| **100** | **0,628** | **1,31** |
| 119 | 0,444 | 0,925 |
| **99** | **0,523** | **1,09** |
| 116 | 0,444 | 0,925 |
| 85 | 0,444 | 0,925 |
| 118 | 0,988 | 2,06 |
| 126 | 0,888 | 1,85 |
| 155 | 0,592 | 1,23 |
| 154 | 0,658 | 1,37 |
| 153 | 1,32 | 2,75 |
| 138 | 0,658 | 1,37 |
| 166 | 0,988 | 2,06 |
| 183 | 1,48 | 3,08 |
| 181 | 1,23 | 2,56 |
| 190 | 1,23 | 2,56 |

* media + std de los niveles obtenidos en el blanco de campo de filtros/PUF. Entre paréntesis, valores calculados según el método aplicado al resto de congéneres.

En la Figura 4 se muestra un ejemplo de cromatogramas obtenidos tanto para las muestras, como mezclas patrón y blancos.

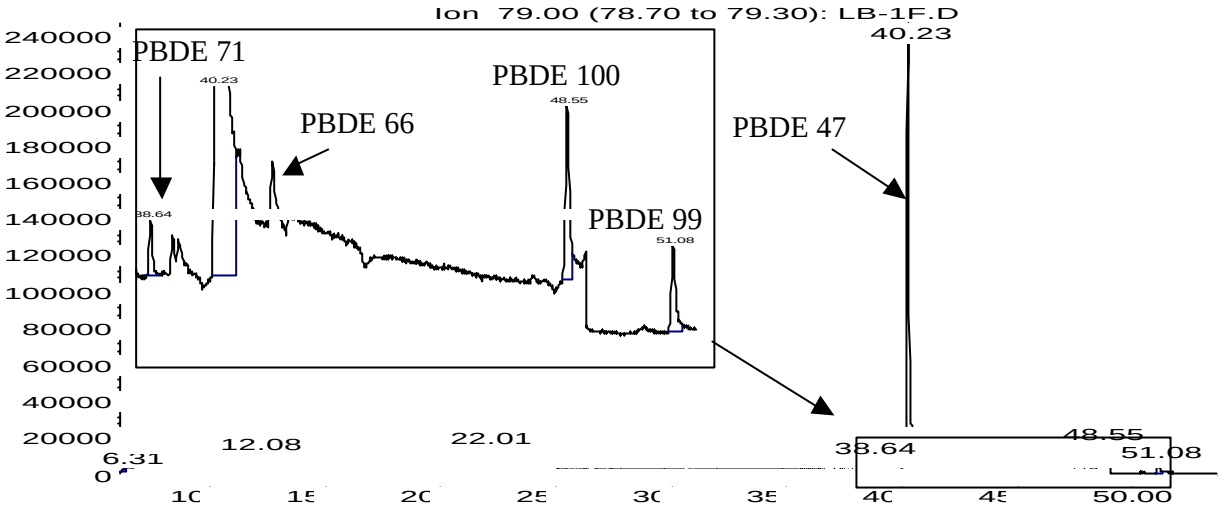



**Figura 4a:** *Identificación muestra: Cromatograma obtenido en el material particulado de una muestra tomada en Los Barrios en Julio'03 (LB-1).*

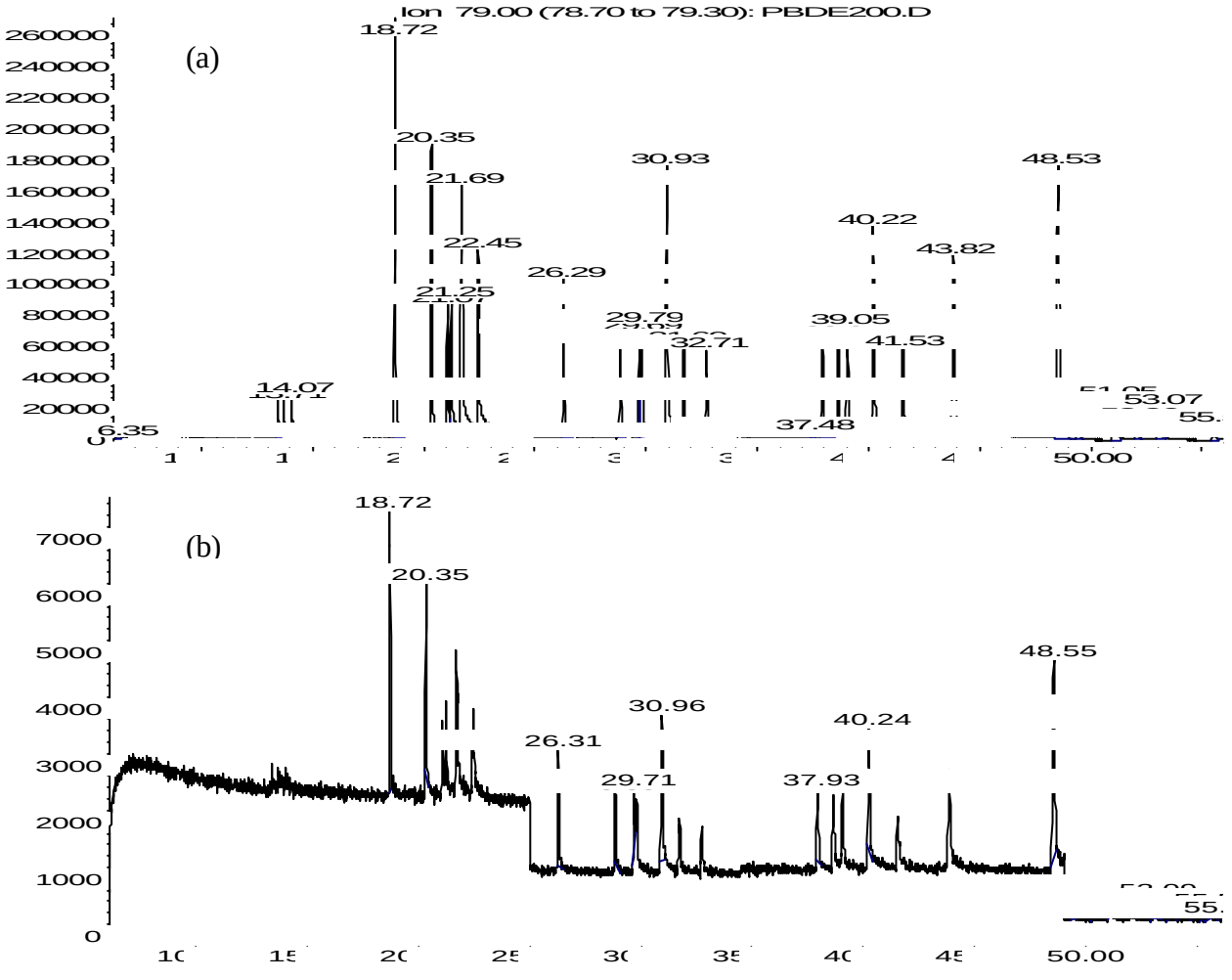



**Figura 4b:** *Patrón utilizado para el calibrado del CG-EM-IQN. Concentración entre (a) 100 y 200 ppb (pg/il) y (b) 2 y 5 ppb, según el compuesto.*

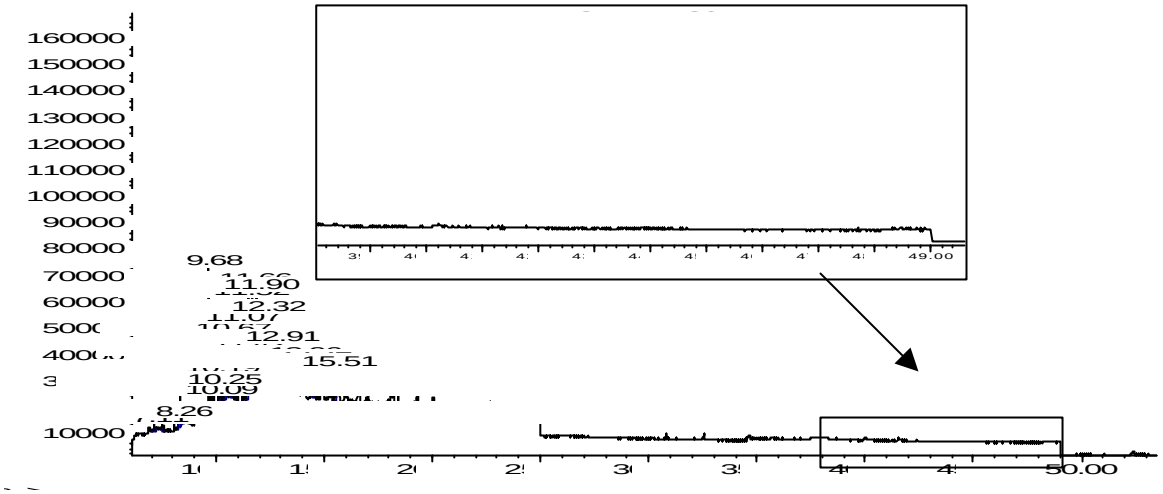



**Figura 4c:** *Blanco de método correspondiente a la serie de la muestra LB-1.*

# 4. CAMPAÑAS DE MEDIDAS EXPERIMENTALES DE CALIDAD DEL AIRE

## 4.1. MEDIDAS CON UNA UNIDAD MÓVIL

Durante la campaña de medidas se desplazó a la zona de estudio una unidad móvil equipada con un monitor automático de medida de $SO_2$ convencional (ThermoEnvironment) con toma de muestra en superficie y un sistema de teledetección espectroscópico (COSPEC V) para la detección de la concentración de $SO_2$ sobre la vertical del vehículo, complementados con los registradores e instrumental complementario necesario para la operación en movimiento.

En los días previos a las medidas se procedió a identificar un conjunto de carreteras diponibles adecuadas para el recorrido con un vehículo instrumentado, de manera que describiese una red en torno a los focos, con posibilidad de realizar cortes a diferentes distancias y a lo largo de las cuencas principales de transporte. Este trabajo previo consistió en la identificación de estos recorridos, así como una serie de puntos de referencia (nodos), con objeto de facilitar una posterior georeferenciación de las medidas. Asimismo, como parte de los trabajos previos se realizó una valoración preliminar de los niveles de inmisión registrados en la zona y la posibilidad de seguimiento a diferentes distancias con la instrumentación disponible.

Durante las campañas de medidas se trataron de cubrir dos objetivos con la utilización de la unidad móvil: hacer un seguimiento a lo largo de las horas de luz disponibles con objeto de documentar la dinámica de las emisiones, utilizando las concentraciones de dióxido de azufre como trazador de oportunidad, y ubicar los puntos de medida para el muestreo de material particulado en las proximidades de los focos individualizables.

En la operación de seguimiento de las emisiones de $SO_2$ se realizaron diferentes cortes o recorridos, incluyendo una serie de tramos de carretera comprendidos entre dos nodos consecutivos. La sistemática para realizar los cortes durante las mediciones

consistió en situarse en alguno de los nodos previamente identificados, fuera de la influencia de la masa aérea contaminada en ese momento y realizar un recorrido a lo largo de alguna de las rutas preseleccionadas, bajo las emisiones, registrando los niveles de inmisión en superficie y altura, hasta alcanzar un nuevo nodo fuera de la influencia de la contaminación (limpio) en cuyo caso se finaliza el recorrido. Cada uno de estos recorridos se tratan individualizadamente, y son los que se presentan gráficamente.

# RESULTADOS

# 1. RESULTADOS DEL ESTUDIO DE LOS NIVELES Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

## 1.1. MEDIDAS EN TIEMPO REAL DE LOS NIVELES DE FRACCIONES GRANULOMÉTRICAS DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

Unidad Móvil, Los Barrios

La operatividad diaria alcanza el 51% de días con medias válidas sin tener en cuenta los datos meteorológicos (sensores de partículas y gases) entre la puesta en marcha a las 00:00 horas del día 15 de febrero de 2003 y las 00:00 horas del día 29 de febrero de 2004. En marzo y abril el rendimiento diario no alcanzó el 50%, mientras que superó el 90% en febrero, mayo y junio. La baja operatividad registrada en algunos meses se debió principalmente a fallos de suministro eléctrico.

En la Tabla 6 y en la Figura 5 se resumen los niveles mensuales medios de PM10, PM2,5 y PM1 obtenidas desde el 15 de febrero de 2003 a las 00:00 horas hasta el 29 de febrero de 2004 a las 00:00 horas en la Unidad Móvil concluyéndose que:

- Los valores medios obtenidos, una vez corregidos los valores medios diarios por el factor provisional de 1.76, obtenido para el periodo comprendido entre 13 de julio de 2003 y 23 de febrero de 2004, son de 35 µg PM10/$m^3$, 27 µg PM2,5/$m^3$ y 20 µg PM1/$m^3$. De continuar esta tendencia, no se superaría el valor límite anual de 40 µg PM10/$m^3$ fijado por la Directiva 1999/30/CE y el Real Decreto 1073/2002 para el año 2005.

- El valor límite diario de 60 µg PM10/$m^3$ para 2003 ha sido superado en 19 ocasiones, mientras que el valor límite diario definitivo de la Directiva de 50 µg PM10/$m^3$ para el año 2005 se ha superado en 47 ocasiones. En este caso se superaría el límite de 35 días que marca las normativas citadas anteriormente, aunque hay que tener en cuenta que 37 de estas superaciones ocurren bajo masas de aire procedente del norte de África con importante carga de material particulado de origen natural, por lo que solamente 10 serían atribuibles a causas antropogénicas. Hay que tener en cuenta que solo se dispone de datos el 51% de los días del año, por lo que el número de superaciones podría ser mayor.

**Tabla 6:** Niveles mensuales medios de PM10, PM2,5 y PM1 (µg/m$^3$), obtenidos a partir de las medias diarias corregidas por el factor de corrección provisional de 1,76, y días que superan el valor límite diario propuesto para el 2005 (50 µg PM10/m$^3$), registrados en la Unidad Móvil del IJA-CSIC en Los Barrios entre febrero de 2003 y de 2004. Se indican el número de superaciones atribuidas a intrusiones saharianas (N>50Sahara).

| | PM10 | PM2,5 | PM1 | n>50 | n>50 Sahara |
|---|---|---|---|---|---|
| 2003-2004 | | µg/m$^3$ | | días | |
| Febrero | 17 | 15 | 11 | 0 | 0 |
| Marzo | 26 | 21 | 16 | 3 | 3 |
| Abril | sd | sd | sd | sd | sd |
| Mayo | 33 | 22 | 17 | 1 | 0 |
| Junio | 56 | 39 | 28 | 22 | 20 |
| Julio | 46 | 26 | 18 | 9 | 5 |
| Agosto | 38 | 33 | 25 | 5 | 5 |
| Septiembre | 31 | 28 | 21 | 0 | 0 |
| Octubre | 27 | 24 | 17 | 2 | 1 |
| Noviembre | sd | sd | sd | sd | sd |
| Diciembre | sd | sd | sd | sd | sd |
| Enero | 26 | 19 | 1 | 2 | 0 |
| Febrero | 31 | 24 | 1 | 3 | 3 |
| Total | 35 | 27 | 20 | 47 | 37 |

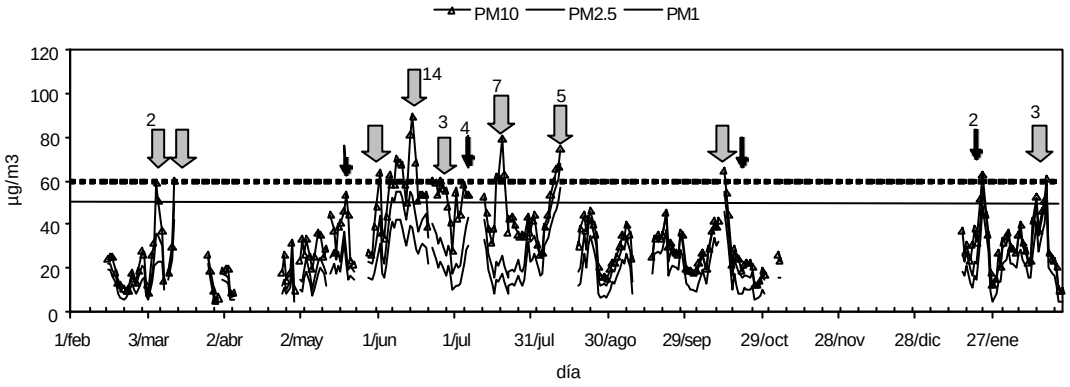



**Figura 5:** *Variación estacional de los niveles medio diarios de PM10, PM2,5 y PM1 en la Unidad Móvil desde el 15 de febrero hasta el 29 de febrero de 2004. Las flechas negras indican superaciones del valor límite diario establecido para el 2005 (50 µg PM10/m$^3$, línea sólida) atribuibles a causas antropogénicas. Las flechas grises indican las superaciones del citado límite diario atribuibles a causas saharianas. La línea discontinua indica el valor límite diario establecido para 2003 (60 µg PM10/m$^3$).*

Los niveles de PM10, PM2,5 y PM1 muestran una tendencia a incrementar hacia el mes de junio (Figuras 1 y 2, y Tabla 6), coincidiendo con la mayor frecuencia de intrusiones de masas de aire procedentes del norte de África. Una tendencia mucho más suave se observa en los niveles de PM2,5 y PM1. La proporción de PM2,5 en PM10 disminuye de febrero a los meses de verano como consecuencia de los menores aportes relativos antropogénicos (mayoritariamente partículas finas) respecto a los de resuspensión y a la mayor frecuencia de episodios de origen sahariano (dominantemente partículas gruesas) en los meses de junio y agosto (Figura 6).

Respecto a los contaminantes gaseosos, no se observa una distribución estacional de las concentraciones de $NO_x$ (Figura 6), aunque se aprecia una tendencia a la disminución en los niveles medios diarios de $NO_x$ hacia septiembre-octubre.

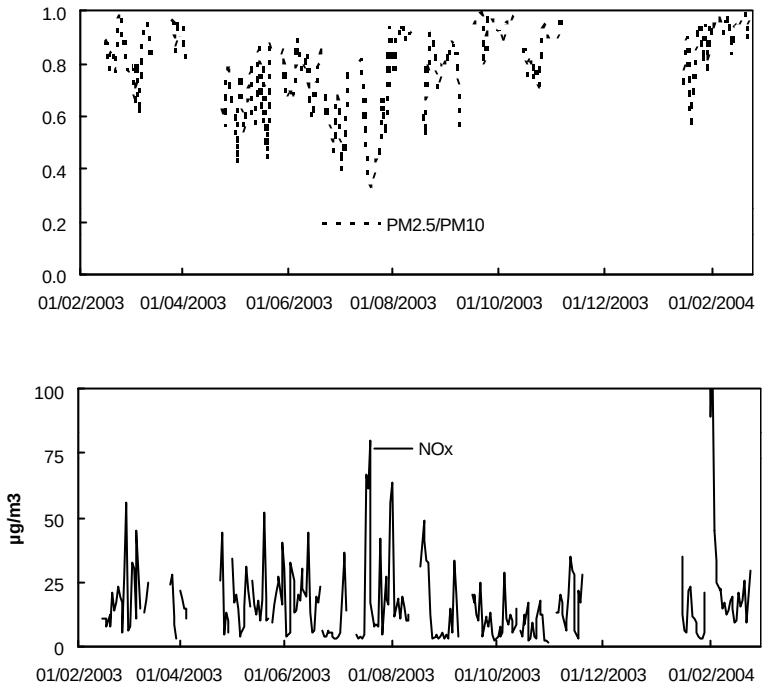



**Figura 6:** *Variación estacional de los niveles diarios de PM2,5/PM10 y $NO_x$ en la Unidad Móvil de Contaminación Atmosférica de febrero a octubre de 2003.*

La Línea

En la Tabla 7 y en la Figura 7 se encuentran resumidos los niveles mensuales de PM10, PM2,5 y PM1 obtenidos desde el 11 de marzo de 2003 hasta el 31 de octubre de 2004 en La Línea concluyéndose que:

- Los valores medios obtenidos, una vez corregidos los valores medios diarios por cuatro factores provisionales comprendidos entre 1,45 y 2,69, para el periodo entre el 11 de marzo de 2003 y 31 de octubre de 2004, son de 44 µg PM10/$m^3$, 27 µg PM2,5/$m^3$ y 20 µg PM1/$m^3$. Para el periodo comprendido entre marzo de 2003 y febrero de 2004 (12 meses) se obtuvieron valores medios de 42 µg PM10/$m^3$, 26 µg PM2,5/$m^3$ y 20 µg PM1/$m^3$. Para ambos casos se supera el valor límite anual de 40 µg PM10/$m^3$ fijado por la Directiva 1999/30/CE y el Real Decreto 1073/2002 para el año 2005. El valor medio obtenido para el periodo marzo-2003 a febrero-2004 con el equipo de atenuación beta de la cabina de La Línea, una vez corregido por un factor de 1,05 ha sido 43 µg PM10/$m^3$. Desde Junio de 2004 el detector beta no está en funcionamiento en la mencionada cabina.

- El valor límite diario definitivo de la Directiva de 50 µg PM10/$m^3$ para el año 2005 se ha superado en 165 ocasiones entre marzo de 2003 y octubre de 2004, estando ambos por encima de los 35 días que marca las normativas citadas anteriormente. Además, debe tenerse en cuenta que 111 superaciones del límite

de 50 µg PM10/$m^3$ corresponden a episodios de intrusión sahariana, por lo que 54 serían debidas a circunstancias antrópicas. Para el periodo marzo de 2003 a febrero de 2004 hubo un total de 95 superaciones del valor límite diario 50 µg PM10/$m^3$ para el año 2005, de las cuales 37 son debidas a causas antrópicas, superándose también el límite de 35 días que marca la directiva1999/30/CE.

- En relación a los niveles medio anuales de $NO_2$, la media anual obtenida para el periodo marzo 2003 a octubre de 2004 ha sido 28 µg $NO_2/m^3$, inferior al límite marcado por la directiva 99/30/CE y RD 1073/2002 de 40 µg $NO_2/m^3$ (Tabla 7). Tampoco se han superado los valores horarios y diarios (350 y 125 28 µg $SO_2/m^3$ respectivamente) de $SO_2$, descrito en la mencionada directiva. Sin embargo se ha observado la presencia de picos esporádicos en $SO_2$ sobre todo con regímenes de viento del Oeste.

- Los niveles de PM10, PM2,5 y PM1, al igual que lo observado en la Unidad Móvil, muestran una tendencia a incrementar hacia los meses de verano (Figuras 3 y 4, y Tabla 7). La proporción de partículas alveolares (PM2,5) en PM10 disminuye de marzo a los meses de verano como consecuencia de los menores aportes relativos antropogénico (mayoritariamente partículas finas) respecto a los de resuspensión y a la mayor frecuencia de episodios de origen sahariano (dominantemente partículas gruesas) en los meses de verano, aumentando de nuevo entre los meses de invierno.

- No se observa una distribución estacional clara de $NO_x$ y $SO_2$. Sin embargo sí se observa como los niveles de ambos contaminantes aumentan a partir de julio, alcanzando los valores máximos en diciembre (Figura 8), debido fundamentalmente a la mayor frecuencia de los vientos de levante en comparación con los de poniente, los cuales van acompañados de gases y partículas contaminantes procedentes de los Polígonos Industriales.

**Tabla 7:** Niveles mensuales medios de PM10 obtenidos con un equipo de atenuación beta y corregido por un factor de 1,05 y niveles mensuales medios de PM10, PM2,5 y PM1 (µg/$m^3$), obtenidos con un equipo GRIMM 1107 a partir de las medias diarias corregidas por un factor comprendido entre 1,45 y 2,69, y días que superan el valor límite diario propuesto para el 2005 (50 µg PM10/$m^3$), registrados en la Estación La Línea entre el 11 de marzo de 2003 y el 31 de octubre de 2004. Se indican el número de superaciones atribuidas a intrusiones saharianas (N>50Sahara). También se ha incluido los valores de $NO_2$, $SO_2$ y PM10 del equipo de atenuación Beta obtenidos en la Estación de La Línea.

| | | | BETA | GRIMM | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $NO_2$ | $SO_2$ | PM10 | PM10 | PM2,5 | PM1 | N>50 | N>50 Sahara |
| Año 2003 | | | | | | | | |
| Marzo | 15 | 15 | 47 | 39 | 29 | 22 | 5 | 5 |
| Abril | 24 | 15 | 34 | 29 | 18 | 13 | 1 | 1 |
| Mayo | 23 | 15 | 45 | 46 | 24 | 18 | 9 | 4 |
| Junio | 21 | 12 | 58 | 53 | 35 | 27 | 18 | 17 |
| Julio | 33 | 17 | 52 | 54 | 27 | 22 | 18 | 12 |
| Agosto | 32 | 16 | 57 | 47 | 31 | 27 | 13 | 10 |
| Septiembre | 24 | 16 | 46 | 45 | 33 | 29 | 7 | 0 |
| Octubre | 33 | 15 | 34 | SD | SD | SD | 1 | 1 |
| Noviembre | 32 | 17 | 45 | 25 | 14 | 9 | 7 | 4 |
| Diciembre | 34 | 21 | 37 | 35 | 22 | 14 | 5 | 2 |
| Media 2003 | 27 | 15 | 45 | 43 | 27 | 21 | 84 | 56 |
| Año 2004 | | | | | | | | |
| Enero | 32 | 14 | 34 | 38 | 25 | 19 | 7 | 2 |
| Febrero | 23 | 13 | 33 | 36 | 23 | 17 | 4 | 0 |
| Marzo | 28 | 13 | 51 | 47 | 24 | 15 | 11 | 8 |
| Abril | 24 | 11 | 30 | 36 | 20 | 12 | 0 | 0 |
| Mayo | 26 | 14 | 30 | 42 | 24 | 17 | 10 | 4 |
| Junio | 27 | 16 | SD | 50 | 30 | 22 | 15 | 11 |
| Julio | 29 | 12 | SD | 56 | 36 | 25 | 14 | 11 |
| Agosto | 31 | 13 | SD | 46 | 41 | 29 | 7 | 7 |
| Septiembre | 28 | 14 | SD | 51 | 37 | 27 | 13 | 12 |
| Octubre | 35 | 17 | SD | 40 | 31 | 21 | 5 | 5 |
| Media 2004 | 28 | 14 | 36 | 44 | 28 | 20 | 81 | 55 |
| Media 2003-04 | 28 | 15 | 42 | 44 | 27 | 20 | 165 | 111 |
| Media Mar03-Feb04 | 27 | 15 | 43 | 42 | 26 | 20 | 95 | 58 |

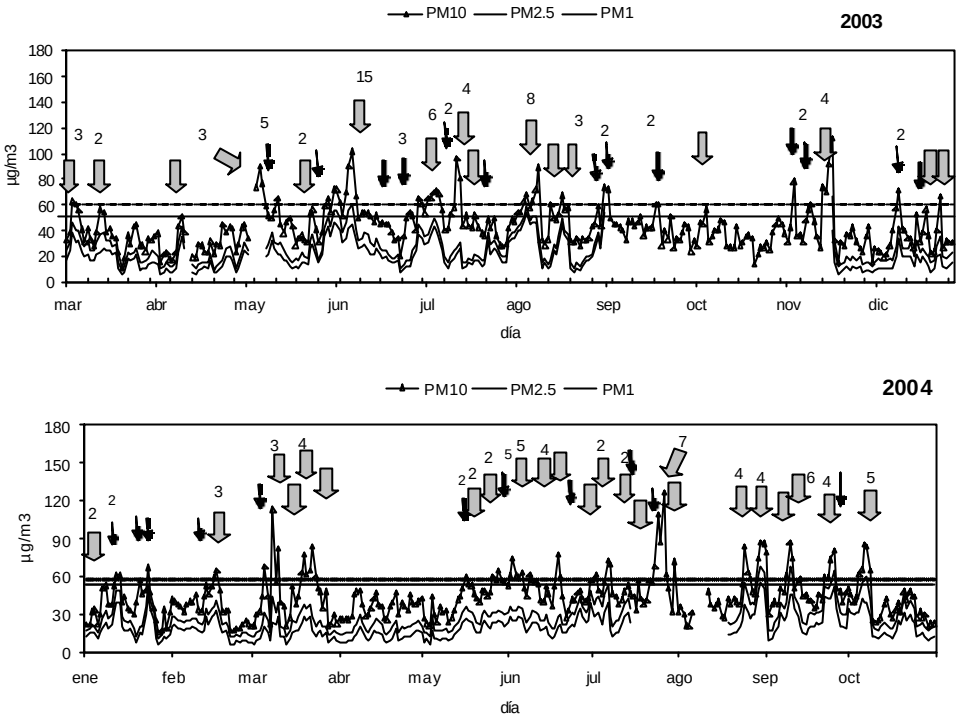



**Figura 7**: *Variación estacional de los niveles medio diarios de PM10, PM2,5 y PM1 en la Cabina de Control de la Calidad del Aire de La Línea desde el 11 de marzo de 2003 hasta el 31 de octubre de 2004. Las flechas negras indican superaciones del valor límite diario establecido para el 2005 (50 µg PM10/m$^3$, línea sólida) atribuibles a causas antropogénicas. Las flechas grises indican las superaciones del citado límite diario atribuibles a causas saharianas. La línea discontinua indica el valor límite diario establecido para 2003 (60 µg PM10/m$^3$) y 2004 (55 µg PM10/m$^3$).*

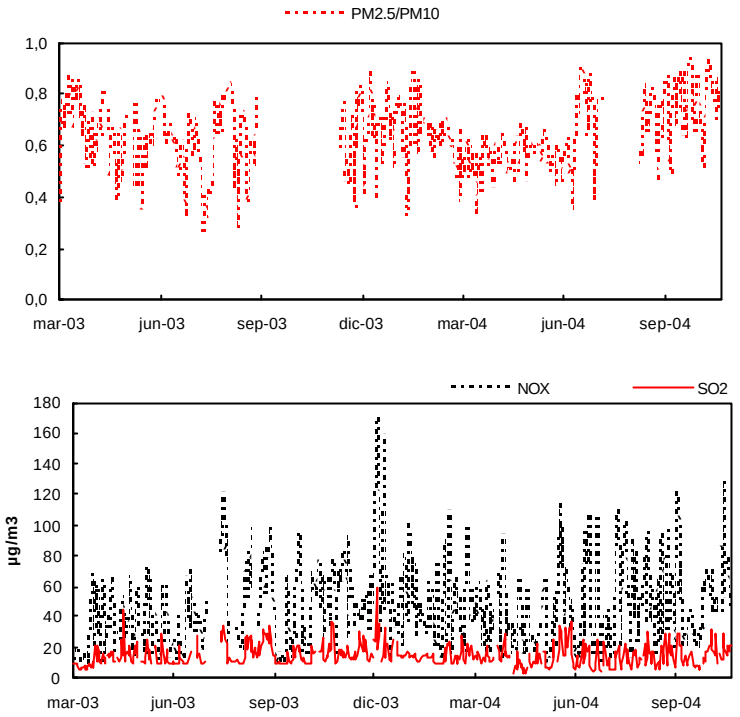



**Figura 8:** *Variación estacional de los niveles diarios de PM2,5/PM10 y $SO_2$ y $NO_x$ en la cabina de Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía en La Línea desde el 11 de marzo de 2003 al 31 de octubre de 2004. En el momento de elaborar este informe, no se disponía de los valores validados de gases en el mes de junio para esta cabina.*

Algeciras

En la Tabla 8 y en la Figura 9 se representan los niveles mensuales de PM10, PM2,5 y PM1 obtenidos desde el 19 de agosto de 2003 hasta el 31 de octubre de 2004 en Algeciras concluyéndose que:

- Los valores medios obtenidos, una vez corregidos los valores medios diarios en el periodo entre el 19 de agosto de 2003 y 31 octubre de 2004 son de 42 µg PM10/$m^3$, 28 µg PM2,5/$m^3$ y 23 µg PM1/$m^3$. Entre agosto de 2003 y julio de 2004 los valores obtenidos han sido 37 µg PM10/$m^3$, 26 µg PM2,5/$m^3$ y 21 µg PM1/$m^3$, ambos próximos al valor límite anual de 40 µg PM10/$m^3$ fijado por la Directiva 1999/30/CE y el Real Decreto 1073/2002 para el año 2005. El valor medio obtenido para el periodo agosto-2003 a julio-2004 con el equipo de atenuación beta de la cabina de Algeciras, una vez corregido por un factor de 1,58 ha sido 40 µg PM10/$m^3$. Dada la mayor disponibilidad de datos del monitor beta, se puede considerar que la media de PM10 obtenida en Algeciras para el periodo anual es de 40 µg PM10/$m^3$.

- El valor límite diario definitivo de la Directiva de 50 µg PM10/$m^3$ para el año 2005 se ha superado en 122 ocasiones, estando ambos por encima de los 35 días que marca las normativas citadas anteriormente. Además, debe tenerse en cuenta que 86 superaciones del límite de 50 µg PM10/$m^3$ corresponden a episodios de intrusión sahariana, por lo que 35 serían debidas a circunstancias antrópicas.

Entre agosto de 2003 y julio de 2004, las superaciones anuales del nivel 50 µg PM10/$m^3$ han sido 84 superaciones, de los que 56 se corresponden a intrusiones saharianas, siendo 29 debidas a circunstancias antrópicas.

- La media anual de $NO_2$ obtenida para el periodo agosto 2003 a octubre de 2004 ha sido 29 µg $NO_2/m^3$, inferior al límite marcado por la directiva 99/30/CE de 40 µg $NO_2/m^3$ (Tabla 8). Tampoco se han superado los valores horarios y diarios (350 y 125 µg $SO_2/m^3$ respectivamente) de $SO_2$, descrito en la mencionada directiva, aunque cabe resaltar la presencia de picos esporádicos en $SO_2$ sobre todo con regímenes de viento del Este. Los niveles de PM10, PM2,5 y PM1, al igual que lo observado en la Unidad Móvil y La Línea, muestran una tendencia a incrementar hacia los meses de verano (Figuras 5 y 6, y Tabla 8). No se observa una variación estacional en la relación PM2,5/PM10 debido al muestreo discontinuo de las fracciones granulométricas.

- Tampoco se observa una distribución estacional clara de $NO_x$ y $SO_2$, sobre todo al muestreo discontinuo de estos contaminantes. Cabe resaltar los picos esporádicos registrados en la primavera-verano de 2004 (Figura 10).

**Tabla 8:** Niveles mensuales medios de PM10 obtenidos con un equipo de atenuación beta y corregido por un factor de 1,58 y niveles mensuales medios de PM10, PM2,5 y PM1 (µg/$m^3$), obtenidos con un equipo GRIMM 1107 a partir de las medias diarias corregidas por un factor de 1,36 para PM10 y 2,05 para PM2,5. Se indica el número de días que superan el valor límite diario propuesto para el 2005 (50 µg PM10/$m^3$), registrados en la Estación Algeciras entre el 19 de agosto de 2003 y el 31 de octubre de 2004. Se indican el número de superaciones atribuidas a intrusiones saharianas (N>50 Sahara). También se ha incluido los valores de $NO_2$, $SO_2$ y PM10 del equipo de atenuación Beta obtenidos en la Estación de Algeciras.

| | | | BETA | GRIMM | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $NO_2$ | $SO_2$ | PM10 | PM10 | PM2,5 | PM1 | n>50 | N>50 Sahara |
| Año 2003 | | | | | | | | |
| Agosto | 31 | 9 | 59 | 41 | 27 | 20 | 9 | 8 |
| Septiembre | 31 | 10 | 49 | 35 | 22 | 17 | 1 | 0 |
| Octubre | 30 | 9 | 37 | *37* | SD | SD | 4 | 2 |
| Noviembre | 33 | 11 | 36 | *36* | SD | SD | 5 | 2 |
| Diciembre | 29 | 11 | 27 | *27* | SD | SD | 1 | 1 |
| | | | | | | | | |
| Año 2004 | | | | | | | | |
| Enero | 23 | 9 | 30 | *30* | SD | SD | 2 | 0 |
| Febrero | 30 | 13 | 41 | *41* | SD | SD | 7 | 2 |
| Marzo | 36 | 12 | 49 | 36 | 24 | 19 | 9 | 9 |
| Abril | 15 | 7 | 30 | 29 | 18 | 15 | 2 | 2 |
| Mayo | 34 | 9 | 37 | 39 | 29 | 25 | 8 | 5 |
| Junio | 41 | 13 | 50 | 51 | 32 | 28 | 15 | 7 |
| Julio | 32 | 15 | 89 | 67 | 39 | 32 | 21 | 18 |
| Agosto | 20 | 16 | 69 | 58 | 31 | 26 | 15 | 11 |
| Septiembre | 25 | 18 | 63 | 56 | 32 | 27 | 15 | 13 |
| Octubre | 23 | 16 | 58 | 42 | 24 | 19 | 8 | 7 |
| Total 03-04 | 29 | 12 | 48 | 42 | 28 | 23 | 122 | 86 |
| Total Ag03-Jul04 | 31 | 10 | 40 | 37 | 26 | 21 | 84 | 56 |

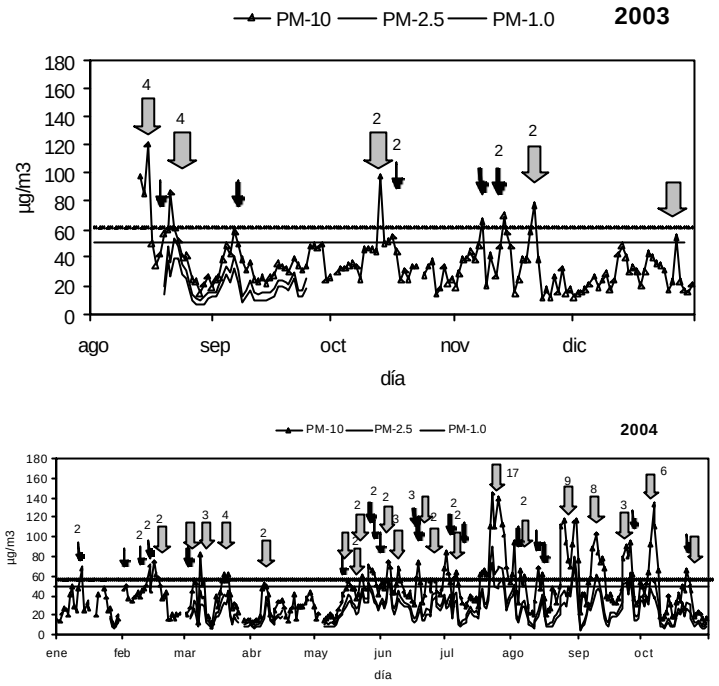



**Figura 9:** *Variación estacional de los niveles medio diarios de PM10, PM2,5 y PM1 en la Cabina de Control de la Calidad del Aire de La Algeciras desde el 19 de agosto de 2003 hasta el 30 de junio de 2004. Las flechas negras indican superaciones del valor límite diario establecido para el 2005 (50 µg PM10/m$^3$, línea sólida) atribuibles a causas antropogénicas. Las flechas grises indican las superaciones del citado límite diario atribuibles a causas saharianas. La línea discontinua indica el valor límite diario establecido para 2003 (60 µg PM10/m$^3$).*

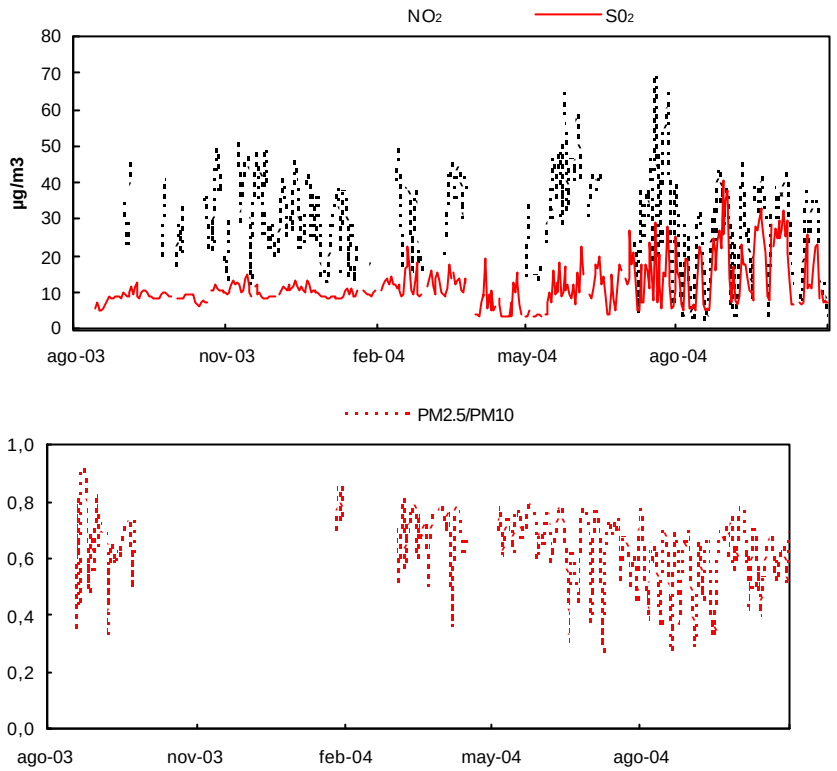



**Figura 10:** *Variación estacional de los niveles diarios de PM2,5/PM10 y $SO_2$ y $NO_x$ en la cabina de control de la calidad del Aire de Algeciras desde el 19 de agosto de 2003 al 30 de junio de 2004.*

Comparación entre los niveles obtenidos en las tres ubicaciones

En la Figura 11 se han representado las series temporales de valores medios diarios de PM10 y PM2,5 obtenidos en las Cabinas de Control de la Calidad del Aire de La Línea y de Algeciras y en la Unidad Móvil de Los Barrios. Tal como se observa en la figura, los niveles medios y la evolución temporal de PM10 y PM2,5 son muy similares en las tres estaciones. Los valores mínimos diarios presentan máximos en verano y mínimos relativos en invierno, lo que se explica por la mayor resuspensión, la intensificación de las circulaciones convectivas y la mayor actividad fotoquímica (formación de aerosoles secundarios). Además en el periodo estival es cuando se registra con mayor frecuencia el impacto de las intrusiones de masas de aire cargadas de material particulado provenientes del norte de África.

En invierno, los valores medio mínimos disminuyen aunque se registran frecuentes episodios caracterizados por niveles elevados de partículas. Estos episodios invernales corresponden ocasionalmente con el impacto de intrusiones saharianas, pero en la mayoría de los casos se deben al impacto de las emisiones industriales de la zona. En ocasiones son episodios nocturnos resultado de la mayor concentración de contaminantes favorecida por la disminución del espesor de la capa de mezcla nocturna.

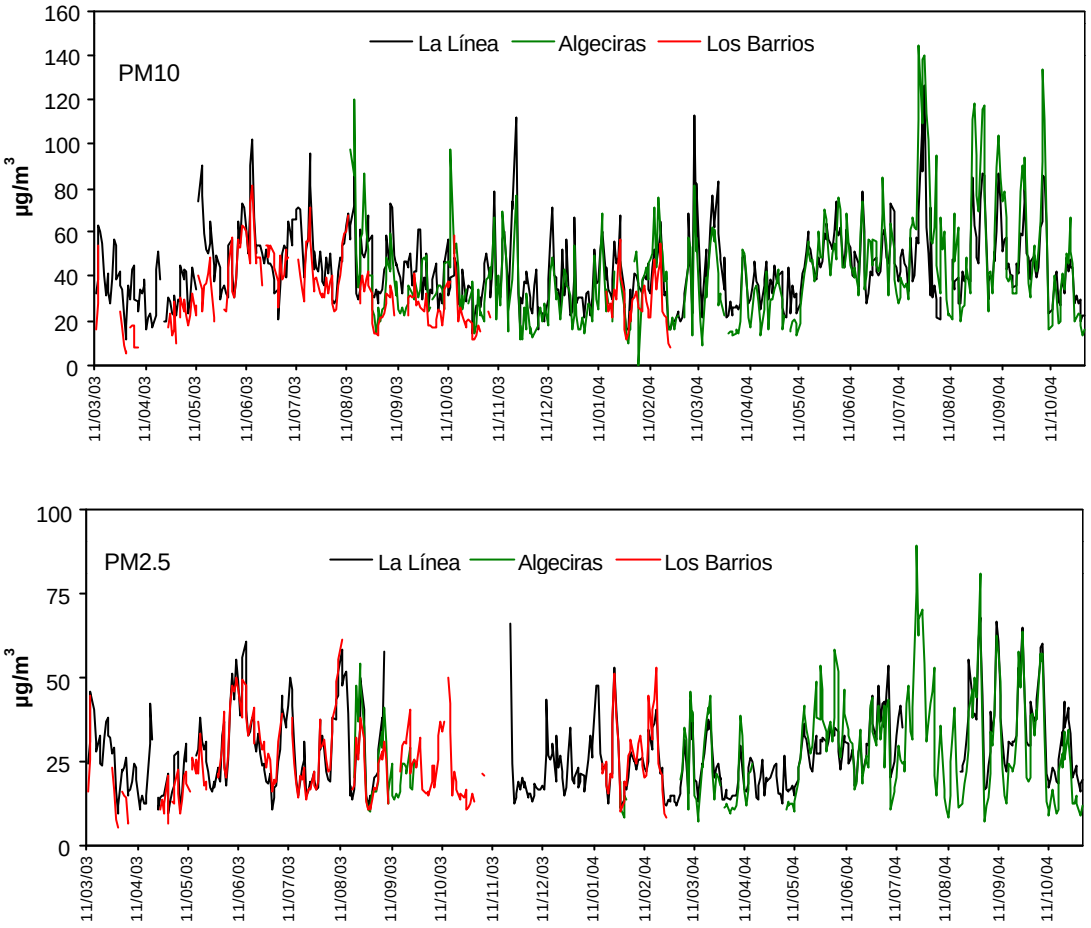



**Figura 11**: *Series temporales de valores medios diarios de PM10 (arriba) y de PM2,5 (abajo) en las Cabinas de Control de la Calidad del Aire de La Línea y de Algeciras y en la Unidad Móvil de Los Barrios, en el periodo marzo 2003 a octubre de 2004.*

Para las tres estaciones se ha realizado un estudio exhaustivo mes a mes de las series temporales de medias horarias de los niveles de PM y de contaminantes gaseosos, conjuntamente con los datos de dirección y velocidad de viento. Este estudio ha permitido identificar el origen mayoritario de los episodios de niveles elevados de partículas. A continuación se describen a modo de ejemplo las situaciones identificadas en los meses de agosto de 2003 y en enero de 2004.

En el mes de agosto de 2004 (Figura 12 arriba) se registra una evolución similar de los niveles de PM1, PM2,5 y PM10 en las Los Barrios y La Línea. Tal como se observa en la Figura los niveles de partículas finas incrementan simultáneamente desde el 4 hasta el 14 de agosto, en situación dominante de vientos de levante asociada a un anticiclón (Figura 12, medio). Sobre este ciclo se superponen ciclos diarios de niveles de PM10, con máximos a mediodía coincidiendo con mayores velocidades de viento. Tal como se observa en la Figura 12, abajo, en este periodo tenemos una situación de recirculación regional de las masas de aire y baja advección, a veces proveniente del mediterráneo. En esta situación se llena la cuenca atmosférica, con un aumento importante de sulfatos (tal como se deduce de la caracterización química de los filtros recogidos en este periodo). Está situación está probablemente relacionada con el desarrollo de un episodio de recirculación regional que incrementa los niveles de sulfato

y otras partículas finas (PM1) en el mediterráneo occidental. El origen de estas partículas finas podría tener una componente local, pero está relacionado principalmente con el aporte de masas de aire envejecidas recirculadas en el Mediterráneo.

En Los Barrios se registran picos diurnos (a mediodía) de partículas gruesas y finas sobrepuestos sobre la tendencia general de incrementar los niveles de partículas finas. Estos máximos coinciden con el incremento de la velocidad del viento y se debe al impacto de las emisiones del polígono industrial en Los Barrios, favorecido por la situación dominante de vientos de levante. En La Línea se registran mínimos nocturnos y máximos diurnos, pero éstos no se producen a mediodía sino que se observan dos máximos coincidentes con los picos de tráfico, que son concomitantes con los periodos de incremento y descenso de la velocidad del viento.

Este tipo de situaciones caracterizadas por una situación persistente de vientos de levante y de impacto de masas envejecidas del Mediterráneo también se producen en los siguientes periodos: 6-10 de junio de 2003; 17-23 de marzo de 2004 y 15-20 de mayo de 2004. Entre los días 14 y 18 de agosto cambió la situación. Se registraron episodios de fumigación con niveles elevados de $NO_x$ y PM y un episodio sahariano. El día 15 empezó a limpiarse la cuenca, disminuyendo los niveles de PM finas, coincidiendo con un episodio de partículas gruesas.

Entre el 18 y el 25 de agosto se instaló el régimen de brisas, con alternancia de vientos de poniente y de levante. Esta situación resultó en episodios elevados de PM y $NO_x$ a primera hora y por la tarde. Al igual que en la primera quincena de mes, se produjo una recarga de niveles de partículas en la cuenca, con una variación similar en las dos ubicaciones, aunque en este caso el origen mayoritario de los contaminantes estuvo relacionado con las emisiones de las industrias de la Bahía. Durante este episodio incrementaron los niveles de sulfato paralelamente a los de V y Ni tal como se dedujo del análisis de los filtros muestreados estos días (Tabla 15). Esta asociación indica un origen relacionado con al combustión de fuel-oil, lo que corrobora el origen local de los contaminantes.

A partir del día 26 se estableció una situación de advección desde el Atlántico, con viento de poniente y un ligero incremento en la velocidad del viento. Esta situación resulta en el incremento de los niveles de PM10 pero no de partículas finas. En Los Barrios las partículas incrementaron a la vez que en La Línea pero disminuyeron antes. En La Línea el incremento de PM10 es simultáneo al de $NO_x$ (y o $SO_2$). Los análisis químicos mostraron que los niveles de $SO_4^{2-}$ eran ligeramente superiores en La Línea y los de Mn, Cr, Ni y V (Tabla 15) fueron muy superiores (1 orden de magnitud en La Línea). El origen del PM10 en Los Barrios puede atribuirse parcialmente a las obras en la carretera. En La Línea, en situación de poniente, el incremento de los niveles puede estar relacionado con la fumigación de los penachos de la refinería y las centrales térmicas, lo que explicaría los mayores niveles de $SO_4^{2-}$, V, Ni, y de ACERINOX que explicaría los altos niveles de Mn, Cr, Ni Ca y Sr, entre otros (Tabla 15).

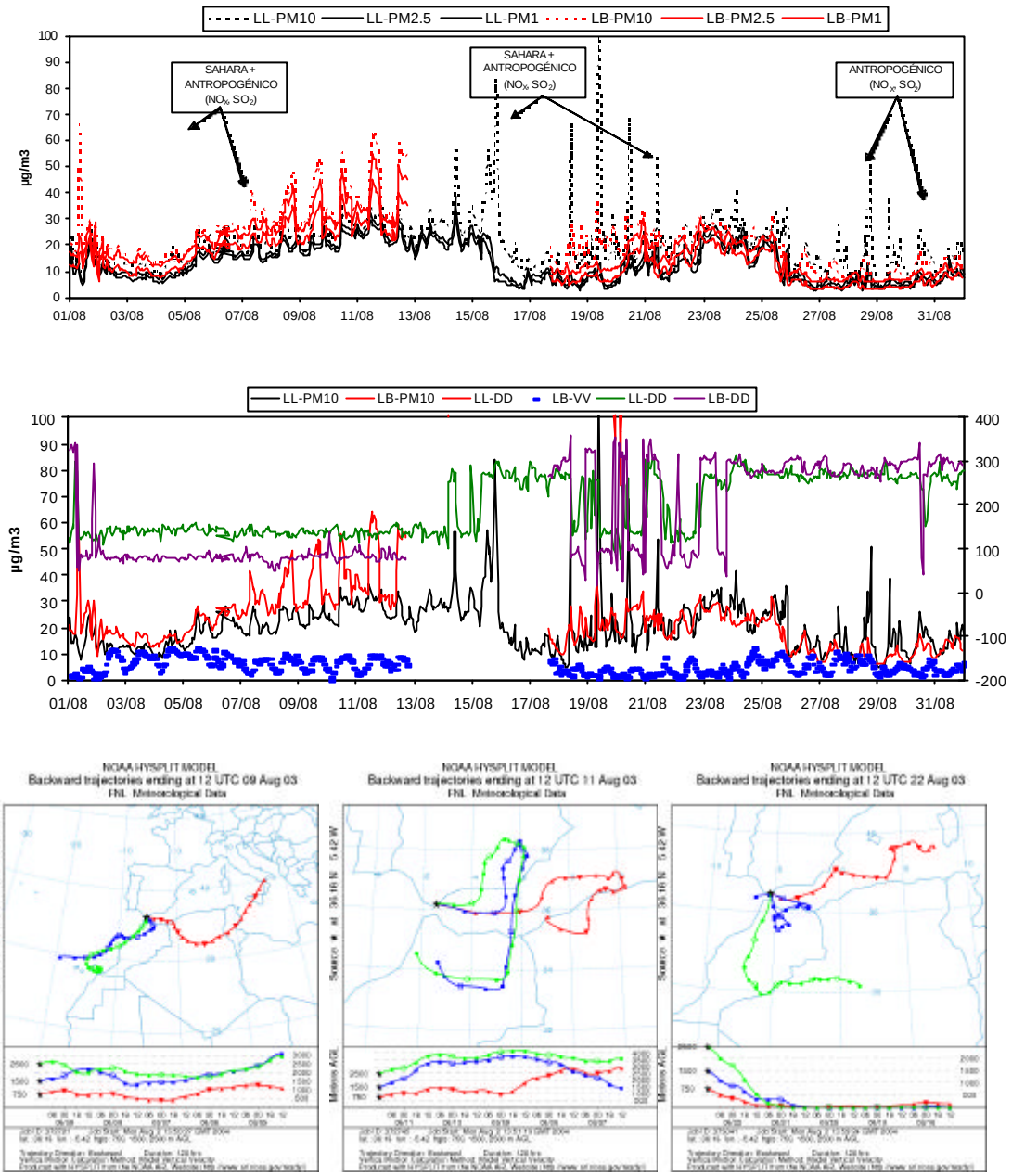



**Figura 12**: *Series temporales de valores medios horarios de PM10, PM2,5 y PM1 (arriba) y de PM10 dirección y velocidad del viento (medio) en agosto de 2003 en la Cabina de Control de la Calidad del Aire de La Línea y en la Unidad Móvil de Los Barrios. Análisis de retrotrayectorias realizados con el modelo Hysplit 4 para los días 9, 11 y 22 de agosto. Se indican los periodos antropogénicos e intrusiones saharianas. Entre paréntesis se indica si los episodios antropogénicos están relacionados con incrementos de los niveles de $SO_2$ y/o $NO_x$. LL, La Línea; LB, Los Barrios; DD, dirección del viento; VV, velocidad del viento.*

En enero de 2004, dominó la situación con vientos de poniente, y se registraron una serie de picos de partículas de granulometría fina. Como se puede observara partir del 15 de enero, estos picos fueron simultáneos en ambas localizaciones (Figura 13). En La Línea se registraron máximos de PM, de granulometría gruesa, correlacionados con gases durante los días 16 y 17. Primero se registraron máximos de $NO_x$, luego de $SO_2$ y de partículas gruesas. Por la noche hubo máximos de partículas finas simultáneos en la Línea y Los Barrios probablemente por estancamiento atmosférico.

El filtro muestreado día 17 de enero reveló mayores concentraciones de $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$ y de elementos emitidos por ACERINOX en La Línea que en Los Barrios debido al mayor impacto del polígono en La Línea en situación de poniente.

El 18 de enero se registraron episodios de partículas finas simultáneos a niveles elevados de NOx en los Barrios por la tarde (20h). Estos episodios se debieron al impacto del polígono ya que, aunque en superficie domina el poniente, en la costa ya se registraron vientos de levante.

El día 19 por la tarde se registró una subida simultánea de partículas gruesas y de $NO_x$ en La Línea y Los Barrios. Este incremento coincidió con el cambio en el régimen de brisas. Dominó el poniente en superficie pero estaba entrando el levante en altura. A las 13 horas hay un impacto directo de las emisiones del polígono en Los Barrios con incremento de PM gruesas $NO_x$ y $SO_2$.

El día 21 se identificaron retro-trayectorias desde el norte de África coincidentes con picos de partículas de granulometría gruesa. Los días siguientes tuvieron lugar trayectorias anticiclónicas de recorrido medio desde el Atlántico. En este periodo tenemos una situación de poniente sostenida. Se registró un incremento muy importante de PM muy finas el 22 a las 23h y el 23 a las 21h, simultáneo en toda la cuenca, y los niveles disminuyeron ligeramente a las 12h. En La Línea se observaron niveles elevados de $NO_x$ y $SO_2$ asociados con el incremento de PM con granulometría gruesa probablemente relacionados con fumigaciones de las emisiones del polígono durante el día.

Los elevados niveles de partículas (medias horarias de PM1 >60µg/m$^3$) estuvieron relacionados con la actividad industrial de la zona, tal como se deduce de la correlación con los contaminantes gaseosos (principalmente NO y $NO_2$) y de los elevados niveles de partículas finas, y suelen registrarse durante el periodo nocturno (máximos a medianoche). Probablemente, la baja velocidad del viento y la mayor compresión de la capa de mezcla durante la noche resultaron en el incremento de la concentración de partículas.

A partir del día 24 fue más manifiesta la situación de advección desde el Atlántico, con vientos de poniente intensos, en ocasiones acompañados de lluvia (llueve el día 29 tarde y todo el 30). Se produjo la limpieza de la carga particulada resultando en niveles muy bajos (medias horarias de PM10 <10µg/m$^3$). Solo incrementaron los niveles en La Línea por impacto de las emisiones de los polígonos. Los análisis de los filtros recogidos en ese periodo (Tabla 16) mostraron un incremento de los niveles de metales relacionados con las emisiones de ACERINOX en La línea respecto a Los Barrios.

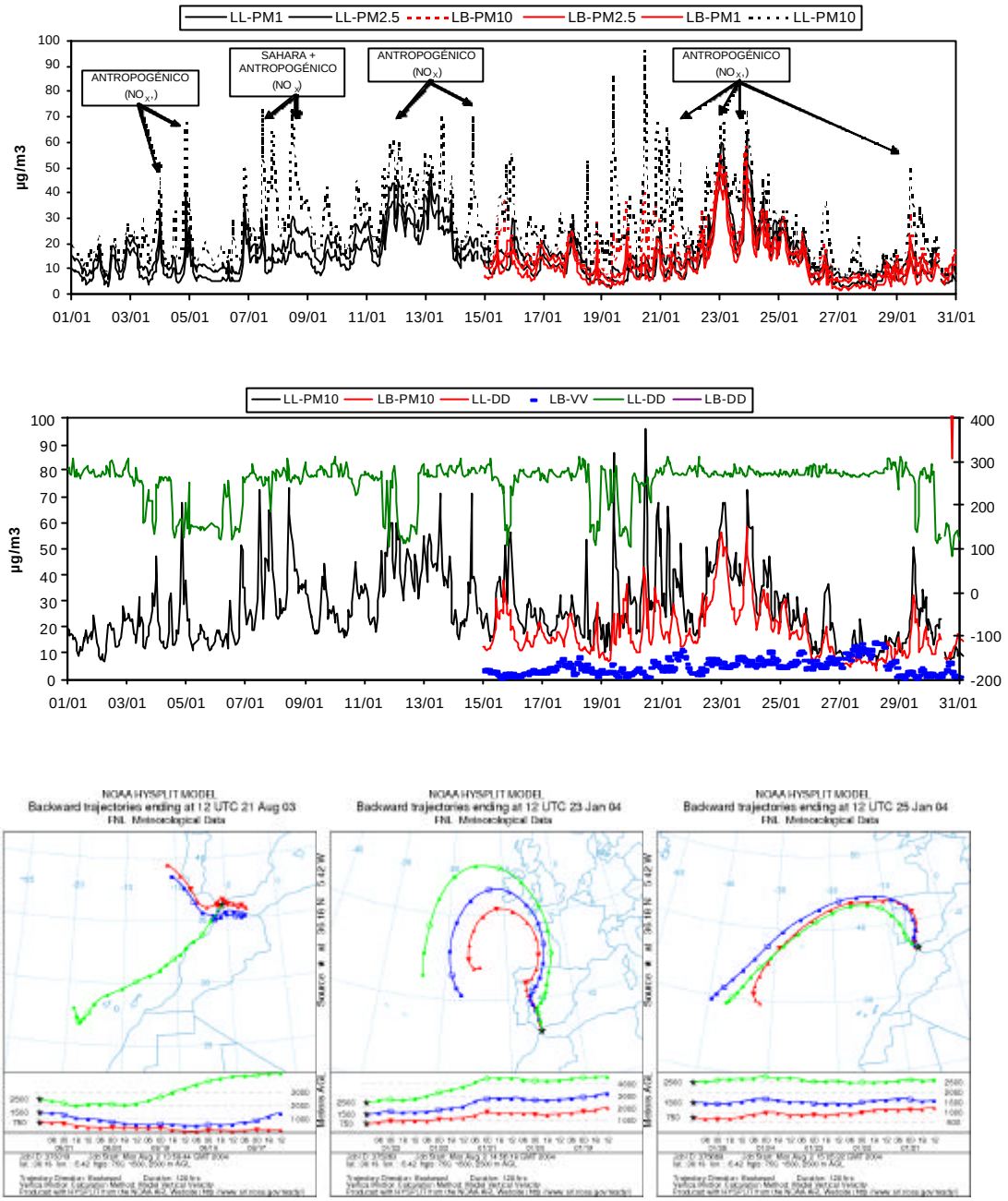



**Figura 13**: *Series temporales de valores medios horarios de PM10, PM2,5 y PM1 (arriba) y de PM10 dirección y velocidad del viento (medio) en enero de 2004 en la Cabina de Control de la Calidad del Aire de La Línea y en la Unidad Móvil de Los Barrios. Análisis de retrotrayectorias realizados con el modelo Hysplit 4 para los días 21, 23 y 25 de enero. Se indican los periodos antropogénicos e intrusiones saharianas. Entre paréntesis se indica si los episodios antropogénicos están relacionados con incrementos de los niveles de $SO_2$ y/o $NO_x$. LL, La Línea; LB, Los Barrios; DD, dirección del viento; VV, velocidad del viento.*

## 1.2. MEDIDAS EXTENSIVAS: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE PM10 Y PM2,5

### 1.2.1 Concentraciones de elementos mayores y traza en PM10 y PM2,5

En la actualidad se dispone de la serie analítica de 72 muestras diarias de PM10 en Los Barrios, correspondientes al periodo febrero 2003 a febrero 2004, 94 en La Línea en el periodo marzo 2003 a abril 2004, y 79 muestras de PM10 en Algeciras, en el periodo agosto 2003 a julio 2004. Además, hasta el momento se dispone de los análisis de 85 muestras de PM2,5 en La Línea y de 83 en Algeciras en los mismos periodos que las muestras de PM10. En las Tablas 9 y 10 se presentan las concentraciones diarias medias, mínimas y máximas de componentes mayores y traza en PM10 y PM2,5, respectivamente, obtenidas en Los Barrios, La Línea y Algeciras, durante los periodos correspondientes. La Figura 14 presenta las contribuciones medias obtenidas en las tres estaciones ubicaciones para los componentes crustal (Ca, Mg, Fe, K, $CO_3^{2-}$, $SiO_2$, $Al_2O_3$,...), aerosol marino (Na, Cl, y Mg), compuestos inorgánicos secundarios (CIS, $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, y $NH_4^+$), materia orgánica y carbono elemental, (OM-EC) y la fracción indeterminada. A continuación se resumen los resultados más relevantes:

- Se ha obtenido una concentración media de 28 µg PM10/$m^3$ en Los Barrios, de 42 µg PM10/$m^3$ en La Línea y 38 µg PM10/$m^3$ en Algeciras. Estos valores pueden considerarse equivalentes a la media anual, aunque correspondan a periodos diferentes.

- Se ha obtenido una concentración media de 24 µg PM2,5/$m^3$ en La Línea y 25 µg PM2,5/$m^3$ en Algeciras, aunque hay que tener en cuenta que se dispone de periodos diferentes en las dos ubicaciones.

- Los componentes típicamente crustales suponen como media el 20-25% de la masa de PM10. Tal como se observa en la Figura 12, la contribución crustal en PM10 es ligeramente superior en La Línea (11 µg/$m^3$) que en Los Barrios y Algeciras (7 y 8 µg/$m^3$, respectivamente). En PM2,5, la contribución crustal se reduce considerablemente (10% de PM2,5, 2 µg/$m^3$ en Algeciras y La Línea).

- Respecto a la suma de OM+EC, se observa un ligero incremento en la concentración desde Los Barrios (3,7 µg/$m^3$) hasta Algeciras (5,6 µg/$m^3$), contribuyendo entre el 11% (La Línea) y el 15% (Algeciras) de la masa de PM10. Las concentraciones medias de OM+EC en PM2,5 son muy similares a las de PM10 (4,6 y 5,1 µg/$m^3$ en La Línea y Algeciras) suponiendo entre el 18 y 20% de la masa de PM2,5.

- Los CIS, suponen como media el 26-33% del PM10, siendo su contribución en valores absolutos muy similar en las tres ubicaciones (9-11 µg/$m^3$). En PM2,5, esta contribución se reduce ligeramente (8-7 µg/$m^3$, 27-31% de PM2,5) debido a la mayoritaria distribución granulométrica fina de estos compuestos.

- La adición de los componentes mayores antropogénicos (CIS + OM+EC) supone el 39-46% (13-16 µg/$m^3$) de la masa PM10 y el 50% (12 µg/$m^3$) de PM2,5.

- Considerando el periodo analizado, las concentraciones de $NH_4^+$ en PM10 (1,3-1,4 µg/$m^3$) están en el rango de otras zonas industrializadas de España, y las de $NO_3^-$ (2,4

a 3,6 µg/m$^3$, Tabla 11, Querol *et al.* 2004) son próximas a las concentraciones medias máximas obtenidas en áreas urbanas con influencia industrial del levante español (2,5 – 3,9 µg/m$^3$. Las concentraciones medias de $SO_4^{2-}$ varían ligeramente de una zona a otra, (5,0, 5,5 y 6,5 µg/m$^3$, en Algeciras, Los Barrios y La Línea, respectivamente) debido probablemente a haber considerando diferentes periodos de muestreo. Los valores de sulfato determinados en la zona de estudio pueden considerarse elevados respecto a los determinados en otras áreas de España (2,7-5,2 µg/m$^3$, Tabla 11, Querol *et al.* 2004) .

- El ratio medio Cl/Na obtenido indica un claro exceso de $Na^+$ respecto a $Cl^-$ considerando el ratio marino, probablemente debido a la conocida reacción del $HNO_3$ con el NaCl marino formando $NaNO_3$ y resultando en la volatilización del $Cl^-$. La carga marina (Cl, Na y Mg) supone el 9% del PM10 en Los Barrios y Algeciras (2,5 y 3,5 µg/m$^3$, respectivamente) y el 12% en La Línea (4,9 µg/m$^3$), y solamente el 3 % del PM2,5 (0,8 µg/m$^3$) de PM2,5 en La Línea y Algeciras.

- Respecto a los elementos traza, la comparación de las concentraciones obtenidas en el periodo analizado con las medias anuales obtenidas en otras zonas de España para 2001 (Tabla 11, Querol *et al.* 2004), muestran que la zona de estudio se caracteriza por valores elevados de V (20-28 ng/m$^3$). También se han obtenido valores relativamente altos de Cr (15-24 ng/m$^3$ en PM10 en Los Barrios y La Línea) pero no en Algeciras (6 ng/m$^3$). También se han registrado valores relativamente elevados de Mo en La línea (15 ng/m$^3$), pero no en las otras dos estaciones (6-7 ng/m$^3$).

- La concentración media de Ni en PM10, (11, 14 y 20 ng/m$^3$, en Algeciras, Los Barrios y La Línea, respectivamente), puede considerarse también como elevada si se compara con otras zonas industriales de España, y con el valor propuesto por la UE como valor medio recomendado (20 ng Ni/m$^3$ en PM10, European Commission, 2002).

- Los niveles medios obtenidos de Pb, As y Cd en PM10 (8-13, 0,5-0,9 y 0,1-0,3 ng/m$^3$) son claramente inferiores a los valores límite de Pb en PM10 (500 ng Pb/m$^3$, 1999/30/CE) y a los valores guía propuesto por la UE (6 ng As/m$^3$ y 5 ng Cd/m$^3$ en PM10, European Commission, 2002).

- Salvo contadas excepciones, la concentración media de metales es superior en La Línea a la obtenida en las otras dos ubicaciones, probablemente debido al mayor impacto industrial en la Línea (aunque hay que tener en cuenta el diferente periodo analizado). Solamente se han obtenido mayores concentraciones en Algeciras de Sn, Sb, y Cu, probablemente debido a la mayor influencia relativa del tráfico.

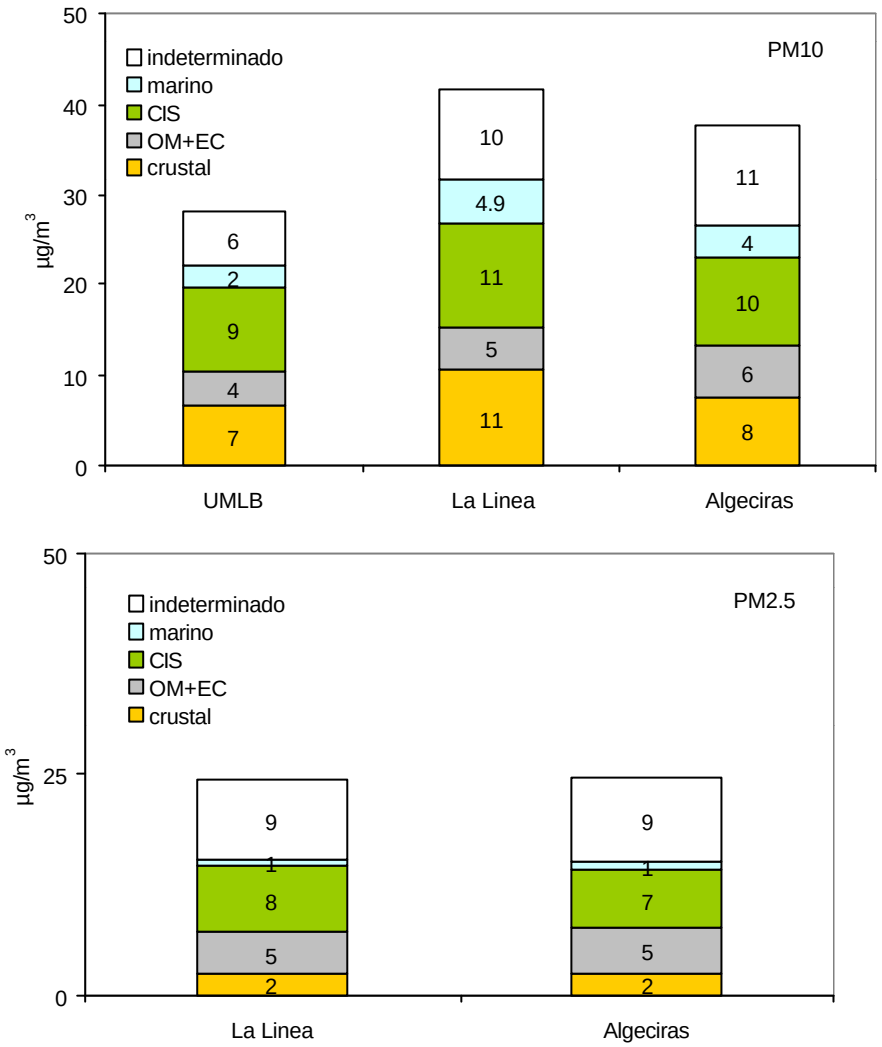



**Figura 14:** *Contribucion media de los componentes crustales, OM+EC, aerosol marino, CIS y fraccion indeterminada obtenida en PM10 y PM2,5 en las estaciones seleccionadas.*

**Tabla 9:** Niveles diarios medios, mínimos y máximos de PM10 y componentes mayores y traza en PM10 obtenidos en Los Barrios, 15/02/2003-18/02/2004, en la cabina de control La Línea, 19/03/2003-02/04/2004 y en la cabina de Algeciras ubicada en la Escuela Superior de Ingenieros en 18/08/2003-11/07/2004.

| | UMLB PM10 15/02/03-18/02/04 | | | La Línea PM10 19/03/03-02/04/04 | | | Algeciras PM10 18/08/03-11/07/04 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| n | 72 | | | 94 | | | 79 | | |
| | | | | $\mu g/m^3$ | | | | | |
| | media | max. | min. | media | max. | min. | media | max. | min. |
| PM10 | 28 | 65 | 6 | 42 | 116 | 10 | 38 | 128 | 7 |
| OM+EC | 3.7 | 12 | <0.1 | 4.8 | 23 | 0.1 | 5.6 | 20 | 1.4 |
| $CO_3^{2-}$ | 2.0 | 6 | 0.4 | 3.6 | 13 | 0.5 | 2.5 | 15 | 0.3 |
| $SiO_2$ | 2.4 | 11 | 0.2 | 3.3 | 32 | 0.1 | 2.5 | 38 | 0.2 |
| $Al_2O_3$ | 0.8 | 4 | 0.1 | 1.1 | 11 | 0.0 | 0.8 | 13 | 0.1 |
| Ca | 0.9 | 3 | 0.1 | 1.7 | 6 | 0.2 | 1.1 | 7 | 0.2 |
| K | 0.2 | 1 | 0.1 | 0.3 | 2 | 0.0 | 0.3 | 2 | 0.1 |
| Na | 1.3 | 5 | <0.1 | 2.3 | 13 | 0.3 | 1.6 | 4 | 0.1 |
| Mg | 0.3 | 1 | <0.1 | 0.4 | 2 | 0.1 | 0.3 | 2 | <0.1 |
| Fe | 0.3 | 1 | <0.1 | 0.5 | 3 | 0.1 | 0.4 | 4 | 0.1 |
| $SO_4^{2-}$ | 5.5 | 13 | 1.0 | 6.5 | 23 | 1.4 | 5.0 | 15 | 0.8 |
| $NO_3^-$ | 2.4 | 7 | 0.4 | 3.6 | 19 | 0.5 | 3.5 | 14 | 0.3 |
| $Cl^-$ | 0.9 | 7 | <0.1 | 2.1 | 15 | 0.0 | 1.6 | 6 | 0.1 |
| $NH_4^+$ | 1.4 | 5 | 0.1 | 1.3 | 5 | 0.1 | 1.4 | 6 | 0.2 |
| total | 22 | | | 32 | | | 27 | | |
| % | 78 | | | 76 | | | 71 | | |
| | | | | $ng/m^3$ | | | | | |
| Li | 0.4 | 1.4 | <0.1 | 0.6 | 4.2 | <0.1 | 0.4 | 6.6 | <0.1 |
| P | 20 | 59 | 4.6 | 25 | 199 | 0.0 | 18 | 98 | 0.1 |
| Sc | 0.1 | 0.5 | <0.1 | 0.2 | 1.6 | <0.1 | 0.1 | 1.2 | <0.1 |
| Ti | 25 | 112 | 0.5 | 36 | 340 | 3.2 | 31 | 568 | 1.5 |
| V | 20 | 62 | 1.2 | 28 | 96 | 1.6 | 25 | 114 | 0.6 |
| Cr | 15 | 143 | 0.1 | 24 | 137 | 0.1 | 6 | 49 | 0.1 |
| Mn | 12 | 74 | 0.6 | 17 | 69 | 1.5 | 8 | 61 | 0.8 |
| Co | 0.5 | 2.3 | <0.1 | 0.6 | 1.8 | <0.1 | 0.3 | 1.9 | <0.1 |
| Ni | 14 | 108 | 0.1 | 20 | 74 | 2.8 | 11 | 41 | 0.3 |
| Cu | 5 | 18 | 0.1 | 11 | 40 | 0.8 | 23 | 67 | 4.7 |
| Zn | 61 | 755 | 0.1 | 73 | 446 | 0.6 | 39 | 249 | <0.1 |
| Ge | 0.1 | 0.9 | <0.1 | 0.3 | 2.0 | <0.1 | 0.2 | 0.8 | <0.1 |
| As | 0.6 | 4.3 | 0.1 | 0.9 | 3.7 | 0.1 | 0.5 | 2.2 | <0.1 |
| Se | 0.5 | 1.3 | <0.1 | 0.8 | 3.1 | 0.1 | 0.5 | 1.5 | 0.0 |
| Sr | 3.2 | 8.7 | 0.8 | 5.7 | 29.5 | 0.7 | 4.4 | 38.0 | 1.1 |
| Zr | 1.9 | 12.7 | <0.1 | 4.7 | 18.1 | 0.1 | 2.9 | 16.6 | <0.1 |
| Mo | 6 | 43 | <0.1 | 15 | 146 | <0.1 | 7 | 52 | 0.2 |
| Cd | 0.2 | 0.7 | <0.1 | 0.3 | 1.7 | <0.1 | 0.1 | 0.7 | <0.1 |
| Sn | 1.0 | 6.7 | 0.1 | 1.4 | 5.8 | <0.1 | 1.8 | 7.2 | <0.1 |
| Sb | 0.7 | 2.3 | 0.1 | 1.4 | 7.7 | 0.3 | 1.5 | 7.2 | 0.4 |
| Ba | 6 | 16 | <0.1 | 15 | 76 | <0.1 | 13 | 135 | <0.1 |
| Tl | 0.03 | 0.08 | 0.01 | 0.04 | 0.2 | <0.01 | 0.03 | 0.1 | <0.01 |
| Pb | 12 | 75 | 1.0 | 13 | 86 | 1.3 | 8 | 45 | 1.3 |
| Bi | 0.1 | 0.6 | <0.1 | 0.1 | 0.6 | <0.1 | 0.1 | 0.9 | <0.1 |
| Th | 0.06 | 0.19 | <0.01 | 0.10 | 0.75 | 0.01 | 0.06 | 0.52 | <0.01 |
| U | 0.03 | 0.08 | <0.01 | 0.11 | 0.53 | 0.01 | 0.08 | 0.29 | 0.01 |

**Tabla 10:** Niveles diarios medios, mínimos y máximos de PM2,5 y componentes mayores y traza en PM2,5 obtenidos en la cabina de control La Línea, para el periodo 19/03-12/12/2003, y en la nueva ubicación de Algeciras, 18/08-12/12/2003. Ratios medios de concentración en PM2,5 respecto PM10 para elementos mayores y traza, obtenidos en La Línea y Algeciras, considerando periodos equivalentes de muestreo de PM10 y PM2,5.

| | La Línea PM2,5 19/03/2003-02/04/2004 | | | Algeciras PM2,5 18/08/2003-11/07/2004 | | | La Línea | Algeciras |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | PM2,5/PM10 | |
| n | 85 | | | 82 | | | 85 | 81 |
| | µg/m$^3$ | | | µg/m$^3$ | | | % | |
| | media | max. | min. | media | max. | min. | | |
| PM2,5 | 24 | 59 | 9 | 25 | 68 | 5 | 59 | 65 |
| OM+EC | 5 | 19 | 1 | 5 | 18 | 1 | 96 | 92 |
| $CO_3^{2-}$ | 0.6 | 2.5 | 0.1 | 0.6 | 3.5 | 0.1 | 16 | 24 |
| $SiO_2$ | 1.1 | 7.1 | <0.1 | 1.0 | 12.4 | <0.1 | 32 | 41 |
| $Al_2O_3$ | 0.3 | 1.3 | <0.1 | 0.3 | 4.1 | <0.1 | 24 | 41 |
| Ca | 0.3 | 1.3 | <0.1 | 0.3 | 1.5 | <0.1 | 15 | 24 |
| K | 0.1 | 0.3 | <0.1 | 0.1 | 0.6 | <0.1 | 36 | 46 |
| Na | 0.4 | 2.5 | 0.1 | 0.4 | 1.3 | 0.0 | 19 | 23 |
| Mg | 0.1 | 0.3 | <0.1 | 0.1 | 0.5 | <0.1 | 18 | 24 |
| Fe | 0.1 | 0.6 | <0.1 | 0.1 | 1.2 | <0.1 | 27 | 35 |
| $SO_4^{2-}$ | 4.7 | 11.4 | 1.0 | 3.9 | 12.1 | 0.5 | 73 | 78 |
| $NO_3^-$ | 1.0 | 6.7 | 0.1 | 1.2 | 11.1 | <0.1 | 28 | 35 |
| $Cl^-$ | 0.3 | 1.9 | <0.1 | 0.5 | 1.9 | <0.1 | 13 | 29 |
| $NH_4^+$ | 1.8 | 5.9 | 0.2 | 1.5 | 7.8 | 0.1 | 135 | 108 |
| | | | | | | | | |
| total | 24 | | | 25 | | | | |
| % | 63 | | | 63 | | | | |
| | | | | ng/m$^3$ | | | | |
| Li | 0.2 | 0.5 | <0.1 | 0.1 | 1.1 | <0.1 | 29 | 29 |
| P | 6.1 | 21.9 | 0.0 | 8.9 | 48.6 | <0.1 | 24 | 49 |
| Sc | 0.1 | 0.9 | <0.1 | 0.0 | 0.4 | <0.1 | 43 | 39 |
| Ti | 7 | 27 | <0.1 | 6 | 32 | <0.1 | 20 | 21 |
| V | 22 | 84 | 3.9 | 20 | 107 | 0.3 | 81 | 82 |
| Cr | 14 | 109 | 0.6 | 4 | 27 | <0.1 | 59 | 59 |
| Mn | 9 | 36 | 0.4 | 4 | 19 | <0.1 | 51 | 49 |
| Co | 0.3 | 1.2 | <0.1 | 0.2 | 3.2 | <0.1 | 53 | 79 |
| Ni | 13.5 | 49.1 | 0.9 | 8.4 | 37.3 | <0.1 | 67 | 77 |
| Cu | 6 | 19 | 0.1 | 12 | 39 | 1.1 | 54 | 51 |
| Zn | 49 | 288 | 1.8 | 27 | 222 | 2.8 | 67 | 69 |
| Ge | 0.3 | 1.4 | <0.1 | 0.2 | 0.8 | <0.1 | 79 | 72 |
| As | 0.5 | 3.0 | <0.1 | 0.4 | 1.8 | <0.1 | 60 | 72 |
| Se | 0.4 | 1.8 | <0.1 | 0.3 | 1.0 | <0.1 | 50 | 59 |
| Sr | 1.2 | 4.0 | <0.1 | 1.3 | 9.9 | <0.1 | 21 | 30 |
| Zr | 2.4 | 13.9 | <0.1 | 2.0 | 14.4 | <0.1 | 52 | 68 |
| Mo | 10 | 63 | <0.1 | 5 | 20 | <0.1 | 64 | 62 |
| Cd | 0.2 | 1.6 | <0.1 | 0.1 | 0.6 | <0.1 | 70 | 84 |
| Sn | 1.0 | 4.2 | <0.1 | 0.9 | 5.9 | <0.1 | 71 | 48 |
| Sb | 0.5 | 3.0 | <0.1 | 0.6 | 5.2 | <0.1 | 38 | 41 |
| Ba | 8 | 129 | <0.1 | 11 | 123 | <0.1 | 53 | 81 |
| Tl | 0.0 | 0.1 | <0.1 | 0.0 | 0.1 | <0.1 | 91 | 121 |
| Pb | 10 | 68 | 0.8 | 6 | 50 | 0.7 | 75 | 83 |
| Bi | 0.1 | 0.5 | <0.01 | 0.1 | 0.8 | <0.01 | 73 | 92 |
| Th | 0.03 | 0.1 | <0.01 | 0.06 | 0.3 | <0.01 | 27 | 92 |
| U | 0.1 | 0.3 | <0.01 | 0.2 | 0.8 | <0.01 | 85 | 120 |

**Tabla 11:** Comparación de las concentraciones medias de $SO_4^{2-}$ y $NO_3^-$ y de elementos traza en PM10 en Los Barrios y La Línea en el periodo enero a agosto de 2003 con los resultados obtenidos en otras zonas de España en 2001 y en Huelva en 2002 y 2003. Bem.: (Becantes, A Coruña), fondo rural; LPGC (Las Palmas de Gran Canaria) y Alcob (Alcobendas, Madrid), fondo urbano; Sagr.: Sagrera, Barcelona, fondo urbano con influencia de tráfico; Llodio, y Tarrag (Tarragona) fondo urbano con influencia industrial; l; UMLB: Unidad móvil Los Barrios; L.L.: La Línea, ALG, Algeciras. * faltan datos.

| | Bem. | LPGC | Alcob. | Sagr. | Llodio | Tarrg. | Huelva | | | UMLB | L.L. | ALG |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2001 | 2001 | 2001 | 2001 | 2001 | 2001 | 2001 | 2002 | 2003 | 2003-2004 | | |
| n | 87 | 90 | 86 | 92 | 87 | 62 | 91 | 66 | 33 | 72 | 33 | |
| µg/m$^3$ | | | | | | | | | | | | |
| $SO_4^{2-}$ | 3 | 2.7 | 2.9 | 4.9 | 5.4 | 4.9 | | | 4.3 | 5.5 | 6.5 | 5.0 |
| $NO_3^-$ | 0.9 | 1.6 | 2 | 3.9 | 1.5 | 3.9 | | | 2.8 | 2.4* | 3.6 | 3.5 |
| ng/m$^3$ | | | | | | | | | | | | |
| Ti | 7 | 52 | 30 | 83 | 24 | 21 | 60 | 45 | 54 | 25 | 36 | 31 |
| V | 5 | 7 | 4 | 15 | 8 | 6 | 7 | 6 | 5 | **20** | **28** | **25** |
| Cr | 1.8 | 1.9 | 2.6 | 8 | **25** | 2.5 | 2.2 | 2.5 | 0.6 | **15** | **24** | 6 |
| Mn | 5 | 11 | 10 | 23 | **87** | 9 | 11 | 10 | 9 | 12 | 17 | 8 |
| Co | 0.1 | 0.3 | 0.2 | 0.4 | 0.5 | 0.2 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | **0.5** | **0.6** | 0.3 |
| Ni | 3 | 4 | 2 | 7 | **33** | 4 | 4 | 3 | 6 | **14** | **20** | **11** |
| Cu | 9 | 23 | 28 | 48 | 33 | 29 | 70 | 108 | 30 | 5 | 11 | 23 |
| Zn | 16 | 14 | 96 | 97 | 417 | 38 | 51 | 33 | 45 | 61 | 73 | 39 |
| As | 0.5 | 0.3 | 0.7 | 1.5 | 1.8 | 0.7 | 5.4 | 4.8 | 4.7 | 0.6 | 0.9 | 0.5 |
| Se | 0.9 | 0.3 | 0.7 | 1.2 | 3.9 | 0.8 | 1.8 | 1.2 | 1.2 | 0.5 | 0.8 | 0.5 |
| Mo | 4 | 2 | 6 | 8 | **21** | 4 | 5 | 11 | 1 | 6 | **15** | 7 |
| Cd | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.7 | 1.2 | 0.2 | 0.8 | 0.5 | 0.4 | 0.2 | 0.3 | 0.1 |
| Sn | 1.4 | 0.5 | 2.0 | 4.5 | 38.9 | 1.6 | 2.5 | 2.1 | | 1.0 | 1.4 | 1.8 |

### 1.2.2 Distribución granulométrica de elementos mayores y traza en PM10

En la Tabla 10 y en la Figura 15 se presentan los ratios medios de concentración en PM2,5 respecto PM10 para elementos mayores y traza, obtenidos en La Línea y Algeciras, considerando periodos equivalentes de muestreo de PM10 y PM2,5. La distribución granulométrica es muy similar para todos los elementos en las dos ubicaciones, aunque hay que tener en cuenta que se están considerando periodos diferentes. De acuerdo a su distribución granulométrica se pueden establecer los siguientes grupos de elementos:

1. Elementos con una distribución granulométrica fina: entre el 75 y el 100% de la concentración de estos elementos en PM10 se acumula en la fracción <2,5 µm. En este grupo se encuentran los elementos secundarios ($NH_4^+$, $SO_4^{2-}$), los compuestos de C de combustión (OM+EC) y elementos traza como V, Tl, Pb, Bi, U y Th. Algunos elementos, como Co, Ni, Cd y Ba, presentan una distribución fina (>75% en PM2,5 respecto a PM10) en Algeciras pero no en La Línea. Por el contrario, As se concentra en la fracción fina en La Línea pero no en Algeciras.

2. Elementos con una distribución granulométrica media: entre el 75 y el 50% de la concentración de estos elementos en PM10 se acumula en la fracción <2,5µm. En este grupo se encuentran As, Ba, Cd, (en La Línea), Cu, Co (en La Línea), Cr, Mn,

Mo, Ni (en La Línea), Se, Sn, Zr. El origen de estos elementos puede ser natural o estar relacionado con determinadas actividades industriales.

3. Elementos con una distribución granulométrica gruesa: > 50% de la concentración de estos elementos en PM10 se acumula en la fracción >2,5 µm. En este grupo se encuentran los elementos mayores y traza de origen cortical como $Al_2O_3$, Fe, Ca, K, Li, P, Sr, Ti; los elementos asociados al aerosol marino (Na, Mg, Cl); el $NO_3^-$; y el Sb, que puede tener origen natural o antropogénico (emisión del tráfico por desgaste de frenos). La presencia del nitrato, típico compuesto secundario, en la fracción gruesa se debe a la interacción entre los compuestos de nitrógeno y las fases particuladas de NaCl o $CaCO_3$, dando lugar a la formación de $NaNO_3$ o $Ca(NO_3)_2$, con un desplazamiento granulométrico.

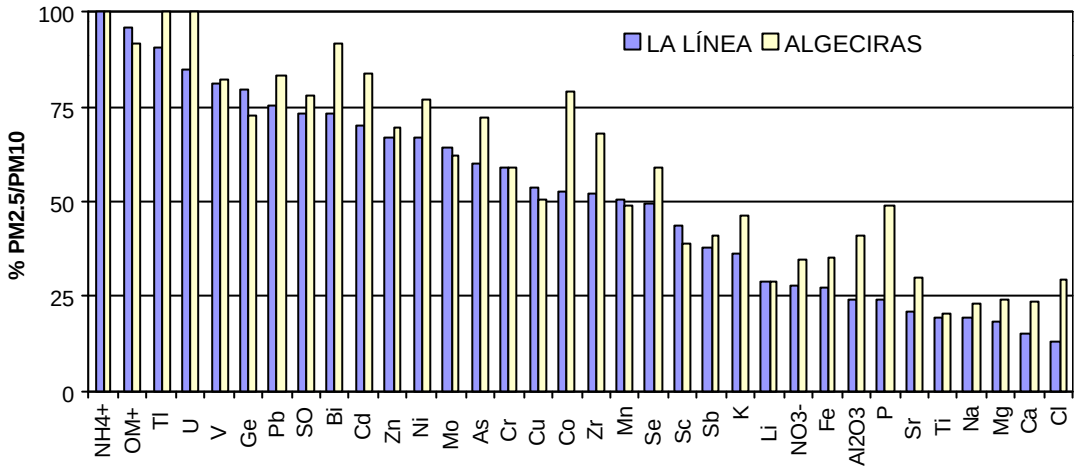



**Figura 15:** *Ratios medios de concentración de elementos mayores y traza en PM2,5 respecto a PM10 en % obtenidos en La Línea y Algeciras.*

### 1.2.3 Concentraciones de elementos mayores y traza en PM10 y PM2,5 en función de la dirección del viento

Con objeto de delimitar más claramente las fuentes de emisión, y teniendo en cuenta la características meteorológicas singulares del área de estudio se ha calculado la concentración media de elementos mayores y traza en PM10 y PM2,5 distinguiendo entre los días con predominio de viento de levante de los de predominio de viento de poniente. En la Tabla 12 y en la Figura 16 se presentan los resultados obtenidos para PM10 en la Los Barrios, La Línea y Algeciras y para PM2,5 y para la fracción 2,5-10 µm en La Línea y Algeciras. De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 12 se pueden establecer los siguientes grupos de elementos:

1. Los compuestos inorgánicos secundarios (CIS, $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$ y $NH_4^+$) presentan siempre mayores concentraciones en situación de levante.

2. Un comportamiento similar a los descritos se evidencia para el V, con mayores concentraciones en situación de levante. Las concentraciones de V en PM2,5 son muy similares para ambas situaciones en La Línea, pero marcadamente superiores en condiciones de levante en Algeciras.

3. Los compuestos de origen marino (Na, Cl, Mg, Sr) presentan siempre mayores concentraciones en la fracción gruesa (2,5-10 µm) en situación de levante, no detectándose una diferencia significativa en PM2,5.

4. Los compuestos de origen crustal también tienden a presentar mayores concentraciones en situación de levante (también en la fracción >2,5 µm) que en situación de poniente, excepto en Algeciras, aunque la diferencia no es tan significativa como para los CIS y el aerosol marino.

5. Los niveles de OM+EC son muy similares bajo ambas situaciones de viento, aunque se observa un ligero incremento en situación de levante en Los Barrios y Algeciras y en situación de poniente en La Línea (sobre todo para PM2,5) lo que indica un origen relacionado con la actividad industrial y el tráfico de la zona.

6. Elementos traza como Cr, Mn, Ni y Co presentan mayores concentraciones en Los Barrios en situación de levante y en La Línea en situación dominante de vientos de poniente. Esta diferencia se evidencia en La Línea tanto en la fracción gruesa como en la fina. En Algeciras las concentraciones de estos elementos son muy similares bajo las dos situaciones, excepto el Ni que presenta mayores concentraciones en la fracción fina en situación de levante. Se deduce que la fuente principal de emisión de estos elementos está relacionada con la actividad industrial de la bahía de Algeciras, aunque las emisiones de Ni que afectan a Algeciras y La Línea pueden tener un origen diferente.

**Tabla 12:** Niveles diarios medios de concentración de elementos mayores y traza en PM10 obtenidos en Los Barrios, La Línea y Algeciras, y en PM2,5 y en la fracción 2,5-10 µm en La Línea, en función de la dirección predominante del viento. L: días con predominio de viento de levante; P: días con predominio de viento de poniente; OM+EC: materia orgánica más carbono elemental; CIS: compuestos inorgánicos secundarios. En negrita se resaltan los elementos que presentan mayor concentración (>1.5x) bajo una situación de viento determinada.

| | Los Barrios PM10 | | La Línea PM10 | | Algeciras PM10 | | | La Línea | | | | Algeciras | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | 2.5-10 µm | | PM2,5 | | 2.5-10 µm | | PM2,5 | |
| | **L** | **P** | **L** | **P** | **L** | **P** | | **L** | **P** | **L** | **P** | **L** | **P** | **L** | **P** |
| n | 32 | 27 | 38 | 33 | 21 | 28 | n | 27 | 18 | 27 | 18 | 20 | 28 | 20 | 28 |
| µg/m$^3$ | | | | | | | µg/m$^3$ | | | | | | | | |
| PM | **34** | 21 | **49** | 35 | **39** | 30 | 2.5-10 | **16** | 8 | **27** | 23 | **12** | 10 | **27** | 20 |
| OM+EC | **3.6** | 3.2 | 4.1 | **5.2** | **5.7** | 5.1 | OM+EC | **0.4** | <0.1 | 3.6 | **4.6** | **0.1** | 0.8 | **5.4** | 4.2 |
| $Al_2O_3$ | **0.9** | 0.6 | **1.1** | 0.9 | 0.5 | 0.5 | $Al_2O_3$ | **0.8** | 0.7 | 0.3 | 0.2 | **0.1** | 0.2 | **0.3** | 0.3 |
| Ca | **1.0** | 0.7 | **1.8** | 1.5 | 0.8 | 1.0 | Ca | **1.5** | 1.3 | 0.2 | 0.3 | **0.6** | 0.8 | 0.3 | 0.2 |
| K | 0.3 | 0.2 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | K | **0.3** | 0.1 | 0.1 | 0.1 | **0.1** | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Na | **1.6** | 1.0 | **3.6** | 1.5 | **2.3** | 1.2 | Na | **2.9** | 1.1 | **0.6** | 0.4 | **1.8** | 0.9 | **0.5** | 0.3 |
| Mg | **0.3** | 0.2 | **0.6** | 0.3 | **0.4** | 0.2 | Mg | **0.5** | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.2 | 0.1 | 0.1 |
| Fe | **0.4** | 0.2 | 0.4 | 0.5 | 0.2 | 0.3 | Fe | 0.4 | 0.4 | 0.1 | **0.2** | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 |
| $SO_4^{2-}$ | **7.4** | 3.5 | **8.5** | 4.8 | **6.6** | 3.3 | $SO_4^{2-}$ | **2.9** | 0.8 | **5.6** | 4.0 | **0.9** | 0.5 | **5.7** | 2.8 |
| $NO_3^-$ | **3.0** | 1.6 | **5.2** | 2.7 | **5.3** | 2.6 | $NO_3^-$ | **4.0** | 2.0 | **1.2** | 0.7 | **3.3** | 1.4 | **1.7** | 0.8 |
| $Cl^-$ | **0.9** | 0.5 | **3.1** | 1.4 | **2.1** | 1.2 | $Cl^-$ | **2.9** | 1.2 | 0.3 | 0.2 | **1.7** | 1.0 | 0.5 | 0.5 |
| $NH_4^+$ | **1.9** | 0.8 | **1.6** | 0.8 | **1.8** | 0.7 | $NH_4^+$ | <0.1 | <0.1 | **2.4** | 1.5 | 0.0 | 0.0 | **2.3** | 1.0 |
| crustal | **8** | 5 | **11** | 9 | 5 | **6** | crustal | 8 | 6 | 3 | 3 | 1 | 3 | 2 | 2 |
| OM+EC | 4 | 3 | 4 | 5 | 4 | 4 | OM+EC | 0.3 | <0.1 | 4 | **5** | 9 | 1 | **4** | 4 |
| CIS | **12** | 6 | **15** | 8 | **11** | 5 | CIS | **5** | 2 | **10** | 7 | **10** | 1 | **5** | 5 |
| marino | **3** | 2 | **6** | 3 | **4** | 2 | marino | **6** | 3 | 1 | 1 | **4** | 2 | 1 | 1 |
| ng/m$^3$ | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li | **0.5** | 0.2 | 0.6 | 0.6 | 0.2 | 0.3 | Li | 0.4 | 0.3 | 0.1 | **0.3** | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 |
| P | 21 | 19 | 26 | **81** | 14 | 16 | P | 13 | **21** | 6 | 6 | 6 | 8 | 8 | 8 |
| Ti | **30** | 19 | 33 | 31 | 16 | **20** | Ti | **28** | 20 | 5 | **10** | 10 | **13** | 6 | 7 |
| V | **30** | 7 | **30** | 25 | **41** | 9 | V | **6** | 0.1 | 20 | 21 | **3** | 0.3 | **38** | 9 |
| Cr | **26** | 5 | 6 | **42** | 4 | 5 | Cr | 2 | **15** | 3 | **28** | <0.1 | **3** | **4** | 2 |
| Mn | **17** | 6 | 9 | **24** | 5 | 7 | Mn | 6 | **10** | 3 | **14** | **2** | 4 | **3** | 3 |
| Co | **0.7** | 0.2 | 0.3 | **0.7** | 0.2 | 0.2 | Co | 0.2 | **0.3** | 0.1 | **0.4** | <0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.1 |
| Ni | **23** | 5 | 12 | **29** | **14** | 5 | Ni | 4 | **9** | 7 | **19** | **1** | 1 | **14** | 4 |
| Cu | 5 | 4 | 9 | **14** | 20 | 24 | Cu | 4 | **6** | 5 | **7** | 8 | **13** | **11** | 11 |
| Zn | **81** | 49 | 45 | **118** | 24 | **40** | Zn | 21 | **39** | 24 | **79** | <0.1 | **18** | **34** | 22 |
| Ga | **0.2** | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | Ga | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | <0.1 | 0.1 | 0.1 | <0.1 |
| As | 0.5 | 0.6 | 0.7 | **1.2** | 0.5 | 0.5 | As | 0.4 | **0.4** | 0.3 | **0.8** | 0.1 | 0.2 | 0.4 | 0.3 |
| Se | **0.7** | 0.4 | 0.9 | 0.9 | 0.6 | 0.4 | Se | 0.5 | 0.4 | 0.4 | **0.5** | 0.3 | 0.1 | 0.3 | 0.3 |
| Sr | **4** | 2 | 6 | 4 | 4 | 4 | Sr | **5** | 3 | 1 | 1 | **3** | 3 | 1 | 1 |
| Mo | **8** | 4 | 6 | **18** | 3 | 4 | Mo | 2 | **7** | 4 | **14** | 1 | 3 | 4 | 5 |
| Cd | 0.2 | 0.1 | 0.2 | **0.3** | 6 | 8 | Cd | 0.1 | **0.1** | 0.1 | **0.2** | <0.1 | <0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Sn | 0.9 | 1.0 | 1.1 | **1.7** | 0.1 | 0.2 | Sn | 0.1 | **0.5** | 0.9 | 1.1 | 0.6 | 1.4 | 1.0 | 1.2 |
| Sb | **0.9** | 0.4 | 1.4 | 1.3 | 1.7 | **2.6** | Sb | 0.9 | 0.8 | 0.5 | 0.5 | 0.6 | 0.9 | 0.5 | 0.5 |
| Ba | 7 | 16 | 19 | 13 | 1.1 | 1.5 | Ba | **7** | 8 | 10 | 5 | <0.1 | <0.1 | 12 | 11 |
| Pb | 11 | 8 | 9 | **17** | 0.1 | <0.1 | Pb | 4 | **3** | 6 | **14** | 1 | 1 | 6 | 5 |

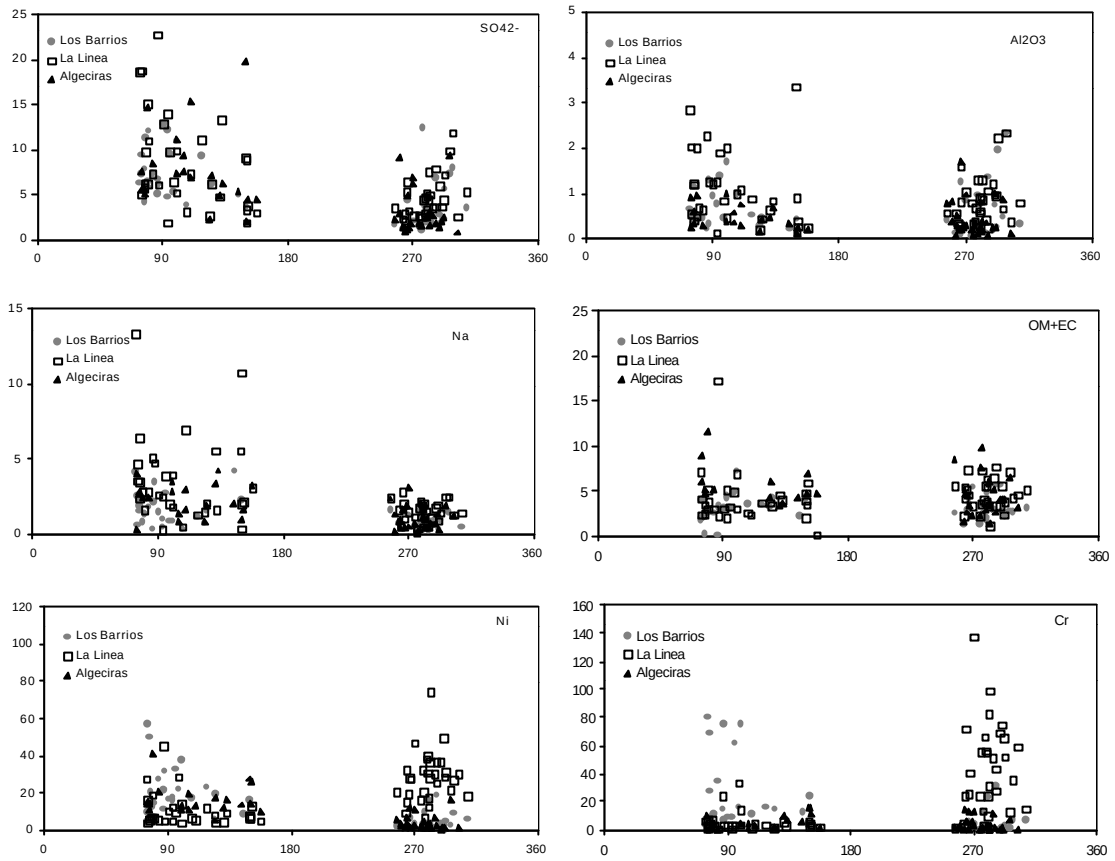



**Figura 16:** *Concentraciones medias diarias de elementos mayores (µg/m$^3$) y traza (ng/m$^3$) en función de la dirección del viento en las tres estaciones de medida seleccionadas.*

### 1.2.4 Evolución estacional de elementos mayores y traza en PM10 y PM2,5

En la Figura 17 se presenta la evolución estacional de la concentración de elementos mayores y traza en PM10 en Los Barrios, La Línea y Algeciras para el periodo disponible en cada caso.

- Los niveles de PM10 son paralelos en las tres localidades, registrándose los niveles máximos en verano, con picos episódicos a lo largo del año.

- Los niveles de Al, como otros elementos crustales (Ca, Fe, K, Si y Sr), son máximos en verano, debido a la mayor resuspensión por la intensificación de la actividad convectiva, aunque se registran altos niveles esporádicos a lo largo del año probablemente coincidentes con episodios de intrusión de masas de aire cargada de material particulado de origen Sahariano. La evolución temporal de estos elementos es simultánea en las tres localidades lo que indica un origen mayoritariamente externo, o bien que afecta de igual manera a toda el área de estudio.

- La evolución del Fe es paralela a la descrita para el Al, aunque en ocasiones se registran picos de Fe no coincidentes con los de Al. Estos máximos de Fe no se registran simultáneamente en las dos localidades de muestreo. Se deduce un origen antropogénico parcial del Fe, relacionado con la actividad industrial de la zona.

- La evolución temporal de los niveles de $SO_4^{2-}$ se caracteriza por concentraciones más elevadas en verano-otoño (Figura 17), aunque a lo largo de todo el año se registran episodios altos alternando con episodio bajos de $SO_4^{2-}$. Esta tendencia estacional se puede deber a las condiciones oxidantes del $SO_2$ más favorables en verano. El hecho de que las series temporales de $SO_4^{2-}$ registradas en las dos estaciones sean claramente paralelas se debe al carácter secundario de éste conjuntamente a su distribución fina. Una vez emitido el $SO_2$ se transforma por diferentes vías de oxidación en $SO_4^{2-}$. Su origen está principalmente relacionado con las emisiones de la zona aunque puede haber una contribución externa de este contaminante.

- Los niveles de C y $NO_3^-$ no presentan una tendencia estacional definida aunque se tienden a registrar valores máximos en invierno.

- Las series temporales de algunos metales como Cr, Mn, y Ni, entre otros contaminantes, se caracterizan por máximos esporádicos que se registran alternativamente en La Línea y Los Barrios (y Algeciras), lo que indica un origen local en la zona industrial del Campo de Gibraltar, dependiendo su concentración ambiental de la dirección del viento y de los ratios de emisión.

- El caso del V es peculiar, con una tendencia estacional intermedia entre la descrita para el Cr Mn y Ni y la descrita para el $SO_4^{2-}$.

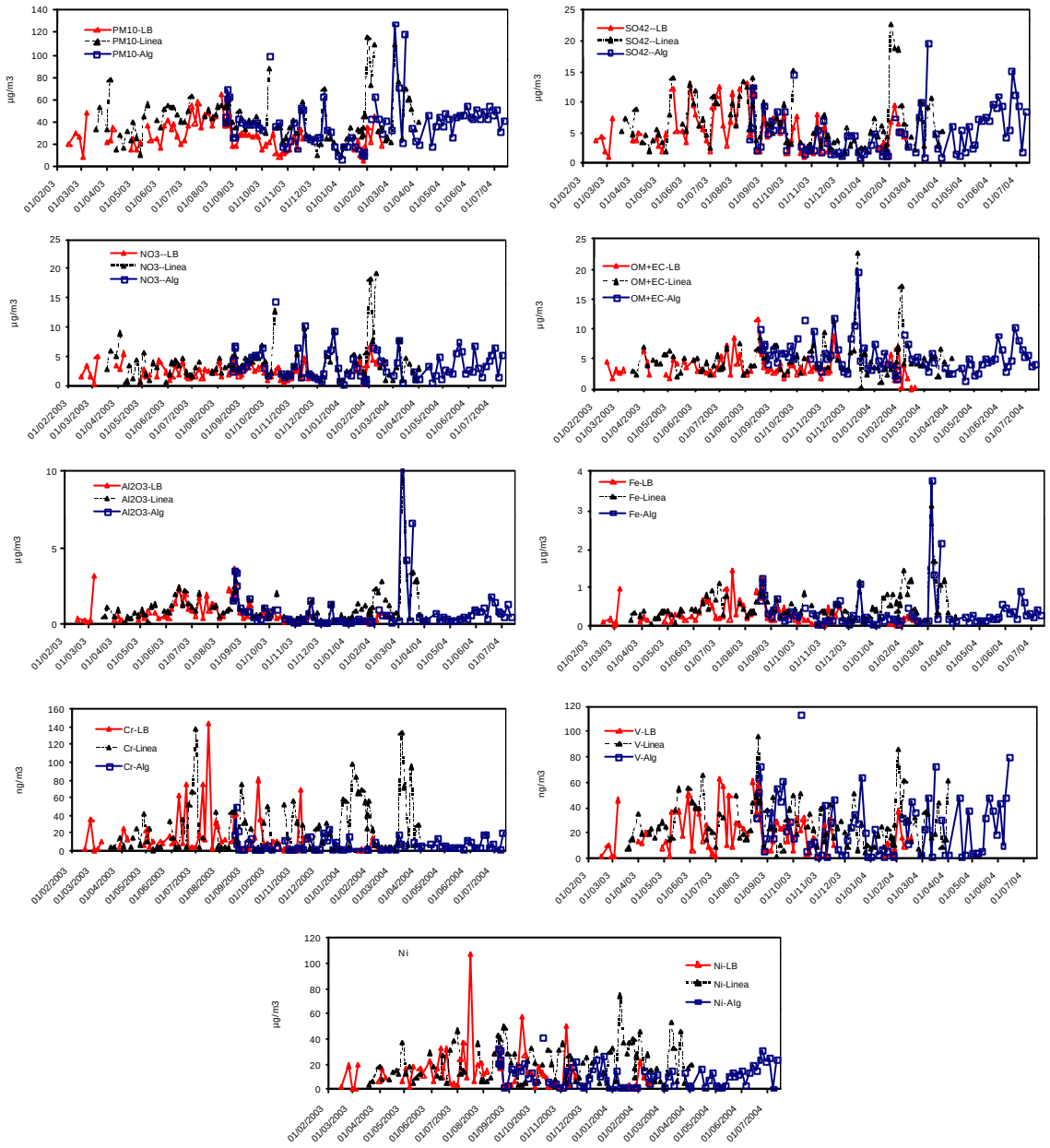



**Figura 17:** *Serie temporal de componentes mayores y traza en PM10 en Los Barrios, La Línea y Algeciras en el periodo febrero/2003 a marzo 2004.*

## 1.3. ANÁLISIS DE CONTRIBUCIÓN DE FUENTES

Se ha realizado un análisis factorial utilizando las concentraciones diarias de los componentes de PM10 en La Línea, Los Barrios y Algeciras (n= 94, 71 y 79, respectivamente). Los resultados (Tabla 13) han permitido identificar 5 fuentes o factores principales de material particulado en PM10 que explican entre el 80 y el 83% de la varianza de PM10 en La Línea y en Los Barrios y 4 fuentes en Algeciras (85% de la varianza). A continuación se describen los factores principales identificados en cada caso:

La Línea – PM10

1. Una fuente crustal (40% de la varianza de PM10) compuesta mayoritariamente por Al, Ti, Rb, Li, Fe, Ga, Be, Sr, K, Ca, Mg, y La, de origen mayoritariamente natural, aunque puede haber una componente antropogénica.
2. Una fuente probablemente relacionada con actividades metalúrgicas, como se deduce de la asociación: Cr, Mn, Ni, Zn, Co, Cd, Pb, Mo, y Cu; que explica el 17% de la varianza.
3. Una fuente (10% de la varianza de PM10) relacionada con las asociación de $NH_4^+$, $SO_4^{2-}$, V, y $NO_3^-$. Esta fuente está relacionada con los compuestos secundarios (principalmente por sulfatos y nitratos amónicos) generados a partir de la reacción entre los productos de la oxidación de $SO_2$ y $NO_x$ (emitidos por procesos de combustión) con el $NH_3$ o $NH_4^+$. La asociación con V indica un posible origen relacionado con las emisiones del complejo petroquímico.
4. Una fuente marina (8 % de la varianza de PM10) compuesta por elementos típicamente marinos como Cl, Na, Mg, y Sr.
5. Una fuente (5% de la varianza de PM10) relacionada con las asociación de OM+EC, Sb, y Cu. Esta fuente de emisión esta relacionada con las emisiones del tráfico.

Los Barrios –PM10

1. Una fuente crustal (52% de la varianza de PM10) compuesta mayoritariamente por Al, Ti, Rb, Li, Be, Fe, P, Ga, K, Ca, y Sr; de origen mayoritariamente natural, aunque puede haber una componente antropogénica.
2. Una fuente relacionada con actividades metalúrgicas, similar a la identificada en La Línea, como se deduce de la asociación: Cr, Mn, Ni, Zn, Co, Cd, Pb, Mo, y Cu; que explica el 13% de la varianza.
3. Una fuente marina (9 % de la varianza de PM10) compuesta por elementos típicamente marinos como Cl, Na, Mg, también asociados a $NO_3^-$.
4. Una fuente (6% de la varianza de PM10) relacionada con las asociación de $NH_4^+$, $SO_4^{2-}$ y V. Esta fuente esta relacionada con los compuestos secundarios (principalmente por sulfatos y nitratos amónicos) generados a partir de la reacción entre los productos de la oxidación de $SO_2$ y $NO_x$ (emitidos por procesos de combustión) con el $NH_3$ o $NH_4^+$. La asociación con V indica un posible origen relacionado con la petroquímica.
5. Una fuente (3% de la varianza de PM10) atribuida al tráfico como se deduce de la asociación de OM+EC, Sb, Cu y $NO_3^-$.

Algeciras –PM10

1. Una fuente crustal (53% de la varianza de PM10) compuesta mayoritariamente por Al, Ti, Rb, Li, Be, Fe, Ga, K, Ca, Sr, P, Mg, Mn, Co, La, Pb; de origen mayoritariamente natural, aunque puede haber una componente antropogénica. Destaca la presencia en este factor de Mg, Mn, Co y Pb, incluidos en los factores marino (Mg) y siderúrgico en Los Barrios y La Línea.
2. Una fuente (15% de la varianza de PM10) relacionada con las asociación de $NH_4^+$, $SO_4^{2-}$, V, $NO_3^-$, y Ni. Esta fuente está relacionada con los compuestos secundarios (principalmente por sulfatos y nitratos amónicos) generados a partir de la reacción entre los productos de la oxidación de $SO_2$ y $NO_x$ (emitidos por procesos de combustión) con el $NH_3$ o $NH_4^+$. La asociación con V y Ni indica un posible origen relacionado con la petroquímica.
3. Una fuente (13% de la varianza de PM10) atribuida al tráfico como se deduce de la asociación de OM+EC, Sb, Cu y Cr.
4. Una fuente marina (5 % de la varianza de PM10) compuesta por elementos típicamente marinos como Cl, y Na, con una menor correlación con Mg que la obtenida en las otras ubicaciones.

A partir de estos resultados, teniendo en cuenta las actividades industriales de la zona y los perfiles químicos identificados (ver el apartado 4) se pueden identificar las siguientes fuentes de material particulado con incidencia en los niveles de PM en el área de estudio:

- La fuente crustal se identifica en las tres ubicaciones, y en los tres casos es la que explica el mayor porcentaje de la varianza. La asociación de elementos identificada en esta fuente es muy similar en las tres ubicaciones, aunque hay alguna pequeña diferencia como la presencia de Mn, Co y Pb en este factor en Algeciras. El origen de este factor se debe a la resuspensión de la materia mineral del suelo y al impacto de las intrusiones de masa de aire cargadas de material particulado del norte de África. Estos episodios son muy frecuentes en el área de estudio debido a la proximidad del continente africano. Además, una fracción de estos elementos puede tener un origen industrial local.

- El factor marino también se identifica en las tres ubicaciones y se caracteriza por la asociación de Cl, Na y Mg. En el caso de La Línea y Los Barrios estos elementos presentan una buena correlación con el $NO_3^-$. Ello puede deberse a la conocida reacción del $HNO_3$ con el NaCl marino formando $NaNO_3$ y resultando en la volatilización del $Cl$.

- La fuente relacionada con las actividades metalúrgicas se caracteriza por la asociación de Cr, Mn, Co Ni, Zn, Cd, Cu, Pb. Esta fuente se identifica en La Línea y en Los Barrios pero no se diferencia en Algeciras. En este último caso los metales atribuidos a esta fuente se agrupan en los otros factores identificados (Mn, Co y Pb en la fuente crustal; Ni con la fuente de secundarios; Cr, Cu y Zn con el tráfico). La falta de identificación de la fuente metalúrgica en Algeciras indica que estos elementos están emitidos por un foco muy localizado, con un transporte relativamente corto, probablemente debido a su distribución granulométrica intermedia (50 -70% de la concertación de estos metales en PM10 se concentran en PM2,5). Además, los estudios de concentración en función de la dirección del viento

indican que el foco de emisión está localizado entre la estación de La Línea y Los Barrios. Teniendo en cuenta las actividades industriales llevadas a cabo en la Bahía de Algeciras y los resultados obtenidos durantes las campañas de medidas intensivas se deduce que el foco emisor de estos elementos es ACERINOX. La ausencia de chimeneas altas en esta planta, a la vez que la granulometría gruesa explicaría la baja dispersión de estos metales, lo cual junto con la mayor distancia en un dirección no coincidente con las direcciones predominantes de viento explica el bajo impacto de estas emisiones en Algeciras.

- En las tres ubicaciones se identifica una fuente caracterizada por la asociación de los aerosoles secundarios ($NH_4^+$, $SO_4^{2-}$, y $NO_3^-$) con V y Ni. En La Línea y Los Barrios, esta fuente está representada por la asociación de $NH_4^+$, $SO_4^{2-}$, V, y $NO_3^-$, pero no se identifica el Ni ya que, en este caso domina su asociación a las emisiones de ACERINOX, la otra fuente importante de Ni en el área de estudio. En el caso de Algeciras, el bajo impacto de la fuente de ACERINOX resulta en la presencia de Ni en este factor. La asociación de $NH_4^+$, $SO_4^{2-}$, V, y Ni es típica de las actividades de la industria petroquímica, ya que el V y Ni se utilizan como catalizadores. Como se ha indicado, los sulfatos y el nitrato amónico se generan a partir de la reacción entre los productos de la oxidación de $SO_2$ y $NO_x$ (emitidos por procesos de combustión) con el $NH_3$ o $NH_4^+$. Como se ha comentado los niveles de estos elementos son casi siempre mayores en situación de levante. Ello se puede deber a varios factores. Por una parte las emisiones locales son transportadas hacia el Mediterráneo y luego son conducidas de nuevo hacia el área de estudio. Por otro lado, una parte de estos aerosoles secundarios puede tener un origen externo y resultar del transporte de masas de aire envejecidas desde el Mediterráneo. Por último, no hay que descartar que una fracción de estos elementos sea debida a las emisiones del tráfico marítimo. Como se ha descrito previamente, los niveles de V en PM2,5 son muy similares en La Línea en condiciones de levante y poniente. Ello podría atribuirse a la proximidad de esta ubicación al foco emisor o al impacto del tráfico marítimo.

- En las tres localizaciones se identifica un factor relacionado con las emisiones del tráfico como se deduce de la asociación de OM+EC, Sb y Cu, Cr y $NO_3^-$. La presencia de Cr en este factor se identifica en Algeciras pero no en Los Barrios y La Línea ya que en estos casos el Cr esta asociado a las emisiones de ACERINOX.

**Tabla 13:** Resultados del análisis factorial realizado con las concentraciones diarias de los componentes de PM10 en Los Barrios, La Línea. OM+EC: materia orgánica más carbono elemental; CIC: compuestos inorgánicos secundarios. En negrita se resaltan los elementos que presentan una carga >0,6. Var. %: % de varianza explicada.

| | La Línea | | | | | | Los Barrios | | | | | | Algeciras | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cr | AC | Sec. | Mar | Traf. | | Cr. | AC. | Mar. | Sec. | Traf. | | Cr. | Sec. | Traf. | Mar. |
| n=94 | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | n=71 | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | n=79 | F1 | F2 | F3 | F4 |
| OM+EC | 0.1 | 0.1 | 0.2 | -0.1 | **0.9** | OM+EC | 0.4 | 0.2 | -0.3 | -0.1 | **0.7** | OM+EC | 0.1 | 0.3 | **0.8** | 0.0 |
| $Al_2O_3$ | **1.0** | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | $Al_2O_3$ | **1.0** | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | $Al_2O_3$ | **1.0** | 0.1 | 0.0 | 0.0 |
| Ca | **0.7** | 0.1 | 0.3 | 0.2 | 0.4 | Ca | **0.8** | 0.4 | -0.1 | 0.0 | 0.3 | Ca | **0.9** | 0.1 | 0.4 | 0.0 |
| K | **0.8** | 0.0 | 0.3 | 0.4 | 0.1 | K | **0.8** | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | K | **1.0** | 0.2 | 0.1 | 0.1 |
| Na | 0.2 | -0.2 | 0.1 | **0.9** | 0.0 | Na | 0.0 | 0.1 | **0.9** | 0.0 | -0.1 | Na | 0.1 | 0.4 | -0.3 | **0.8** |
| Mg | **0.6** | 0.0 | 0.2 | **0.8** | 0.0 | Mg | 0.5 | 0.3 | **0.8** | 0.1 | 0.0 | Mg | **0.8** | 0.3 | -0.1 | 0.5 |
| Fe | **0.9** | 0.3 | 0.2 | 0.0 | 0.1 | Fe | **0.9** | 0.5 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | Fe | **1.0** | 0.1 | 0.2 | 0.0 |
| $SO_4^{2-}$ | 0.3 | 0.0 | **0.9** | 0.2 | 0.1 | $SO_4^{2-}$ | 0.4 | 0.2 | 0.1 | **0.8** | 0.0 | $SO_4^{2-}$ | 0.3 | **0.9** | 0.0 | -0.1 |
| $NO_3^-$ | 0.2 | 0.1 | **0.6** | **0.5** | 0.3 | $NO_3^-$ | 0.1 | 0.1 | **0.5** | 0.4 | **0.5** | $NO_3^-$ | 0.1 | **0.8** | 0.2 | 0.2 |
| $Cl^-$ | 0.1 | -0.1 | -0.1 | **0.9** | 0.0 | $Cl^-$ | -0.2 | 0.0 | **0.9** | -0.2 | -0.1 | $Cl^-$ | 0.0 | -0.1 | -0.2 | **0.9** |
| $NH_4^+$ | 0.1 | 0.1 | **0.9** | 0.0 | 0.1 | $NH_4^+$ | 0.2 | 0.0 | -0.1 | **0.9** | 0.0 | $NH_4^+$ | 0.1 | **0.9** | 0.0 | -0.2 |
| Li | **0.9** | 0.2 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | Li | **0.9** | 0.3 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | Li | **1.0** | 0.0 | 0.1 | 0.0 |
| P | 0.2 | **0.5** | 0.2 | 0.0 | 0.0 | P | **0.8** | 0.3 | -0.2 | 0.0 | 0.2 | P | **0.7** | 0.1 | 0.1 | -0.1 |
| Be | **0.8** | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.2 | Be | **0.9** | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | Be | **0.9** | 0.0 | 0.0 | 0.1 |
| Ti | **1.0** | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | Ti | **1.0** | 0.1 | 0.0 | 0.2 | 0.1 | Ti | **1.0** | 0.0 | -0.1 | 0.0 |
| V | 0.3 | 0.0 | **0.6** | -0.1 | 0.4 | V | 0.5 | 0.4 | -0.1 | **0.6** | 0.3 | V | 0.1 | **0.9** | 0.1 | 0.2 |
| Cr | 0.1 | **0.9** | -0.1 | -0.2 | 0.0 | Cr | 0.2 | **0.9** | 0.1 | 0.0 | 0.0 | Cr | 0.4 | 0.0 | **0.7** | 0.0 |
| Mn | 0.4 | **0.8** | 0.0 | -0.1 | 0.0 | Mn | 0.4 | **0.8** | 0.2 | 0.0 | 0.1 | Mn | **0.9** | 0.1 | 0.4 | -0.1 |
| Co | 0.4 | **0.6** | 0.0 | -0.2 | 0.5 | Co | 0.3 | **0.8** | 0.1 | 0.2 | 0.1 | Co | **0.8** | 0.3 | 0.4 | 0.1 |
| Ni | 0.1 | **0.8** | 0.1 | -0.2 | 0.3 | Ni | 0.3 | **0.9** | 0.0 | 0.2 | 0.1 | Ni | 0.2 | **0.8** | 0.4 | 0.1 |
| Cu | 0.1 | **0.5** | 0.0 | 0.2 | **0.7** | Cu | 0.4 | **0.5** | -0.1 | 0.0 | **0.5** | Cu | 0.0 | 0.0 | **0.7** | -0.3 |
| Zn | 0.0 | **0.7** | 0.0 | 0.0 | 0.0 | Zn | 0.2 | **0.8** | 0.2 | -0.1 | 0.0 | Zn | 0.1 | 0.0 | **0.7** | -0.1 |
| Ga | **0.9** | 0.4 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | Ga | **0.8** | 0.5 | 0.0 | 0.2 | 0.1 | Ga | **1.0** | 0.2 | 0.1 | 0.0 |
| Rb | **1.0** | 0.0 | 0.2 | 0.1 | 0.0 | Rb | **0.9** | 0.1 | 0.0 | 0.2 | 0.2 | Rb | **1.0** | 0.1 | 0.0 | 0.0 |
| Sr | **0.8** | 0.0 | 0.1 | 0.5 | 0.1 | Sr | **0.8** | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.1 | Sr | **0.9** | 0.1 | 0.1 | 0.2 |
| Mo | -0.1 | 0.5 | -0.2 | 0.0 | 0.2 | Mo | 0.1 | **0.7** | -0.1 | 0.0 | 0.0 | Mo | | | | |
| Cd | -0.1 | **0.6** | 0.1 | 0.1 | 0.1 | Cd | -0.1 | **0.6** | 0.2 | 0.2 | 0.2 | Cd | | | | |
| Sb | 0.2 | 0.1 | 0.4 | 0.2 | **0.7** | Sb | 0.5 | 0.4 | -0.1 | 0.4 | **0.6** | Sb | 0.2 | 0.1 | **0.7** | -0.1 |
| La | **0.6** | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 0.4 | La | 0.5 | **0.6** | 0.0 | 0.3 | 0.1 | La | **0.9** | 0.2 | 0.2 | 0.0 |
| Pb | 0.3 | **0.6** | 0.0 | 0.0 | 0.2 | Pb | 0.2 | **0.8** | 0.1 | 0.2 | 0.3 | Pb | **0.7** | 0.1 | 0.3 | -0.1 |
| Var. % | 40 | 17 | 10 | 8 | 5 | Var. | 52 | 13 | 9 | 6 | 3 | Var. | 53 | 15 | 13 | 5 |

Una vez identificadas las fuentes y obtenidos los factores principales se ha aplicado un análisis de regresión multilineal que permite cuantificar la contribución en masa de cada una de las fuentes al total de PM10 (Tabla 14). A partir de las contribuciones diarias se puede calcular la contribución media anual.

- Como se observa en la Tabla 14, el modelo permite determinar entre el 97 y el 99% de la masa de PM10, reduciendo la fracción indeterminada al 1-3%.

- Los resultados obtenidos con el modelo revelan que la fuente crustal supone el 23-27% de la masa de PM10 (8-10 $\mu g/m^3$) siendo ligeramente inferior en Los Barrios respecto a Algeciras y La Línea. Estas contribuciones son bastante similares a las determinadas mediante la agrupación directa de los componentes típicamente crustales (ver Figura 12). Hay que resaltar que fracción crustal no tiene por que ser exclusivamente de origen natural.

- Respecto a la contribución marina, ésta es mayor en La Línea y Algeciras (8,6 y 6,5 $\mu g/m^3$) que en Los Barrios (4,2 $\mu g/m^3$), y supone entre el 15 y el 20% del PM10. Si se comparan las contribuciones medias obtenidas con las deducidas a partir de la agrupación de los componentes típicamente marinos (ver Figura 12), se observa que la aplicación del modelo sobrevalora la contribución el aerosol marino. Ello puede deberse, en parte, a que la aplicación del análisis factorial agrupa otros elementos, como el $NO_3^-$, que no son de origen típicamente marino pero que aparecen asociados a esta fuente, probablemente por la reacción del $HNO_3$ con el NaCl marino formando $NaNO_3$.

- Entre las fuentes antropogénicas identificadas destaca la asociación de aerosoles secundarios que, como se ha descrito, corresponden en gran parte a la transformación de las emisiones del complejo petroquímico. Esta fuente contribuye entre 7 y 14 $\mu g/m^3$ que supone entre el 24 y el 37% del PM10. La menor contribución de esta fuente en Los Barrios puede deberse a que parte del $NO_3^-$ en esta localidad está asociado al aerosol marino. Probablemente, la mayor distancia de transporte desde el foco emisor haya permitido una mayor reacción entre el $NO_3^-$ y el aerosol marino disminuyendo la contribución de este factor.

- La contribución del tráfico es muy similar en las tres estaciones (6,6-7,2 $\mu g/m^3$) y supone entre el 16 y el 26% de PM10.

- La contribución de ACERINOX sólo se identifica en Los Barrios y en La Línea. En el caso de Algeciras, los elementos, característicos de esta fuente están agrupados en otros factores. Como ya se ha comentado, la ausencia de chimeneas altas en esta planta, a la vez que la granulometría gruesa explicaría la baja dispersión de estos metales, lo cual junto con la mayor distancia en una dirección no coincidente con las direcciones predominantes de viento explica el bajo impacto de estas emisiones en Algeciras. La contribución de esta fuente supone como media 2 $\mu g/m^3$ (5-7% de PM10).

**Tabla 14:** Contribución de fuentes a la media anual de PM10 obtenida a partir del análisis multilineal a partir de los factores obtenidos por el análisis de componentes principales. Se indica la contribución de cada fuente identificada (en µg/m$^3$ y en % respecto a la concentración de PM10) así como la fracción indeterminada y la contribución total de todas las fuentes. Secund., aerosoles secundarios; Indet.: fracción indeterminada.

| | Crustal | Marino | Acerinox | Secund. | Trafico | Indet. | Total | PM10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| µg/m$^3$ | | | | | | | | |
| Los Barrios | 7.6 | 4.2 | 2.0 | 6.8 | 7.2 | 0.3 | 28 | 28 |
| La Línea | 9.6 | 8.6 | 2.2 | 13.1 | 6.6 | 1.4 | 40 | 42 |
| Algeciras | 9.6 | 6.5 | | 13.9 | 6.7 | 1.0 | 37 | 38 |
| % | | | | | | | | |
| Los Barrios | 27 | 15 | 7 | 24 | 26 | 1 | 99 | |
| La Línea | 23 | 21 | 5 | 32 | 16 | 3 | 97 | |
| Algeciras | 26 | 17 | 0 | 37 | 18 | 3 | 97 | |

## 1.4. CAMPAÑAS DE MEDIDAS INTENSIVAS: CARACTERIZACIÓN DE LOS PERFILES QUÍMICOS Y GRANULOMÉTRICOS DE PENACHOS DE EMISIÓN DE MATERIAL PARTICULADO INDUSTRIAL

Hasta el momento se han realizado dos campañas de medidas intensivas en agosto de 2003 y enero de 2004. Durante estas campañas se intensificó el muestreo diario de PM en la zona, recogiendo de manera simultánea una muestra cada día de campaña en las tres estaciones utilizadas para las medidas extensivas. En las Tablas 15 y 16 se presentan las concentraciones de elementos mayores y traza en PM10 obtenidas en los tres puntos de muestreo durante los días correspondientes a las campañas de invierno y verano.

Como se ha descrito en un apartado anterior, durante la campaña de verano dominó la situación de régimen de brisas con una circulación diurna de levante. En esta situación no se produjeron intensos abatimientos de los penachos de emisión. Entre el 18 y el 25 de agosto se instaló el régimen de brisas, con alternancia de vientos de poniente y de levante. Esta situación resulta en episodios elevados de PM y NOx a primera hora y por la tarde. Al igual que en la primera quincena de mes, se produjo una recarga de niveles de partículas en la cuenca, con una variación similar en las dos ubicaciones, aunque en este caso el origen mayoritario de los contaminantes está relacionado con las emisiones de la Bahía. Durante este episodio incrementan los niveles de sulfato paralelamente a los de V y Ni tal como se deduce del análisis de los filtros muestreados estos días (Tabla 15). Esta asociación indica un origen relacionado con al combustión de fuel-oil, lo que corrobora el origen local de los contaminantes.

Durante la campaña de invierno la situación predominante fue de viento de poniente. Como se ha descrito previamente, a partir del día 24 de enero se observó una situación de advección desde el Atlántico, con vientos de poniente intensos, en ocasiones acompañados de lluvia (llueve el día 29 tarde y todo el 30). Se produjo la limpieza de la carga particulada resultando en niveles muy bajos (medias horarias de PM10 <10µg/m$^3$. Solo incrementaron los niveles en La Línea por impacto de las emisiones de los polígonos. Los análisis de los filtros recogidos en ese periodo (Tabla

16) muestran un incremento de los niveles de metales relacionados con las emisiones de ACERINOX en La Línea respecto a Los barrios.

Durante estas campañas se realizó el seguimiento de la dispersión de los penachos emitidos por las diferentes actividades industriales presentes en el entorno de la Bahía de Algeciras. Una vez identificado el impacto de los penachos en superficie se realizaron medidas de los niveles de fracciones granulométricas de PM y se realizó el muestreo de PM2,5 y PM10 para la posterior caracterización de los diferentes penachos industriales. Los muestreos se realizaron en situaciones de impacto prolongado del penacho en superficie con altas concentraciones de PM10 y PM2,5, utilizando captadores de alto volumen. En la Tabla 17 se resumen la ubicación y duración de los muestreos realizados. A continuación se resumen los resultados obtenidos durante las campañas de verano e invierno referentes a los muestreos de penachos. En la Figura 18 se presenta la localización aproximada de los muestreos de los penachos realizados en las dos campañas de medidas intensivas.

En el presente informe se presentan los resultados de los muestreos realizados el día 20 de agosto, al NW de la entrada principal de ACERINOX (IMP1-v) y al NW de las instalaciones de CEPSA (IMP2-v). Durante la campaña de invierno la situación predominante fue de viento de poniente. Por tanto, durante los muestreos IMP1-i y IMP2-i pudo tener influencia toda la actividad industrial ubicada al oeste de los puntos de muestreo; es decir del polígono de CEPSA, de la Central Térmica Los Barrios (CTLB) y de ACERINOX, principalmente. Durante el muestreo IMP3-i se registró especialmente el impacto de ACERINOX y probablemente de la CTLB. La muestra IMP4-i se tomó en las proximidades de INTERQUISA, al SE.

**Tabla 15:** Niveles diarios medios de PM10 y componentes mayores y traza en PM10 obtenidos en Los Barrios, en la cabina de control La Línea, y en la cabina de Algeciras ubicada en la Escuela Superior de Ingenieros, durante la campaña de medidas intensivas realizada entre el 18 y el 22 de agosto de 2003.

| | LB | | | | | AL | | | | | LL | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 18-8 | 19-8 | 20-8 | 21-8 | 22-8 | 18-8 | 19-8 | 20-8 | 21-8 | 22-8 | 18-8 | 19-8 | 20-8 | 21-8 | 22-8 |
| PM10 | 36 | 37 | 58 | 54 | 46 | 39 | 44 | 61 | 69 | 63 | 53 | 53 | 57 | 40 | 57 |
| OM+EC | 6.2 | 6.0 | 5.7 | 4.5 | 3.8 | 9.8 | 6.5 | 6.7 | 7.1 | 7.4 | 8.4 | 6.4 | 6.4 | 5.2 | 3.9 |
| CO3= | 3.8 | 4.7 | 5.0 | 4.2 | 3.3 | 4.1 | 4.0 | 4.5 | 7.3 | 4.2 | 6.0 | 5.6 | 4.7 | 4.1 | 4.3 |
| SiO2 | 5.5 | 6.3 | 11.0 | 8.0 | 6.6 | 4.7 | 5.4 | 10.6 | 10.1 | 7.7 | 4.7 | 6.4 | 7.2 | 6.5 | 8.4 |
| Al2O3 | 1.8 | 2.1 | 3.7 | 2.7 | 2.2 | 1.6 | 1.8 | 3.5 | 3.4 | 2.6 | 1.6 | 2.1 | 2.4 | 2.2 | 2.8 |
| Ca | 1.9 | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 1.4 | 2.2 | 2.1 | 2.2 | 3.9 | 1.7 | 3.3 | 3.1 | 2.5 | 2.0 | 1.7 |
| K | 0.3 | 0.4 | 0.7 | 0.5 | 0.5 | 0.3 | 0.4 | 0.7 | 0.7 | 0.6 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.5 | 0.6 |
| Na | 1.1 | 0.9 | 0.9 | 1.9 | 2.3 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 1.7 | 3.1 | 1.1 | 0.9 | 0.7 | 1.7 | 3.3 |
| Mg | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.3 | 0.3 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.7 |
| Fe | 0.7 | 1.0 | 1.2 | 0.9 | 0.7 | 0.7 | 1.0 | 1.2 | 1.3 | 0.8 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.8 | 0.8 |
| SO42- | 4.8 | 5.3 | 12.3 | 11.2 | 11.3 | 3.9 | 5.8 | 12.2 | 11.4 | 12.6 | 5.7 | 6.5 | 13.9 | 9.4 | 12.5 |
| NO3- | 2.7 | 3.2 | 3.8 | 4.3 | 2.4 | 2.2 | 4.2 | 4.3 | 6.9 | 6.3 | 3.4 | 5.0 | 2.9 | 4.9 | 4.9 |
| Cl | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.4 | 0.0 | 0.5 | 0.3 | 0.3 | 0.9 | 0.9 | 0.4 | 0.3 | 0.1 | 0.4 | 1.0 |
| NH4+ | 1.1 | 1.2 | 2.9 | 2.2 | 2.0 | 0.9 | 1.4 | 3.2 | 1.8 | 0.0 | 0.8 | 1.3 | 2.9 | 1.5 | 1.8 |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li | 0.8 | 0.9 | 1.4 | 1.1 | 1.1 | 0.7 | 0.8 | 1.4 | 1.4 | 1.2 | 0.7 | 0.9 | 1.2 | 1.2 | 2.0 |
| P | 34 | 39 | 45 | 39 | 30 | 38 | 29 | 43 | 46 | 14 | 44 | 42 | 31 | 31 | 22 |
| Ti | 50 | 65 | 112 | 78 | 65 | 42 | 53 | 99 | 90 | 77 | 47 | 69 | 80 | 69 | 69 |
| V | 35 | 36 | 58 | 55 | 33 | 33 | 32 | 52 | 65 | 73 | 48 | 51 | 96 | 45 | 44 |
| Cr | 40 | 41 | 14 | 11 | 6 | 18 | 49 | 8 | 22 | 2 | 44 | 9 | 14 | 7 | 9 |
| Mn | 30 | 24 | 21 | 18 | 13 | 18 | 25 | 19 | 23 | 12 | 30 | 16 | 18 | 14 | 15 |
| Co | 0.6 | 0.7 | 0.6 | 0.5 | 0.8 | 0.5 | 0.8 | 0.6 | 0.9 | 0.4 | 1.2 | 0.6 | 0.7 | 0.5 | 0.8 |
| Ni | 32 | 32 | 24 | 22 | 16 | 20 | 33 | 20 | 31 | 23 | 42 | 21 | 41 | 19 | 20 |
| Cu | 3 | 10 | 9 | 1 | 10 | 35 | 28 | 33 | 30 | 29 | 10 | 10 | 10 | 11 | 12 |
| Zn | 124 | 154 | 63 | 72 | 7 | 49 | 249 | 40 | 44 | 172 | 73 | 36 | 49 | 23 | 181 |
| As | 0.7 | 0.6 | 0.8 | 0.7 | 0.4 | 0.5 | 0.7 | 0.8 | 1.2 | 0.6 | 0.7 | 0.7 | 0.8 | 0.7 | 0.7 |
| Se | 0.5 | 0.4 | 0.8 | 0.9 | 0.5 | 0.2 | 0.3 | 0.6 | 0.7 | 1.2 | 0.4 | 0.7 | 1.0 | 0.9 | 1.0 |
| Rb | 1.0 | 1.4 | 2.4 | 1.8 | 1.5 | 1.0 | 1.3 | 2.3 | 2.3 | 1.7 | 1.2 | 1.6 | 1.8 | 1.6 | 1.8 |
| Sr | 4.7 | 6.0 | 8.0 | 6.7 | 6.2 | 5.0 | 5.7 | 7.6 | 9.8 | 8.8 | 6.2 | 7.3 | 6.5 | 6.5 | 9.6 |
| Zr | 0.1 | 1.7 | 3.2 | 1.3 | 1.1 | 1.7 | 1.7 | 2.3 | 1.8 | 4.1 | 1.4 | 3.2 | 3.1 | 3.2 | 5.3 |
| Mo | 15 | 9 | 4 | 12 | <0.1 | 10 | 10 | 3 | 13 | 17 | 12 | 7 | 4 | 4 | 26 |
| Cd | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 |
| Sn | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.4 | 0.5 | 0.5 | 6.8 | 1.0 | 1.4 | 1.6 | 1.7 | 2.0 |
| Sb | 1.1 | 1.5 | 1.4 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 1.5 | 1.6 | 1.2 | 1.4 | 1.9 | 2.0 | 1.8 | 1.3 | 1.4 |
| Ba | 15 | 12 | 12 | 20 | 10 | 57 | 27 | 44 | 31 | 135 | 11 | 14 | 15 | 12 | 197 |
| La | 1.0 | 0.8 | 1.3 | 1.1 | 0.8 | 0.7 | 0.7 | 1.2 | 1.2 | 0.8 | 1.0 | 0.7 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| Tl | <0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Pb | 15 | 11 | 8 | 8 | 6 | 9 | 17 | 8 | 11 | 7 | 16 | 8 | 9 | 7 | 10 |
| Bi | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.5 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.9 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | 0.6 |
| Th | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| U | <0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | <0.1 | 0.1 | <0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | <0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 |

**Tabla 16:** Niveles diarios medios de PM10 y componentes mayores y traza en PM10 obtenidos en Los Barrios, en la cabina de control La Línea, y en la cabina de Algeciras ubicada en la Escuela Superior de Ingenieros, durante la campaña de medidas intensivas realizada entre el 25 y el 28 de enero de 2004.

| | UMLB | | | | LL | | | | | AL | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| muestra | 25-1 | 26-1 | 27-1 | 28-1 | 29-1 | 25-1 | 26-1 | 27-1 | 28-1 | 29-1 | 26-1 | 27-1 | 28-1 |
| PM10 | 11 | 8 | 6 | 9 | 18 | 32 | 27 | 28 | 35 | 45 | 12 | 10 | 13 |
| OM+EC | 3.0 | 1.3 | 1.3 | 3.7 | 7.0 | 3.8 | 2.2 | 2.3 | 4.5 | 6.8 | 2.3 | 1.6 | 3.3 |
| CO3= | 0.4 | 0.7 | 0.4 | 0.4 | 1.2 | 2.1 | 2.7 | 2.2 | 2.5 | 3.9 | 1.2 | 0.6 | 1.0 |
| SiO2 | 0.6 | 0.2 | 0.4 | 0.3 | 0.6 | 1.7 | 2.4 | 1.7 | 2.5 | 3.3 | 0.6 | 0.2 | 0.6 |
| Al2O3 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.6 | 0.8 | 0.6 | 0.8 | 1.1 | 0.2 | 0.1 | 0.2 |
| Ca | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 0.2 | 0.6 | 1.1 | 1.4 | 1.0 | 1.3 | 1.9 | 0.6 | 0.2 | 0.5 |
| K | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Na | 0.3 | 0.6 | 0.8 | 0.4 | 0.8 | 0.5 | 1.2 | 1.6 | 1.0 | 1.8 | 0.7 | 0.9 | 0.4 |
| Mg | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.4 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Fe | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.6 | 0.4 | 0.2 | 0.6 | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| SO42- | 3.3 | 1.6 | 1.2 | 1.2 | 2.2 | 5.2 | 2.7 | 2.3 | 3.2 | 4.3 | 1.8 | 1.2 | 1.4 |
| NO3- | 0.4 | 0.6 | 0.5 | 0.9 | 3.4 | 2.2 | 1.1 | 0.6 | 1.6 | 5.5 | 0.7 | 0.5 | 1.0 |
| Cl | 0.2 | 0.7 | 1.2 | 0.7 | 1.2 | 0.6 | 1.5 | 2.6 | 1.4 | 2.2 | 0.8 | 1.3 | 0.6 |
| NH4+ | 0.9 | 0.3 | 0.3 | 0.5 | 1.0 | 1.3 | 0.5 | 0.3 | 0.7 | 1.0 | 0.3 | 0.2 | 0.3 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| Li | 0.1 | 0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.1 | 0.5 | 0.4 | 0.2 | 0.6 | 1.0 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| P | 10 | 8 | 10 | 8 | 12 | 9 | 5 | 2 | 17 | 15 | 0.1 | 1 | 6 |
| Ti | 10 | 2 | 0.5 | 7 | 7 | 29 | 20 | 13 | 46 | 34 | 6 | 2 | 10 |
| V | 3 | 3 | 2 | 1 | 7 | 17 | 12 | 15 | 11 | 26 | 3 | 2 | 4 |
| Cr | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.5 | 2 | 55 | 24 | 4 | 40 | 56 | 0.4 | 0.3 | 1 |
| Mn | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 38 | 14 | 5 | 31 | 68 | 2 | 1 | 2 |
| Co | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.8 | 0.4 | 0.2 | 0.8 | 0.7 | 0.1 | <0.1 | 0.1 |
| Ni | 0.4 | 0.3 | 1 | 1 | 4 | 40 | 16 | 9 | 27 | 25 | 1 | 1 | 2 |
| Cu | 3 | 8 | 1 | 2 | 5 | 14 | 7 | 5 | 15 | 23 | 28 | 25 | 67 |
| Zn | 64 | 43 | 0.1 | 4 | 10 | 179 | 44 | 12 | 161 | 164 | 51 | 53 | 51 |
| As | 0.9 | 0.1 | 0.1 | 0.6 | 0.4 | 1.5 | 0.2 | 0.2 | 3.7 | 1.9 | 0.2 | 0.1 | 0.5 |
| Se | 0.3 | 0.1 | 0.4 | 0.4 | 0.3 | 0.7 | 0.1 | 0.2 | 0.8 | 3.0 | 0.2 | 0.2 | 0.4 |
| Rb | 0.2 | 0.1 | <0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 0.3 | 0.5 | 0.6 | 0.1 | 0.1 | 0.2 |
| Sr | 1.2 | 1.4 | 0.8 | 0.9 | 2.2 | 1.8 | 3.2 | 3.0 | 3.4 | 4.8 | 2.4 | 2.0 | 2.2 |
| Zr | <0.1 | <0.1 | 11.8 | 0.7 | 11.3 | 2.5 | 3.1 | 3.3 | 4.2 | 4.8 | 0.1 | 0.3 | 0.1 |
| Mo | 14 | 11 | 2 | 1 | 0.0 | 56 | 3 | <0.1 | 7 | 27 | 12 | 13 | 14 |
| Cd | 0.2 | <0.1 | <0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.6 | 0.1 | 0.4 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Sn | 0.1 | 0.1 | 0.9 | 0.8 | 1.0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 5.3 | 5.0 | 4.9 |
| Sb | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.7 | 1.0 | 0.7 | 0.5 | 1.9 | 2.9 | 0.4 | 0.4 | 0.9 |
| Ba | 71 | 22 | 0.1 | 3 | 3 | 6 | 8 | 5 | 11 | 12 | 4 | 7 | 7 |
| La | 0.1 | 0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.1 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.6 | 0.5 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Tl | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| Pb | 4 | 1 | 0 | 2 | 3 | 34 | 9 | 1 | 86 | 12 | 1 | 3 | 3 |
| Bi | 0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.5 | 0.2 | <0.1 | 0.4 | 0.2 | <0.1 | <0.1 | 0.1 |
| Th | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| U | 0.1 | 0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |

**Tabla 17:** Ubicación, código y periodo de muestreo correspondientes a las muestras de PM10 y PM2,5 obtenidas durante el desarrollo de las campañas de medidas intensivas.

| UBICACIÓN | CÓDIGO | PM | INICIO | FINAL | TOTAL |
|---|---|---|---|---|---|
| IMP1-v ACERINOX | S1961 | PM2,5 | 20-8-03 16:35 | 20-8-03 18:35 | 49 |
| IMP2-v Petroquímica | S1935 | PM10 | 20-8-03 19:05 | 20-8-03 22:35 | 172 |
| IMP1-i Desvío Pte. Mayorga | S1960 | PM10 | 26-1-04 17:13 | 26-1-04 19:30 | 63 |
| IMP1-i Desvío Pte. Mayorga | S1961 | PM2,5 | 26-1-04 17:15 | 26-1-04 19:30 | 65 |
| IMP2-i Barriada Cepsa | S1935 | PM10 | 27-1-04 13:02 | 27-1-04 15:20 | 67 |
| IMP2-i Barriada Cepsa | S1934 | PM2,5 | 27-1-04 13:20 | 27-1-04 15:28 | 64 |
| IMP3-i Acerinox entrada CTLB | S1921 | PM10 | 27-1-04 16:38 | 27-1-04 17:42 | 32 |
| IMP3-i Acerinox entrada CTLB | S1922 | PM2,5 | 27-1-04 16:36 | 27-1-04 17:45 | 34 |
| IMP4-i Interquisa | S1923 | PM10 | 28-1-04 16:23 | 28-1-04 18:31 | 60 |
| IMP4-i Interquisa | S1924 | PM2,5 | 28-1-04 16:23 | 28-1-04 18:30 | 66 |
| CTLB | S1980 | PM2,5 | 29-1-04 14:40 | 30-1-04 15:45 | 670 |
| CTLB | SR1013 | TSP | 29-1-04 14:40 | 30-1-04 15:45 | |
| Campamento | S1936 | PM2,5 | 27-1-04 11:45 | 28-1-04 0:00 | 730 |
| Campamento | S1975 | PM2,5 | 28-1-04 11:45 | 28-1-04 15:55 | 100 |
| Campamento | S1976 | PM2,5 | 28-1-04 16:00 | 29-1-04 13:16 | 646 |
| Campamento | S1981 | PM10 | 29-1-04 17:20 | 30-1-04 11:00 | 534 |
| Castellar (IES Almoraima) | SR998 | PM10 | 26-1-04 13:50 | 27-1-04 8:45 | 18.85 |
| Castellar (IES Almoraima) | SR999 | PM10 | 27-1-04 8:55 | 28-1-04 8:30 | 23.59 |
| Castellar (IES Almoraima) | SR1000 | PM10 | 28-1-04 8:40 | 29-1-04 8:29 | 23.81 |
| Castellar (IES Almoraima) | SR1001 | PM10 | 29-1-04 8:40 | 30-1-04 8:40 | 24.00 |

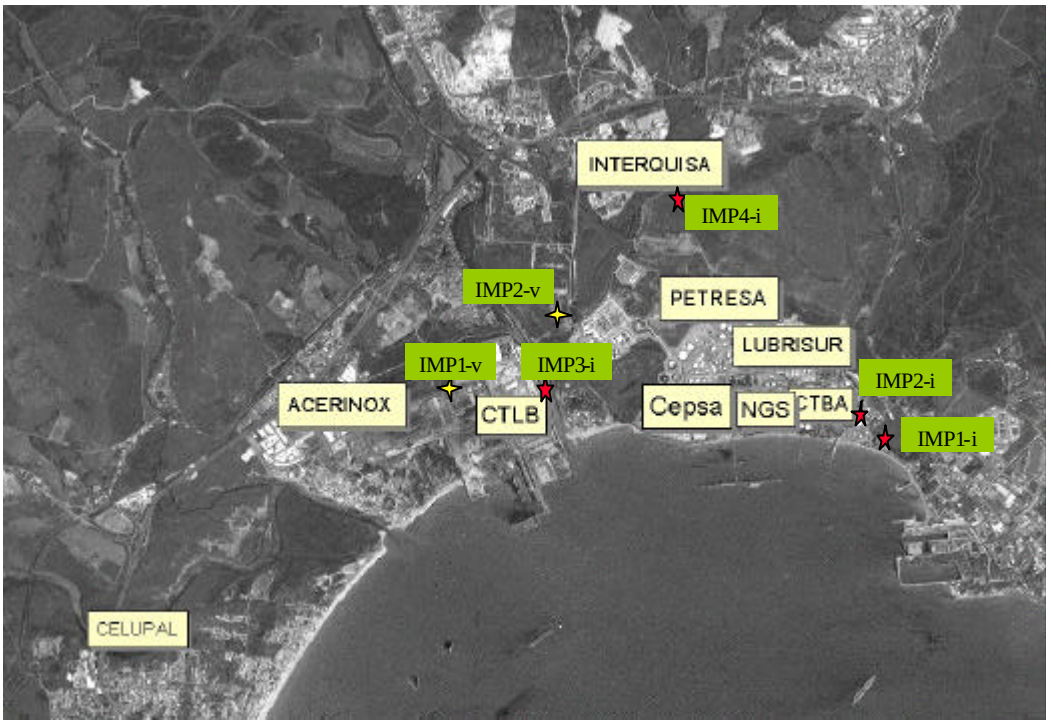



**Figura 18:** *Mapa de situación de las principales actividades industriales en el área de la Bahía de Algeciras, y de los muestreos de penachos llevados a cabo en la campaña de verano (IMP-v) y de invierno (IMP-i).*

A continuación se describen los muestreos realizados y los niveles obtenidos para las diferentes fracciones granulométricas de material particulado.

ACERINOX

El muestreo de PM10, PM2,5 y PM1 de ACERINOX se realizó en la puerta de acceso de la Central Térmica de Los Barrios entre las 16:27 y 17:44 h del 27 de enero de 2004 (Figura 19). El viento fue racheado del Este. El muestreo con los captadores de alto volumen se realizó entre las 16:38 y 17:45 obteniéndose valores de 80 µg PM10/$m^3$, 20 µg PM2,5/ $m^3$ y 12 µg PM1/ $m^3$ de PM10, PM2,5 y PM1 respectivamente. El 25% de PM10 es PM2,5, por lo que se tratan de partículas gruesas. Los máximos de PM10, PM2,5 y PM1 fueron 237 µg PM10/ $m^3$, 65 µg PM2,5/ $m^3$ y 42 µg PM1/ $m^3$.

Durante está campaña de medidas intensivas se evidenciaron frecuentes episodios de emisión de material particulado desde las instalaciones de ACERINOX tal como se puede apreciar en la Figura 20.

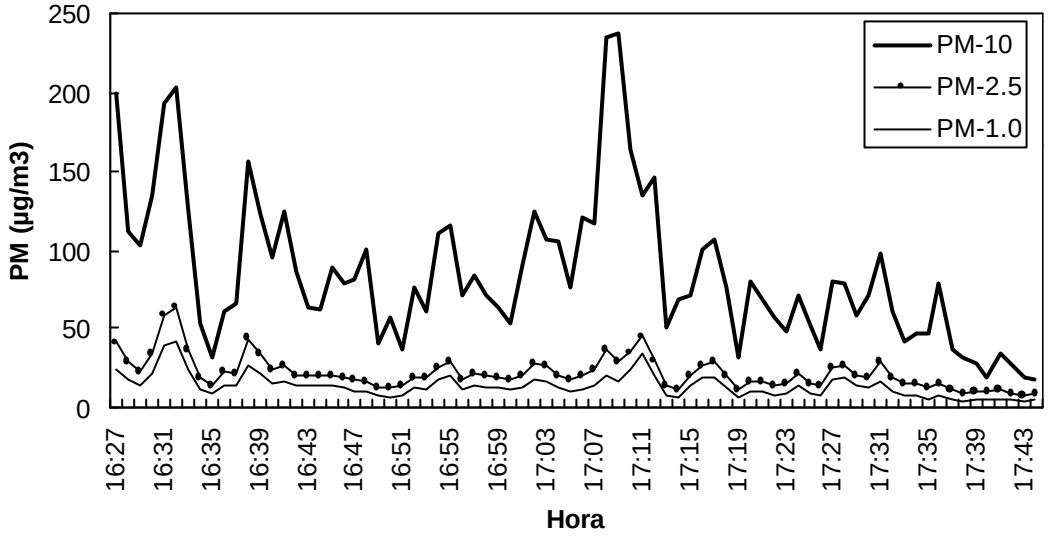



**Figura 19:** *Niveles de PM10, PM2,5 y PM1 obtenidos en ACERINOX, en la entrada de la CT Los Barrios.*

**Figura 20:** *Imagen de un episodio de emisión de polvo desde las instalaciones de ACERINOX obtenida durante la campaña de medidas intensivas de enero de 2004.*

Barriada CEPSA

El registro y muestreo de PM10, PM2,5 y PM1 se efectuó entre las 12:17 y 15:36 h del día 27 de enero de 2004. El viento también fue racheado del Este.

El máximo en la concentración de partículas se obtuvo a las 12:20 h con un valor de PM10, PM2,5 y PM1 de 866 µg PM10/$m^3$, 79 µg PM2,5/$m^3$ y 37 µg PM1/$m^3$ lo que supone un valor de PM2,5 de hasta un 9% de PM10, tratándose por lo tanto de partículas gruesas (Figura 21). Este máximo coincidió con emisiones fugitivas

producidas en Acerinox. El valor medio de PM10, PM2,5 y PM1 obtenidos entre las 12:25 y 15:36 h fue de 47 µg PM10/$m^3$, 13 µg PM2,5/$m^3$ y 7 µg PM1/$m^3$, siendo la relación PM2,5/PM10 de 27%. Los filtros de PM10 y PM2,5 obtenidos con los CAV alcanzaron concentraciones de 131 µg PM10/$m^3$ y 120 µg PM2,5/$m^3$. Se detectó un olor penetrante a hidrocarburos y no se tuvo constancia del impacto de $SO_2$.

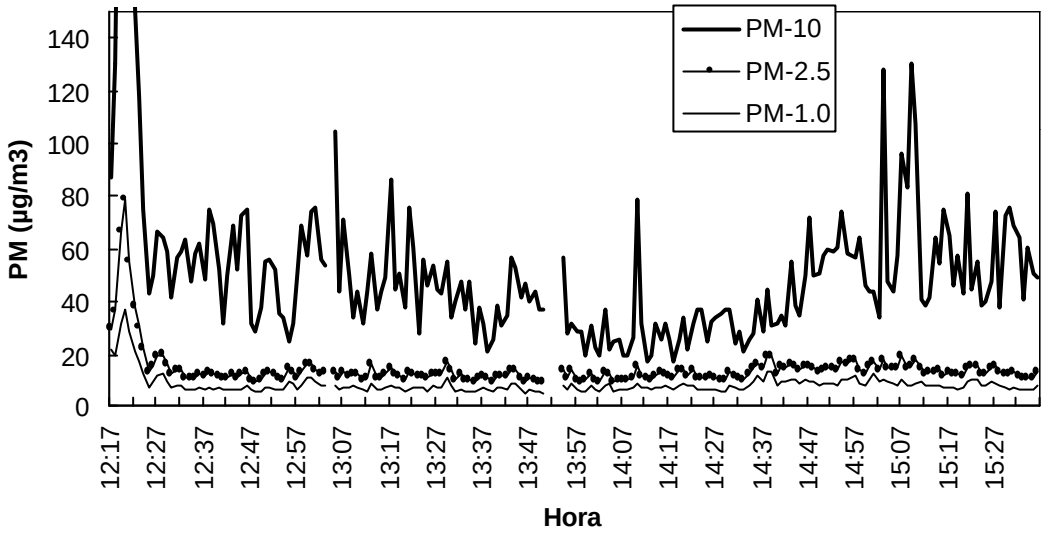



**Figura 21:** *Niveles de PM10, PM2,5 y PM1 obtenidos en Barriada CEPSA.*

Campamento

La medida de los niveles de PM10, PM2,5 y PM1 y muestreo de PM10 y PM2,5 en el Centro de Salud de Campamento se efectuó entre las 18:16 y 11:48 h del día 29 al 30 de enero de 2004. Se ha distinguido dos grupos de partículas: a) Entre las 18:16h del 29-1-04 y 5:53 h del 30-1-04 con valores medios de PM10, PM2,5 y PM1 de 23 µg PM10/$m^3$, 13 µg PM2,5/$m^3$ y 9 µg PM1/$m^3$ (Figura 22, y PM2,5 en PM10 supone un 58%. B) Entre las 5:54 y 11:48h del 30-1-04 con valores medios de PM10, PM2,5 y PM1 de 27 µg PM10/$m^3$, 23 µg PM2,5/$m^3$ y 17 µg PM1/$m^3$ (Figura 22), y PM2,5 en PM10 supone un 85%, existiendo un dominio de partículas finas sobre las gruesas.

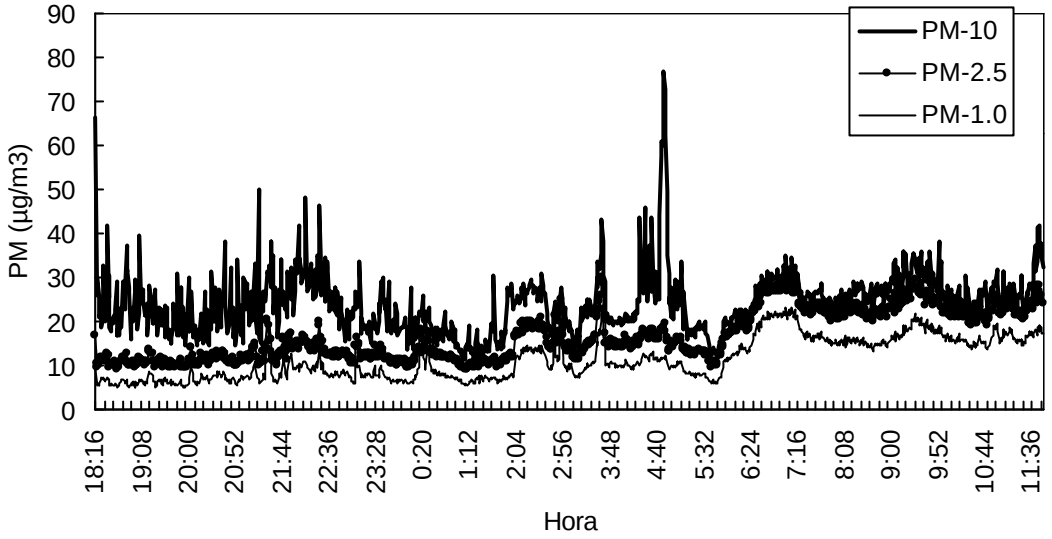



**Figura 22:** *Niveles de PM10, PM2,5 y PM1 y SO2 obtenidos en Campamento.*

INTERQUISA

El muestreo de INTERQUISA se realizó sobre la pista procedente de la salida de Guadarranque en la N-351 bajo viento de dirección Este entre las 16:23 y 18:30 del día 28 de enero de 2004. Del registro continuo obtenido con GRIMM 1107 se ha diferenciado dos grupos de partículas: a) Entre las 16:23 y 16:47 h donde se registraron niveles medios de PM10, PM2,5 y PM1 de 149 µg PM10/$m^3$, 18 µg PM2,5/$m^3$ y 11 µg PM1/$m^3$ (Figura 23). La proporción de PM2,5 en PM10 es 12. y b) Entre las 16:48 y 18:30 h se registraron niveles medios de PM10, PM2,5 y PM1 de 34 µg PM10/$m^3$, 14 µg PM2,5/$m^3$ y 9 µg PM1/$m^3$ (Figura 23). La proporción de PM2,5 en PM10 es 42%, superior a la anterior. No se detectó la presencia de $SO_2$, aunque sí hubo un olor penetrante a ácido acético.

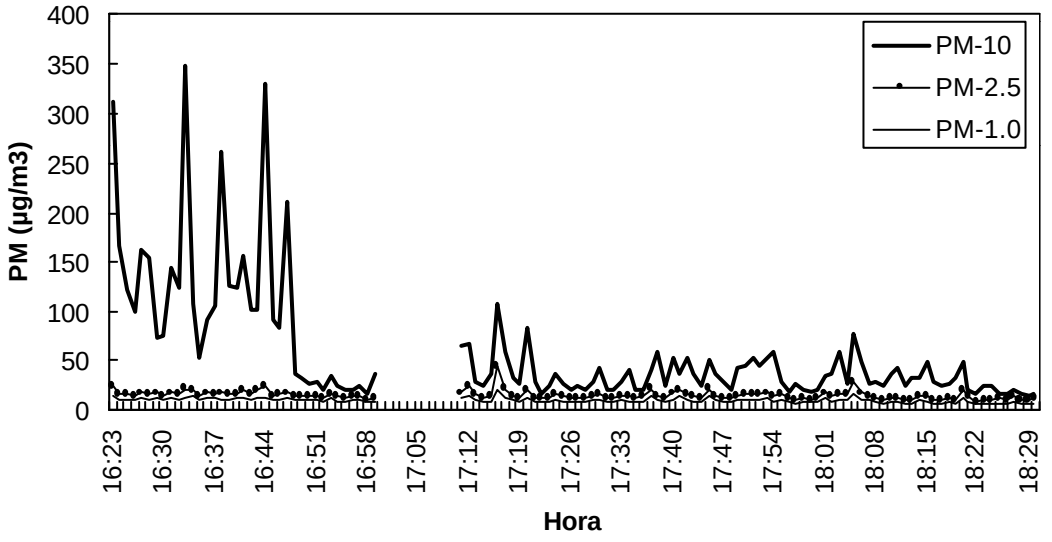



**Figura 23:** *Niveles de PM10, PM2,5 y PM1 obtenidos en INTERQUISA.*

CEPSA en Venta Pérez-Puente Mayorga

El muestreo se realizó el día 26 de enero de 2004 entre las 17:12 y 19:16 h bajo vientos de componente Este, detectándose niveles de 75 µg$SO_2$/$m^3$.

Los niveles medios de PM10, PM2,5 y PM1 obtenidos entre las 17:48 y 19:16 fueron de 16 µg PM10/$m^3$, 10 µg PM2,5/$m^3$ y 6 µg PM1/$m^3$ (Figura 24), con una relación PM2,5/PM10 igual al 60%. Durante el muestreo se alcanzó un valor máximo de 29 µg PM10/$m^3$, 15 µg PM2,5/$m^3$ y 11 µg PM1/$m^3$. Hay que destacar también el fuerte olor a hidrocarburos.

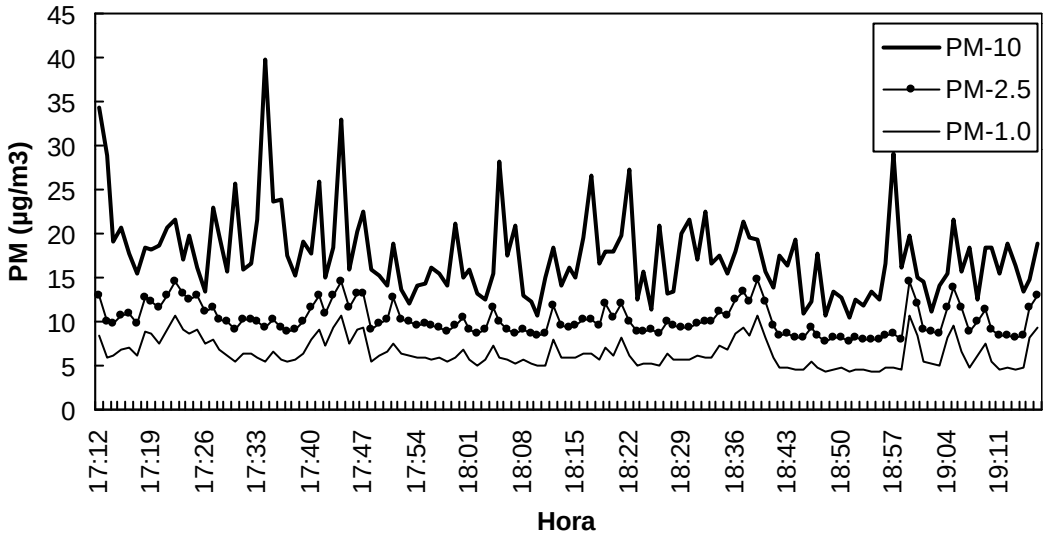



**Figura 24:** *Niveles de PM10, PM2,5 y PM1 y SO2 obtenidos en el cruce Ventas-Puente Mayorga.*

En la Tabla 18 se presentan las concentraciones en µg/$m^3$ y ng/$m^3$ de elementos mayores y traza en PM10 obtenidas durante los muestreos citados Tal como se observa en la Tabla 13, en los muestreos IMP2-i y IMP3-i se han obtenido concentraciones muy elevadas de metales traza, siendo muy superiores (incluso un orden de magnitud) las obtenidas en el muestreo IMP3-i, en las proximidades de ACERINOX.

Como se observa en esta Tabla los perfiles químicos identificados en los muestreos de los penachos atribuidos a ACERINOX son similares, y están representados por la asociación de Cr, Mn, Ni, Cu, W, Zn, Mo, Pb, y Co entre otros. En el muestreo IMP2, realizado en la Barriada CEPSA, destaca también el contenido en V y Co, lo que puede deberse a la mayor influencia de las actividades industriales del complejo petroquímico.

Cabe destacar los resultados obtenidos la Barriada de CEPSA, con concentraciones muy elevadas de Ni en PM10 (>150 ng/$m^3$). Este valor de concentración, aunque puntual, puede considerarse elevado si se compara con el valor guía propuesto por la UE como valor medio anual recomendado (20 ng Ni/$m^3$ en PM10,

European Commission, 2002). Hay que tener en cuenta que el valor objetivo corresponde con la media anual.

Como se ha comentado, el perfil químico obtenido en Barriada CEPSA presenta cierta similitud con el obtenido para las emisiones de ACERINOX (IMP3, Tabla 18), aunque también está relacionado con las emisiones de CEPSA. A este respecto, se espera que la interpretación de los datos disponibles hasta el momento conjuntamente con los obtenidos en próximas campañas puedan contribuir a evaluar la contribución de cada una de estas fuentes.

**Tabla 18:** Niveles de concentración de elementos mayores (en µg/m$^3$) y traza (en ng/m$^3$) en PM10 y PM2,5 obtenidos en la proximidad de focos industriales durante las campañas de verano (IMP-v) y de invierno (IMP-i). CTLB, Central Térmica Los Barrios

| | **IMP1-v** | **IMP2-v** | **IMP1-i** | | **IMP2-i** | | **IMP3-i** | | **IMP4-i** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ACERINOX | Refinería | Desvío Pte.Mayorga | | Barriada CEPSA | | ACERINOX CTLB | | Interquisa | |
| | 20-8-03 | 20-8-03 | 26-1-04 | 26-1-04 | 27-1-04 | 27-1-04 | 27-1-04 | 27-1-04 | 28-1-04 | 28-1-04 |
| | PM10 | PM10 | PM10 | PM2,5 | PM10 | PM2,5 | PM10 | PM2,5 | PM10 | PM2,5 |
| µg/m$^3$ | S1702 | S1703 | S1960 | S1961 | S1935 | S1934 | S1921 | S1922 | S1923 | S1924 |
| PM10 | 110 | 41 | 54 | 43 | 131 | 120 | 334 | 91 | 78 | 60 |
| C total | 12.1 | 3.0 | 19.2 | 13.1 | 16.1 | 8.6 | 26.8 | 16.2 | 15.5 | 3.8 |
| $Al_2O_3$ | 6.4 | 1.7 | 0.5 | 0.7 | 2.5 | 0.9 | 6.2 | 1.9 | <0.5 | 0.8 |
| Ca | 9.8 | 1.4 | 1.2 | 0.6 | 3.8 | 1.4 | 11.2 | 2.6 | 1.0 | 0.7 |
| K | 1.0 | 0.3 | 0.2 | 0.1 | 0.3 | 0.2 | 1.0 | 0.5 | 0.1 | 0.1 |
| Na | 2.2 | 1.0 | 0.9 | 0.3 | 0.9 | 0.4 | 2.4 | 0.9 | 0.3 | 0.2 |
| Mg | 1.7 | 0.3 | 0.2 | 0.1 | 0.3 | 0.2 | 1.3 | 0.5 | 0.1 | 0.1 |
| Fe | 2.6 | 0.5 | 0.3 | 0.2 | 1.4 | 0.8 | 13.3 | 7.4 | 0.2 | 0.2 |
| P | 0.1 | 0.0 | 1.4 | 0.3 | 0.1 | 0.0 | 1.4 | 0.6 | 0.1 | 0.1 |
| $SO_4^{2-}$ | 15.5 | 6.0 | 8.3 | 7.4 | 16.1 | 16.7 | 3.4 | 3.0 | 2.5 | 2.6 |
| $NO_3^-$ | 8.0 | 3.2 | 1.1 | 0.8 | 0.9 | 0.6 | 1.2 | 1.1 | 0.9 | 0.7 |
| $Cl^-$ | 1.9 | 1.4 | 2.2 | 2.0 | 2.4 | 2.2 | 5.4 | 4.2 | 0.6 | 1.3 |
| $NH_4^+$ | 2.3 | 1.5 | 3.0 | 2.6 | 4.8 | 5.2 | 1.3 | 2.0 | 1.0 | 1.2 |
| ng/m$^3$ | | | | | | | | | | |
| Li | 1.1 | 0.4 | 0.7 | 0.2 | 1.6 | 1.2 | 22.1 | 18.9 | 0.2 | 0.1 |
| Ti | 216 | 41 | 23 | 6 | 76 | 49 | 214 | 34 | 21 | 11 |
| V | 35 | 16 | 38 | 29 | 71 | 64 | 22 | 11 | 1 | 1 |
| Cr | 183 | 15 | 2 | 4 | 158 | 100 | 2791 | 1720 | 1 | 4 |
| Mn | 162 | 9 | 7 | 4 | 87 | 70 | 1183 | 975 | 14 | 8 |
| Co | 0.4 | 0.4 | 3 | 2 | 8 | 7 | 21 | 12 | 4 | 1 |
| Ni | 39 | 14 | 46 | 34 | 156 | 128 | 1612 | 1119 | 2 | 4 |
| Cu | <1 | 31 | 41 | 14 | 66 | 69 | 267 | 216 | 146 | 61 |
| Zn | 256 | 124 | 67 | 18 | 166 | 123 | 939 | 643 | <1 | <1 |
| Ga | 0.6 | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 1.1 | 0.8 | 5.6 | 3.8 | 0.2 | 0.1 |
| As | 1.2 | 0.1 | 1.2 | 0.9 | 1.5 | 1.1 | 9.9 | 8.0 | 1.1 | 0.9 |
| Sr | 5.6 | 5.8 | 3.5 | 1.8 | 9.4 | 2.2 | 33.4 | 9.4 | 0.8 | 2.7 |
| Y | 0.3 | 2.7 | 0.2 | 0.4 | 0.2 | | 1.2 | 1.3 | 0.2 | 0.9 |
| Zr | <1 | 32 | 115 | 136 | 147 | 151 | 320 | 263 | 143 | 151 |
| Nb | 1.3 | 0.3 | 0.7 | 0.7 | 1.1 | 0.9 | 4.7 | 1.9 | 0.7 | 0.7 |
| Mo | 49 | 72 | 11 | 14 | 155 | 37 | 881 | 481 | 28 | 36 |
| Cd | 2.2 | 0.4 | 0.1 | 0.7 | 0.6 | 0.5 | 4.2 | 3.3 | 0.3 | 0.7 |
| Sn | <1 | 5.1 | 5.8 | 8.5 | 30.6 | 32.4 | 93.5 | 28.3 | 7.7 | 7.1 |
| Sb | 0.8 | 0.5 | 1.3 | 0.6 | 1.8 | 1.4 | 6.7 | 4.7 | 1.0 | 0.4 |
| Ba | 329 | 71 | 39 | 22 | 28 | 21 | 124 | 16 | 6 | 4 |
| La | 0.7 | 3.6 | 3.8 | 1.9 | 9.5 | 5.4 | 1.5 | 0.6 | <0.1 | 0.3 |
| Ce | 1.1 | 2.1 | 1.5 | 0.4 | 1.3 | 0.6 | 2.9 | 1.1 | <0.1 | 0.6 |
| W | 0.5 | 0.1 | 0.3 | 0.2 | 0.7 | 0.5 | 8.8 | 6.2 | 0.2 | 0.2 |
| Tl | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.1 | 0.0 | 0.0 |
| Pb | 62 | 3 | 4 | 2 | 34 | 31 | 306 | 285 | 4 | 4 |
| Bi | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 0.3 | 2.7 | 2.2 | 0.1 | 0.1 |
| Th | 0.3 | 0.5 | <0.01 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.6 | 0.2 | <0.01 | 0.1 |
| U | 0.1 | 1.2 | 0.0 | 0.2 | <0.01 | <0.01 | 0.0 | 0.7 | <0.01 | 0.5 |

# 2. RESULTADOS DEL ESTUDIO DEL ANÁLISIS DE ESPECIACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE METALES EN PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS

Los resultados obtenidos en cada una de las 4 fracciones (soluble, reducible, oxidable y residual) en muestras de partículas atmosféricas en suspensión, se expresan de dos formas: en primer lugar en concentraciones relativas, es decir, en tantos por ciento (%) de cada fracción respecto de la suma de las 4 fracciones, con el fin de conocer los perfiles de composición química de cada metal, en función de la biodisponibilidad del metal. En base a dichos resultados se han calculado los valores medios para cada una de las 4 fracciones para las muestras PM10 y PM2,5 en cada uno de las 3 estaciones de muestreo para los 16 elementos. También se han presentado en este último informe los intervalos de confianza (con una probabilidad P = 0,05, del 95%) para cada valor medio. Estos valores promedio y, por tanto, los perfiles medios de especiación química se comentan más adelante en este apartado.

En segundo lugar se han expresado los resultados de los perfiles de especiación en concentraciones absolutas de en el aire (en ng de metal por $m^3$ de aire), para conocer el nivel de inmisión real de cada fracción química en el aire respirable. Esto se consigue multiplicando los porcentajes medios de especiación química obtenidos en nuestros análisis por las concentraciones absolutas (en $ng/m^3$) de contenidos totales de metales obtenidas y proporcionados por los investigadores citados anteriormente, para las mismas muestras analizadas.

**Nota**: En las Tablas, el símbolo (+++) dentro de una casilla indica que la fracción correspondiente se encuentra 'mayoritariamente' en las muestras, cuando las otras tres fracciones no se han detectado (no detectado, n.d.). Esto se hace para no indicar un '100%' en la fracción medida mayoritariamente, porcentaje que no sería real debido a que las fracciones 'no detectadas' no implican un '0%' de concentración, sino la 'no detección analítica' con la metodología e instrumentación empleada. Asimismo, las casillas en las que aparece 'n.d.' son aquellas cuyos valores obtenidos quedaron por debajo del límite de detección.

## 2.1. RESULTADOS MEDIOS DE LAS MUESTRAS DE LA LÍNEA DE LA CONCEPCIÓN

Los valores medios de los porcentajes en cada una de las fracciones analizadas en las muestras PM10 se presentan en la Tabla 19 y en la Figura 25.

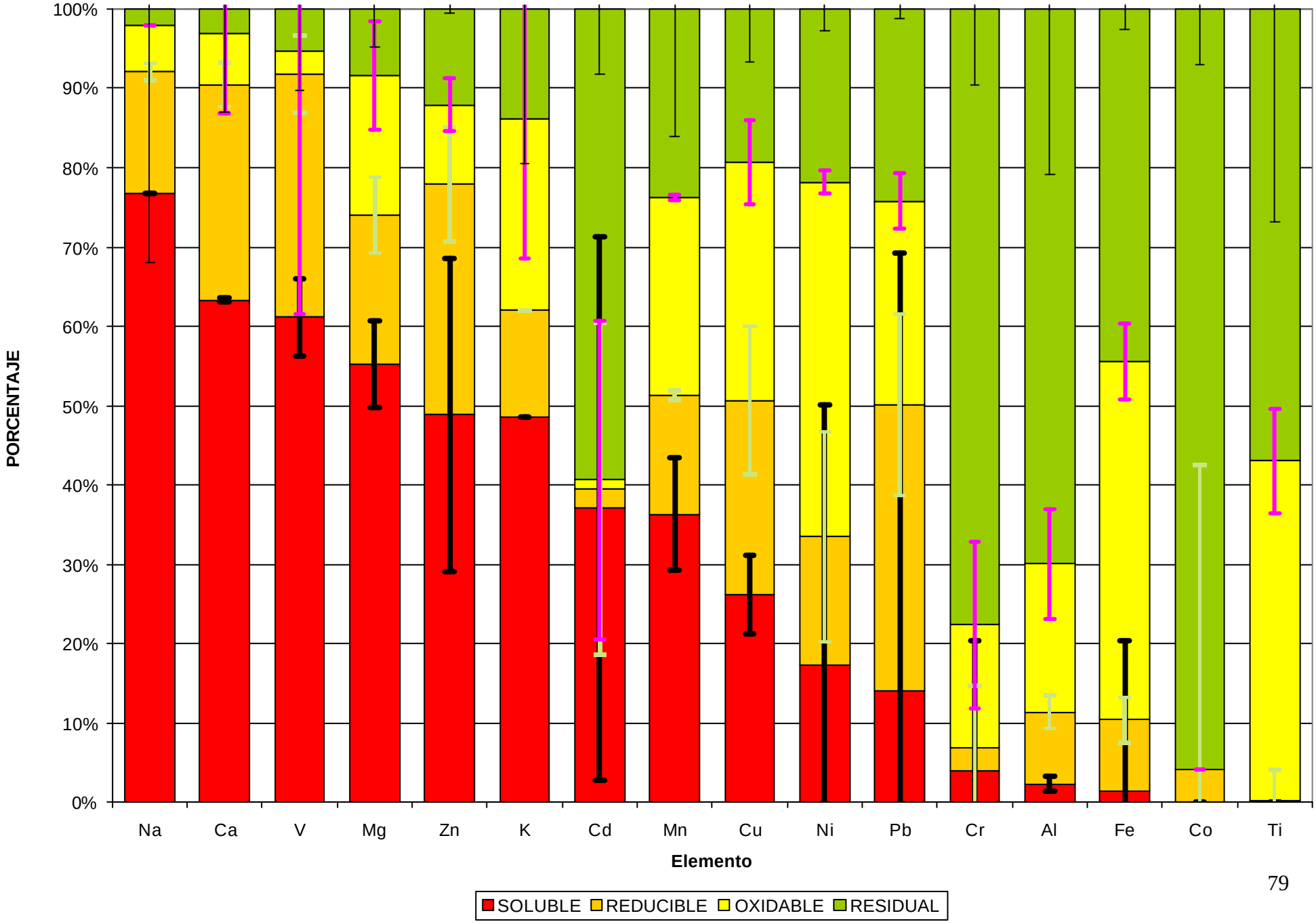
**Tabla 19:** Porcentaje medio de los metales en las cuatro fracciones estudiadas en muestras PM10 de La Línea de la Concepción.

| % | Na | | Ca | | V | | Mg | | Zn | | K | | Cd | | Mn | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC |
| F1 | 76.7 | 0.0 | 63.3 | 0.2 | 61.1 | 4.9 | 55.2 | 5.5 | 48.9 | 19.7 | 48.6 | 0.0 | 37.1 | 34.2 | 36.3 | 7.1 |
| F2 | 15.4 | 1.1 | 27.2 | 2.8 | 30.6 | 4.9 | 18.8 | 4.8 | 29.0 | 7.2 | 13.4 | 0.0 | 2.4 | 20.9 | 15.0 | 0.6 |
| F3 | 5.9 | 0.0 | 6.5 | 10.1 | 3.0 | 33.2 | 17.6 | 6.8 | 10.0 | 3.3 | 24.2 | 17.7 | 1.2 | 20.0 | 24.9 | 0.3 |
| F4 | 2.1 | 31.9 | 3.1 | 13.0 | 5.2 | 10.2 | 8.4 | 4.7 | 12.1 | 0.6 | 13.8 | 19.6 | 59.4 | 8.2 | 23.8 | 16.1 |

| % | Cu | | Ni | | Pb | | Cr | | Al | | Fe | | Co | | Ti | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC |
| F1 | 26.2 | 4.9 | 17.3 | 32.7 | 14.0 | 55.3 | 3.9 | 16.5 | 2.3 | 0.9 | 1.4 | 19.0 | n.d. | | n.d. | |
| F2 | 24.5 | 9.3 | 16.1 | 13.2 | 36.1 | 11.5 | 2.9 | 7.8 | 9.0 | 2.1 | 8.9 | 2.9 | 4.1 | 38.4 | 0.2 | 3.9 |
| F3 | 30.0 | 5.3 | 44.7 | 1.5 | 25.7 | 3.6 | 15.5 | 10.5 | 18.7 | 6.9 | 45.2 | 4.8 | n.d. | | 42.9 | 6.6 |
| F4 | 19.3 | 6.7 | 21.8 | 2.8 | 24.2 | 1.3 | 77.6 | 9.6 | 69.9 | 20.8 | 44.4 | 2.5 | 95.9 | 7.0 | 57.0 | 26.8 |

(+++) Presencia mayoritaria en la fracción (n.d.) no detectado ($\bar{X} \pm LC$ = media ± límite de confianza)

**Figura 25:** *La Línea PM10*



Los valores medios de los porcentajes en cada una de las fracciones analizadas en las muestras PM2,5 se presentan en la Tabla 20 y en la Figura 26.

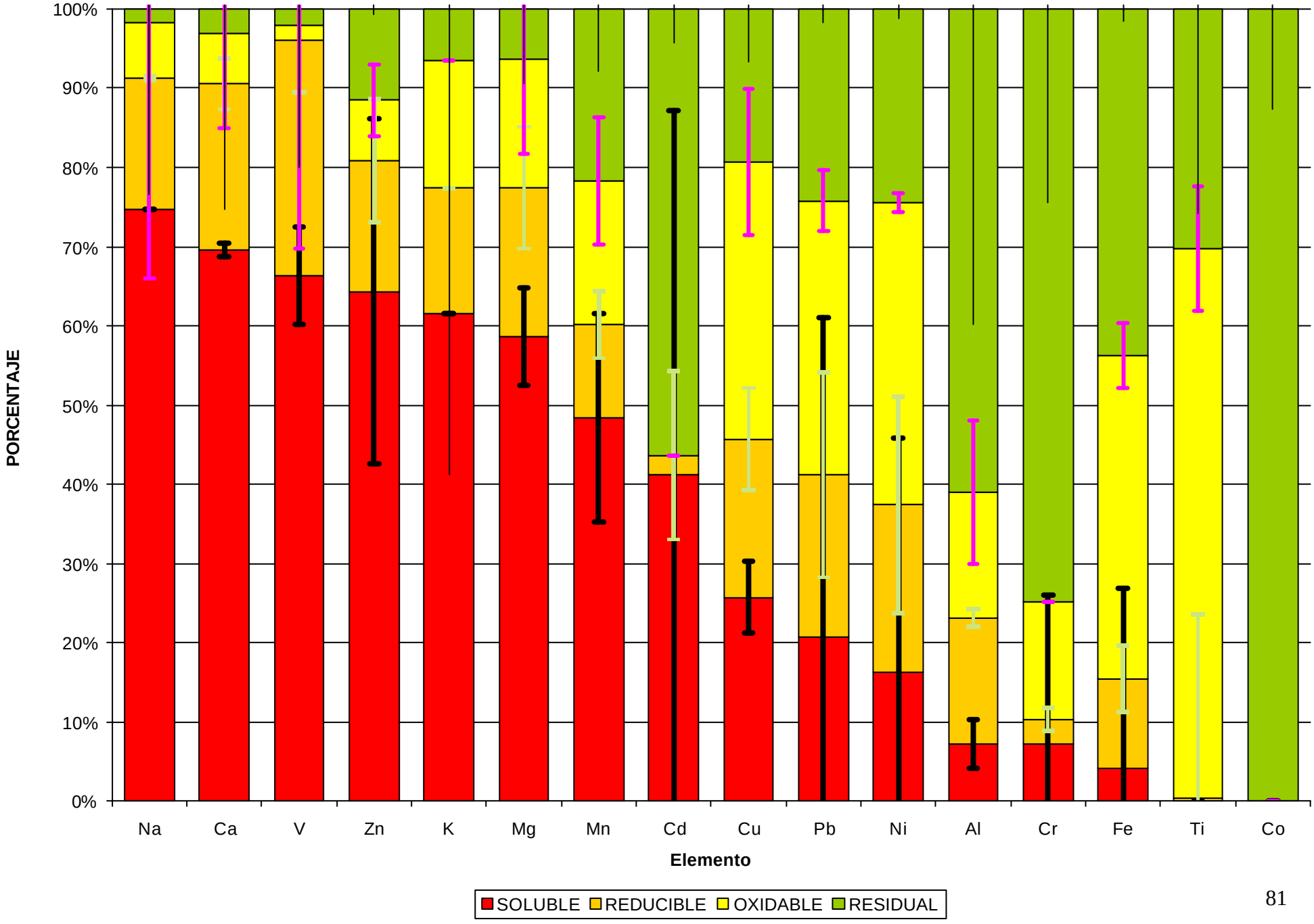
**Tabla 20:** Porcentaje medio de los metales en las cuatro fracciones estudiadas en muestras PM2,5 de La Línea de la Concepción.

| % | Na | | Ca | | V | | Zn | | K | | Mg | | Mn | | Cd | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC |
| F1 | 74.7 | 0.0 | 69.5 | 0.8 | 66.3 | 6.2 | 64.3 | 21.7 | 61.5 | 0.0 | 58.7 | 6.2 | 48.4 | 13.2 | 41.2 | 46.0 |
| F2 | 16.5 | 0.2 | 21.1 | 3.2 | 29.7 | 6.6 | 16.5 | 7.8 | 15.8 | 0.0 | 18.8 | 7.7 | 11.7 | 4.2 | 2.5 | 10.6 |
| F3 | 7.0 | 32.2 | 6.3 | 11.9 | 2.0 | 28.3 | 7.7 | 4.5 | 16.1 | 0.0 | 16.2 | 12.0 | 18.2 | 8.1 | n.d. | |
| F4 | 1.8 | 23.5 | 3.1 | 25.3 | 2.0 | 20.0 | 11.5 | 0.7 | 6.6 | 58.8 | 6.3 | 9.4 | 21.7 | 7.8 | 56.4 | 4.3 |

| % | Cu | | Pb | | Ni | | Al | | Cr | | Fe | | Ti | | Co | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC |
| F1 | 25.7 | 4.6 | 20.7 | 40.2 | 16.2 | 29.5 | 7.2 | 3.1 | 7.1 | 18.9 | 4.2 | 22.5 | n.d. | | n.d. | |
| F2 | 19.9 | 6.5 | 20.5 | 12.9 | 21.2 | 13.7 | 15.9 | 1.1 | 3.1 | 1.5 | 11.2 | 4.2 | 0.5 | 23.1 | n.d. | |
| F3 | 35.0 | 9.2 | 34.6 | 3.8 | 38.2 | 1.2 | 15.9 | 9.0 | 14.9 | 0.0 | 40.8 | 4.1 | 69.2 | 7.8 | n.d. | |
| F4 | 19.4 | 6.7 | 24.2 | 1.8 | 24.4 | 1.3 | 61.0 | 39.7 | 74.8 | 24.4 | 43.8 | 1.6 | 30.3 | 25.9 | +++ | |

(+++) Presencia mayoritaria en la fracción (n.d.) no detectado ($\bar{X} \pm LC$ = media ± límite de confianza)

**Figura 26:** *La Línea PM2,5*



## 2.2. RESULTADOS MEDIOS DE LAS MUESTRAS DE ALGECIRAS

Los valores medios de los porcentajes en cada una de las fracciones analizadas en las muestras PM10 se presentan en la Tabla 21 y en la Figura 27.

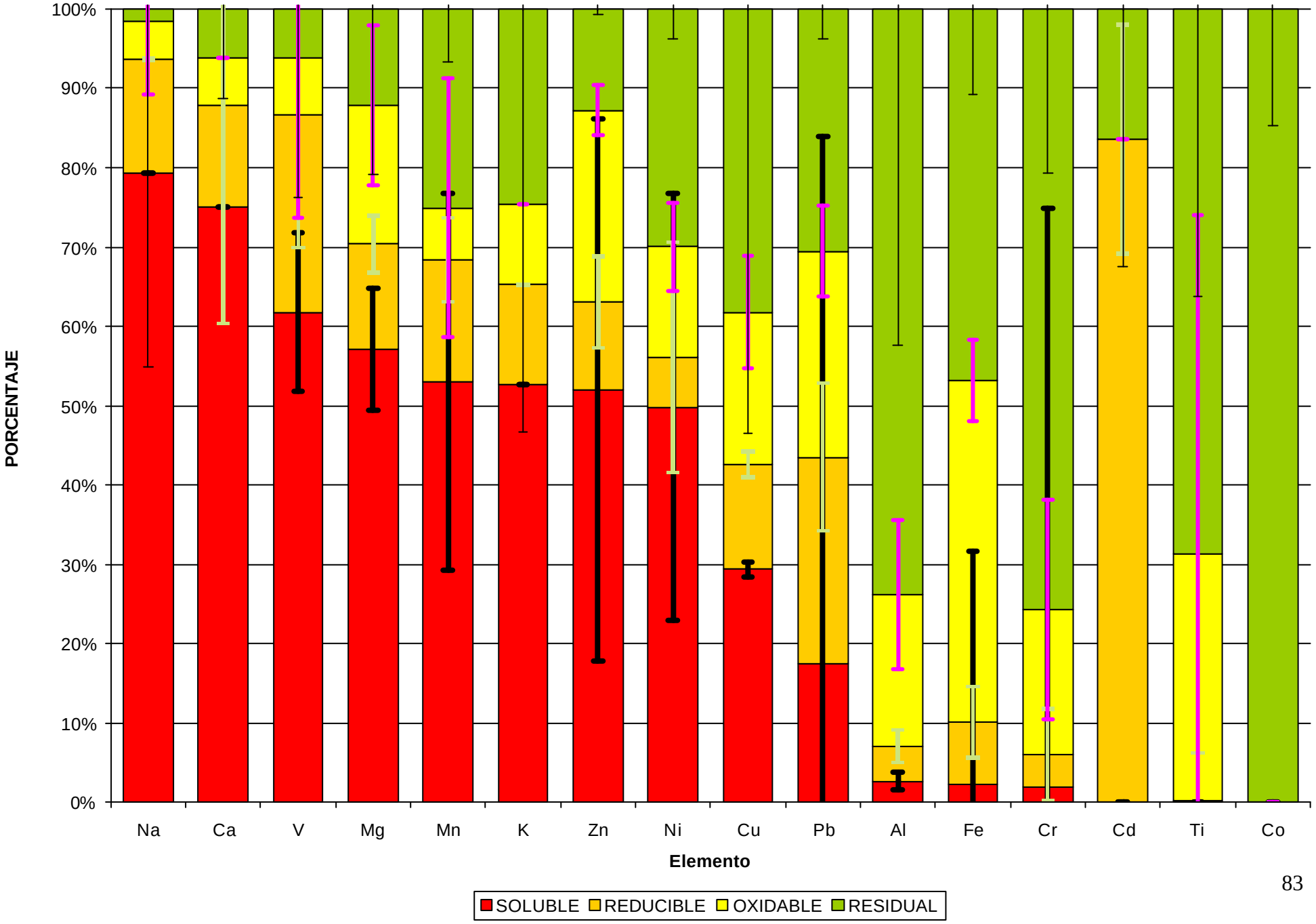
**Tabla 21:** Porcentaje medio de los metales en las cuatro fracciones estudiadas en muestras PM10 Algeciras.

| % | Na | | Ca | | V | | Mg | | Mn | | K | | Zn | | Ni | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC |
| F1 | 79.3 | 0.0 | 75.0 | 0.0 | 61.8 | 9.9 | 57.0 | 7.7 | 53.0 | 23.7 | 52.6 | 0.0 | 52.0 | 34.2 | 49.8 | 26.9 |
| F2 | 14.4 | 0.1 | 12.8 | 27.4 | 24.9 | 16.8 | 13.3 | 3.6 | 15.4 | 5.3 | 12.6 | 0.0 | 11.0 | 5.8 | 6.3 | 14.5 |
| F3 | 4.8 | 9.3 | 6.1 | 0.0 | 7.1 | 20.2 | 17.5 | 10.1 | 6.5 | 16.3 | 10.2 | 0.0 | 24.1 | 3.1 | 14.0 | 5.6 |
| F4 | 1.5 | 45.2 | 6.1 | 11.3 | 6.2 | 23.8 | 12.2 | 20.8 | 25.1 | 6.6 | 24.6 | 53.4 | 12.8 | 0.7 | 30.0 | 3.8 |

| % | Cu | | Pb | | Al | | Fe | | Cr | | Cd | | Ti | | Co | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC |
| F1 | 29.4 | 1.0 | 17.4 | 66.5 | 2.7 | 1.1 | 2.3 | 29.3 | 1.9 | 73.0 | n.d. | | n.d. | | n.d. | |
| F2 | 13.2 | 1.6 | 26.1 | 9.3 | 4.4 | 2.1 | 7.8 | 4.5 | 4.1 | 5.8 | 83.5 | 14.4 | 0.3 | 5.9 | n.d. | |
| F3 | 19.2 | 7.2 | 26.0 | 5.7 | 19.1 | 9.4 | 43.1 | 5.2 | 18.4 | 13.8 | n.d. | | 31.1 | 42.6 | n.d. | |
| F4 | 38.2 | 53.4 | 30.6 | 3.8 | 73.8 | 42.4 | 46.8 | 10.7 | 75.6 | 20.8 | 16.5 | 32.5 | 68.6 | 36.2 | +++ | |

(+++) Presencia mayoritaria en la fracción (n.d.) no detectado ($\bar{X} \pm LC$ = media ± límite de confianza)

**Figura 27:** *Algeciras PM10*



Los valores medios de los porcentajes en cada una de las fracciones analizadas en las muestras PM2,5 se presentan en la Tabla 22 y en la Figura 28.

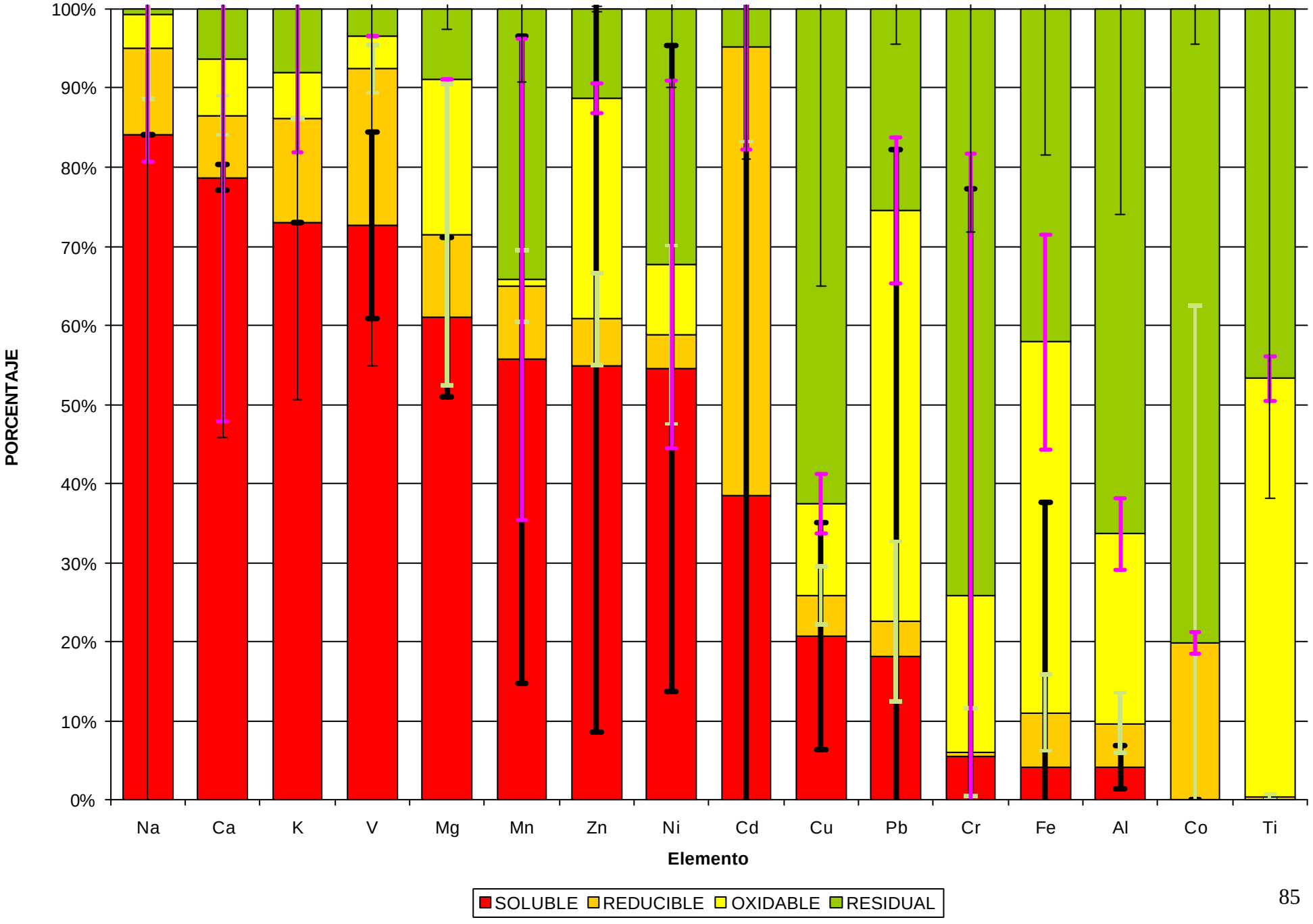
**Tabla 22:** Porcentaje medio de los metales en las cuatro fracciones estudiadas en muestras PM2,5 de Algeciras.

| % | Na | | Ca | | K | | V | | Mg | | Mn | | Zn | | Ni | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC |
| F1 | 84.1 | 0.0 | 78.7 | 1.6 | 73.0 | 0.0 | 72.6 | 11.8 | 61.1 | 10.1 | 55.7 | 41.0 | 54.9 | 46.3 | 54.6 | 40.8 |
| F2 | 10.9 | 6.4 | 7.9 | 2.5 | 13.2 | 0.2 | 19.8 | 3.1 | 10.4 | 19.0 | 9.3 | 4.5 | 5.9 | 5.8 | 4.3 | 11.3 |
| F3 | 4.2 | 0.0 | 7.1 | 15.1 | 5.8 | 26.6 | 4.1 | 10.6 | 19.7 | 0.0 | 0.9 | 55.9 | 27.9 | 2.8 | 8.9 | 6.5 |
| F4 | 0.7 | 135.7 | 6.3 | 54.1 | 8.1 | 49.5 | 3.5 | 45.1 | 8.9 | 2.6 | 34.2 | 9.3 | 11.3 | 0.4 | 32.3 | 9.9 |

| % | Cd | | Cu | | Pb | | Cr | | Fe | | Al | | Co | | Ti | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC |
| F1 | 38.5 | 131.0 | 20.7 | 14.3 | 18.2 | 64.0 | 5.5 | 71.7 | 4.2 | 33.5 | 4.2 | 2.7 | n.d. | | n.d. | |
| F2 | 56.7 | 12.0 | 5.1 | 3.7 | 4.4 | 10.1 | 0.5 | 5.5 | 6.9 | 4.8 | 5.5 | 3.8 | 19.9 | 42.5 | 0.4 | 0.4 |
| F3 | n.d. | | 11.7 | 41.3 | 52.0 | 6.2 | 19.8 | 10.4 | 46.9 | 0.6 | 23.9 | 26.7 | n.d. | | 52.8 | 21.0 |
| F4 | 4.8 | 19.0 | 62.5 | 35.0 | 25.4 | 4.5 | 74.2 | 28.2 | 42.1 | 18.5 | 66.4 | 25.9 | 80.1 | 4.5 | 46.8 | 61.8 |

(+++) Presencia mayoritaria en la fracción (n.d.) no detectado (X ± LC = media ± límite de confianza)

**Figura 28:** *Algeciras PM2,5*



## 2.3. RESULTADOS MEDIOS DE LAS MUESTRAS DE LOS BARRIOS

Los valores medios de los porcentajes en cada una de las fracciones analizadas en las muestras PM10 se presentan en la Tabla 23 y en la Figura 29.

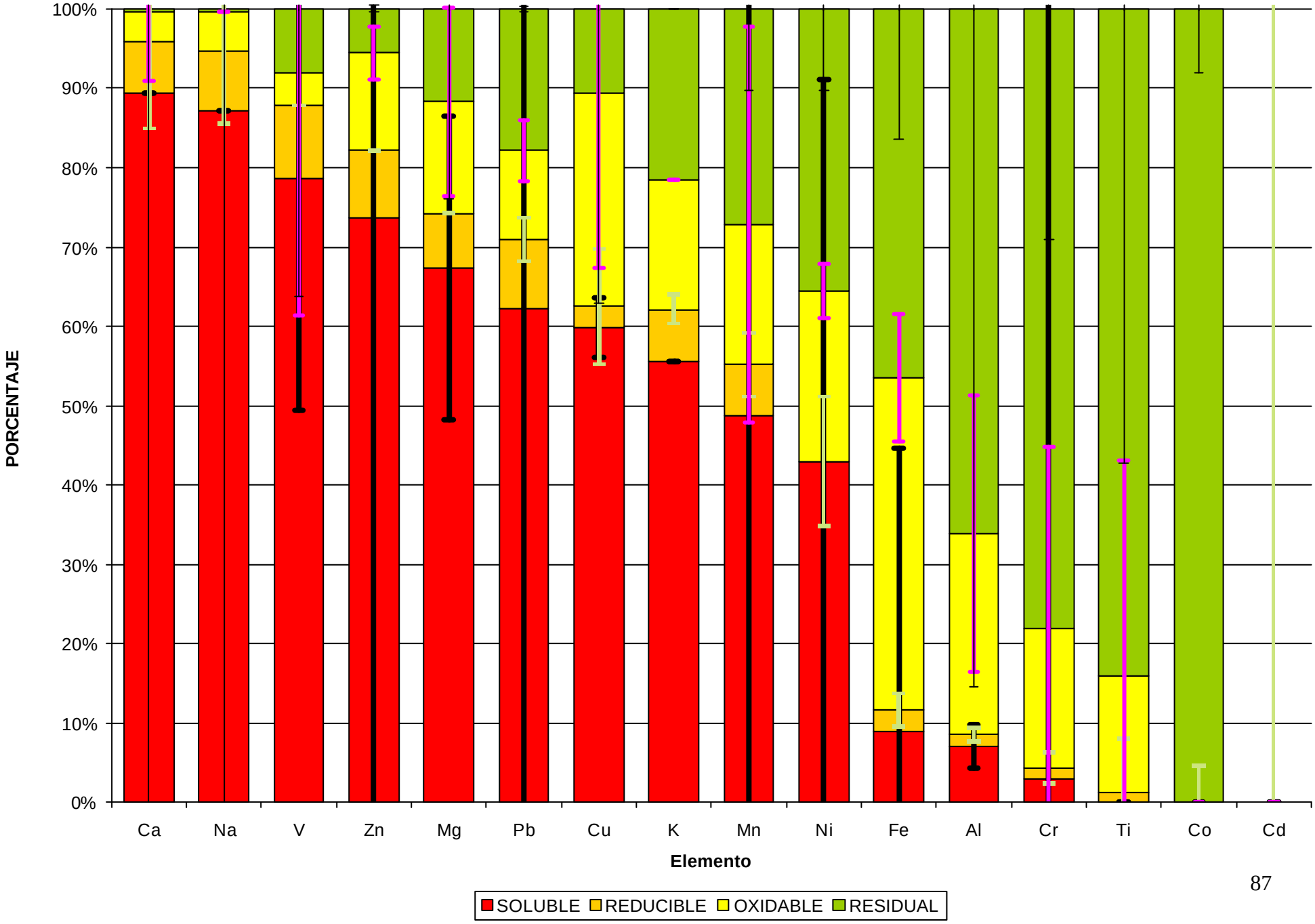
**Tabla 23:** Porcentaje medio de los metales en las cuatro fracciones estudiadas en muestras PM10 Los Barrios.

| % | Ca | | Na | | V | | Zn | | Mg | | Pb | | Cu | | K | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC |
| F1 | 89.4 | 0.0 | 87.1 | 0.0 | 78.7 | 29.2 | 73.6 | 75.6 | 67.4 | 19.1 | 62.2 | 97.6 | 59.8 | 3.7 | 55.6 | 0.0 |
| F2 | 6.4 | 1.3 | 7.6 | 0.0 | 9.1 | 0.0 | 8.5 | 8.2 | 6.9 | 3.8 | 8.7 | 8.1 | 2.6 | 2.2 | 6.5 | 0.0 |
| F3 | 3.9 | 8.7 | 4.9 | 0.0 | 4.1 | 30.5 | 12.3 | 3.4 | 14.0 | 11.9 | 11.2 | 3.9 | 26.9 | 22.1 | 16.3 | 0.0 |
| F4 | 0.3 | 169.0 | 0.4 | 144.2 | 8.1 | 36.3 | 5.6 | 0.4 | 11.7 | 24.0 | 17.9 | 0.3 | 10.6 | 37.1 | 21.6 | 0.0 |

| % | Mn | | Ni | | Fe | | Al | | Cr | | Ti | | Co | | Cd | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC | $\bar{X}$ | ± LC |
| F1 | 48.7 | 59.6 | 43.0 | 48.1 | 8.9 | 35.7 | 7.1 | 2.7 | 3.0 | 118.7 | n.d. | | n.d. | | n.d. | |
| F2 | 6.5 | 3.0 | n.d. | | 2.8 | 8.6 | 1.4 | 1.8 | 1.3 | 9.4 | 1.2 | 1.0 | n.d. | | n.d. | |
| F3 | 17.7 | 25.0 | 21.4 | 3.4 | 41.9 | 8.0 | 25.3 | 17.4 | 17.7 | 22.8 | 14.6 | 27.3 | n.d. | | n.d. | |
| F4 | 27.2 | 10.3 | 35.6 | 10.4 | 46.5 | 16.5 | 66.2 | 85.5 | 78.0 | 29.1 | 84.2 | 57.2 | +++ | | n.d. | |

(+++) Presencia mayoritaria en la fracción (n.d.) no detectado ($\bar{X} \pm LC$ = media ± límite de confianza)

**Figura 29:** *Los Barrios PM10*



## 2.4. CONTENIDOS TOTALES MEDIOS Y TRANSFORMACIÓN DE LOS PORCENTAJES MEDIOS DE LA ESPECIACIÓN QUÍMICA EN NIVELES DE INMISIÓN

Se presentan aquí los valores medios de contenidos totales de metales obtenidos a partir de los datos de la Tabla 24 para las muestras de PM10 y PM2,5 de La Línea de la Concepción y de Algeciras. Estos valores han sido promediados para las muestras analizadas en contenidos totales que han sido también analizadas en especiación química.

**Tabla 24:** Media de los metales analizados en contenidos totales (ng/m$^3$).

| | **Zn** | **Pb** | **Ni** | **Co** | **Cd** | **Fe** | **Mn** | **Cr** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **La Línea PM10** | 64,2 | 10,6 | **17,9** | 0,50 | 0,22 | 475,9 | 14,4 | 22,1 |
| **La Línea PM2,5** | 45,0 | 8,1 | **13,3** | 0,29 | 0,14 | 145,7 | 5,3 | 12,7 |
| **Algeciras PM10** | 50,3 | 6,0 | **10,6** | 0,25 | 0,11 | 337,3 | 7,7 | 6,8 |
| **Algeciras PM2,5** | 48,4 | 6,0 | **14,1** | 0,22 | 0,09 | 132,1 | 5,5 | 6,8 |
| | **Mg** | **V** | **Cu** | **Ti** | **Al** | **Ca** | **Na** | **K** |
| **La Línea PM10** | 403,1 | 27,2 | 9,6 | 28,1 | 1024,7 | 1562,5 | 2120,9 | 293,1 |
| **La Línea PM2,5** | 92,3 | 24,8 | 7,0 | 7,3 | 484,5 | 305,7 | 512,2 | 124,4 |
| **Algeciras PM10** | 266,3 | 23,3 | 26,8 | 22,3 | 665,9 | 1001 | 1421,8 | 238,3 |
| **Algeciras PM2,5** | 70,1 | 32,9 | 18,1 | 12,3 | 868,3 | 275,0 | 365,8 | 131,9 |

Fuente: obtenidos a partir de los datos de los Dres. Alastuey, Querol y De la Rosa.

A estos datos se le han aplicado los porcentajes medios obtenidos en el análisis de especiación de cada uno de los tipos de muestras en las dos estaciones de muestreo. Los resultados de las concentraciones de las cuatro fracciones químicas expresadas en ng/m$^3$ se presentan el las Tablas 25, 26, 27 y 28 para cada una de las estaciones de muestreo.

**Tabla 25**: Aplicación de los porcentajes medios obtenidos en la especiación química a los valores medios obtenidos en contenidos totales en La Línea de la Concepción en muestras PM10 (ng/m$^3$).

| | **Zn** | **Pb** | **Ni** | **Co** | **Cd** | **Fe** | **Mn** | **Cr** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Frac. 1** | 31,4 | 1,48 | **3,10** | n.d. | 0,08 | 6,8 | 5,23 | 0,87 |
| **Frac. 2** | 18,6 | 3,83 | **2,89** | 0,02 | 0,01 | 42,5 | 2,16 | 0,65 |
| **Frac. 3** | 6,4 | 2,72 | **8,01** | n.d. | n.d. | 215,1 | 3,59 | 3,42 |
| **Frac. 4** | 7,8 | 2,57 | **3,90** | 0,48 | 0,13 | 211,5 | 3,43 | 17,16 |
| | **Mg** | **V** | **Cu** | **Ti** | **Al** | **Ca** | **Na** | **K** |
| **Frac. 1** | 222,5 | 16,62 | 2,51 | n.d. | 24,1 | 988,6 | 1626,4 | 142,5 |
| **Frac. 2** | 75,8 | 8,34 | 2,35 | 0,04 | 92,5 | 424,8 | 326,1 | 39,2 |
| **Frac. 3** | 71,0 | 0,82 | 2,88 | 12,05 | 191,6 | 101,4 | 124,4 | 70,8 |
| **Frac. 4** | 33,8 | 1,42 | 1,86 | 16,01 | 716,5 | 47,7 | 44,1 | 40,6 |

**Tabla 26:** Aplicación de los porcentajes medios obtenidos en la especiación química a los valores medios obtenidos en contenidos totales en La Línea de la Concepción en muestras PM2,5 (ng/m$^3$).

| | **Zn** | **Pb** | **Ni** | **Co** | **Cd** | **Fe** | **Mn** | **Cr** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Frac. 1** | 28,95 | 1,68 | **2,16** | n.d. | 0,06 | 6,2 | 2,57 | 0,91 |
| **Frac. 2** | 7,42 | 1,66 | **2,81** | n.d. | n.d. | 16,3 | 0,62 | 0,40 |
| **Frac. 3** | 3,44 | 2,80 | **5,09** | n.d. | n.d. | 59,4 | 0,96 | 1,89 |
| **Frac. 4** | 5,18 | 1,96 | **3,24** | 0,29 | 0,08 | 63,8 | 1,15 | 9,50 |
| | **Mg** | **V** | **Cu** | **Ti** | **Al** | **Ca** | **Na** | **K** |
| **Frac. 1** | 54,2 | 16,45 | 1,80 | n.d. | 34,8 | 212,5 | 382,8 | 76,5 |
| **Frac. 2** | 17,3 | 7,36 | 1,40 | 0,03 | 77,2 | 64,4 | 84,5 | 19,7 |
| **Frac. 3** | 15,0 | 0,49 | 2,45 | 5,05 | 77,1 | 19,4 | 35,8 | 20,0 |
| **Frac. 4** | 5,8 | 0,50 | 1,36 | 2,21 | 295,4 | 9,5 | 9,1 | 8,2 |

**Tabla 27:** Aplicación de los porcentajes medios obtenidos en la especiación química a los valores medios obtenidos en contenidos totales en Algeciras en muestras PM10 (ng/m$^3$).

| | **Zn** | **Pb** | **Ni** | **Co** | **Cd** | **Fe** | **Mn** | **Cr** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Frac. 1** | 26,2 | 1,04 | **5,28** | n.d. | n.d. | 7,7 | 4,08 | 0,13 |
| **Frac. 2** | 5,6 | 1,56 | **0,66** | n.d. | 0,09 | 26,4 | 1,19 | 0,28 |
| **Frac. 3** | 12,1 | 1,56 | **1,48** | n.d. | n.d. | 145,2 | 0,50 | 1,25 |
| **Frac. 4** | 6,4 | 1,83 | **3,18** | 0,25 | 0,02 | 158,0 | 1,93 | 5,14 |
| | **Mg** | **V** | **Cu** | **Ti** | **Al** | **Ca** | **Na** | **K** |
| **Frac. 1** | 151,9 | 14,40 | 7,87 | n.d. | 17,8 | 750,7 | 1127,2 | 125,4 |
| **Frac. 2** | 35,5 | 5,80 | 3,54 | 0,06 | 29,3 | 128,2 | 204,9 | 30,1 |
| **Frac. 3** | 46,6 | 1,66 | 5,15 | 6,94 | 127,4 | 60,6 | 68,4 | 24,3 |
| **Frac. 4** | 32,4 | 1,44 | 10,24 | 15,31 | 491,3 | 61,4 | 21,4 | 58,6 |

**Tabla 28**: Aplicación de los porcentajes medios obtenidos en la especiación química a los valores medios obtenidos en contenidos totales en Algeciras en muestras PM2,5 (ng/m$^3$).

| | **Zn** | **Pb** | **Ni** | **Co** | **Cd** | **Fe** | **Mn** | **Cr** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Frac. 1** | 26,6 | 1,09 | **7,69** | n.d. | 0,03 | 5,5 | 3,06 | 0,37 |
| **Frac. 2** | 2,8 | 0,26 | **0,60** | 0,04 | 0,05 | 9,1 | 0,51 | 0,03 |
| **Frac. 3** | 13,5 | 3,12 | **1,25** | n.d. | n.d. | 61,9 | 0,05 | 1,35 |
| **Frac. 4** | 5,5 | 1,52 | **4,55** | 0,18 | n.d. | 55,6 | 1,88 | 5,04 |
| | **Mg** | **V** | **Cu** | **Ti** | **Al** | **Ca** | **Na** | **K** |
| **Frac. 1** | 42,80 | 23,87 | 3,75 | n.d. | 36,2 | 216,4 | 307,8 | 96,2 |
| **Frac. 2** | 7,29 | 6,53 | 0,92 | 0,05 | 47,9 | 21,7 | 40,0 | 17,4 |
| **Frac. 3** | 13,80 | 1,35 | 2,11 | 6,50 | 207,9 | 19,5 | 15,4 | 7,6 |
| **Frac. 4** | 6,22 | 1,15 | 11,32 | 5,75 | 576,3 | 17,4 | 2,6 | 10,6 |

# 3. RESULTADOS DEL ESTUDIO DE LA PRESENCIA Y NIVELES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS SEMIVOLÁTILES EN LA ATMÓSFERA DE PUENTE MAYORGA

Como estudio adicional a los niveles de compuestos orgánicos semivolátiles en el aire del Campo de Gibraltar, en septiembre de 2004 se tomaron muestras en Puente Mayorga, en concreto el punto de muestreo se ubicó en el recinto de la Central Térmica Bahía de Algeciras, en la zona más cercana a la Barriada de CEPSA. En la Tabla 29 se resumen las características y condiciones de la toma de muestra.

**Tabla 29:** Puente Mayorga. Descripción del punto de muestreo: Punto de muestreo situado en un extremo del recinto de la Central Térmica en el punto más cercano a la Barriada de CEPSA, a unos 12 m de la unidad móvil instalada por la Junta de Andalucía y a unos 500 m del recinto de la refinería de CEPSA. Zona con intensidad de tráfico baja o nula.

| PUNTO DE MUESTREO: Barriada de CEPSA. | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Código muestra** | **Fecha** | **Hora Inicio** | **Hora Final** | **Vol. aire ($m^3$)** | **Temp. ($^oC$)** | **% Humedad** | **Direcc. Viento** | **Vel. Viento (km/h)** |
| BC-1 | 16/09/2004 | 17:55 | 19:55 | 40 | 23,5 | 73 | Este | 2,5 |
| BC-2 | 16/09/2004 | 20:13 | 22:12 | 40 | 21,7 | 79 | Este | 0,65 |
| BC-3 | 17/09/2004 | 8:38 | 10:36 | 40 | 21,8 | 79 | Este | 2,84 |
| BC-4 | 17/09/2004 | 10:55 | 12:55 | 40 | 23,7 | 72 | Este | 3,55 |
| BC-5 | 17/09/2004 | 13:58 | 16:12 | 44 | 24,8 | 66 | Este | 2,58 |
| BC-6 | 17/09/2004 | 16:35 | 18:35 | 40 | 24,3 | 70 | Este | 2,35 |
| Blanco Campo | 17/09/2004 | 13:15 | 13:45 | ---- | 24,3 | 68 | Este | 2,28 |

Datos meteorológicos medidos en la unidad móvil instalada por la Junta de Andalucía en Puente Mayorga.

## 3.1. BIFENILOS POLICLORADOS (PCBs)

En la Figura 30 se muestra el perfil cualitativo de PCBs detectado en la Barriada de CEPSA así como los niveles de PCBs totales medidos en cada una de las muestras analizadas. La distribución cualitativa es similar a la obtenida en otros puntos de muestreo de la zona. Desde el punto de vista cuantitativo, los niveles medios medidos en la Barriada de CEPSA (322 ± 97 $pg/m^3$) se sitúan en el extremo superior del intervalo de concentraciones detectadas en el Campo de Gibraltar en verano (437 ± 296 $pg/m^3$ y 174 ± 34 $pg/m^3$, en Los Barrios y La Línea, respectivamente), pero en cualquier caso corresponden a una situación de contaminación de fondo, típica de zonas rurales o urbanas poco contaminadas por estos compuestos.

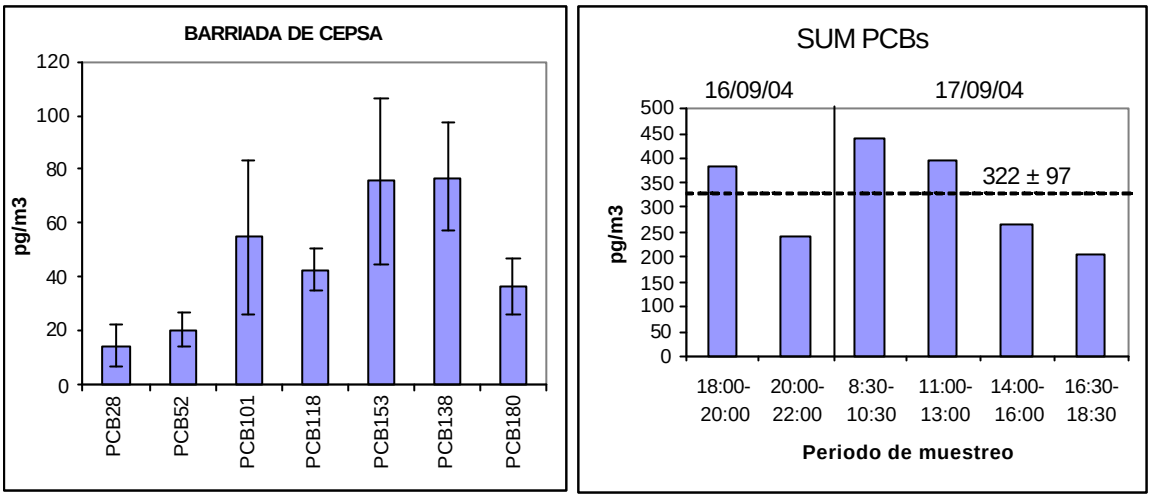



**Figura 30:** *Distribución cualitativa y cuantitativa de PCBs en el aire de la Barriada de CEPSA. Sum PCBs corresponde a la suma de los 7 congéneres analizados. La línea punteada corresponde al valor medio de concentración indicado.*

### 3.2. HEXACLOROBENCENO (HCB)

En la Figura 31 se indican los niveles de HCB detectados en la Barriada de CEPSA. Tal y como se observó en los otros puntos analizados, las concentraciones detectadas son muy uniformes entre las diferentes muestras analizadas. Los valores medidos en este caso (126 ± 24 pg/m$^3$) son ligeramente superiores a los detectados en La Línea de la Concepción y Los Barrios en verano (70-77 pg/m$^3$), pero pueden considerarse bajos, típicos de zonas urbanas no afectadas por las fuentes de contaminación directa.

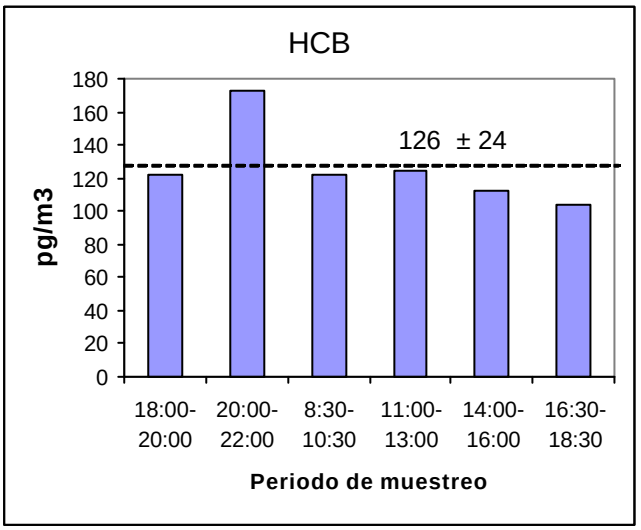



**Figura 31:** *Niveles de HCB en el aire de la Barriada de CEPSA. La línea punteada indica el valor medio de todas las muestras analizadas.*

### 3.3. DDT Y DERIVADOS

En la Figura 32 se muestran los niveles de DDE y DDT medidos en las muestras de aire tomadas en Puente Mayorga. En prácticamente todas las muestras predomina el producto de degradación (pp'-DDE) sobre el plaguicida original, aunque las relaciones DDE/DDT son cercanas a la unidad (1,6 ± 0,8 pg/$m^3$), en consonancia con lo observado en las muestras tomadas en verano en otros puntos de la zona.

Los niveles de DDE (25 ± 8 pg/$m^3$) son similares a los medidos en La Línea de la Concepción y Los Barrios en verano, mientras que la concentración de DDT (16 ± 4 pg/$m^3$) es del orden de la detectada en La Línea e inferior a la de Los Barrios. En todo caso corresponden a niveles de contaminación bajos, similares a los publicados para zonas alejadas de las fuentes de contaminación.

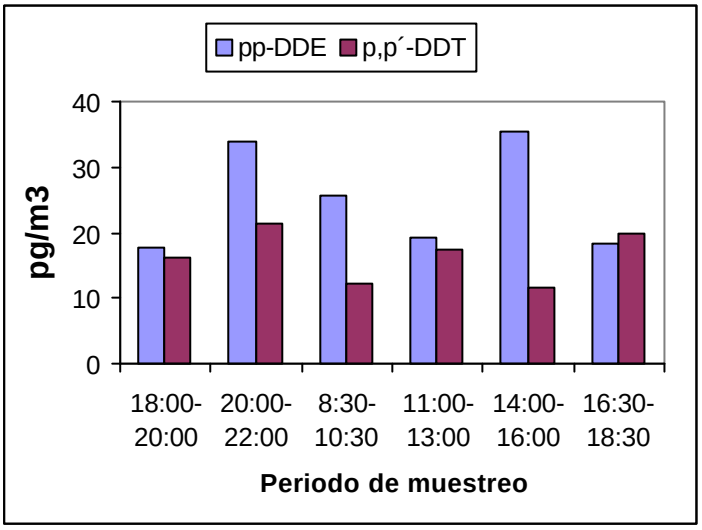



**Figura 32:** *Niveles de DDT y derivados medidos en el aire de la Barriada de CEPSA.*

### 3.4. HEXACLOROCICLOHEXANOS (HCHs)

En la Figura 33 se resumen los niveles de HCHs medidos en la Barriada de CEPSA. En todas las muestras predomina claramente el isómero γ, acorde con la aplicación actual de este plaguicida frente a la mezcla técnica utilizada en el pasado.

Los niveles detectados son bastante uniformes para ambos isómeros con una concentración media de á-HCH de 34 ± 5 pg/$m^3$ y 157 ± 29 pg/$m^3$ para el caso del γ-HCH. En ambos casos los niveles son claramente inferiores a los detectados en La Línea de la Concepción y Los Barrios en verano, y corresponderían a una zona poco contaminada.

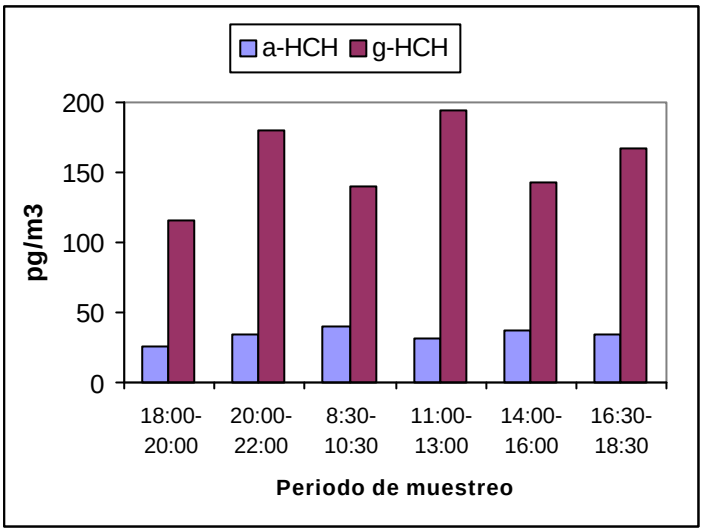



**Figura 33:** *Niveles de HCHs en el aire de la Barriada de CEPSA.*

### 3.5. ENDOSULFANOS

En los análisis realizados en otros puntos de muestreo del Campo de Gibraltar en verano se registraron concentraciones muy altas de endosulfanos, en particular en Los Barrios, con un predominio del isómero α (relación α/β media 1,4 ± 0,9), indicativo de una aplicación reciente de este plaguicida en la zona. Estos resultados concuerdan con lo observado en la barriada de CEPSA (Figura 34), donde las concentraciones de estos compuestos, especialmente del isómero α son relativamente elevadas (entre 150 y 485 pg/m$^3$), si se considera que el punto de muestreo se encuentra en una zona con fuentes de contaminación fundamentalmente industriales.

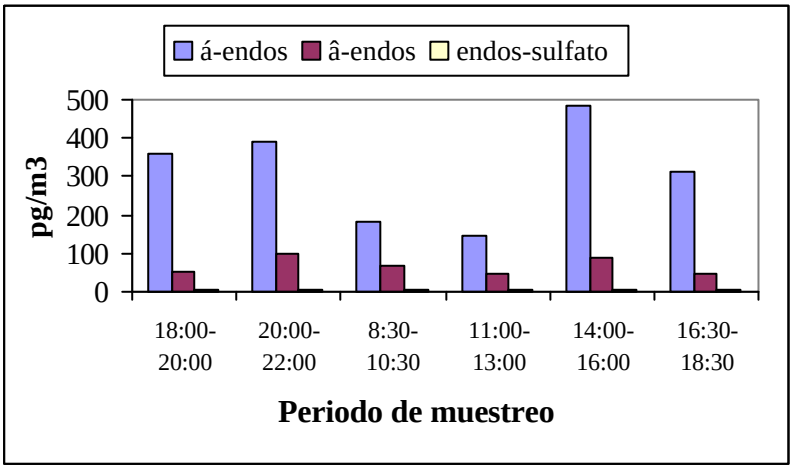



**Figura 34:** *Niveles de endosulfanos en la Barriada de CEPSA.*

Las concentraciones del â-endosulfano son inferiores, del orden de 50 a 100 pg/m$^3$, así como los niveles del principal producto de degradación el endosufano-sulfato (3,7-7,3 pg/m$^3$), lo que indica una aplicación reciente del producto activo.

Estos resultados confirman la presencia de una contaminación generalizada por este plaguicida en toda la zona en épocas cálidas.

### 3.6. POLIBROMO DIFENIL ÉTERES (PDBEs)

Se midieron los niveles de 40 homólogos de PBDEs en las muestras de aire recogidas en la Barriada de CEPSA, detectándose únicamente 7 compuestos por encima del límite de cuantificación, del orden de 0,2-1 ppb dependiendo del compuesto. En la Figura 35 se muestran los niveles de estos 7 compuestos donde se puede observar el predominio claro del PBDE 47, que representa el 80 % del total de PBDEs detectados, con una concentración media de 700 ± 140 pg/m$^3$, mientras que las concentraciones del resto de compuestos detectados oscila entre los 20 y los 40 pg/m$^3$.

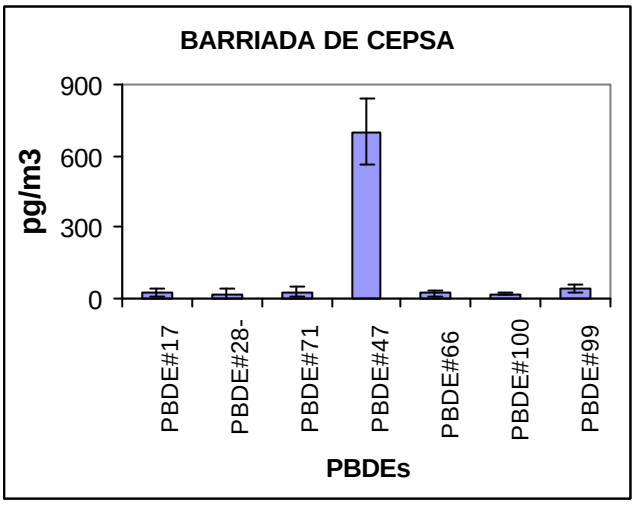



**Figura 35:** *Niveles de los diferentes congéneres de PBDEs detectados en el aire de la Barriada de CEPSA.*

Desde el punto de vista cuantitativo los mayores niveles se han detectado en la muestra tomada en la tarde del día 16 de septiembre con 1260 pg/m$^3$ (Figura 36), mientras que en el resto de muestras analizadas se detectan unas concentraciones muy uniformes, en torno a los 800 pg/m$^3$.

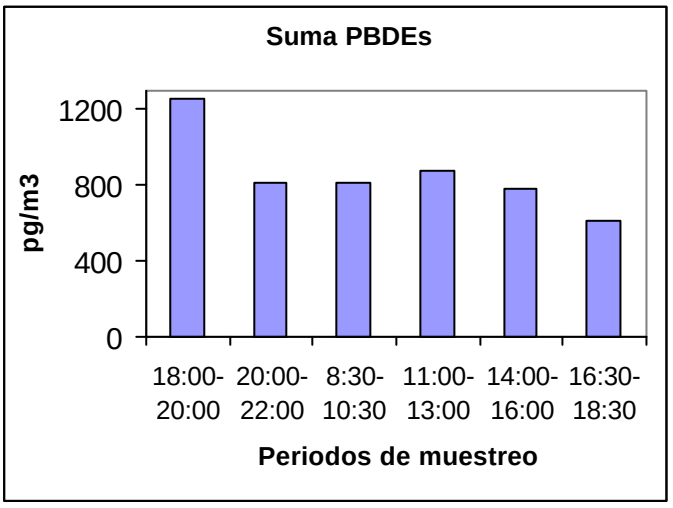



**Figura 36:** *Niveles de PBDEs totales en las muestras de aire tomadas en la Barriada de CEPSA.*

Estos niveles se encuentran entre los medidos en La Línea de la Concepción y Los Barrios, y tal y como se indicó en el informe correspondiente, pueden considerarse altos, del orden de aquellos detectados en atmósferas interiores donde la concentración de estos compuestos es siempre muy elevada. Los resultados obtenidos en la Barriada de CEPSA confirman la presencia en la zona de una contaminación importante por este tipo de compuestos.

## 3.7. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAH)

En el presente estudio se ha determinado la concentración y presencia en el aire de la Barriada de CEPSA de los hidrocarburos aromáticos policíclicos que se indicaban en la Tabla 26 (página 60 del Informe de diciembre de 2004). Al igual que en los otros puntos estudiados, se ha analizado la concentración de estos compuestos en el material particulado y en la fase gas de la atmósfera.

En la Figura 37 se muestra las concentraciones medias de los PAH individuales en las dos fases atmosféricas analizadas, donde se observa la misma distribución que se detectaba en La Línea de la Concepción y Los Barrios, a saber, dominio de los PAH más volátiles en la fase gas con el fenantreno y sus metilderivados como compuestos mayoritarios, mientras que en el material particulado se observa la presencia de todos los compuestos analizados con un aumento de su concentración al aumentar el peso molecular. Sin embargo, si se compara más detalladamente las distribuciones obtenidas en la Barriada de CEPSA con aquellas descritas para La Línea o Los Barrios en verano podemos observar diferencias significativas.

Así, por ejemplo, se observa una concentración relativa mayor de los derivados metilados del fenantreno en Puente Mayorga que en las dos estaciones mencionadas, sobre todo de aquellos con un grupo metilo que llegan a ser tan o más abundantes que el fenantreno. Igualmente en la fase particulada se observa una concentración relativa importante de los metilfenantrenos, más elevada que la de los dimetilderivados que eran los más abundantes, tanto en La Línea como en Los Barrios. Asimismo, los compuestos más abundantes en las partículas son los diferentes isómeros del benzofluoranteno que destacan claramente sobre el criseno, compuesto más abundante en los otros puntos estudiados del Campo de Gibraltar.

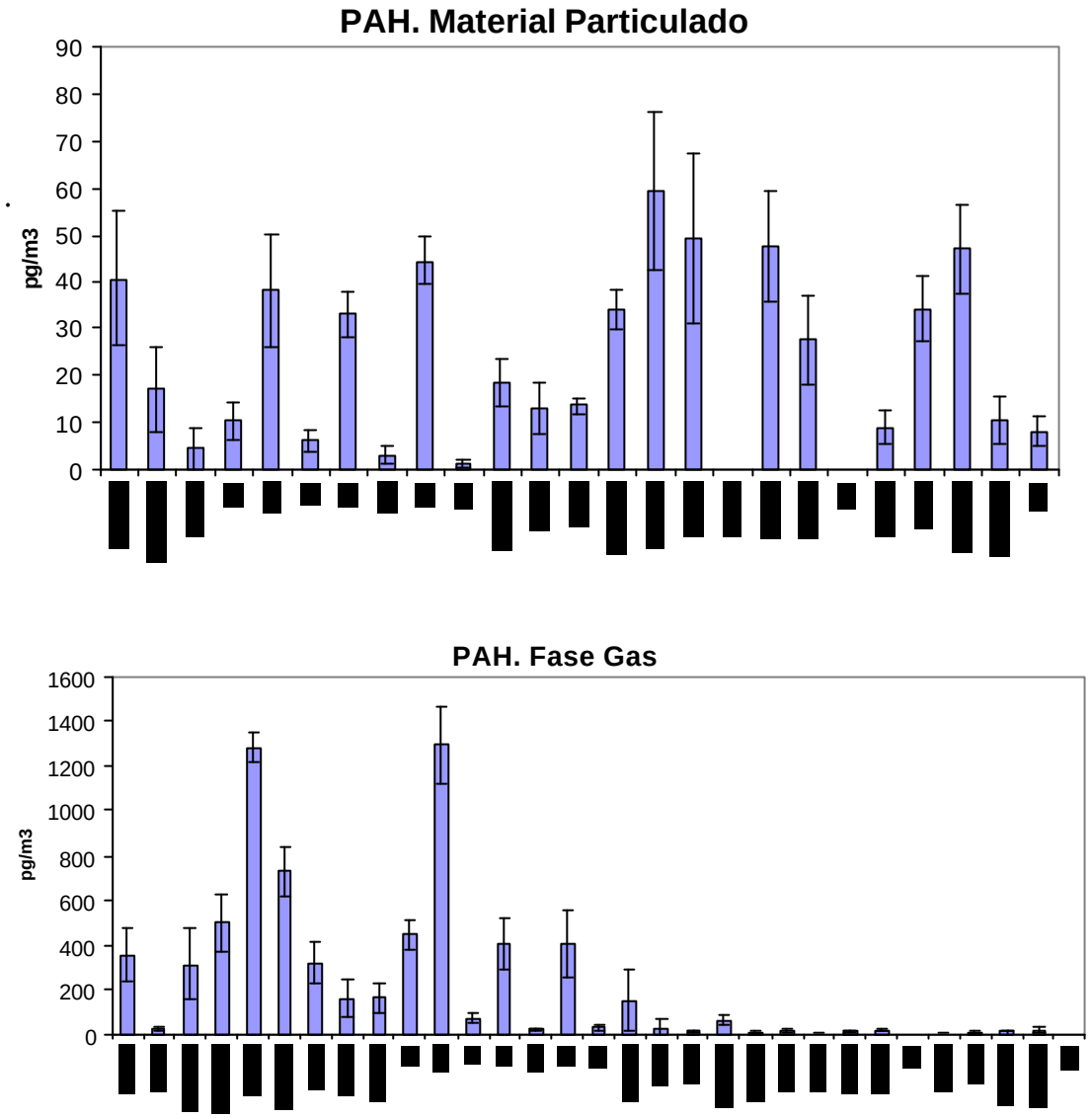



**Figura 37:** *Distribución cualitativa media de PAH en la fase particulada y gas de la atmósfera de Puente Mayorga.*

Desde el punto de vista cuantitativo los niveles de PAH totales, definidos como la suma de todos los compuestos no metilados que se han analizado, permanecen muy uniformes en el periodo estudiado (3,87 ± 0,31 ng/m$^3$) (Figura 38). Las mayores concentraciones se detectan en la fase gas (3,36 ± 0,28 ng/m$^3$), con solo un 15 % adsorbidos en las partículas (0,51 ± 0,07 ng/m$^3$).

Los niveles detectados en Puente Mayorga son bajos, del orden de 4 a 5 veces inferiores a los detectados en La Línea de la Concepción y Los Barrios en verano, lo cual parece contradictorio dada la cercanía de este punto a las fuentes de emisión industriales de la zona. Esta diferencia en la concentración no parece estar relacionada con la cantidad de partículas atmosféricas totales (TSP), parámetro que suele controlar las concentraciones de estos compuestos en el aire, ya que las concentraciones medidas en este punto durante la toma de muestra oscilaron entre los 38 y los 57 ìg/m$^3$ (partículas totales), ligeramente inferiores a las detectadas en La Línea de la Concepción (45-82 ìg/m$^3$) y aproximadamente la mitad de las medidas en Los Barrios (52-114 ìg/m$^3$) en verano.

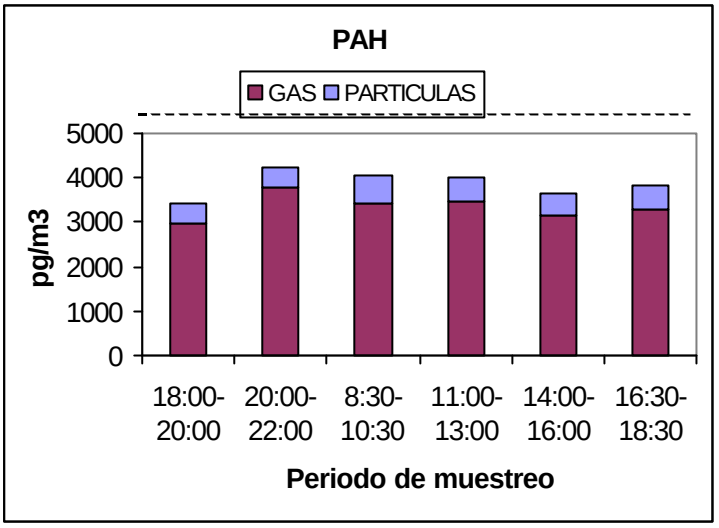



**Figura 38:** *Niveles de PAH totales en las distintas muestras tomadas en Puente Mayorga. La línea horizontal indica el nivel medio de PAH (suma de particulado y fase gas).*

Hay que indicar que, tal y como se muestra en la Tabla 29, todas las muestras de aire analizadas en este punto corresponden a una situación de vientos de levante, lo que ha resultado determinante en la concentración de otros contaminantes orgánicos en el aire de este punto. Así, se ha observado que las concentraciones de COVs analizadas en la Barriada de CEPSA eran muy elevadas con vientos de poniente, pero cercanas al límite de detección cuando el viento era del este. A pesar de que no se dispone de medidas de PAH en condiciones de viento del oeste en este punto que confirmen esta influencia, y sin olvidar que los mecanismos de transporte y distribución atmosférica de los PAH y los COVs son diferentes, el hecho de que el viento durante la toma de muestra soplase de levante podría ser la razón de las concentraciones de PAH más bajas detectadas en Puente Mayorga con respecto a los otros puntos de muestreo estudiados. Este resultado estaría de acuerdo con las diferencias de concentración de PAH totales detectadas en Los Barrios entre verano (18 ng/m$^3$), con vientos de levante y por lo tanto bajo la influencia de las fuentes industriales, e invierno (5,24 ng/m$^3$), con vientos de poniente que evitaban esta influencia.

En la Tabla 30 se muestran los índices de origen aplicados a las muestras tomadas en Puente Mayorga, donde se puede observar que en general indican una mezcla de fuentes de origen fósil y de combustión de derivados del petróleo, la única indicación de un mayor aporte de origen petrogénico es la mayor concentración de los metilderivados del fenantreno obtenida con respecto a los otros puntos analizados.

**Tabla 30:** Índices de origen de PAH en la Barriada de CEPSA.

| Índice | Petróleo | Combustión tráfico o petróleo | Combustión Carbón y/o madera** | Barriada CEPSA Fase Gas | Barriada CEPSA Partículas |
|---|---|---|---|---|---|
| An/(An+Fen) | < 0,1 | > 0,1 | | 0,05-0,065 | 0,09-0,20 |
| Fla/(Fla+Pir) | < 0,4 | 0,4 - 0,5 | > 0,5 | 0,48-0,54 | 0,41-0,45 |
| BaA/(BaA+Cris) | < 0,2 | 0,2 – 0,35 | > 0,35 | 0,15-0,26 | 0,25-0,32 |
| InP/(InP+BghiPer) | < 0,2 | 0,2 – 0,5 | > 0,5 | 0,47-0,61 | 0,37-0,45 |
| Fen/(Fen+C1-Fen) | | < 0,4 – 0,5 | > 0,5 | 0,43-0,54 | 0,44-0,54 |

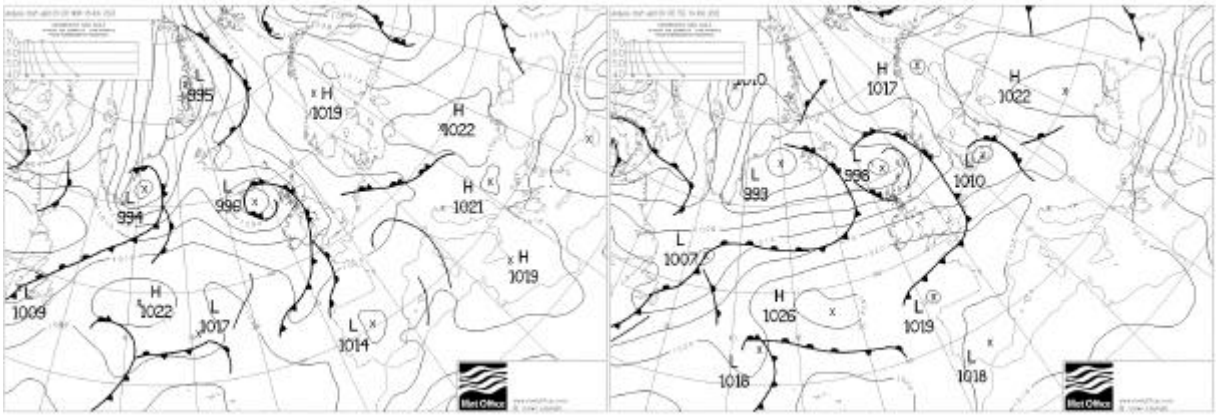
*En general, de combustibles líquidos. **Combustibles sólidos.

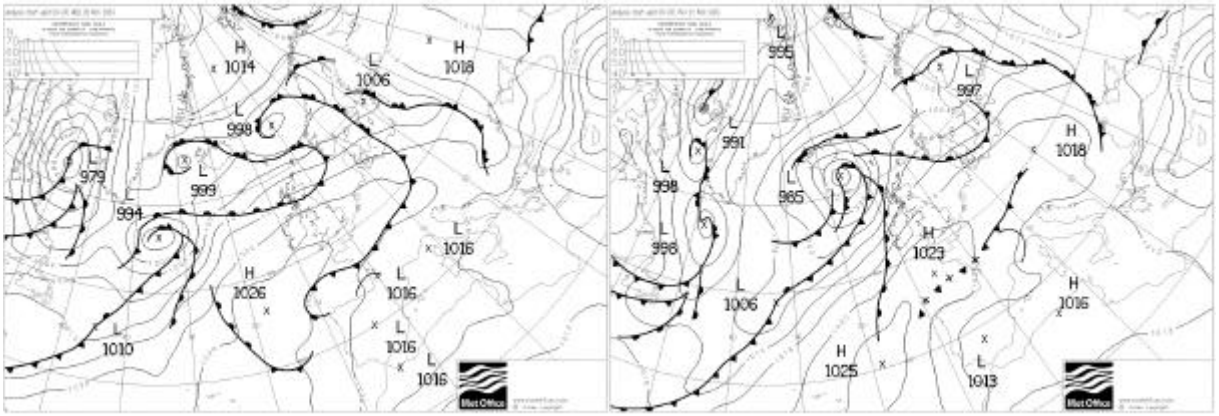
# 4. CAMPAÑAS DE MEDIDAS EXPERIMENTALES DE CALIDAD DEL AIRE

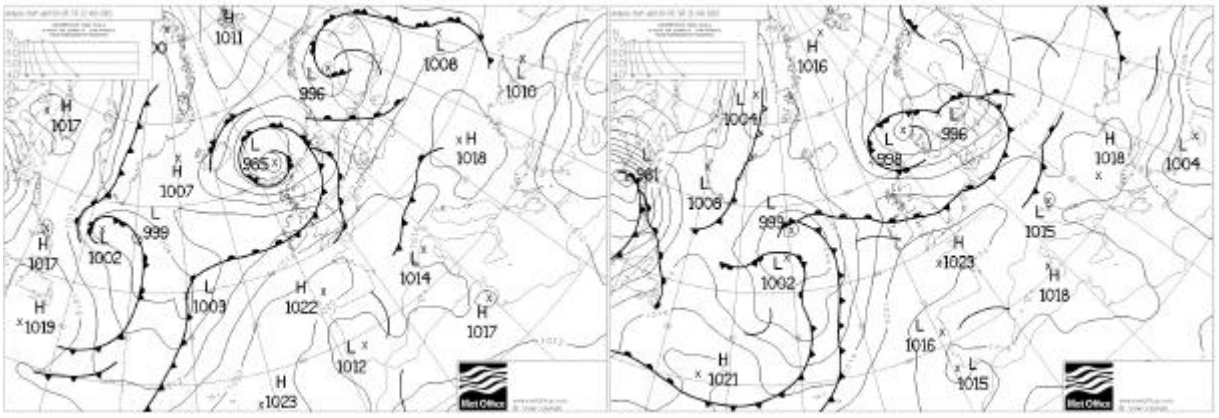
## 4.1. CAMPAÑA DEL 18/08/2003 AL 22/08/2003

### Condiciones Meteorológicas

Durante todo el perido de medidas persistieron condiciones atmosféricas a gran escala muy similares, dominadas por el sistema de altas presiones atlánticas, que deparó un largo periodo de días estables y soleados en la mayor parte del territorio peninsular. Como manifestación explícita del eficaz calentamiento, se forma todos los días de campaña un centro de bajas presiones relativas sobre el interior mesetrario, que aparece ocasionalmente como una prolongación cálida en forma de lengua del importante sistema de bajas presiones sahariano. Las condiciones de flujo sobre la cuenca mediterránea occidental resultaron muy débiles durante todo el periodo de medidas, por lo que en general predominaron los ciclos locales en superficie, favorecidos por una elevada insolación estacional. Únicamente durante la noche del día 21 al 22 se registra el paso de una vaguada en altura, con advección de aire más fría, que ocasionó un incremento de la nubosidad nocturna, con precipitaciones ocasionales, pero que se fue disipando a lo largo del día, dando paso de nuevo a condiciones de estabilidad atmosférica.

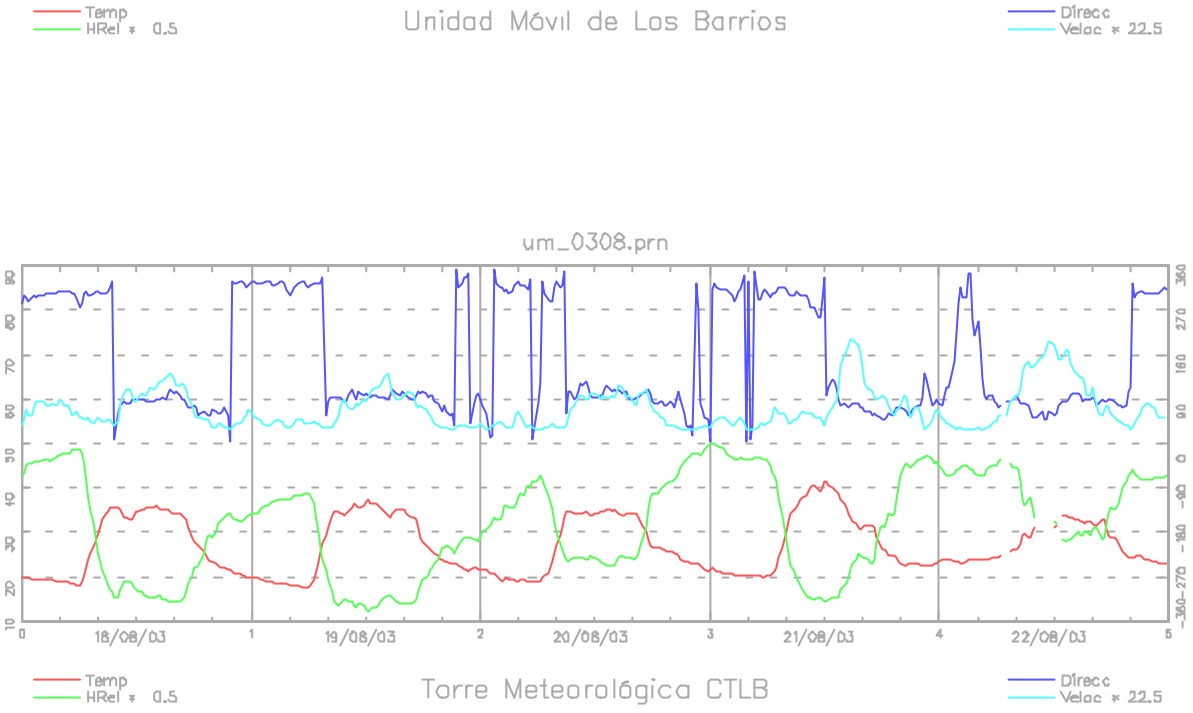


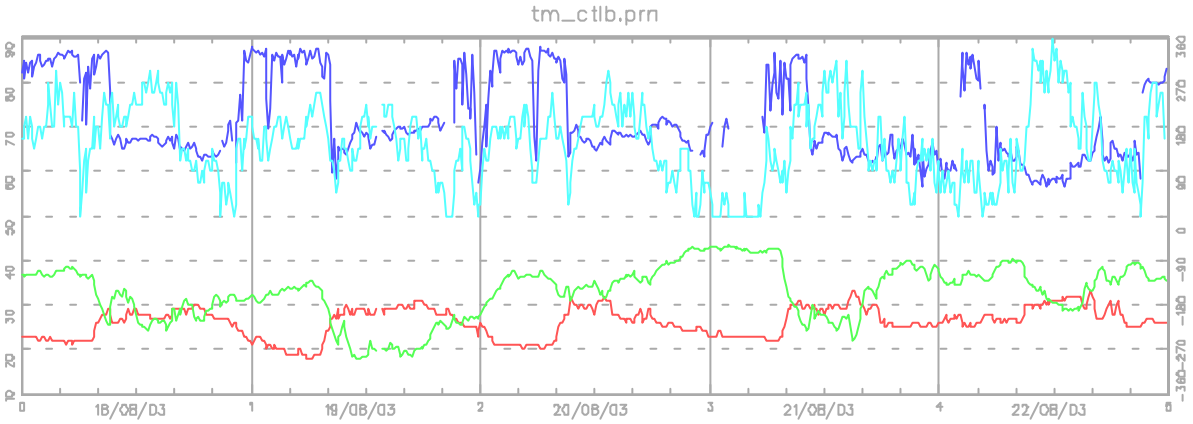





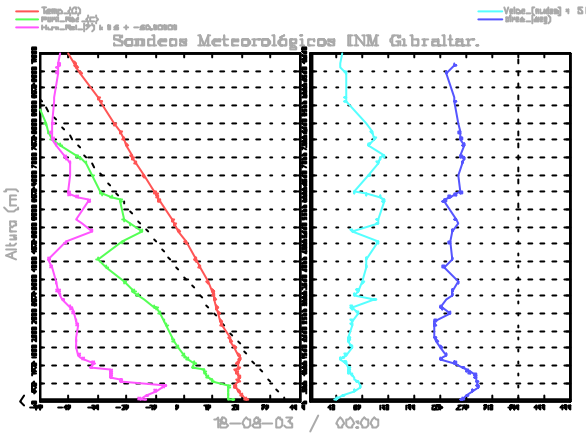
El reflejo en superficie muestra ciclos de brisa bien marcados en las dos estaciones de referencia que se han considerado en el presente informe (unidad móvil de los Barrios y la central térmica también de los Barrios, situada más próxima a la costa). En ambos emplazamientos se registra claramente la alternancia de las brisas diarias, con una oscilación térmica mucho más marcada en la torre de los Barrios, como consecuencia de su carácter más interior, así como con velocidades de viento sensiblemente inferiores El derrame nocturno aparece alineado en ambas estaciones, correspondiendo previsiblemente a la canalización a lo largo del valle principal del río Palmones. Por contra, la entrada de la brisa marina durante las horas diurnas tiende a canalizarse a lo largo del mencionado valle en el emplazamiento interior, mientras que en el costero el viento sopla más perpendicularmente a la línea de mar, favoreciendo posiblemente una circulación a lo largo del valle del Guadarranque.

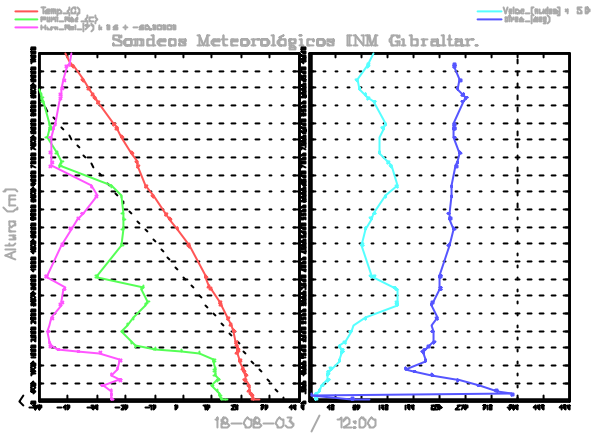
Un aspecto complementario que se aprecia en la secuencia de medidas presentada es la ocurrencia de periodos de fuertes calmas en la estación costera durante condiciones de flujo nocturno (y sobre todo en las transiciones entre ambas circulaciones noche/día), consecuencia previsible del efecto de estancamiento del aire frío sobre el agua más cálida de la bahía. Ello estaría relacionado con la posibilidad de fuertes episodios de contaminación en dichos periodos.

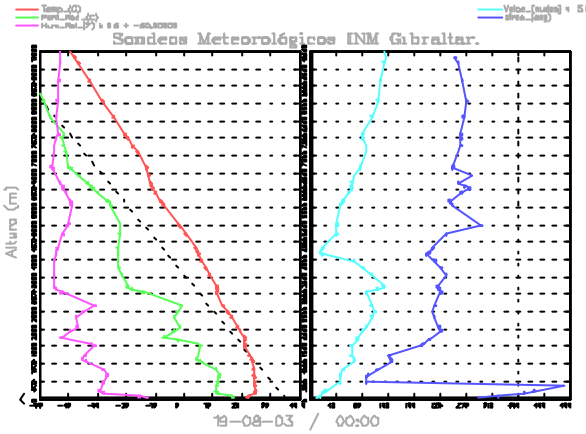


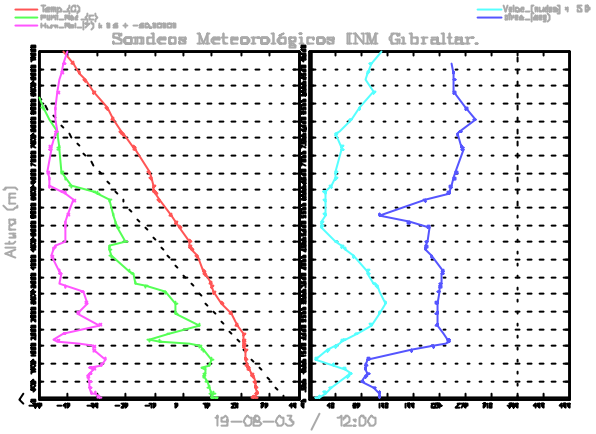



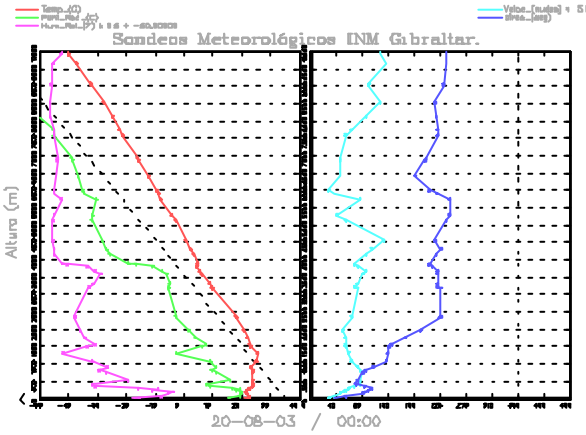

La estratificación en altura puede apreciarse en la siguiente secuencia de perfiles aerológicos, obtenidos a partir de los dos sondeos con globos libres realizados diariamente (a las 00 y 12 horas solares) en el Campo de Gibraltar por la OMM.

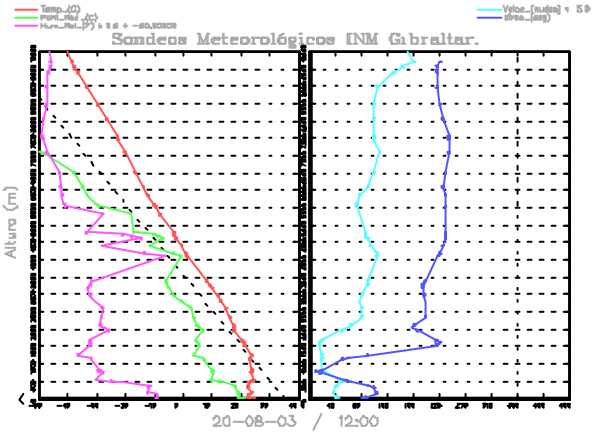

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
18-08-03 / 00:00

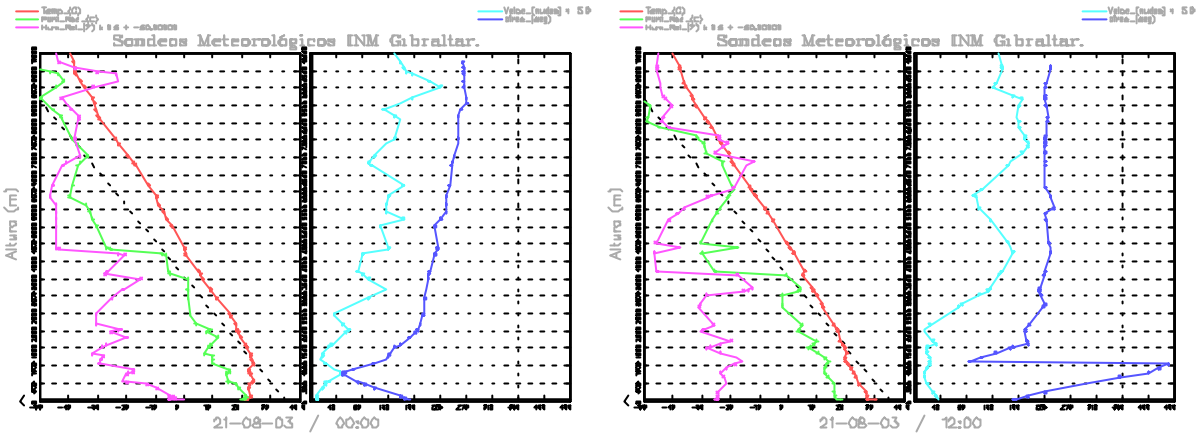

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
18-08-03 / 12:00

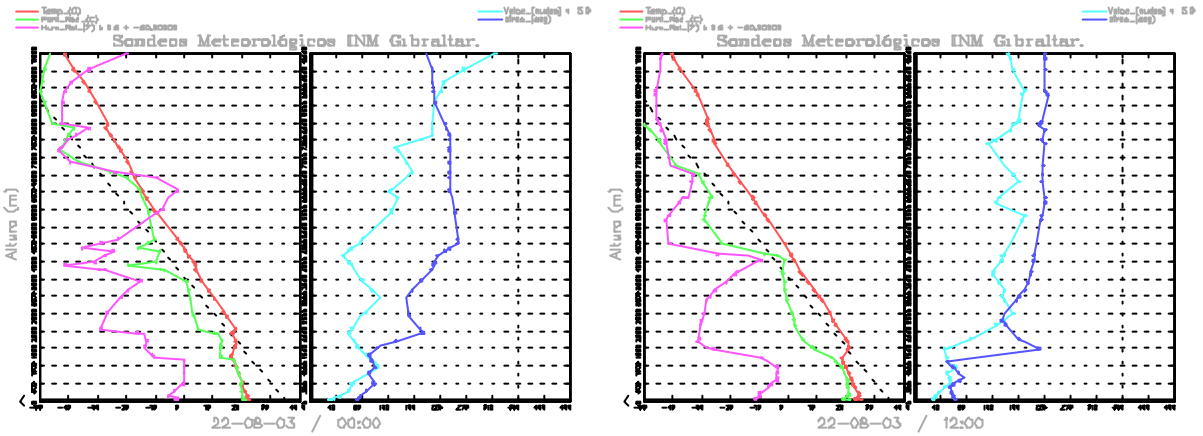

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
19-08-03 / 00:00


Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
19-08-03 / 12:00


Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
20-08-03 / 00:00


Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
20-08-03 / 12:00




Los perfiles aerológicos muestran condiciones de estratificación térmica bastante estables durante todos los días, con un flujo general del tercer cuadrante en todo el espesor durante las primeras jornadas, que da paso progresivamente a la entrada de viento de levante en superficie a medida que se refuerza la baja térmica peninsular y la compensación anticiclónica sobre el Mediterráneo occidental. Se observa también cómo a partir del día 20 aumenta considerablemente la humedad en altura, previsiblemente debido al afianzamiento de la vaguada en niveles altos que comienza a situarse al oeste de las costas peninsulares, evolucionando en días sucesivos hacia la aparición de estratos fuertemente cargados de humedad, origen de la nubosidad y precipitaciones registradas en la transición del día 21 al 22 y primeras horas de este.

Se aprecia como rasgo característicos de estos sondeos la poca oscilación térmica en superficie, consecuencia del efecto amortiguador de entorno marino, lo que contribuye a que se registren condiciones de fuerte estabilidad en los primeros estratos de la atmósfera, que no se rompen fácilmente con el calentamiento diurno.

**Medidas con la Unidad Móvil**

Se incluye a continuación una selección de los recorridos disponibles durante los cinco días de medidas experimentales, que ilustran la dinámica de contaminantes y apoyan los comentarios.

Día 18/08/03

En los cortes de primera hora de la mañana se aprecia claramente el régimen nocturno, muy estable, con las emisiones dirigidas hacia las aguas de la bahía, sin impacto apreciable en el suelo. Las emisiones en altura se siguen bien hasta la punta de la línea, registrándose previsiblemente sólamente el margen de los penachos, que aparecen bastante colimados, pero a primera hora aún el calentamiento no ha propiciado una mezcla vertical eficaz.

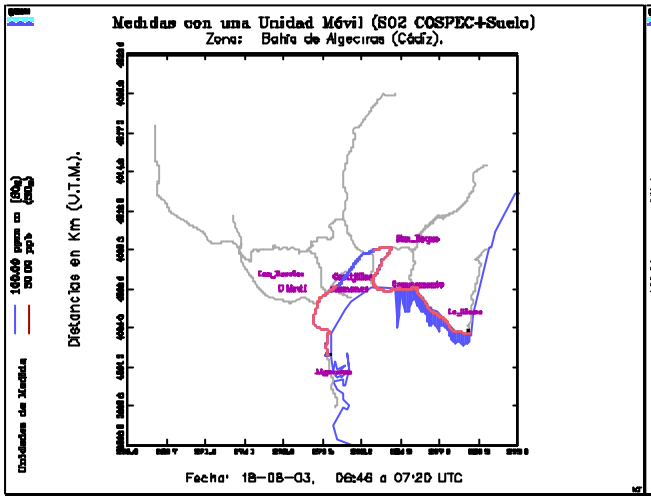
Al avanzar el día se observa cómo las emisiones comienzan a girarse progresivamente, a la vez que se ensancha su distribución espacial y aparecen los primeros registros en superficie, aún no muy intensos. Todavía durante la mañana las emisiones de los focos se dirigen ya claramente hacia el interior, con una clara componente sur, a la vez que se aprecia cómo la masa aérea alcanza a buena parte de la plana costera, con impactos crecientes en superficie.

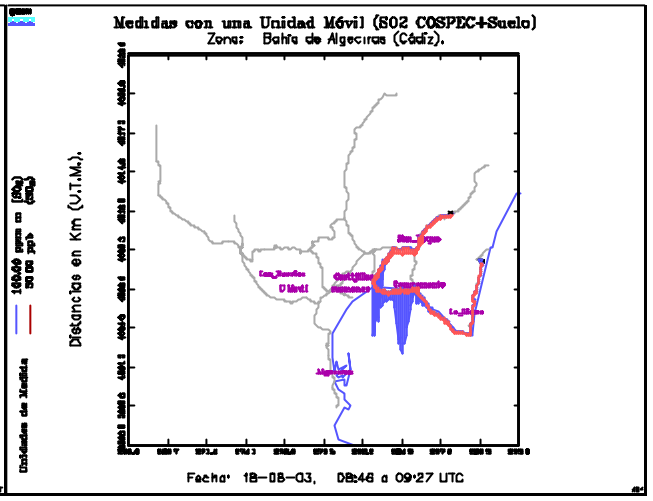
En los siguientes registros se documenta la intensificación del efecto de fumigación, obteniéndose niveles de inmisión en superficie apreciables y bastante homogenizados en todo el dominio, a la vez que se aprecia lo que parece ser la reentrada de las emisiones situadas sobre la bahía, resultado de toda una noche de vientos de derrame (y en la que pueden estar presente también emisiones frescas de focos situados sobre el Peñón y/o procedentes de barcos). En estas condiciones se produce fumigación e impacto en el suelo a la altura de la Línea, a medida que la masa contaminada es arrastrada hacia el interior (tal y como se aprecia en los registros de altura), sustituyéndose por aire limpio.

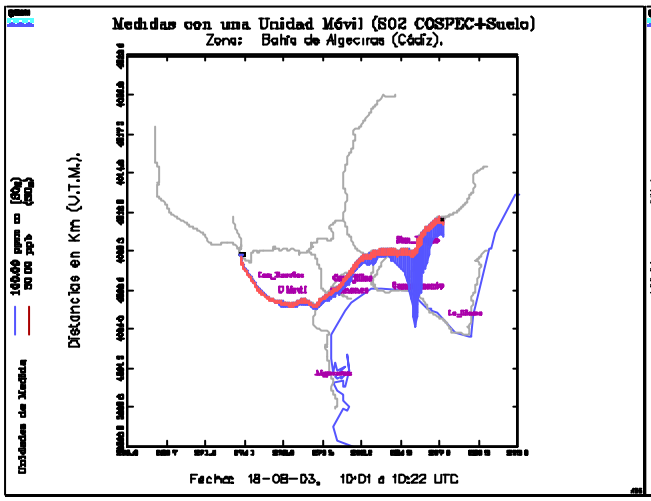
A mediodía la circulación costera aparece ya bien organizada, transportando hacia el interior las concentraciones que se encontraban sobre la bahía, extendiéndose por toda la cuenca, con registros moderados en superficie que alcanzan una gran distribución espacial, a la vez que se pueden seguir su traza hacia el interior a lo largo de las cuencas principales (en este caso se muestra un recorrido sobre la carretera de Castellar).

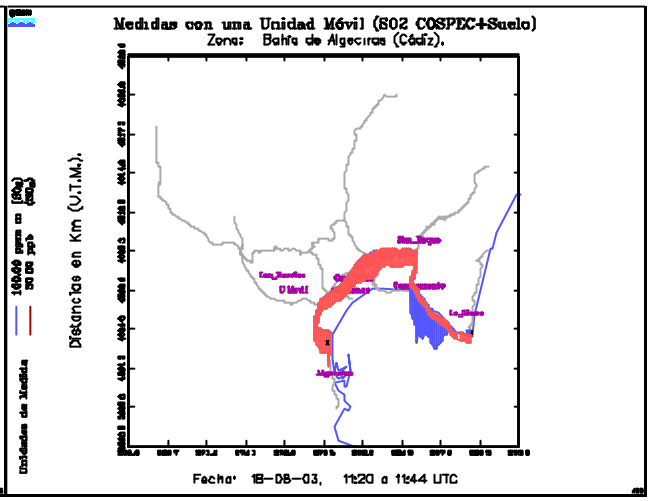
A lo largo de la tarde se mantiene un patrón característico de transporte: los penachos aparecen bien definidos y colimados, en un recorrido hacia el interior que ha rolado ligeramente hacia el sureste (probablemente debido a que se organiza la circulación a lo largo de la cuenca del río Palmones), con un registro de inmisiones en superficie bajo pero extendido a todo el área de estudio.

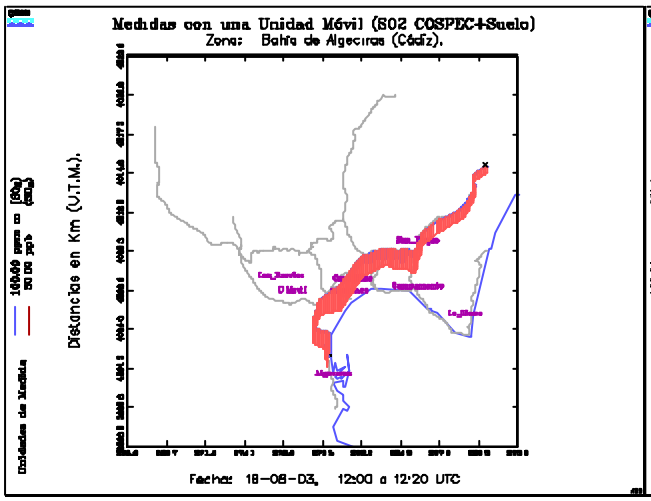
En los registros disponibles de inmisión se aprecia cómo en la estación de la Línea el impacto de $SO_2$ se produce justo con el establecimiento de la brisa (aunque no existen focos importantes a barlovento), en consonancia con los recorridos con la unidad móvil. No obstante, la mayor incidencia de contaminantes se registra durante el final de la tarde en aquella cabina, coincidiendo con el periodo transitorio previo al establecimiento del régimen nocturno, en el que se vuelven a limpiar las concentraciones superficiales (siempre referidas al emplazamiento mencionado).

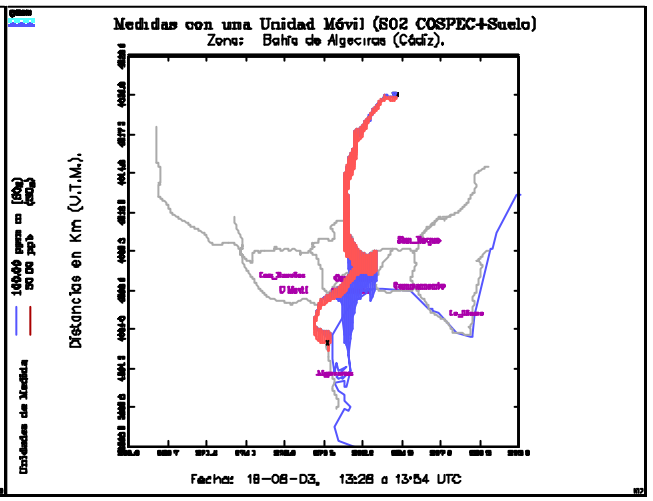

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona: Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 18-08-03, 06:46 a 07:20 UTC

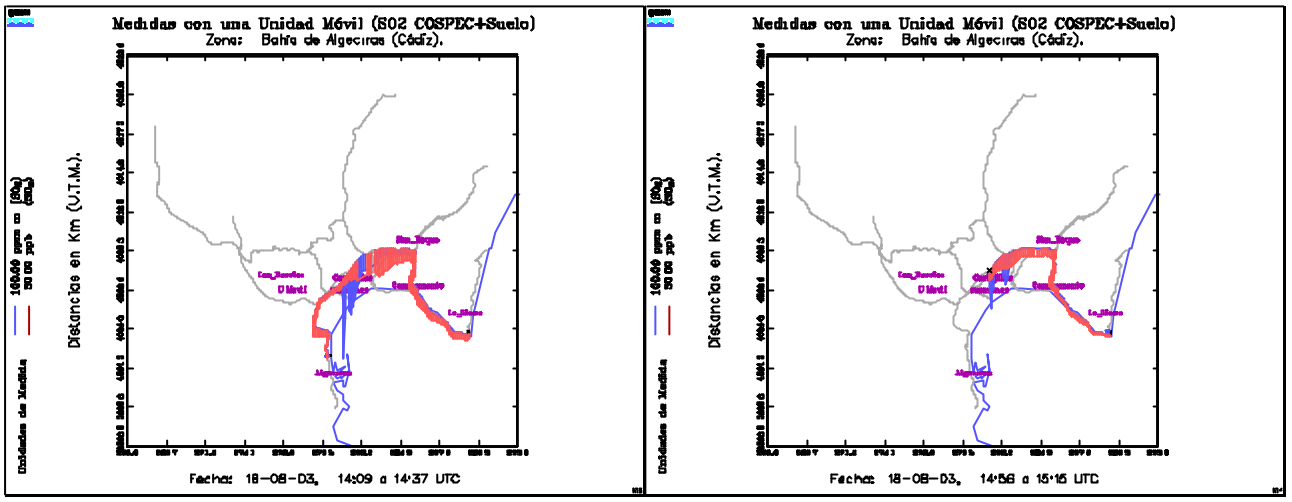

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona: Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 18-08-03, 08:46 a 09:27 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona: Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 18-08-03, 10:01 a 10:22 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona: Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 18-08-03, 11:20 a 11:44 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona: Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 18-08-03, 12:00 a 12:20 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona: Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 18-08-03, 13:28 a 13:54 UTC

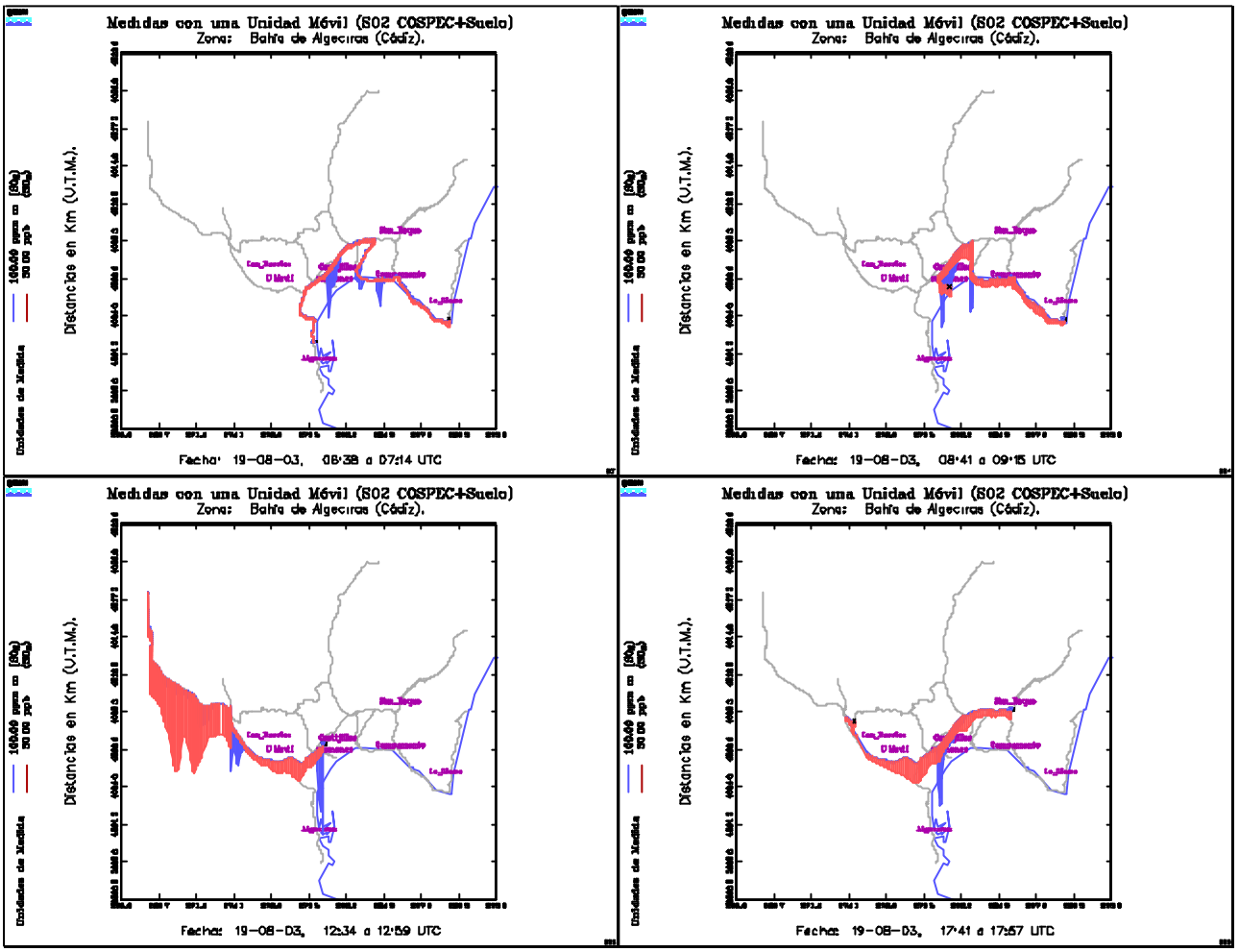



Día 19/08/03

El segundo día de medidas contó también con un régimen de brisas costeras bien definido, con la diferencia respecto a la jornada anterior de su mayor duración. De hecho, las primeras medidas se realizan ya en una circulación diurna bien desarrollada, con lo que el patron de inmisión muestran unos penachos bien individualizados y colimados, en transporte hacia el interior, con una dirección procedente aproximadamente del SE, lo que indica que el valle principal (del río Palmones) es el que condiciona la circulación. A lo largo del día el patrón de inmisiones se va aplanando, como consecuencia del incremento de la mezcla convectiva, a la vez que aparecen impactos en el suelo, muy moderados, pero ampliamente extendidos. Los recorridos por la carretera de Jerez, siguiendo el cauce del Palmones, permitieron documentar claramente el transporte de las emisiones costeras hacia el interior por esta ruta, con fuertes impactos convectivos en el suelo. Se puede apreciar que los recorridos a lo largo de esta ruta cortan la pluma longitudinalmente, por lo que la forma de los registros resulta ligeramente diferente a los cortes transversales.

En las estaciones próximas a La Línea (Campamento) el régimen de inmisión sigue un patrón que parece repetirse, en las que durante la noche no estan muy afectadas por las emisiones próximas, en régimen muy estable y con poca dispersión, y se producen bajo el establecimiento del régimen diurno, con el desarrollo de la fumigación vertical intensa y la posible reeentrada de contaminantes acumulados sobre el mar (más posibles emisiones actuales procedentes de buques).

Durante las horas finales de muestreo con la unidad móvil persisten los niveles de $SO_2$ en superficie, que aunque moderados reflejan un impacto bastante generalizado en toda la zona. Esto se observa tambien en los registros de algunas estaciones (Los Barrios, Cortijillos) que presentan niveles persistentemente altos de partículas durante todo el día (en la estación de los Barrios puede observarse el paso del penacho durante las horas centrales del día, siguiendo el giro que se documenta con los recorridos de las unidades móviles). En altura las emisiones parecen volver a concentrarse y aplanarse, consecuencia del amortiguamiento del régimen diurno, que provoca una acumulación de las emisiones sobre la zona de emisión, que persiste hasta que son nuevamente limpiados hacia el mar tras el establecimiento de la circulación de derrame nocturna.



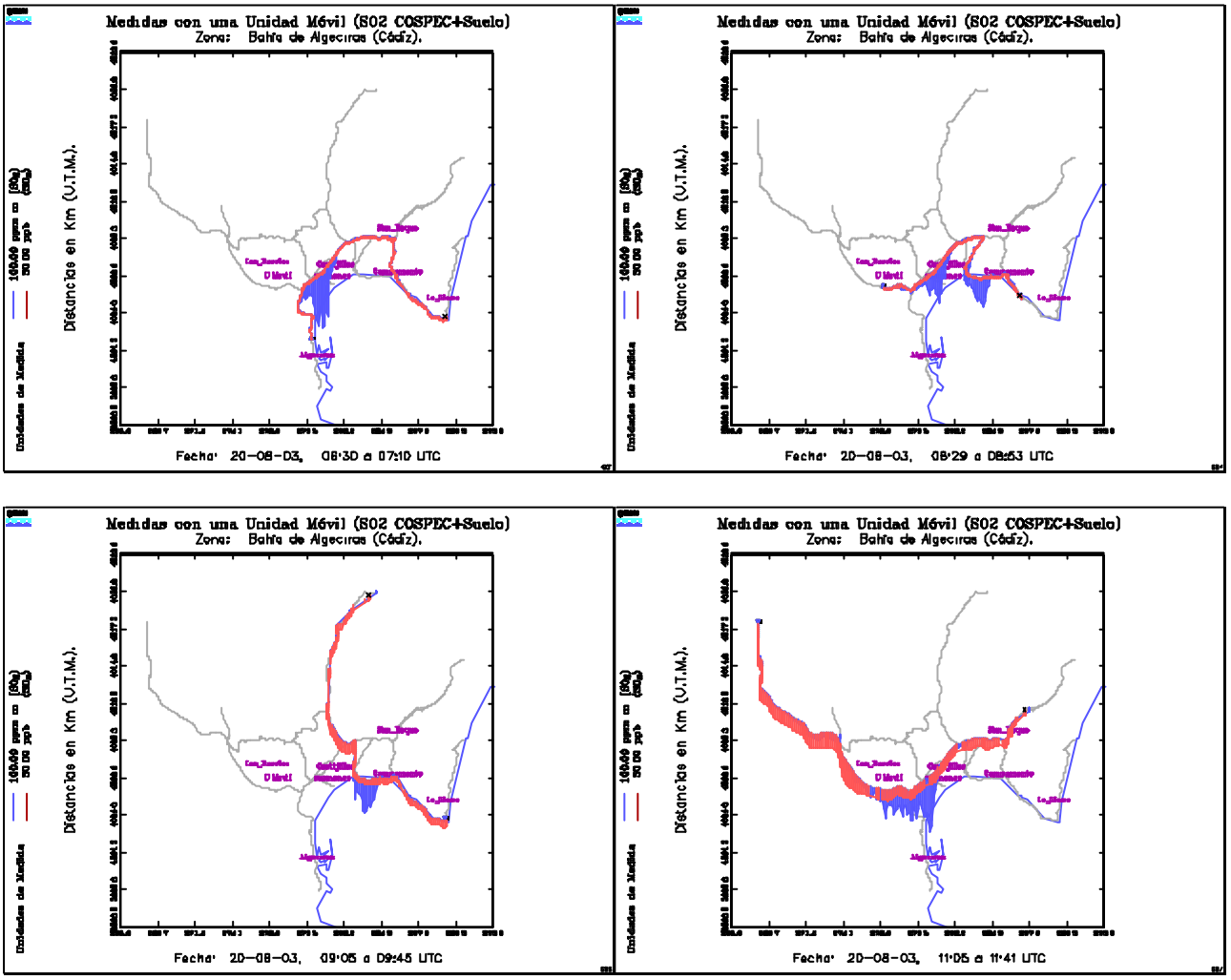

Día 20/08/03

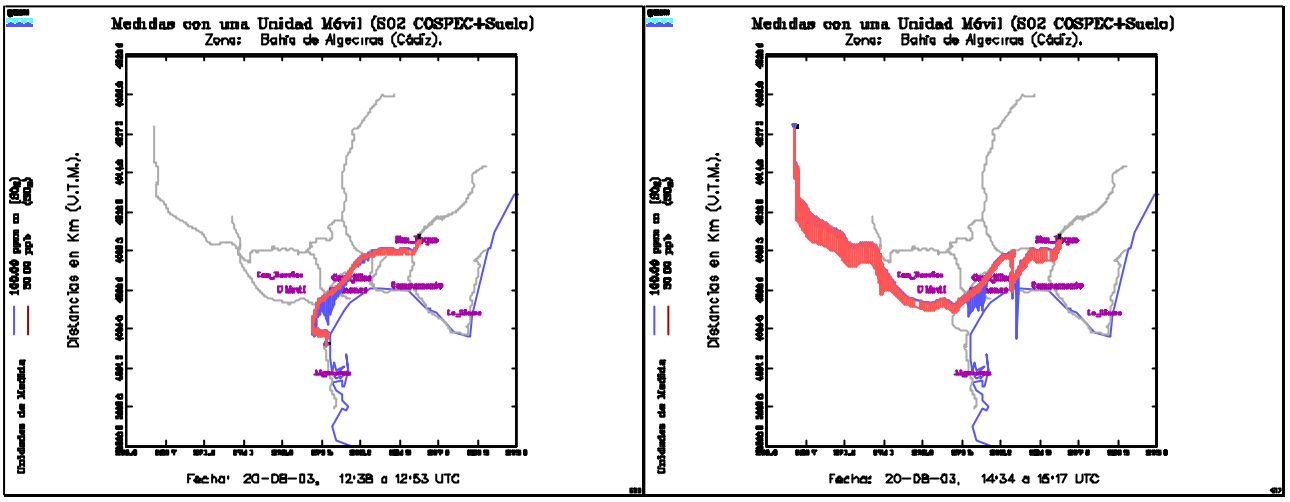
La presente jornada de medida mostró características muy similares a la de la jornada anterior, con un régimen de circulación de brisas bien definido e intenso. El inicio de los recorridos, cuando las condiciones de luz solar lo permiten, registran ya una circulación de brisa procedente del mar, que arrastra una masa cargada (el impacto en altura se muestra como un agregado más que como penachos individualizados, tal y como ocurría el día anterior), sin impactos apreciables en el suelo. El transporte parece estar establecido ya con la cuenca principal. Progresivamente se van registrando concentraciones crecientes en el suelo, inicialmente ligadas a los focos, pero extendiéndose progresivamente a toda la cuenca. Puede apreciarse en este sentido cómo aparecen trazas en el suelo en el recorrido de Castellar (cuenca del Guadarranque), pero principalmente en el del río Palmones.

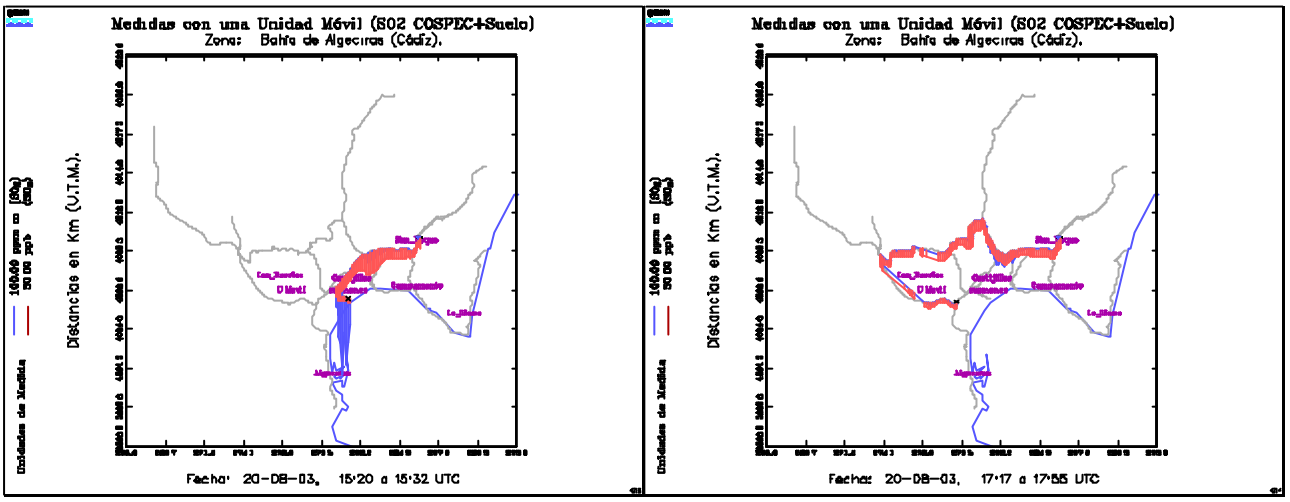
La evolución del campo de emisiones sigue una secuencia similar a días anteriores, homogeneizándose progresivamente los niveles de concentración en superficie, a la vez que se extienden ampliamente por todo el entorno de la bahía.

La información de las cabinas, bastante limitada este día, muestra impactos de $SO_2$ relevantes únicamente en la cabina de la Línea, coincidiendo principalmente con los periodos transitorios entre circulaciones de noche/día. Habitualmente se observa un giro más rápido en los penachos más superficiales, que suelen acoplarse al régimen local antes que las emisiones altas, y que son en ocasiones los responsables principales de los fuertes impactos en el entorno próximo durante los intervalos de cambio, generalmente bajo vientos flojos.

Aunque no se dispone de registros fiables en gran parte de las cabinas de la red, se puede apreciar durante este día una acumulación progresiva y sostenida de PM10 en las estaciones situadas a oeste de los polígonos (Los Barrios, Algeciras, y otras), consecuencia de un aporte sostenido durante la mayor parte del día bajo la circulación costera. Tal y como muestran los registros con la unidad móvil, parte de este transporte se canaliza hacia el interior a lo largo de las cuencas aéreas (principalmente del río Palmones), con la consiguiente advección de emisiones primarias y secundarias.





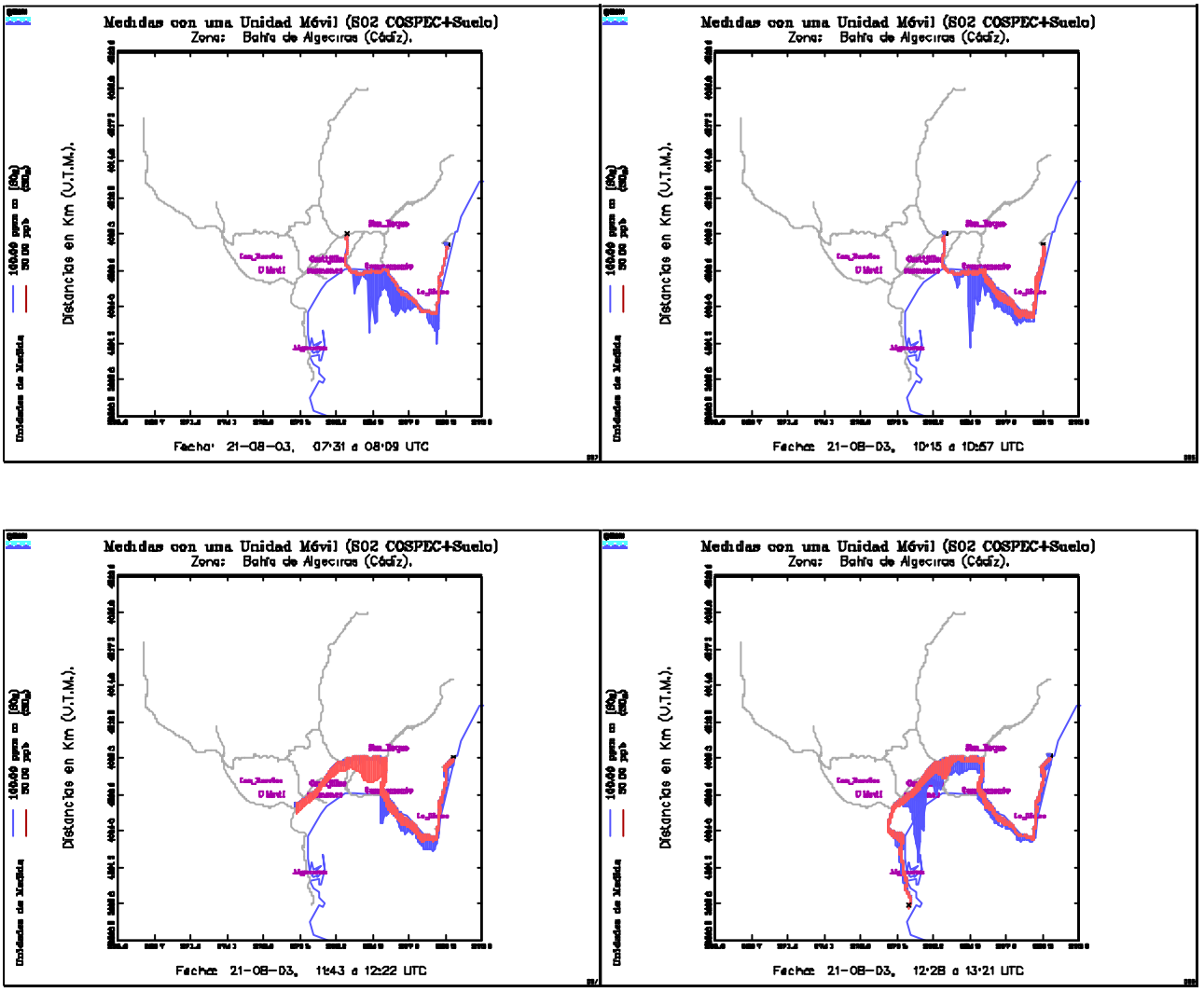

Día 21/08/03

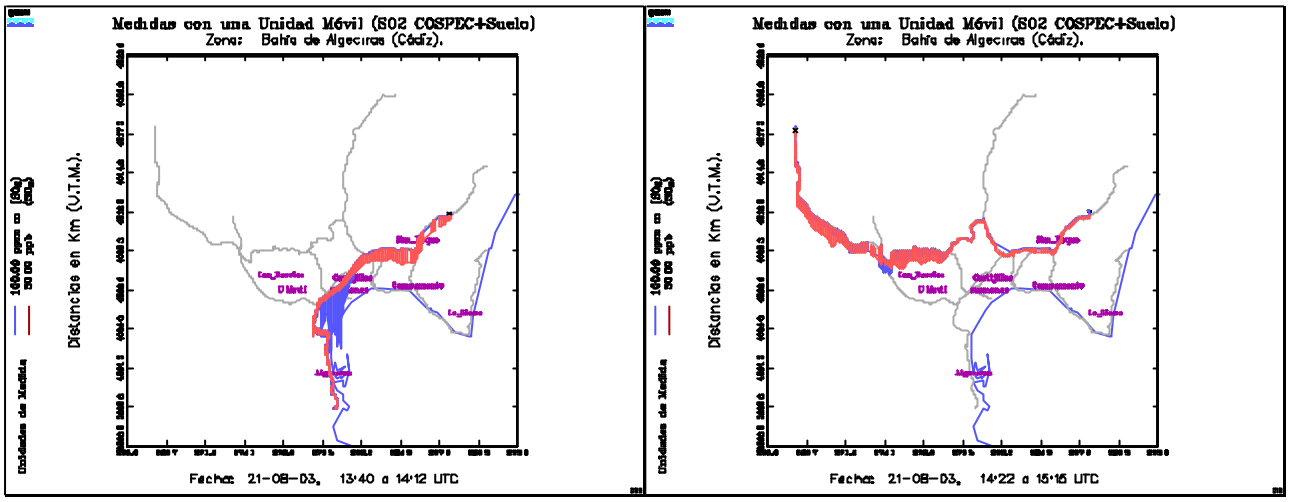
Este día resulta ligeramente anómalo respecto a los anteriores, tardando mucho en registrarse la entrada de la componente diurna de la brisa. Es por ello que durante los primeros recorridos se puede apreciar una situación de drenaje, aún muy estables, con las emisiones fluyendo hacia el mar en altura, sin incidencia sobre el suelo. La masa contaminada se desplaza en dirección SE aproximadamente, y pueden detectarse por encima de La Línea (ocasionalmente se registran aquí impactos en el suelo, probablemente inducidos por la turbulencia mecánica de la ciudad). Progresivamente al calentamiento solar se van registrando concentraciones crecientes en el suelo, que inicialmente se localizan sobre el mismo patrón de altura pero que, a medida que se establece la entrada de la brisa marina, van siendo arrastradas hacia el interior. En el registro del medio día solar, se aprecia cómo la másа aérea está siendo transportada hacia el interior, y comprende tanto las emisiones nuevas (penachos más o menos colimados) junto con la reentrada de emisiones antiguas acumuladas sobre el mar, y que ahora presentan un gran frente de entrada a lo largo de toda la costa. Simultáneamente se está produciendo una fumigación que hace que se registren niveles de inmisión en un amplio arco a lo largo de todo el perímetro de la bahía.

La evolución posterior de las emisiones sigue la pauta ya apuntada en las jornadas anteriores, en que se acaban de eliminar los vestigios de las horas nocturnas, por lo que las concentraciones en altura se limitan a las emisiones actuales (aparentemente producidas en

una atmósfera limpia), más o menos colimadas por la turbulencia local, a la vez que los niveles en el suelo tienden a cubrir una amplia extensión espacial, con niveles moderadamente bajos pero bastante uniformes. También se pudo medir el efecto de la penetración y consiguiente transporte de emisiones a lo largo de la cuenca del río Palmones, que parece apuntarse como una vía preferente de transporte aéreo.

En las medidas fijas de superficie se aprecia el impacto preferente de $SO_2$ nuevamente durante el inicio de la circulación diurna en las estaciones situadas en el margen oriental de la bahía, mientras que en las situadas más hacia el interior se registran niveles muy moderados durante las horas de la tarde. El efecto de dispersión a lo largo de toda la cuenca, con una alta distribución espacial, parece coincidir también con elevados niveles de partículas en las estaciones.



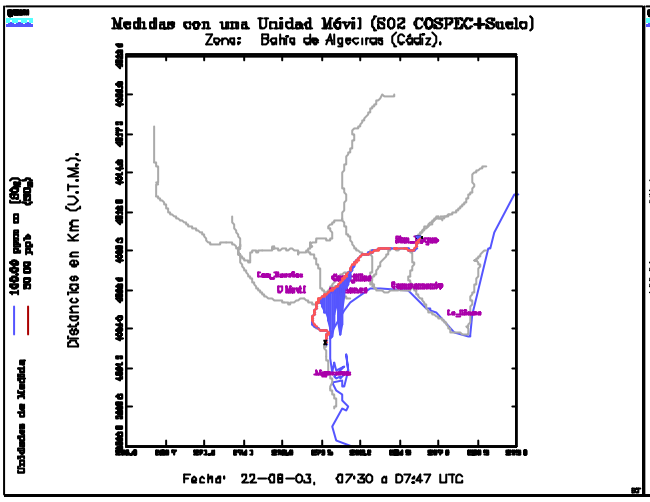


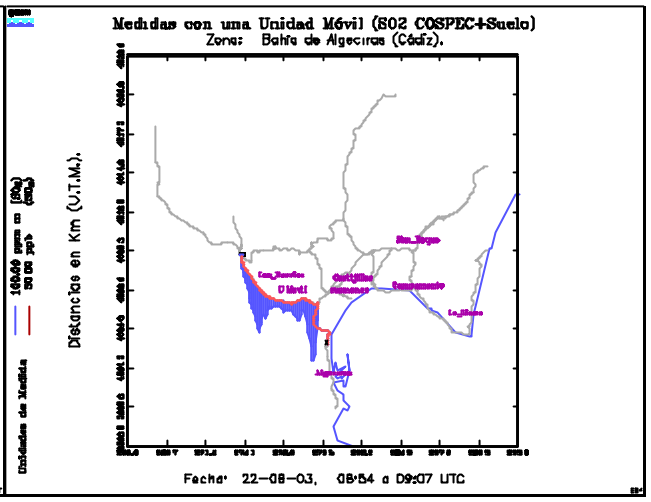

Día 22/08/03

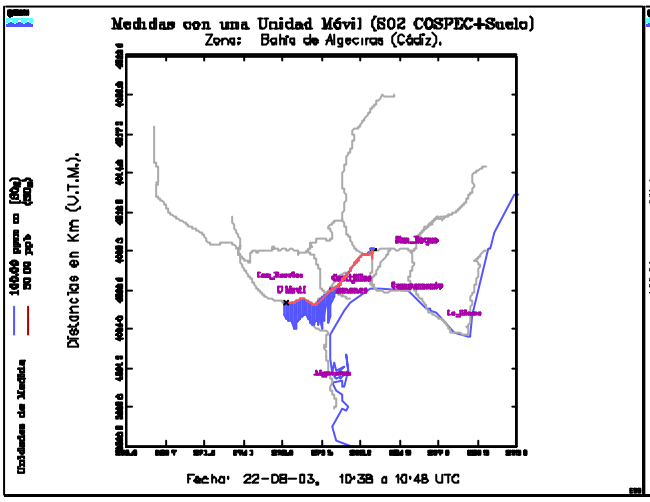
La presencia de inestabilidad en altura en forma de vaguada situada al oeste de las costas portuguesas amplificó la presencia de un núcleo de bajas presiones sobre el tercio suroccidental de la Península, advectando aire humédo que dio lugar a una importante nubosidad que, de poco espesor, se fue disipando a lo largo de las horas matinales. La circulación a mayor escala, de componente marítimo, limitó la formación de una circulación nocturna, favoreciendo por contra la entrada de la brisa costera. Los primeros cortes se producen así en el seno de una atmósfera limpia y estable, determinando un registro con medidas en altura, en claro transporte hacia el interior, pero sin impacto en el suelo. Los penachos detectados por el COSPEC se presentan considerablemente colimados con relación a jornadas precedentes y la misma hora, pudiendo seguirse las emisiones altas por el valle del río Palmones, hasta llegar más alla del embalse de Charco Redondo, sin que se detecten valores apreciables en superficie.

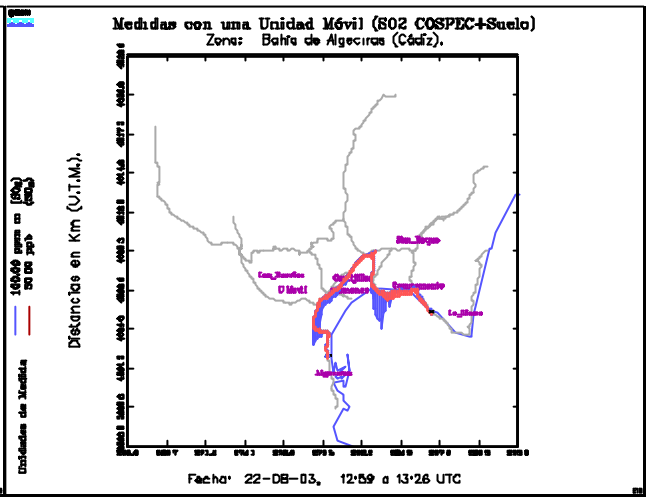
Durante las horas de la tarde la dirección de transporte rola ligeramente hacia el ESE, manteniéndose las emisiones de altura relativamente concentradas, así como registros en superficie muy bajos, en respuesta a una menor actividad convectiva respecto a jornadas anteriores. Aún así, en el último de los recorridos disponibles se aprecia el gran efecto de dispersión espacial de las concentraciones de $SO_2$ superficiales (aunque en niveles muy moderados) por toda la zona de estudio.

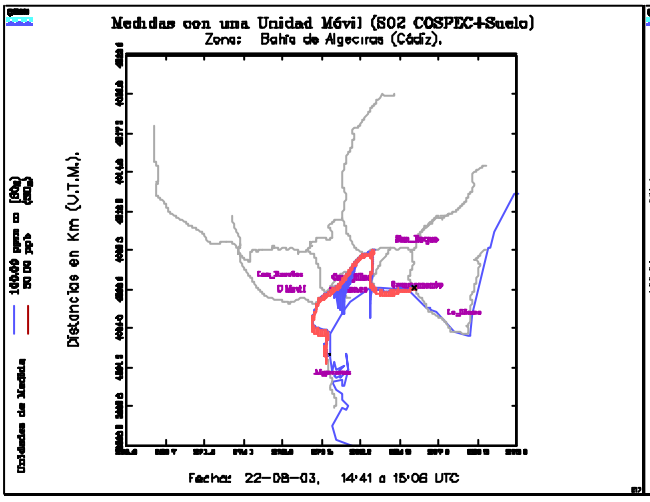
En concordancia con los registros superficiales, los niveles de $SO_2$ resultan bajos en todas las cabinas, sin que se midan impactos importantes en la Línea (que en días anteriores registraba claramente la fumigación de los estratos nocturnos con el establecimiento del régimen diurno). La mayor estabilidad atmosférica, que previsiblemente mantiene concentrados y alejadas del suelo las emisiones gaseosas, no impide la ocurrencia de valores altos de partículas que, en algunos casos (correlaciones fuertes con NOx) podrían tener su origen en emisiones muy bajas o próximas (como el tráfico, por ejemplo).

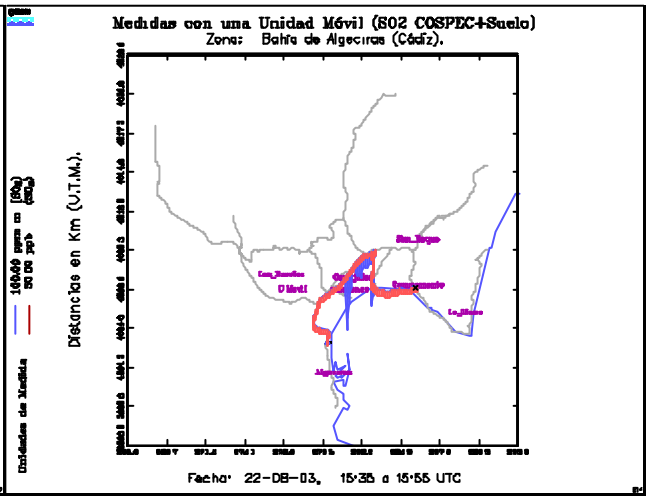

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona: Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancia en Km (U.T.M.).
Fecha: 22-08-03, 07:30 a 07:47 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona: Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancia en Km (U.T.M.).
Fecha: 22-08-03, 08:54 a 09:07 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona: Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancia en Km (U.T.M.).
Fecha: 22-08-03, 10:38 a 10:48 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona: Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancia en Km (U.T.M.).
Fecha: 22-08-03, 12:59 a 13:26 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona: Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancia en Km (U.T.M.).
Fecha: 22-08-03, 14:41 a 15:08 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona: Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancia en Km (U.T.M.).
Fecha: 22-08-03, 15:35 a 15:55 UTC

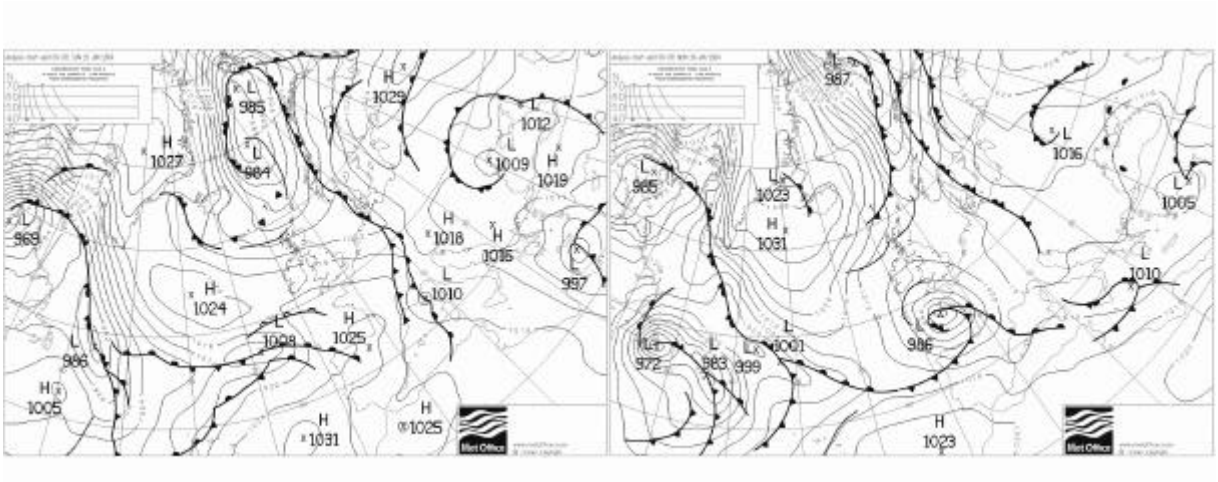
## 4.2. CAMPAÑA DEL 26/01/2004 al 30/01/2004

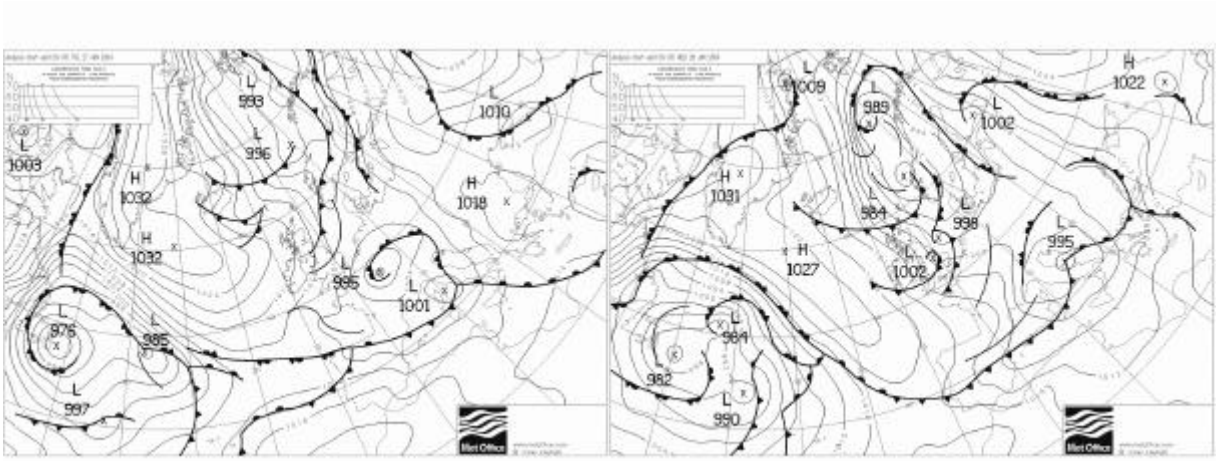
### Condiciones Meteorológicas

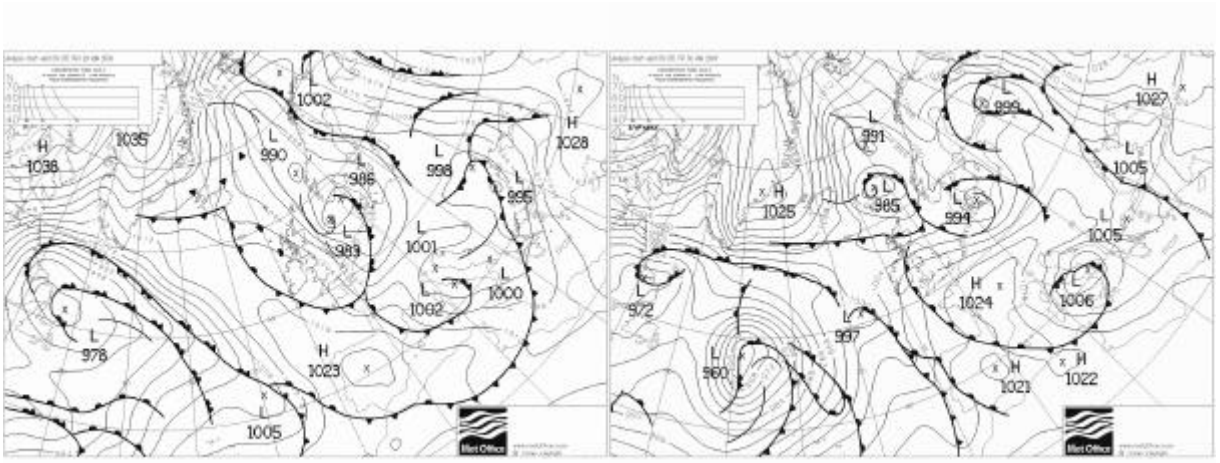
La segunda de las campañas experimentales se desarrolló bajo condiciones fuertemente advectivas, coincidiendo con el paso de un tren de borrascas polares a baja latitudes que determinó un régimen de vientos fuertes de componente oeste en prácticamente toda la Península, con un paso sucesivo de sistemas frontales. Ello condicionó fuertemente los resultados de las medidas, realizados en situaciones persistentes de vientos intensos, con una escasa variación en el patrón de inmisiones, como se puede observar en los registros experimentales que se adjuntan.

Si bien el viento va amainando progresivamente hacia el final del periodo de muestreo, permanece una fuerte inestabilidad atmosférica a lo largo de todas las jornadas, que da origen a la presencia de abundante nubosidad (lo cual supone siempre una dificultad añadida a la hora de realizar las medidas), concluyendo el último día en intensas precipitaciones que aconsejaron la finalización anticipada y apresurada de los muestreos (el último día coincide con el paso de un frente cálido por el suroeste peninsular, que dejó precipitaciones en buena parte de Andalucía).

Los sondeos meteorológicos muestran también esta circulación persistente e intensa del oeste en todo el espesor, con abundante humedad en capas bajas. Sólo el último día se aprecia un giro sustancial del viento próximo a superficie (asociado al paso de la onda frontal aludida), con un estado de práctica saturación en los estratos inferiores, coincidiendo con la ocurrencia de precipitaciones.



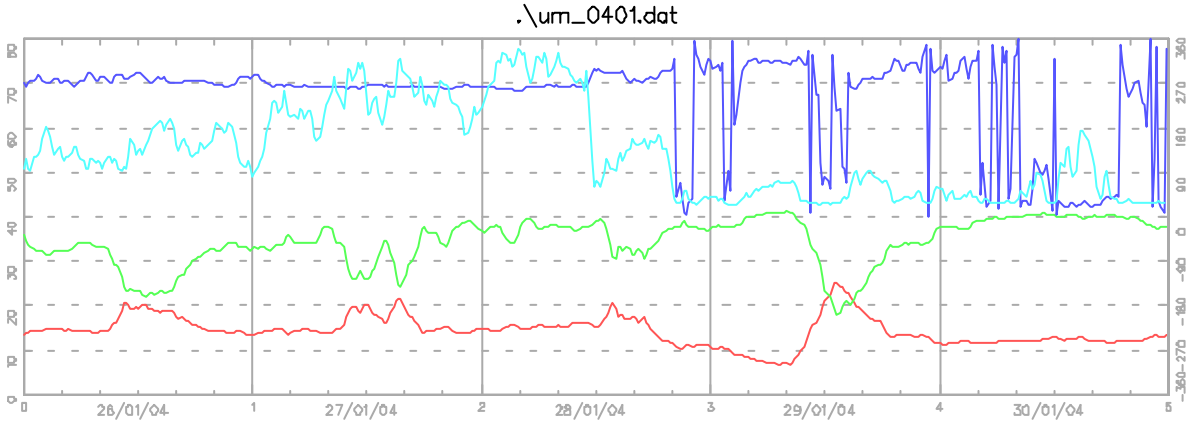


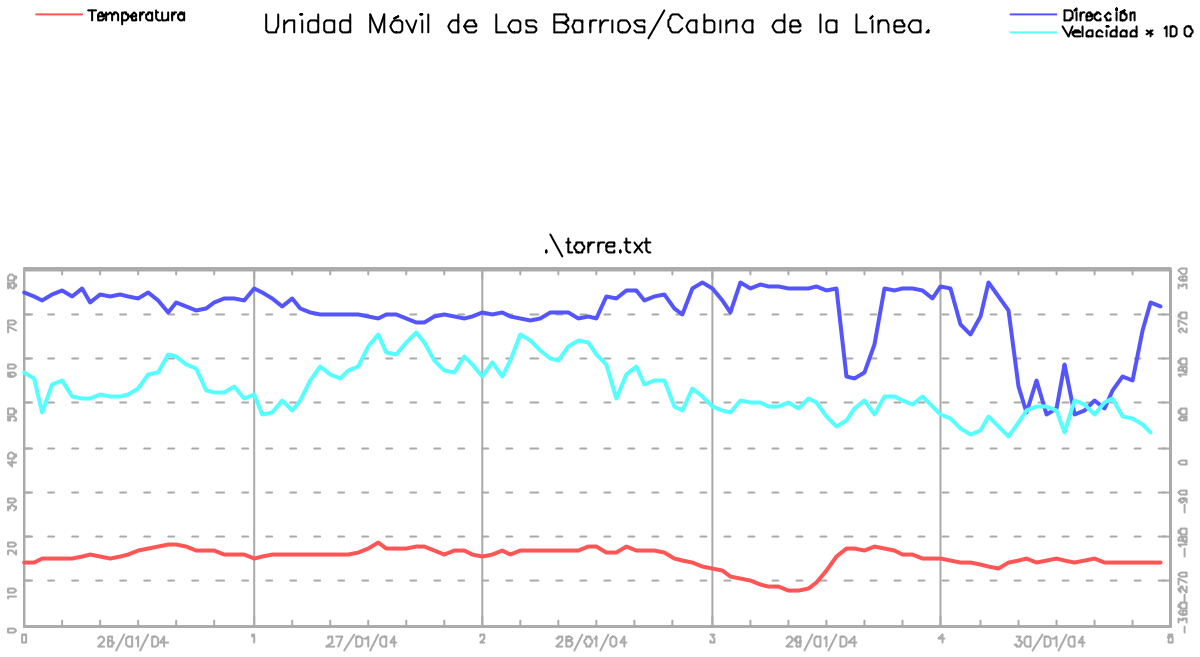


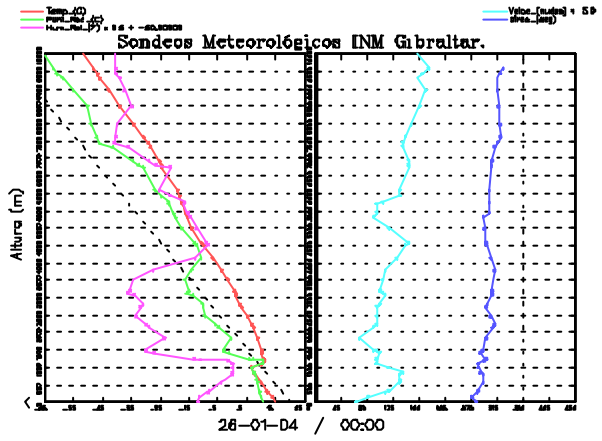
Temp
HRel * 0.4

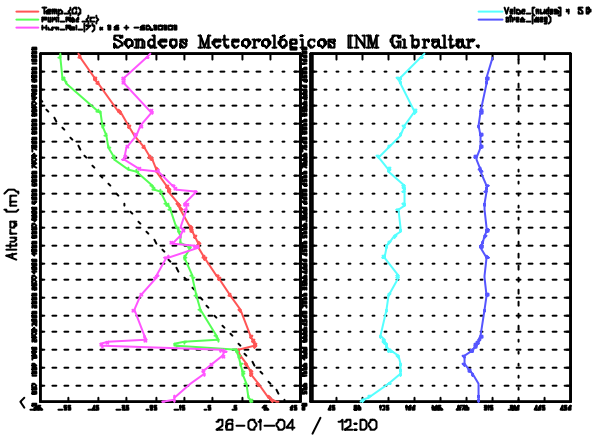
Unidad Móvil de los Barrios

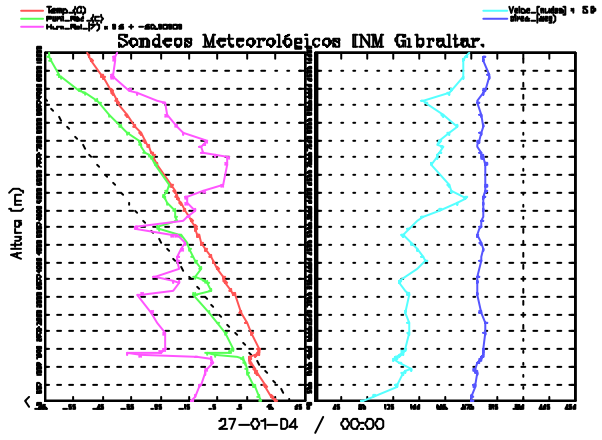
Direcc
Velac * 22.5

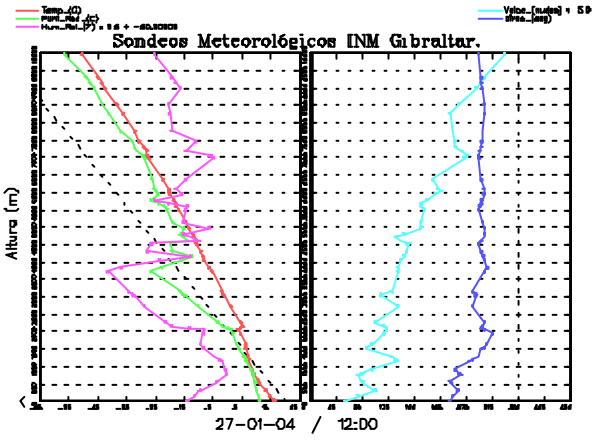


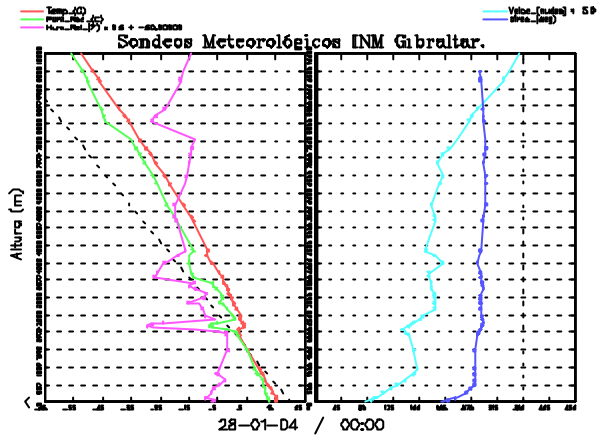

Temperatura
Unidad Móvil de Los Barrios/Cabina de la Línea.
Dirección
Velocidad * 10 0
.\torre.txt
28/01/04
27/01/04
28/01/04
29/01/04
30/01/04

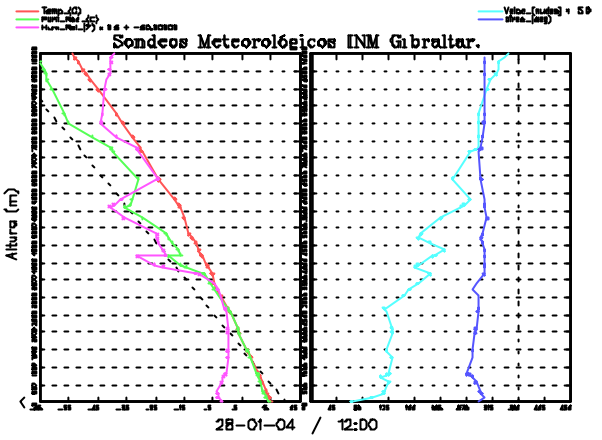

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
28-01-04 / 00:00

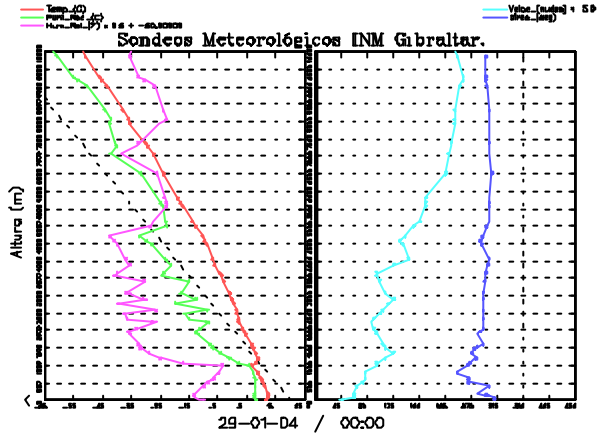

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
28-01-04 / 12:00

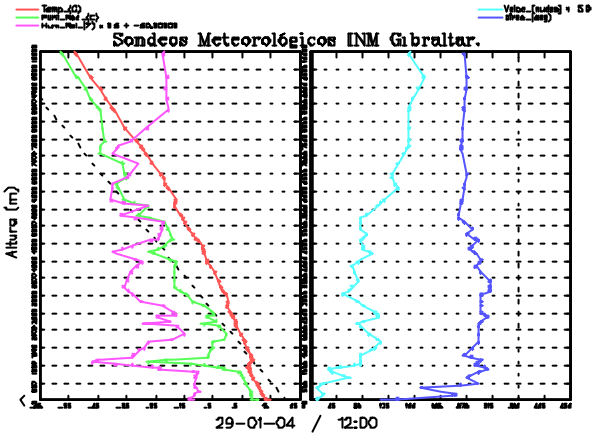

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
27-01-04 / 00:00

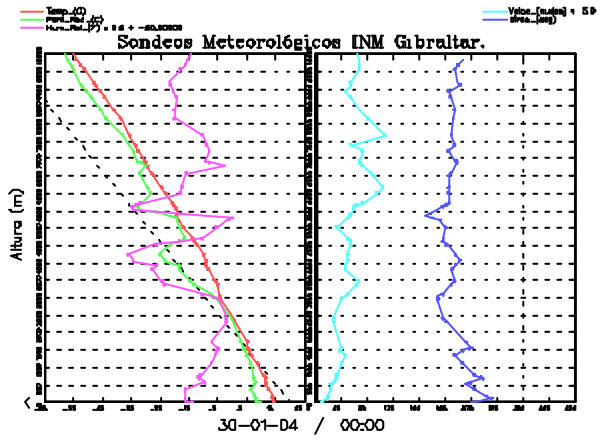

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
27-01-04 / 12:00

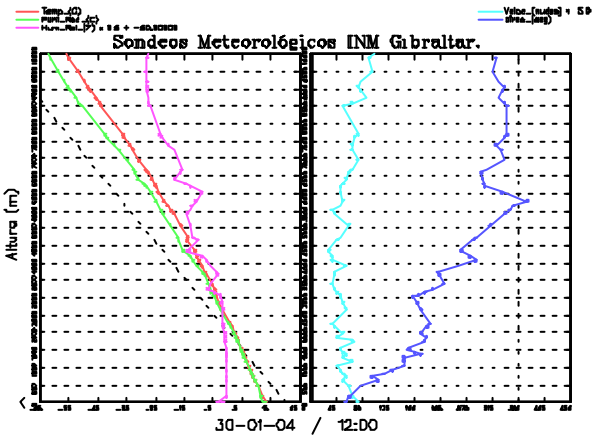

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
28-01-04 / 00:00


Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
28-01-04 / 12:00

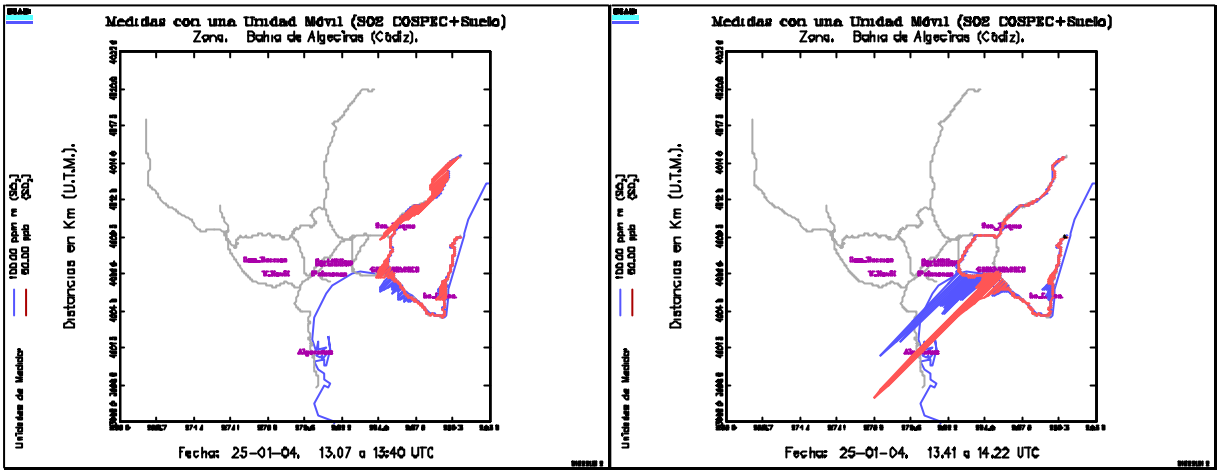

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
29-01-04 / 00:00


Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
29-01-04 / 12:00

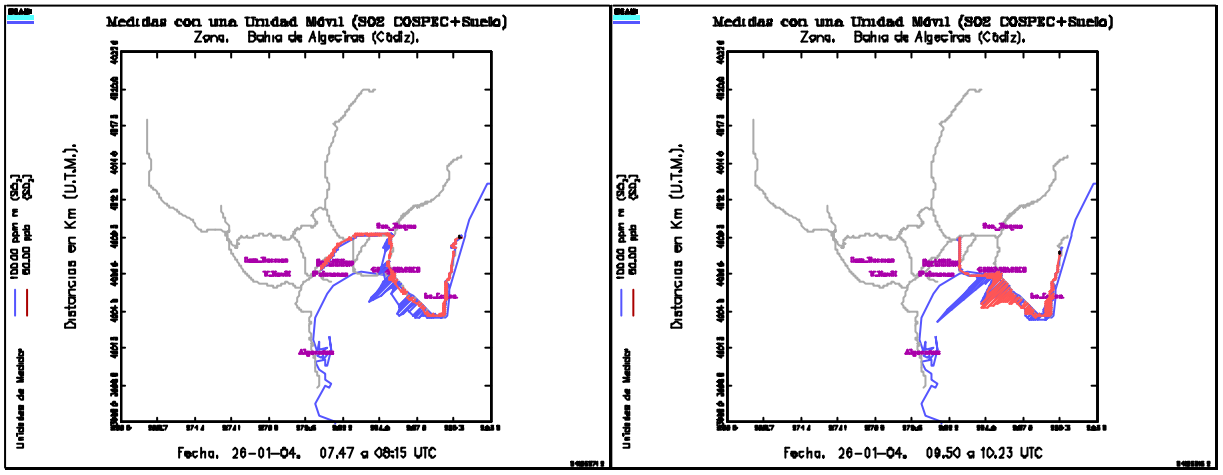

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
30-01-04 / 00:00

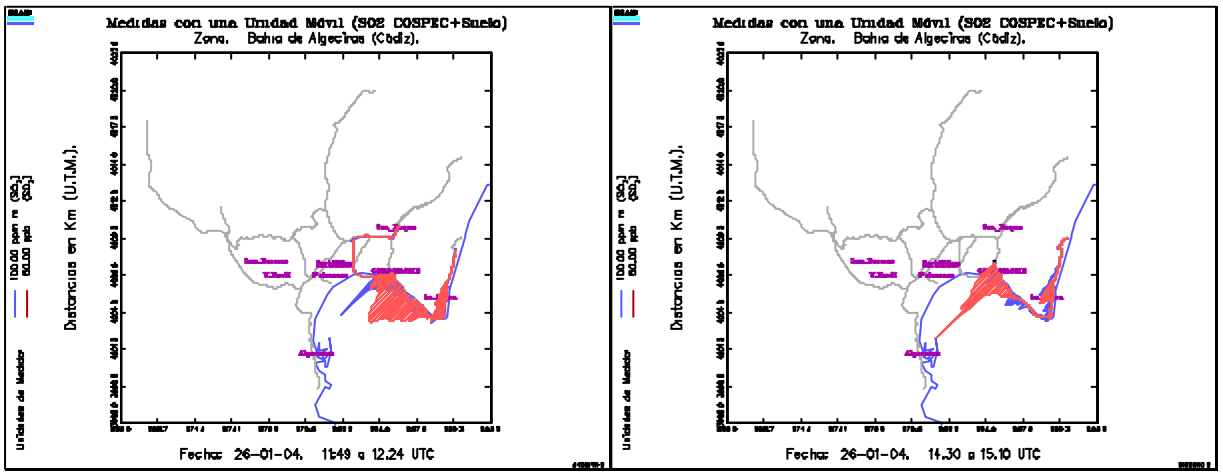

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
30-01-04 / 12:00

Día 25/01/04

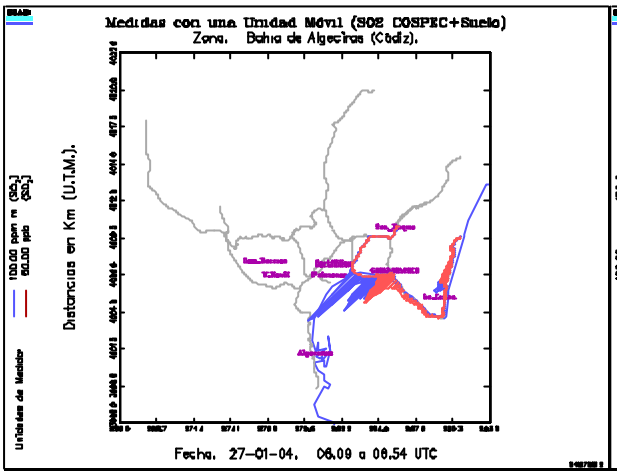


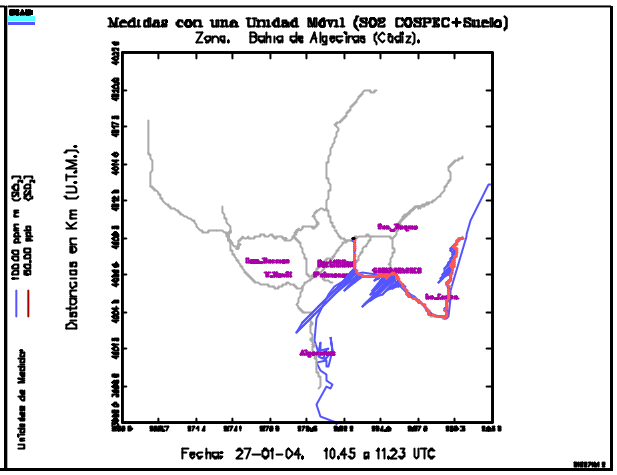

Día 26/01/04

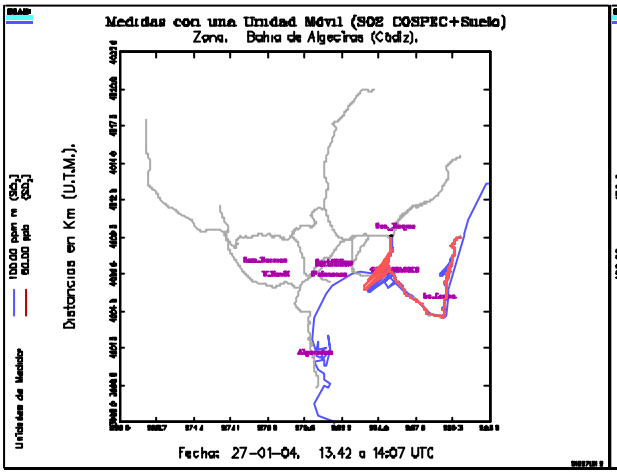


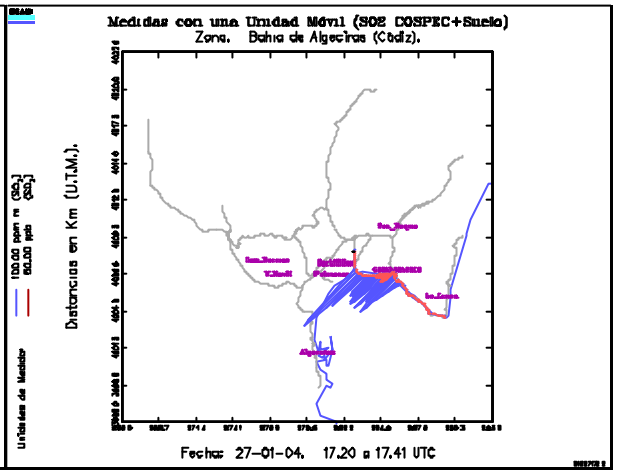



Día 27/01/04

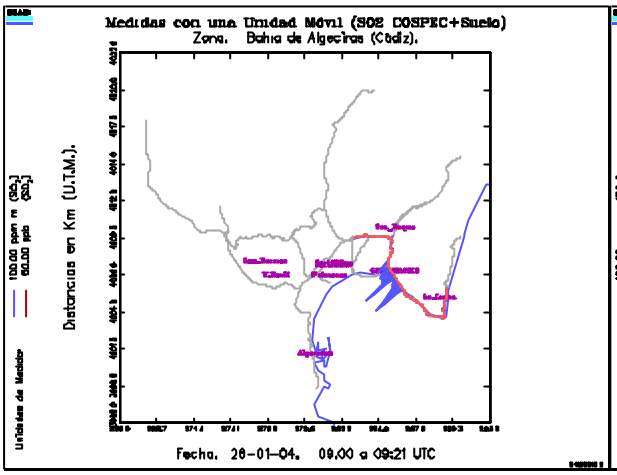

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 27-01-04. 08.09 a 08.54 UTC

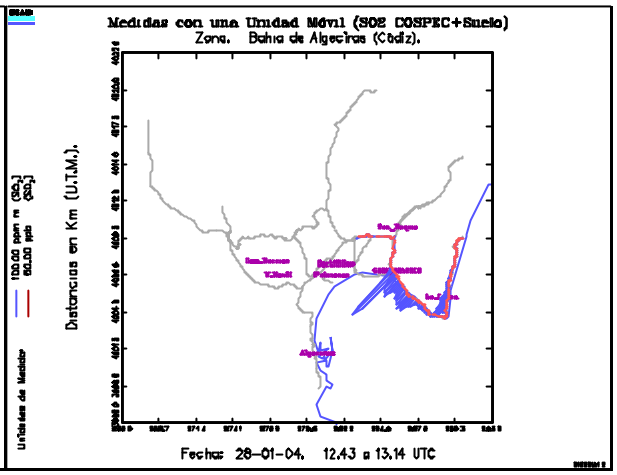

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 27-01-04. 10.45 a 11.23 UTC

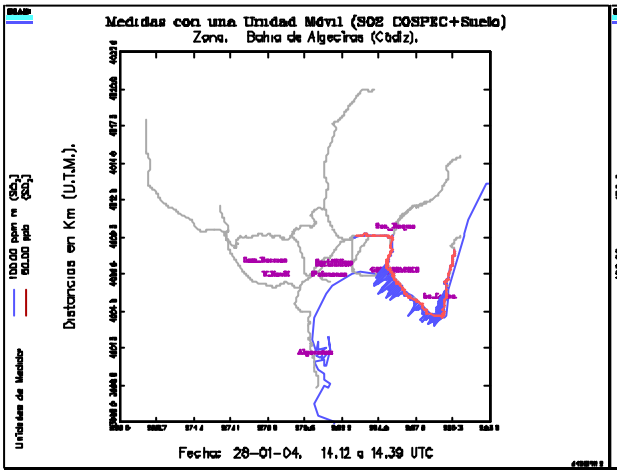

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 27-01-04. 13.42 a 14:07 UTC

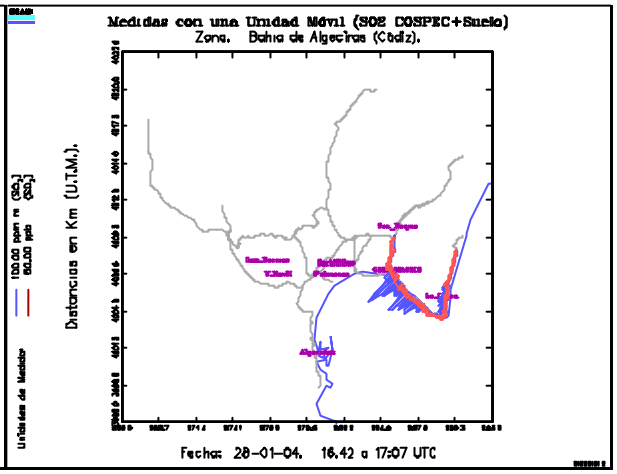

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 27-01-04. 17.20 a 17.41 UTC

Día 28/01/04

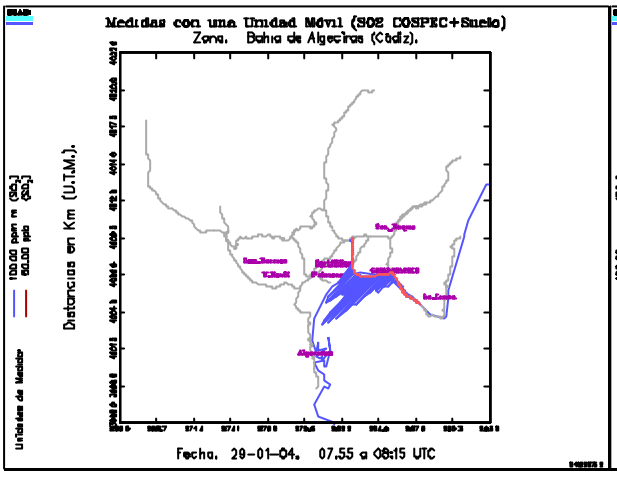

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 DOSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 28-01-04. 09:00 a 09:21 UTC

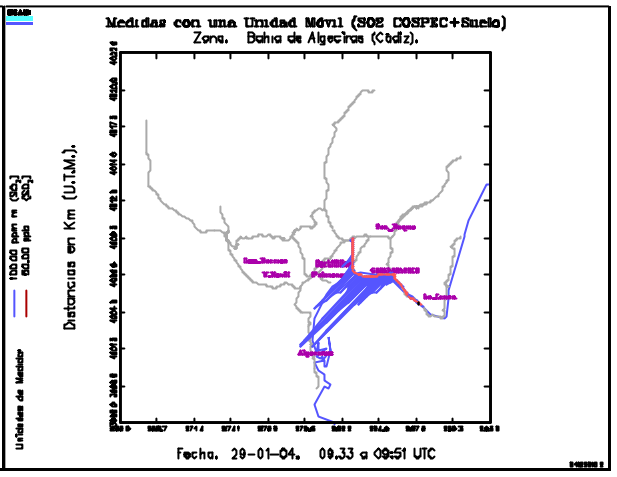

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 DOSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 28-01-04. 12:43 a 13:14 UTC

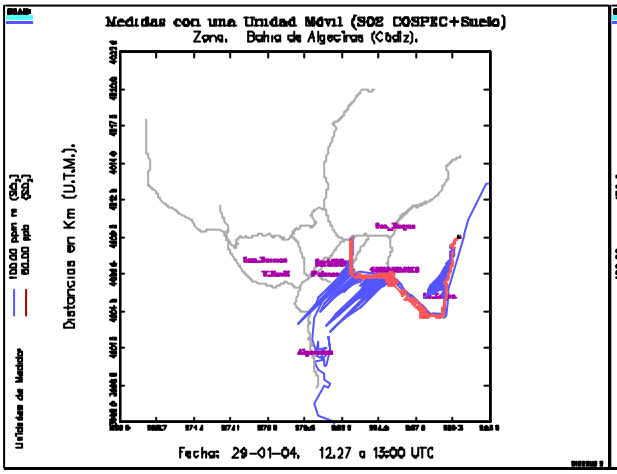

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 DOSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 28-01-04. 14:12 a 14:39 UTC

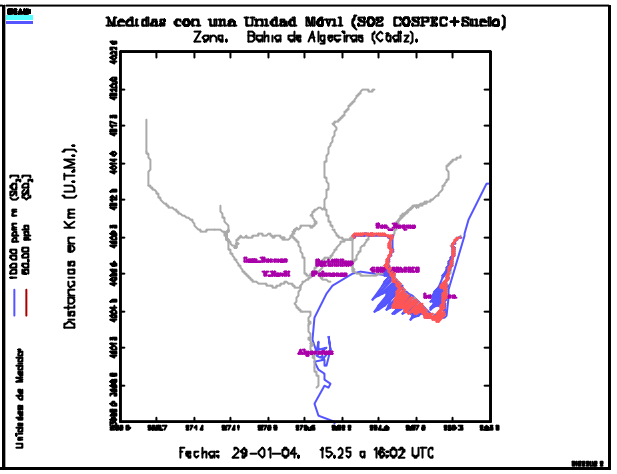

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 DOSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 28-01-04. 16:42 a 17:07 UTC

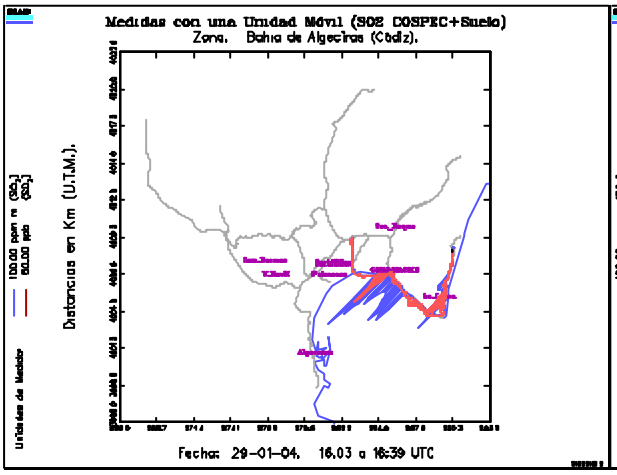
Día 29/01/04.

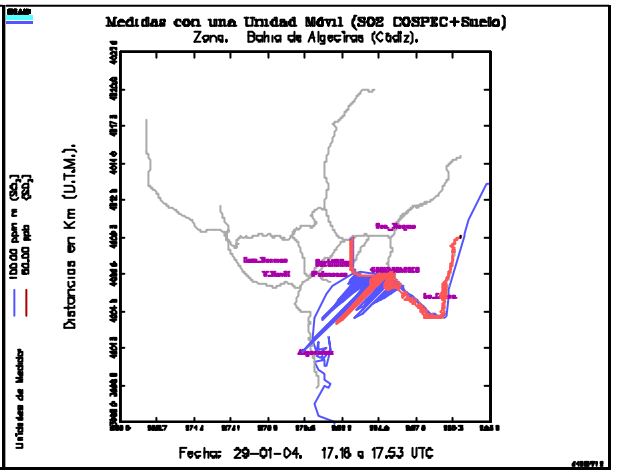

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 29-01-04. 07.55 a 08:15 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 29-01-04. 09.33 a 09:51 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 29-01-04. 12.27 a 13:00 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 29-01-04. 15.25 a 16:02 UTC

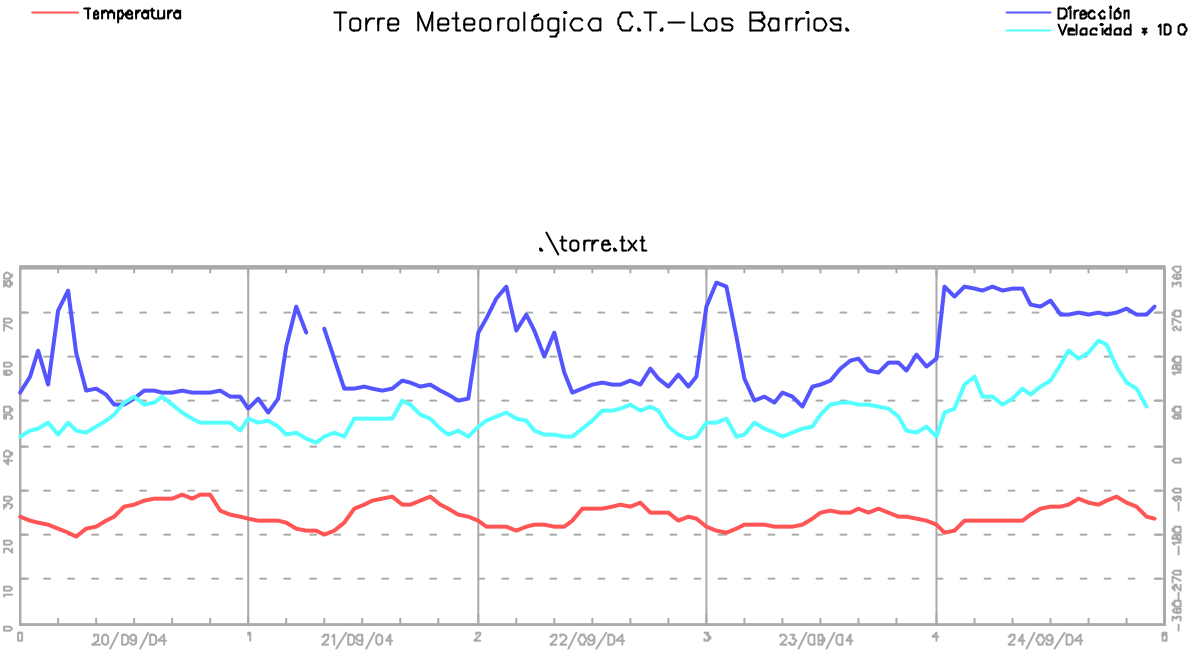

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 29-01-04. 16.03 a 16:39 UTC

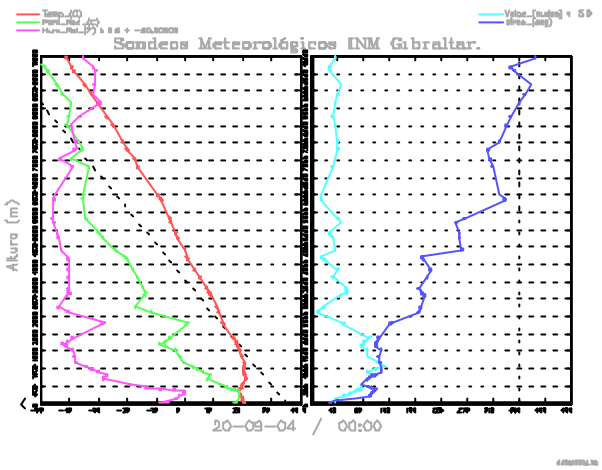

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 29-01-04. 17.18 a 17.53 UTC

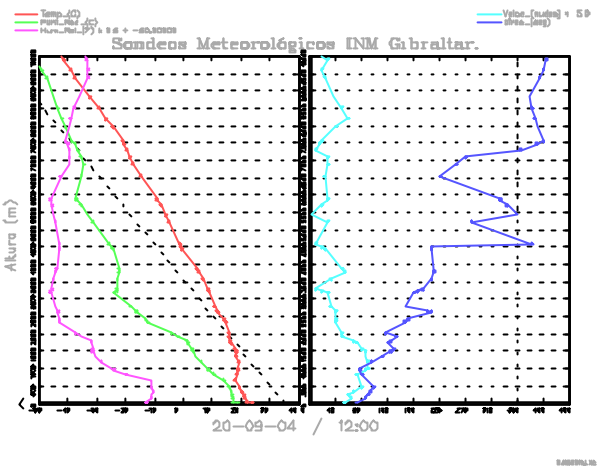
## 4.3. CAMPAÑA DEL 20/09/2004 al 24/09/2004

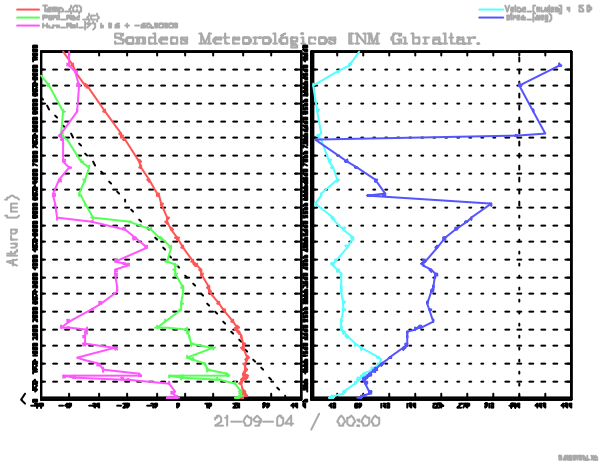
### Condiciones Meteorológicas

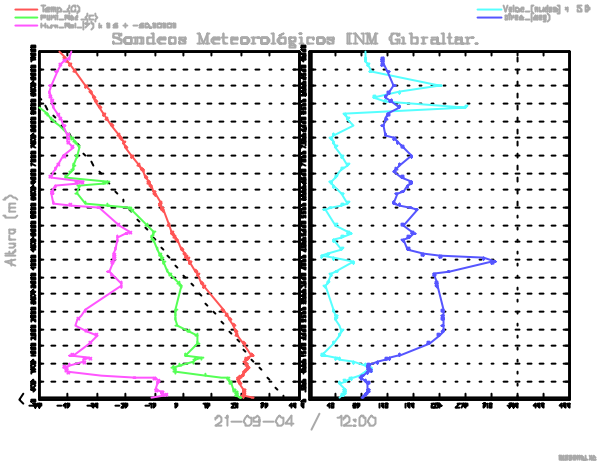
La tercera de las campañas intensivas de medidas realizadas se realizó bajo condiciones de viento persistente de levante, que permitió documentar el transporte de las emisiones costeras hacia el interior, finalizando la última jornada con un cambio radical, estableciéndose una intensa circulación del oeste que permaneció durante todo el día, y que puso el contrapunto a las medidas que se habían realizado con anterioridad.

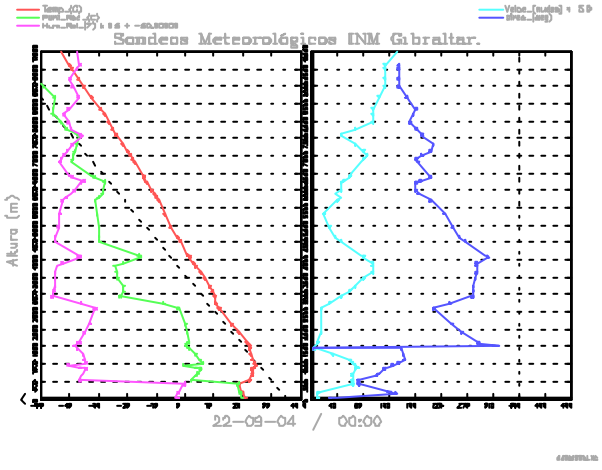


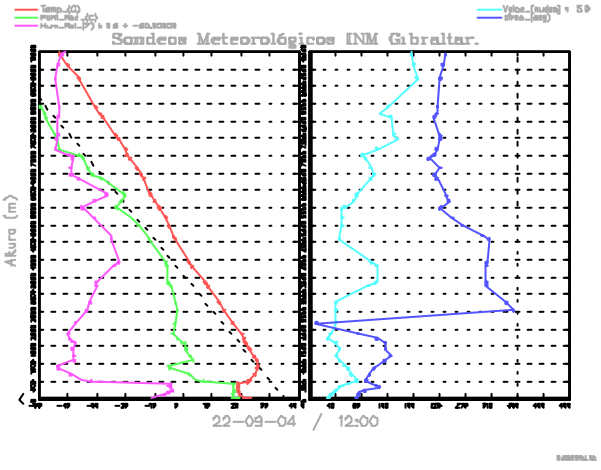

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
20-09-04 / 00:00

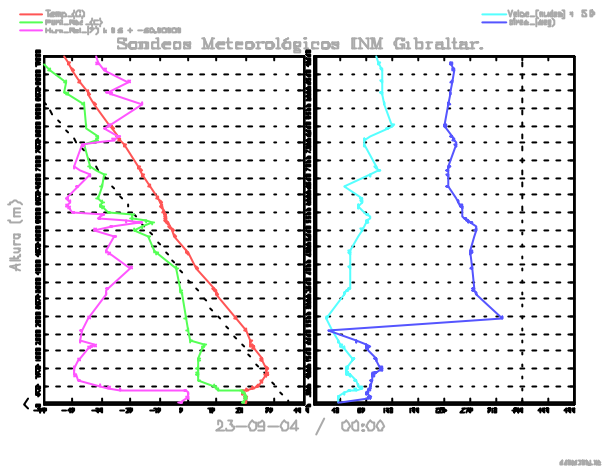

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
20-09-04 / 12:00

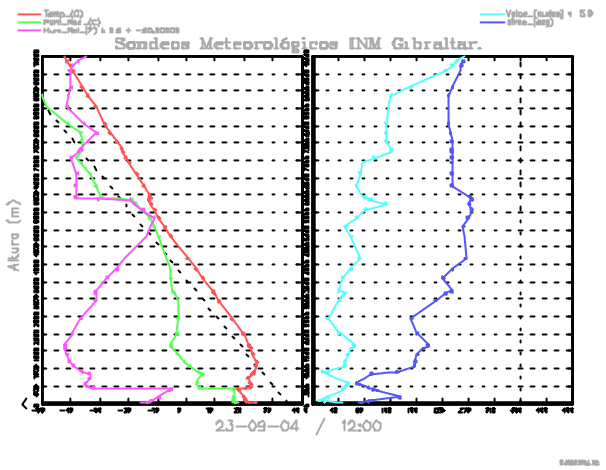

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
21-09-04 / 00:00

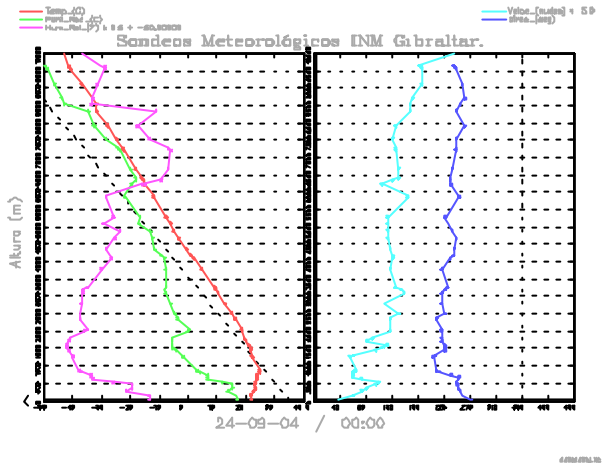

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
21-09-04 / 12:00

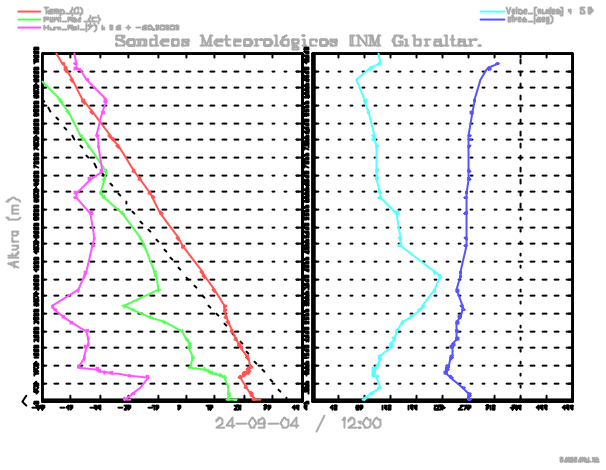

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
22-09-04 / 00:00


Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
22-09-04 / 12:00

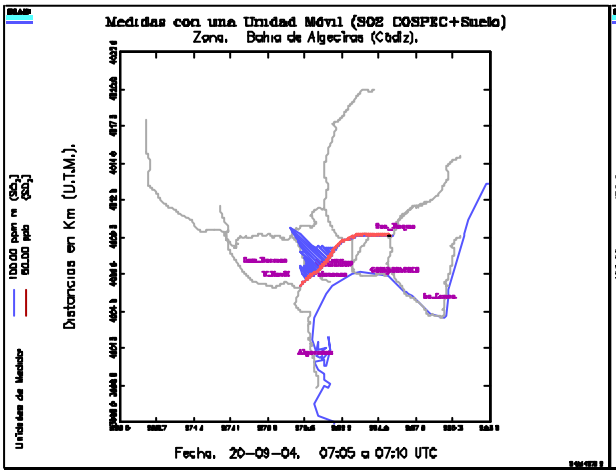

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
23-09-04 / 00:00

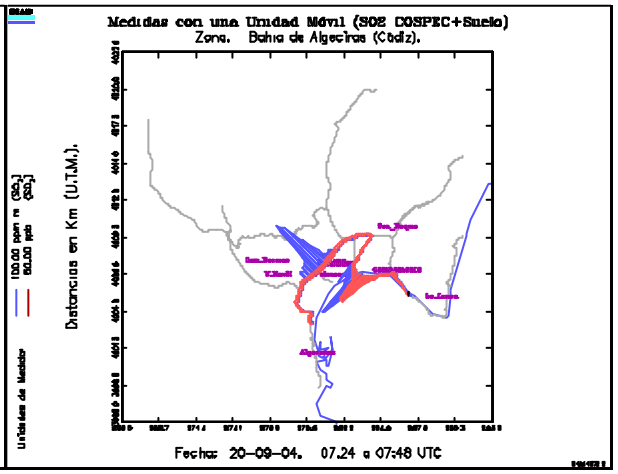

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
23-09-04 / 12:00

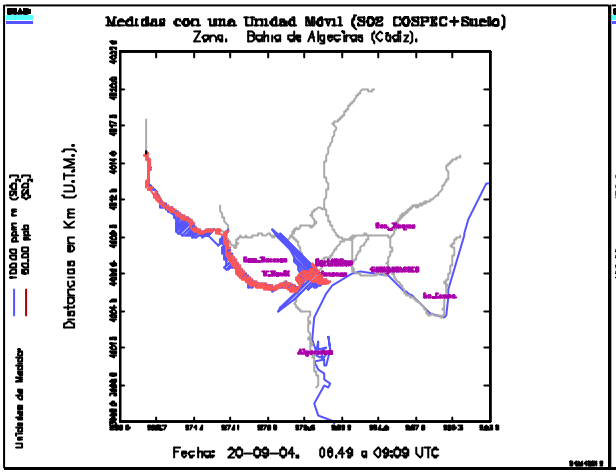

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
24-09-04 / 00:00

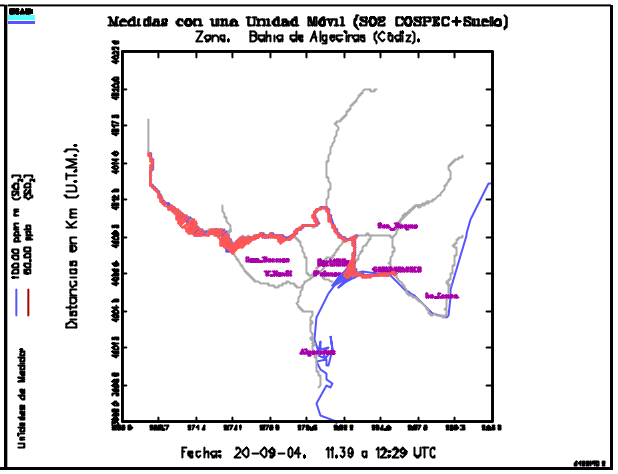

Sondeos Meteorológicos INM Gibraltar.
Altura (m)
24-09-04 / 12:00

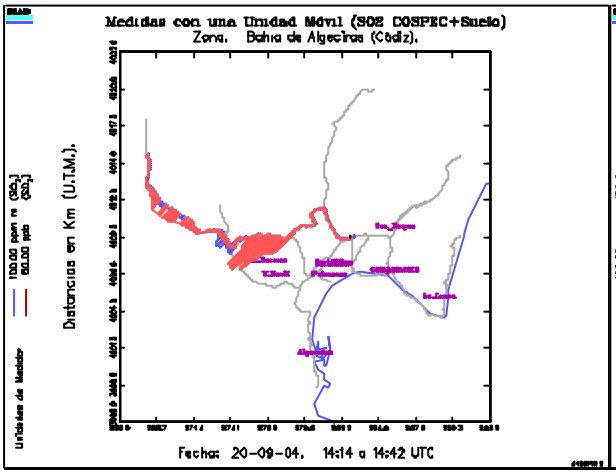
Día 20/09/04

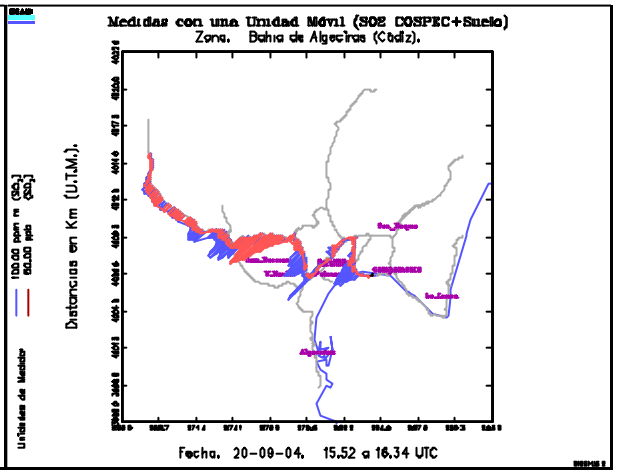

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 20-09-04. 07:05 a 07:10 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 20-09-04. 07:24 a 07:48 UTC

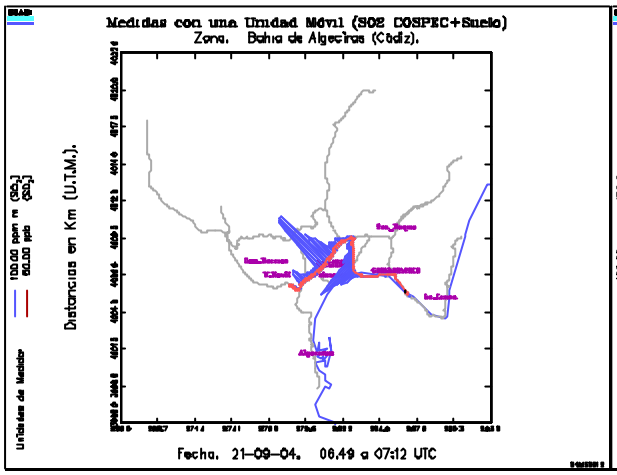

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 20-09-04. 08:49 a 09:09 UTC

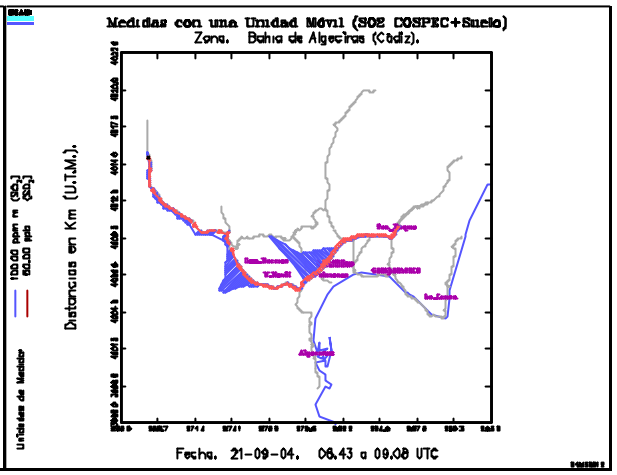

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 20-09-04. 11:39 a 12:29 UTC

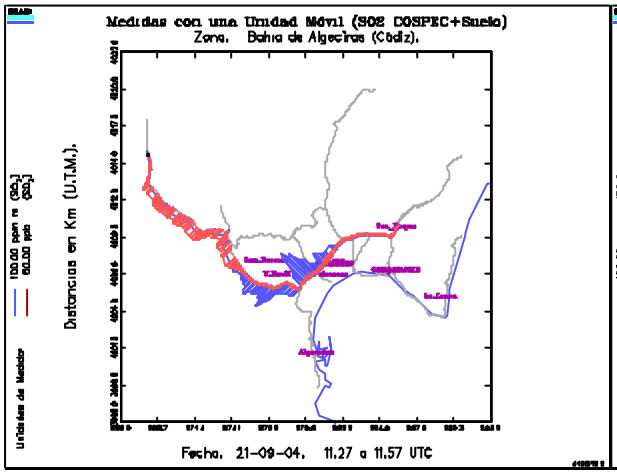

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 20-09-04. 14:14 a 14:42 UTC

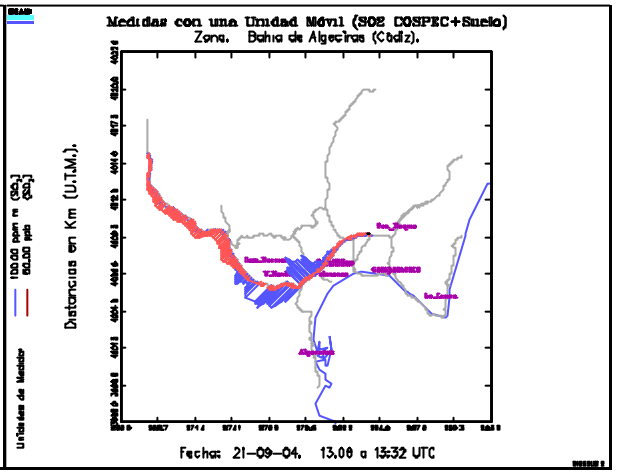

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 20-09-04. 15:52 a 16:34 UTC

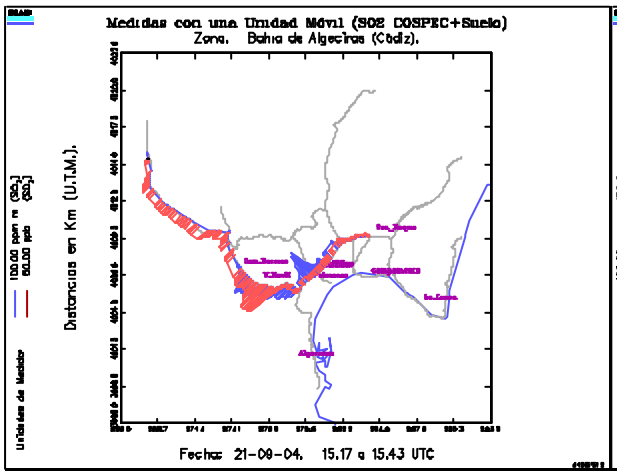
Día 21/09/04

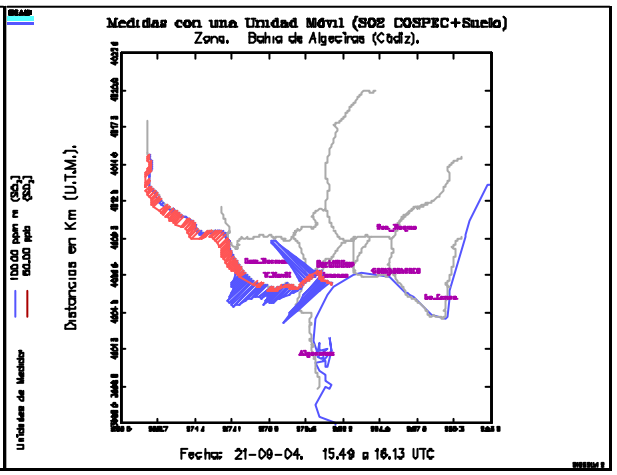

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 21-09-04. 06:49 a 07:12 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 21-09-04. 08:43 a 09:08 UTC

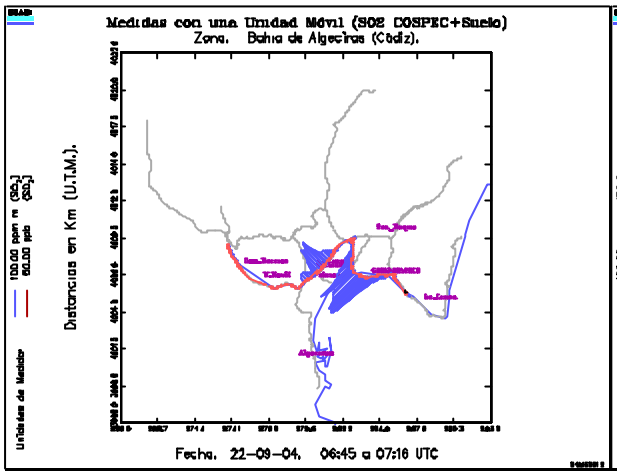

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 21-09-04. 11:27 a 11:57 UTC

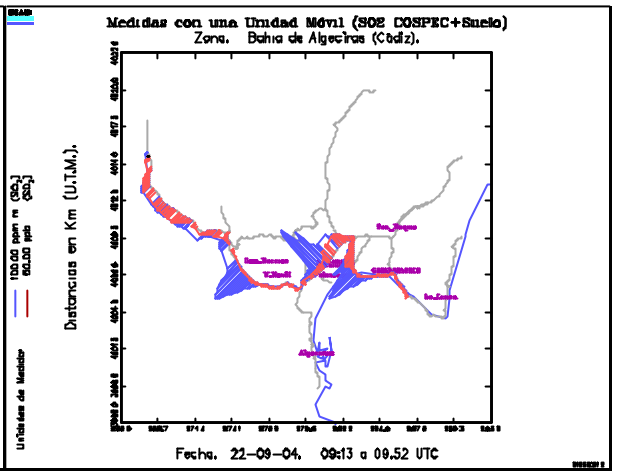

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 21-09-04. 13:08 a 13:32 UTC

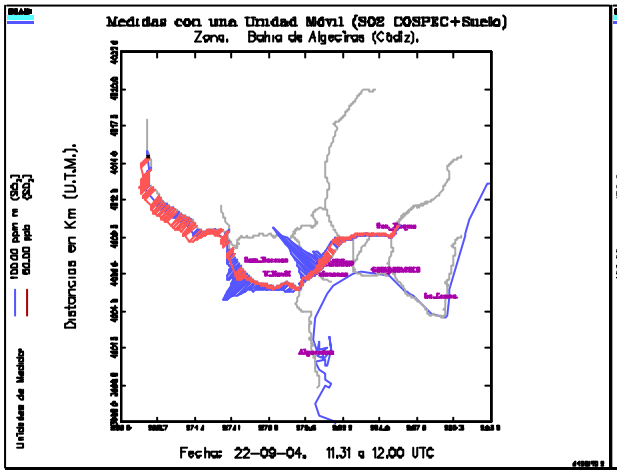

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 21-09-04. 15:17 a 15:43 UTC

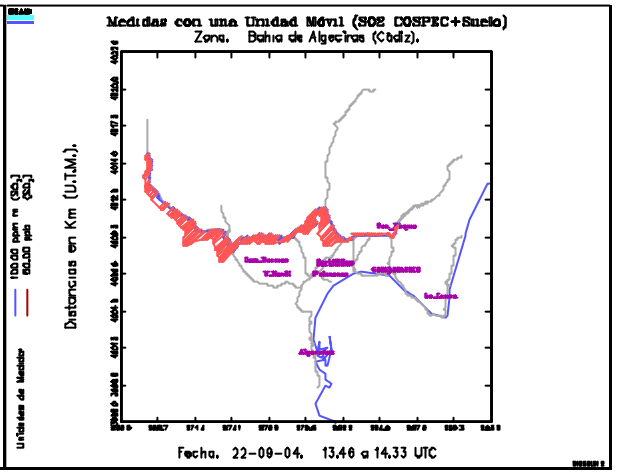

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 21-09-04. 15:49 a 16:13 UTC

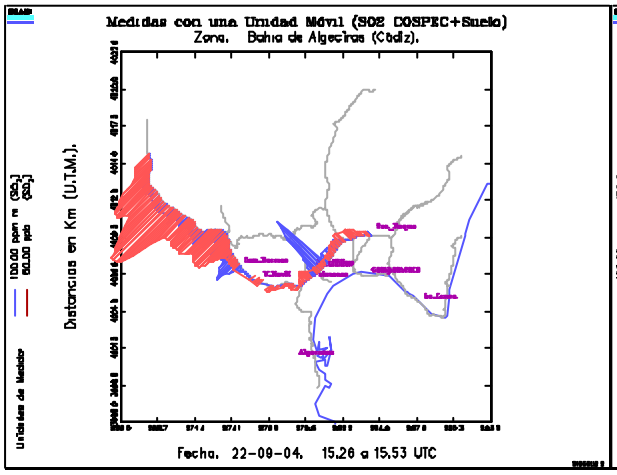
Día 22/09/04

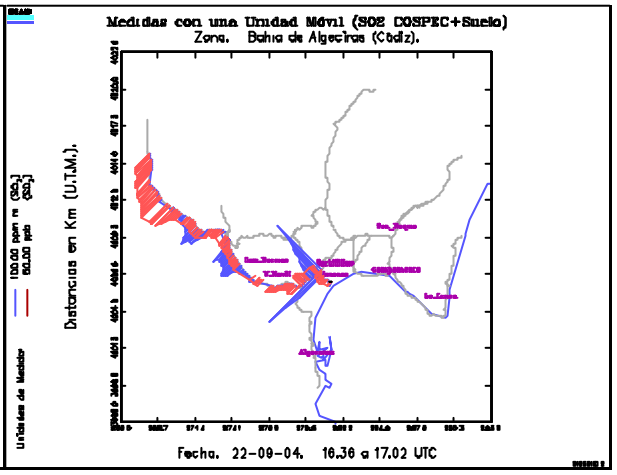

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 DOSPEC+Suelo)
Zona. Bahia de Algeciras (Cadiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 22-09-04. 06:45 a 07:16 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 DOSPEC+Suelo)
Zona. Bahia de Algeciras (Cadiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 22-09-04. 09:13 a 09.52 UTC

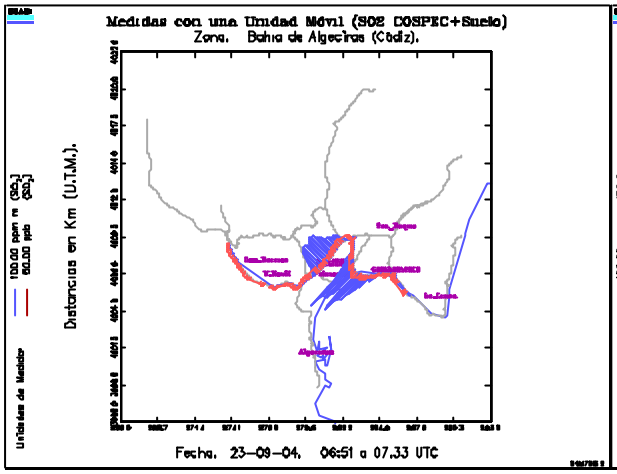

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 DOSPEC+Suelo)
Zona. Bahia de Algeciras (Cadiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 22-09-04. 11.31 a 12.00 UTC

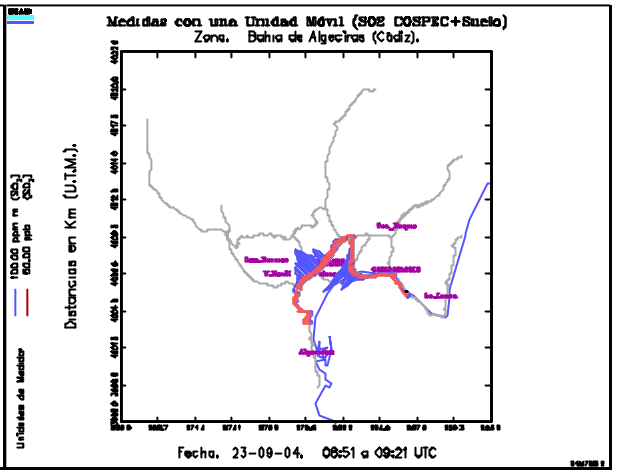

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 DOSPEC+Suelo)
Zona. Bahia de Algeciras (Cadiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 22-09-04. 13.46 a 14.33 UTC

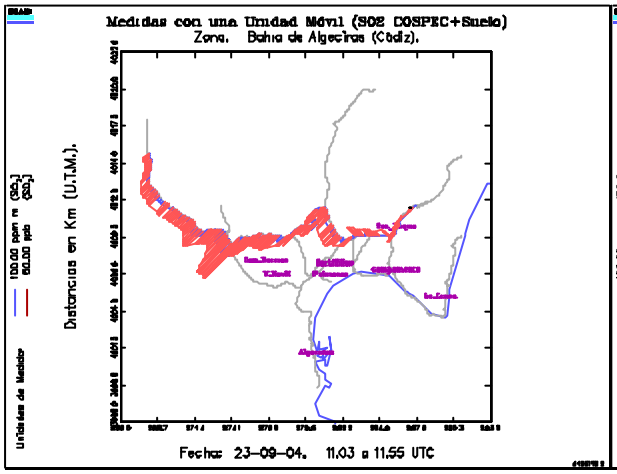

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 DOSPEC+Suelo)
Zona. Bahia de Algeciras (Cadiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 22-09-04. 15.26 a 15.53 UTC

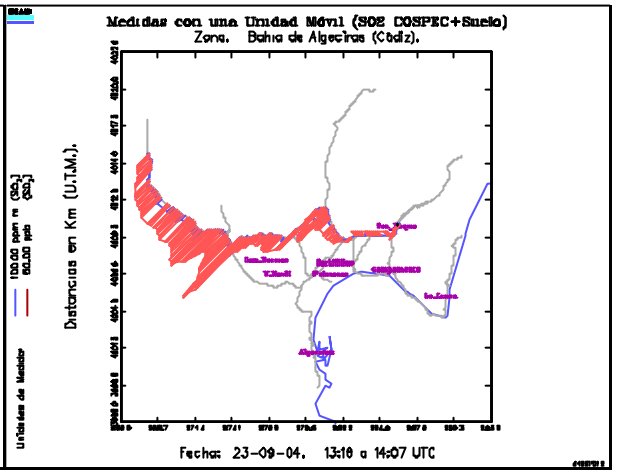

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 DOSPEC+Suelo)
Zona. Bahia de Algeciras (Cadiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 22-09-04. 16.36 a 17.02 UTC

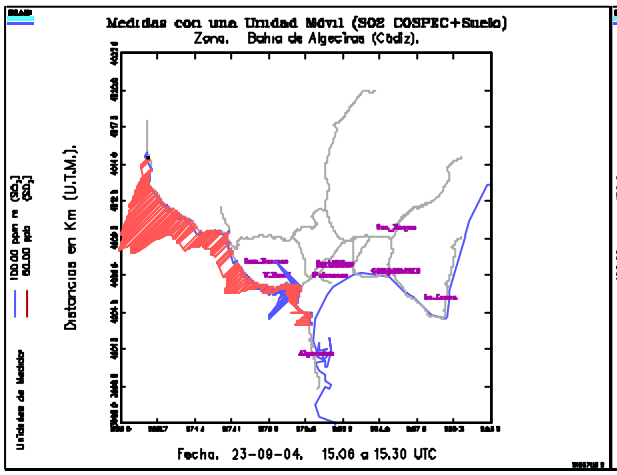
Día 23/09/04

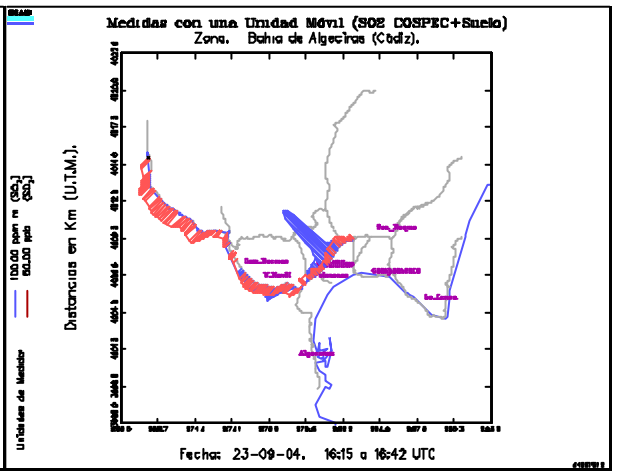

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 23-09-04. 06:51 a 07.33 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 23-09-04. 08:51 a 09:21 UTC

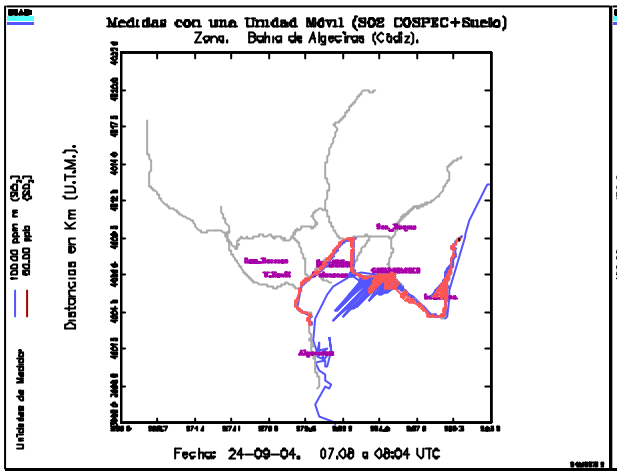

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 23-09-04. 11.03 a 11.55 UTC

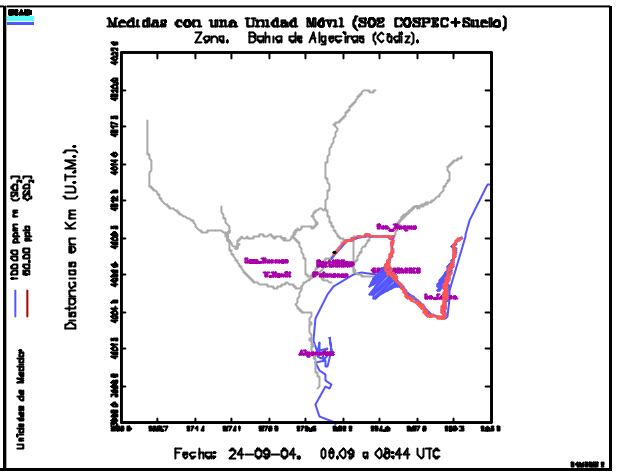

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 23-09-04. 13:10 a 14:07 UTC

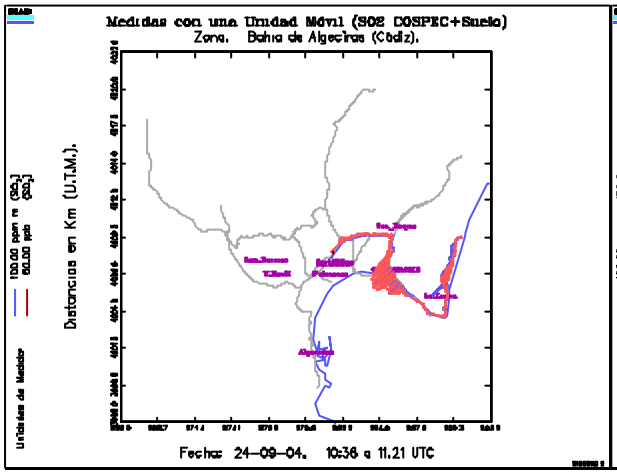

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 23-09-04. 15.06 a 15.30 UTC

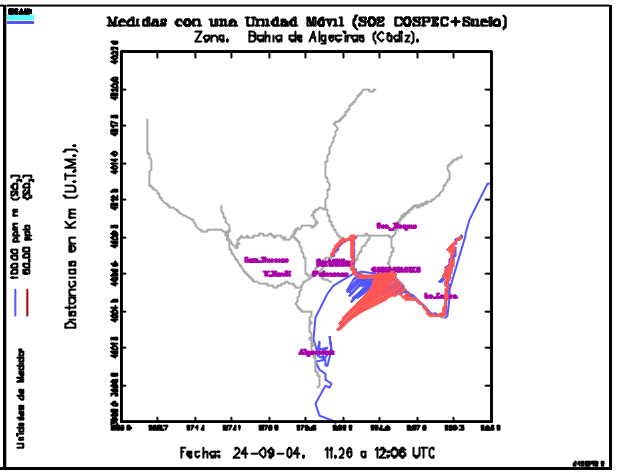

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 COSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha. 23-09-04. 16:15 a 16:42 UTC

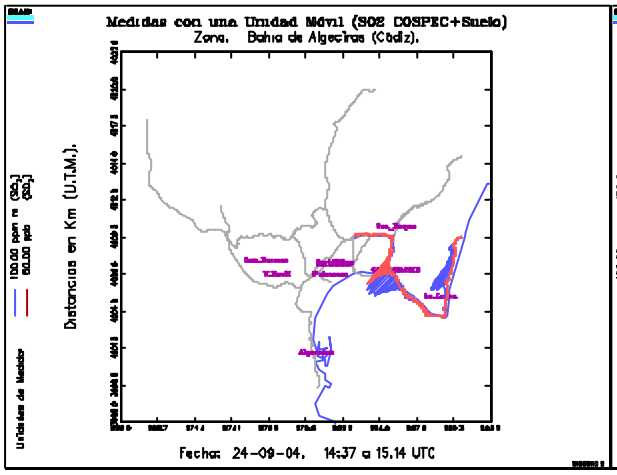
Día 24/09/04

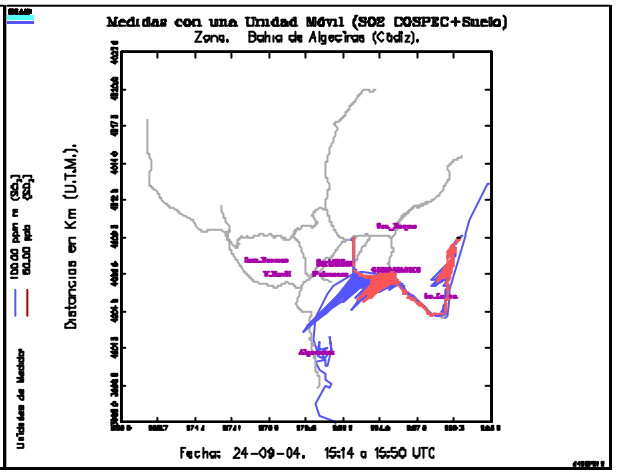

Medidas con una Unidad Móvil (SO2 DOSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 24-09-04. 07:08 a 08:04 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 DOSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 24-09-04. 08:09 a 08:44 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 DOSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 24-09-04. 10:36 a 11.21 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 DOSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 24-09-04. 11.28 a 12:06 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 DOSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 24-09-04. 14:37 a 15.14 UTC


Medidas con una Unidad Móvil (SO2 DOSPEC+Suelo)
Zona. Bahía de Algeciras (Cádiz).
Distancias en Km (U.T.M.).
Fecha: 24-09-04. 15:14 a 15:50 UTC

De los resultados presentados en este informe pueden formularse algunas conclusiones, que necesariamente tendrán un carácter parcial dada la limitación temporal del periodo de medidas y del consecuente sesgo climático que ello conlleva. No obstante, cabe decir que los días de campaña estival recogieron situaciones dispersivas que se producen con una elevada frecuencia en la zona, lo que aumentaría la representatividad de los resultados.

Por otra parte, el estudio de dispersión se apoya en el seguimiento del $SO_2$ como trazador de oportunidad, emitido en cantidades apreciables sólo por un número limitado de focos, generalmente elevados, por lo que la presencia de dicha especie sí que supone la de otro tipo de emisiones, si bien su ausencia no necesariamente corresponde con aire limpio, especialmente en el caso de emisiones bajas.

Desde el punto de vista de la dispersión de contaminantes:

Bajo condiciones de circulaciones locales, las emisiones nocturnas, producidas en una circulación de derrame frío y estable se acumulan sobre el mar a distancias cortas, y especialmente sobre las aguas de la bahía, posiblemente más cálidas, que bloquean el flujo. En estas condiciones los impactos de $SO_2$ en el suelo no suelen ser elevados, dado que suelen desplazarse elevados, con poca dispersión lateral.

Las emisiones nocturnas parecen acumularse sobre el más cálido, sin transportarse muy lejos en ausencia de un viento general, por lo que se produce una reentrada durante las horas de la mañana, con el establecimiento de la circulación diurna de la brisa, con intensa fumigación e impactos en el suelo.

En este proceso de desarrollo del régimen diurno las emisiones suelen distribuirse y homogeneizarse por toda la plana costera.

Durante el régimen diurno la pluma de $SO_2$ procedente de los diferentes polígonos viaja hacia el interior más colimada, limitándose los impactos en el suelo a distancias cortas, pero aumentando tierra adentro a medida que se incrementa la difusión y produce la interacción con la topografía. Parte de las emisiones parecen canalizarse a lo largo de la cuenca del Guadarranque, especialmente en los primeros estadios de la brisa diurna (en que presenta frecuentemente una componente sur), si bien tiende a rolar hacia el este, detectándose claramente su rastro a lo largo del cauce del río Palmones.

Las horas del final de la tarde en las que cesa la circulación de día y en el transitorio hacia la nocturna, al reducirse drásticamente el transporte, suele producirse una fuerte acumulación de contaminantes sobre la propia área de emisión, con altos impactos en el suelo (si bien afecta preferentemente a los focos más superficiales).

# ANEXO I
# BIBLIOGRAFÍA RELEVANTE

Directiva 1999/30/EC de 22 Abril relativa a los valores límite de SO2, NO2, NOx, PM y Pb en aire ambiente. Diario Oficial de la CE, L 163/41 de 26.06.1999.

European Commission, 2002. Position Paper. Final Version, October 2000. Ambient Air Pollution by AS, Cd and Ni compounds. Working Group on As, Cd and NI Compounds. DG Environment, EC.

Querol X., Alastuey A., Viana M.M., Rodríguez S., Artíñano B., Salvador P., García dos Santos S., Fernández Patier R., Ruiz C., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Menéndez M., Gil J.I. Speciation and origin of PM10 and PM2,5 in Spain. Journal of Aerosol Science, 35, 1151-1172 (2004).

Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono. BOE 260, 30/10/2002.

# ANEXO II

# GRUPOS PARTICIPANTES

La investigación propuesta es multidisciplinar e incluye sin carácter de exclusividad los siguiente grupos de trabajo:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

**Grupo del Dr. Joan Grimalt.** Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales (CSIC). Jordi Girona, 18. 08034-BARCELONA.
Tfno.: 93- 400 61 22, fax: 34 93 204 59 04, e-mail: pfrqam@iiqab.csic.es

**Grupo del Dr. Juan Luis Ramos Martín,** Estación Experimental del Zaidín, CSIC, c/ Profesor Albareda 1, 18008 GRANADA. Tfno.: 958-121011, fax: 958-129600, e-mail: jlramos@eez.csic.es.

**Grupo del Dr. Andrés Alastuey**, Instituto Jaume Almera, C/ Luis Solé Sabaris s/n 08028 BARCELONA. Tfno.: 93-4095410, fax: 93-4110012, e-mail: aalastuey@ija.csic.es

**Grupo del Dr. Carlos García Izquierdo,** Centro de Biología del Segura, C/ Campus de la Universidad de Murcia, MURCIA. Tfno.: 968-396322, e-mail: cgarizq@cebas.csic.es

**Grupo del Dr. José Julio Ortega,** Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, Avda. Reina Mercedes, 10 Aptdo.1052, 41080 SEVILLA. Tfno.:95-4624711, fax: 95-4624002, e-mail: jjortega@irnase.csic.es

**Grupo del Dr. Diego de la Rosa,** Instituto deRecursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, Avda. Reina Mercedes, 10 Aptdo.1052, 41080 SEVILLA. Tfno.:95-4624711, fax: 95-4624002, e-mail: diego@irnase.csic.es

**UNIVERSIDAD DE HUELVA**

**Grupo del Dr. Jesús de la Rosa,** Dpto. de Geología, Campus Universitario La Rábida s/n, E21819 La Rábida HUELVA. Tfno.: 959-017681, fax: 959-017664, e-mail: jesus@uhu.es

**CENTRO DE ESTUDIOS AMBIENTALES DEL MEDITERRÁNEO**

**Grupo del Dr. Enrique Mantilla.** Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo. Parque Tecnológico. Charles R. Darwin 14. 46980 Paterna. VALENCIA. Tfno.: 96-1318227, fax: 96-1318190, e-mail: Enrique@cean.es

**UNIVERSIDAD DE SEVILLA**

**Grupo del Dr. Miguel Ternero Rodríguez.** Dpto. de Química Analítica. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. C/ Profesor García González s/n, 41012 SEVILLA. Tlno.: 954-557170, fax: 954-557168, e-mail: ternero@us.es