



Congreso Nacional del Medio Ambiente
CUMBRE DEL DESARROLLO SOSTENIBLE

“EL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO”

Xavier Querol Carceller

Profesor de Investigación del CSIC
Instituto de Ciencias de la Tierra del CSIC

Resumen:

El presente artículo resume algunos resultados de un proyecto de investigación financiado por la D.G. de Evaluación y Calidad Ambiental del Ministerio de Medio Ambiente sobre interpretación de fuentes de partículas en suspensión en España. En lo referente a los resultados de material particulado atmosférico en España, las conclusiones hacen referencia sobretodo a áreas urbanas. Determinadas zonas altamente influenciadas por emisiones industriales específicas pueden presentar características diferentes a las descritas para zonas urbanas.

EL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

El material particulado atmosférico se define como un conjunto de partículas sólidas y/o líquidas (a excepción del agua pura) presentes en suspensión en la atmósfera (Mészáros, 1999). Generalmente, el término *aerosol atmosférico* se utiliza como sinónimo de partículas atmosféricas, aunque esta definición no es estricta. Es necesario considerar que el término material particulado atmosférico es un concepto amplio que engloba tanto las partículas en suspensión como las partículas sedimentables (diámetro > 20 μm), caracterizadas por un corto tiempo de residencia en la atmósfera (varias horas).

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 (Warneck, 1988).

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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ ó n/cm^3).

La contaminación atmosférica por material particulado se define como la alteración de la composición natural de la atmósfera como consecuencia de la entrada en suspensión de partículas, ya sea por causas naturales o por la acción del hombre (Mészáros, 1999). Con objeto de minimizar el impacto ambiental y en la salud es necesario poner en funcionamiento estrategias de control y reducción de las emisiones de material particulado atmosférico, aunque para que éstas sean efectivas deben realizarse de forma paralela con la reducción de las emisiones de gases precursores.

PRINCIPALES TIPOS DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS

Materia mineral

El material particulado mineral de origen natural constituye la fracción mayoritaria en cuanto a masa del aerosol atmosférico (44% de las emisiones globales a nivel terrestre, Duce, 1995; IPCC, 1996). La formación de partículas minerales se origina por medio de la acción de los vientos sobre la superficie terrestre, en forma de emisiones fugitivas. La mayor emisión a escala global de este tipo de partícula se produce en regiones áridas o semi-áridas, que se concentran en las latitudes comprendidas aproximadamente entre 10-35°N (donde se incluyen el Norte de África, Oriente Medio y Asia Central, Prospero et al., 2002). Aunque la mayor emisión de material particulado mineral se produce en áreas desérticas como las anteriormente mencionadas, es importante resaltar que ésta es también significativa a escala local en regiones semi-áridas como el Sudeste de la Península Ibérica.

La distribución granulométrica de este tipo de partícula tras su emisión en el área fuente es relativamente constante, y se concentra principalmente en tres modas de diámetros

1.5, 6.7 y 14.2 μm , respectivamente (Alfaro et al., 1998). Como se verá más adelante, estas partículas se caracterizan por su granulometría gruesa (si nos referimos a concentraciones másicas de material particulado). La abundancia relativa de partículas dentro de cada una de las modas depende de la velocidad del viento, de modo que a bajas velocidades se produce la resuspensión de las partículas de mayor diámetro, mientras que al incrementar la velocidad se emiten las partículas de menor diámetro. Al margen de la velocidad del viento, la emisión de las partículas de origen mineral depende de la superficie del suelo, de la humedad y la cobertura vegetal entre otros factores (Marticorena et al., 1997).

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 [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], arcillas [sobre todo caolinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, e illita, $\text{K}(\text{Al},\text{Mg})_3\text{SiAl}_{10}(\text{OH})$], feldespatos [KAlSi_3O_8 y $(\text{Na},\text{Ca})(\text{AlSi})_4\text{O}_8$] y cantidades inferiores de sulfato cálcico ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y óxidos de hierro (Fe_2O_3), entre otros (Glaccum y Prospero, 1980; Schütz y Sebert, 1987; Adedokun et al., 1989; Avila et al., 1997; Caquineau et al., 1998). El origen de estas partículas es primario, ya que son emitidas directamente a la atmósfera. En general, la composición del material particulado mineral transportado desde regiones desérticas suele estar enriquecida en arcillas, como consecuencia de su mayor tiempo de residencia atmosférica derivado de su menor diámetro de partícula y su morfología específica laminar (Pósfai y Molnár, 2000).

A pesar de que la mayor parte de las emisiones de materia mineral es de origen natural, es necesario considerar la existencia de un número limitado de fuentes de material particulado mineral de origen antropogénico. Así, actividades como la construcción, la minería o la fabricación de cerámicas o cementos generan partículas minerales, ya sea a través de la propia actividad o durante los procesos de manipulación y transporte de materias primas (emisiones fugitivas). El tráfico puede constituir también una fuente de partículas minerales, a través de la erosión del firme de rodadura (Querol et al., 2001).

Aerosol marino

El aerosol marino es el segundo tipo de partícula con mayor importancia en cuanto al volumen total de emisiones a escala global (38% de las emisiones globales a nivel terrestre, IPCC, 1996). Al igual que el material particulado mineral, las partículas de aerosol marino poseen en su mayoría origen natural y son emitidas directamente a la atmósfera (partículas primarias). Existen dos mecanismos principales de formación de este tipo de partícula: a) la ruptura de burbujas de aire que alcanzan la superficie de los océanos, y b) la agitación de la superficie de los mares y océanos por acción del viento. El número de partículas de origen marino en la capa límite oceánica es así directamente proporcional a la velocidad del viento (Pósfai y Molnár, 2000). Según Woodcock (1972), la ruptura de una única burbuja de aire en el océano puede llegar a producir hasta 10 partículas de aerosol marino, de diámetro comprendido entre 2-4 μm (denominadas Jet drops), así como varios cientos de partículas de diámetro sub-micrónico (Film drops). Se trata por tanto de partículas con un diámetro considerable y similar al de la materia mineral.

La composición química del aerosol marino deriva de su fuente de origen: el agua de los mares y océanos. Consecuentemente, las relaciones entre los principales elementos presentes en el agua de los océanos descrita por Mészáros (1999) se observa también

en el aerosol marino. El ratio Cl/Na másico es >1 debido, además de a la mayor masa atómica de Cl, a que un porcentaje del Cl presente se encuentra asociado con Mg. Así, la fracción primaria del aerosol marino está principalmente compuesta por cloruro sódico (NaCl) aunque otras formas de cloruros y sulfatos (ej. $MgSO_4$ o K_2SO_4) también se encuentran presentes.

Compuestos de S

Los sulfatos presentes en la atmósfera son generalmente partículas de origen secundario, ya que no son emitidos directamente a la atmósfera sino que se generan mayoritariamente como resultado de la oxidación de precursores gaseosos (principalmente SO_2). El diámetro de este tipo de partícula suele ser $< 1\mu m$ (EPA, 1996). También existen fuentes naturales y antropogénicas de sulfatos primarios, como los yacimientos yesíferos o los procesos industriales de producción de ácido sulfúrico y la producción y manipulación de productos minerales tales como el yeso. Los compuestos de S representan aproximadamente el 7-10% de las emisiones globales a nivel terrestre (IPCC, 1996).

Los gases de origen natural precursores de los sulfatos son esencialmente emitidos a través de emisiones biogénicas y durante las emisiones volcánicas (Andrae y Crutzen, 1997). Sobre la superficie de los mares y océanos es posible encontrar una amplia variedad de compuestos orgánicos y microorganismos que emiten gases sulfurados, entre los cuales se encuentran el dimetil-sulfuro (DMS, CH_3SCH_3) y el carbonil-sulfuro (COS) (Sieburth, 1982; Andrae, 1986). El DMS emitido es considerado uno de los principales precursores de los sulfatos atmosféricos en regiones remotas de los océanos, ya que se oxida a SO_2 por medio de intermediarios, para formar finalmente SO_4^{2-} .

Las emisiones volcánicas constituyen la segunda fuente de SO_2 natural, al inyectar grandes cantidades a niveles elevados en la atmósfera. El origen de los óxidos de azufre en estas emisiones se encuentra en el fraccionamiento de compuestos volátiles de azufre en la cámara magmática antes de la erupción (Keppler, 1999).

Los sulfatos de origen no natural, por otra parte, constituyen la fracción principal del material particulado atmosférico antropogénico, y las emisiones antropogénicas a su vez se encuentran en el origen de entre 60-80% del S en la atmósfera a escala global (Chuang et al., 1997).

La producción antropogénica de gases precursores de los sulfatos de origen secundario se centra esencialmente en procesos de combustión de combustibles fósiles con alto contenido en S, mayoritariamente carbón y fuel-oil en centrales térmicas y complejos industriales (la combustión de carbón supone en 60% de las emisiones de sulfato antropogénico, el petróleo supone el 28%, según Warneck, 1988). El principal compuesto gaseoso emitido es SO_2 , que se oxida a H_2SO_4 con una velocidad que varía entre 1-10%/hora en función de las condiciones meteorológicas (Hidy, 1994). Numerosos estudios demuestran que la velocidad de formación de sulfato es función de la intensidad de la radiación solar (Mészáros, 1973; Mészáros y Viss, 1974; Heintzenberg, 1985). La presión de vapor del ácido sulfúrico es muy reducida, por lo que este compuesto no se encuentra en fase gaseosa en la troposfera (Mészáros, 1999). Así, el ácido sulfúrico gaseoso formado en la atmósfera por medio de reacciones químicas condensa rápidamente para formar diminutas gotas de una solución de ácido sulfúrico. Bajo condiciones atmosféricas normales estas partículas ácidas acuosas son parcial o

totalmente neutralizadas por amonio (NH_4^+), dando lugar a la formación de sulfato amónico $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ (Junge, 1963).

Debido a su reducido diámetro de partícula (0.16-0.53 μm , Leck y Persson, 1996). este compuesto posee una elevada estabilidad atmosférica, de modo que con frecuencia es utilizado como trazador de procesos de transporte a larga distancia (Warneck, 1988; Seinfeld y Pandis, 1998; Mészáros, 1999). En ambientes con concentraciones elevadas de Na^+ y/o Ca^{2+} (como por ejemplo las Islas Canarias o en la cuenca del Ebro) es posible obtener también la neutralización del sulfato ácido por halita o calcita y la consecuente formación de sulfato sódico y cálcico (Querol et al., 1996 y 1998).

Compuestos de N

Los compuestos de N en la atmósfera (principalmente NO_3^- y NH_4^+), al igual que los sulfatos, son de origen mayoritariamente secundario y provienen de la reacción de precursores gaseosos naturales y antropogénicos. Estos compuestos representan aproximadamente el 2-5% de las emisiones globales a nivel terrestre (IPCC, 1996). El diámetro de las partículas atmosféricas resultantes suele ser también $< 1\mu\text{m}$ (EPA, 1996). Los compuestos nitratados de origen natural se suelen originar a partir de las emisiones de los suelos (nitrificación, N_2O), los incendios forestales (NO_2 , NO), las descargas eléctricas (NO) y las emisiones biogénicas (NH_3) (Seinfeld y Pandis, 1998). Las emisiones naturales de NO y NO_x a escala global constituyen sólo la tercera parte de las emisiones antropogénicas (Mészáros, 1993).

En cuanto a los precursores gaseosos de los nitratos de origen antropogénico, en la actualidad se conocen numerosas fuentes emisoras entre las cuales destacan la producción eléctrica (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.

Los principales gases emitidos por fuentes naturales y antropogénicas son así NO, NO_2 , N_2O y NH_3 , cuya oxidación en la atmósfera tiene como resultado más frecuente la formación de ácido nítrico (HNO_3) (Warneck, 1988; Mészáros, 1999) y amonio (NH_4^+). La velocidad de reacción de OH con NO_2 es diez veces superior a la registrada entre OH y SO_2 , por lo que la formación de H_2SO_4 en la atmósfera será siempre más lenta que la de HNO_3 (Gillani y Wilson, 1983). Por otra parte, los datos existentes en la literatura acerca de la reacción denominada *amonificación* $[\text{NH}_3(\text{g}) + \text{NH}_4^+(\text{s})]$ en la atmósfera (a diferencia de en los suelos) son en general insuficientes para comprender el sistema (Warneck, 1988; Seinfeld y Pandis, 1998). En condiciones normales, las micro-partículas líquidas de ácido nítrico reaccionan con el amonio presente en la atmósfera (originado a partir de fuentes naturales y antropogénicas) para dar lugar a la formación de nitrato amónico particulado (EPA, 1996). Sin embargo, este producto presenta una considerable inestabilidad termodinámica debido a la mayor presión de vapor de NH_3 y HNO_3 (Warneck, 1988; EPA, 1996; Adams et al., 1999; Mészáros, 1999), y a temperaturas elevadas ($>20-25^\circ\text{C}$) se volatiliza para dar lugar de nuevo a ácido nítrico gaseoso. Es por ello que el nitrato amónico suele presentar una marcada estacionalidad con máximos invernales y mínimos estivales en entornos como la Península Ibérica (Stelson et al., 1979, Mészáros y Horváth, 1984, Willison et al., 1985, Seidl et al., 1996; Querol et al., 1998 y 2001). Una consecuencia importante de la elevada presión de vapor del nitrato amónico es el hecho de que, en medio ácido (por ejemplo, sulfatos ácidos no neutralizados por amonio), se produce la disociación del nitrato amónico (Gebhart et al.,

1994) y la consecuente formación de sulfato amónico. De esta manera, en medio ácido, la formación de nitrato amónico estará siempre supeditada a la previa neutralización por amonio de los sulfatos atmosféricos (formación de sulfato amónico). Ello explica también la mayor estabilidad atmosférica del sulfato amónico y su uso como trazador de transporte a larga distancia.

Al igual que se detecta en el caso del sulfato atmosférico, en ambientes con elevadas concentraciones de Na^+ y Ca^{2+} es posible registrar también la presencia de NaNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ particulado de origen secundario (Harrison y Pio, 1983; Warneck, 1988; Harrison y Kito, 1990; Wakamatsu et al., 1996; Pio y Lopes, 1998; Querol et al., 1998).

Compuestos de C

Los compuestos carbonosos comprenden una amplia variedad de especies naturales y antropogénicas de composición y estructura diversa, cuya característica común es la presencia de C 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. Con frecuencia, y debido a su máxima capacidad de absorción de la radiación emitida (Sloane et al., 1991), el carbono elemental (de composición grafítica) puede ser equivalente al *black carbon* (BC). Esta fracción suele ser emitida directamente a la atmósfera (partículas primarias) por procesos de combustión incompleta (gas, carbón y/o fuel-oil), 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 término *soot* (hollín) es utilizado en ocasiones para denominar la suma de OM + EC primario, aunque este término no se encuentra bien definido en la actualidad (EPA, 1996; Pósfai y Molnár, 2000). Por último, es posible encontrar cantidades limitadas de carbono atmosférico en carbonatos (principalmente CaCO_3 y MgCO_3 , naturales y/o antropogénicos). Los compuestos carbonosos representan aproximadamente el 2-5% de las emisiones globales a nivel terrestre (IPCC, 1996).

La emisión de compuestos orgánicos de origen natural se produce esencialmente a través de la vegetación, la superficie de los océanos y los suelos, y puede dar lugar a partículas tanto primarias como secundarias en la atmósfera. Las partículas primarias están constituidas principalmente por compuestos vegetales y edafológicos, tales como esporas, polen, ácidos húmicos y fúlvicos, microorganismos y hongos (Blanchard y Syzdek, 1982; Artaxo et al., 1994; Campbell et al., 1999).

La formación de partículas naturales secundarias es consecuencia de la oxidación en la atmósfera de los gases orgánicos emitidos principalmente por la vegetación. La composición de dichos gases orgánicos, así como de las partículas atmosféricas resultantes, es muy variable tanto espacial como temporalmente debido a la estricta dependencia del tipo de vegetación y de las condiciones climáticas. Sin embargo, entre los compuestos orgánicos más frecuentes se encuentran el isopreno (C_5H_8) y los monoterpenos (por ejemplo, α -pineno y β -pineno, Yu et al., 1999). Estos compuestos predominan en los entornos continentales, mientras que en los océanos se pueden encontrar otros compuestos tales como el DMS.

El material particulado carbonoso primario de origen antropogénico, por el contrario, tiene su principal fuente en la atmósfera en la generación eléctrica (procesos de combustión).

Sin embargo, es necesario considerar también la contribución de otras fuentes de origen industrial así como los aportes del tráfico. Dentro de las ciudades es necesario destacar las emisiones del tráfico, y en especial las de los vehículos diesel, cuya contribución a los niveles de materia carbonosa es cinco veces superior a la de los motores de gasolina (Kim y Hopke, 2003). Sin embargo, actualmente existen dudas acerca de la importancia de los aportes producidos por motores de gasolina antiguos en conjunto con las emisiones producidas en el arranque en frío de los motores de gasolina en general, que según Watson et al. (2002) pueden llegar a superar las emisiones de los vehículos diesel.

En cuanto a las partículas de carbono antropogénico de origen secundario, aproximadamente el 50% proviene de la evaporación de gasolina, la gasolina líquida y las emisiones de los vehículos (Watson et al., 2001). Asimismo, contribuyen a los niveles de OM la fabricación y manipulación de pinturas y disolventes.

TAMAÑO DE PARTÍCULA

El diámetro de las partículas atmosféricas en suspensión varía desde nanómetros (nm) hasta decenas de micras (μm). Generalmente se identifican diferentes rangos de tamaños de partícula denominados “modas”, que están relacionados en su mayoría con el mecanismo de formación de las partículas: nucleación, Aitken, acumulación y moda gruesa (Warneck, 1988; EPA, 1996; Seinfeld y Pandis, 1998, Figura 1). En general, la granulometría y la composición química del material particulado suelen ser características del foco emisor. La denominación de las partículas incluidas en determinados rangos granulométricos varía en función del ámbito de estudio, ya sea en ciencias atmosféricas o en epidemiología y calidad del aire. Así, como se verá más adelante, se denomina “partículas finas” en ciencias atmosféricas a aquellas partículas de diámetro $<1\mu\text{m}$, mientras que en epidemiología esta definición abarca hasta las partículas de diámetro $<2.5\mu\text{m}$. Consecuentemente, en estudios epidemiológicos se hace referencia a partículas gruesas a partir de $2.5\mu\text{m}$ de diámetro, mientras que en ciencias de la atmósfera se consideran gruesas las partículas de diámetro $>1\mu\text{m}$.

Moda de nucleación ($<0.02\mu\text{m}$): la mayor concentración en número de partícula se encuentra entre 5-15 nm. Los únicos precursores gaseosos con capacidad para formar partículas por nucleación homogénea en aire ambiente son H_2SO_4 , NH_3 y H_2O . La vida media de estas partículas en la atmósfera es del orden de horas ya que coagulan rápidamente con otras partículas o incrementan de tamaño por condensación. En áreas de fondo se han observado incrementos de diámetro en la moda de nucleación de hasta varios nm/hora (Kulmala et al., 2001). La teoría clásica de la nucleación define que ésta depende de la concentración del gas precursor, la humedad relativa y la temperatura. Concretamente, la nucleación se ve favorecida por descensos en la temperatura y/o incrementos en la humedad relativa (Eastern y Peter, 1994). Durante episodios de contaminación por la actividad del tráfico se detecta con frecuencia la presencia de partículas de esta moda, aunque actualmente se desconoce la proporción de aquellas emitidas directamente como material particulado primario (por ejemplo, carbono elemental en motores diesel) por los vehículos o si se forman al entrar en contacto los gases de combustión con el aire ambiente (a menor temperatura).

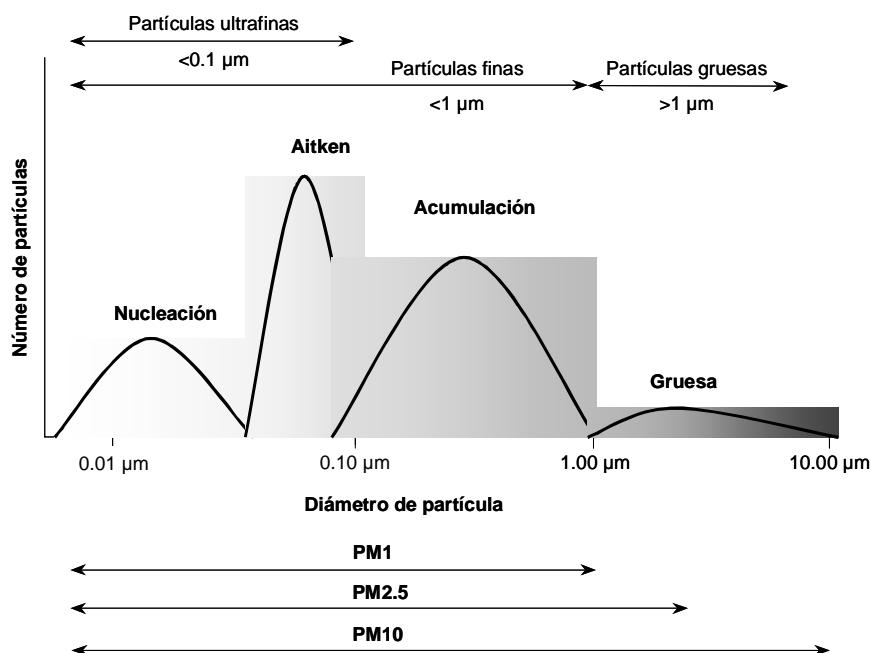


Figura 1. Distribución del número de partículas en función del diámetro (modificado de EPA, 1996).

Moda Aitken (0.02-0.1 μm): estas partículas pueden tener un origen primario (natural o antropogénico) o secundario (a partir de partículas de la moda de nucleación). Mucho se desconoce aún acerca de la composición química de estas partículas, aunque es muy probable que las de origen secundario se formen por procesos de coagulación a partir de la moda de nucleación, por condensación y/o por reacciones en fase líquida (con compuestos inorgánicos). La influencia de las emisiones antropogénicas en las partículas de la moda Aitken no está bien definida en la actualidad. Un ejemplo de un tipo de partícula que se acumula típicamente en esta moda es el carbono de origen primario (soot) con origen en procesos de combustión (mayoritariamente motores diesel). Estas partículas de carbono suelen presentar diámetros de partícula de aproximadamente 100 nm (y generalmente >30 nm), pudiendo llegar a alcanzar 150-200 nm (Matter et al., 1999).

El término “partículas ultrafinas” se utiliza en medicina para denominar partículas de $<0.1 \mu\text{m}$, que por tanto incluyen la moda de nucleación y la mayor parte de la moda Aitken. En algunas ocasiones este término se refiere únicamente a la moda de nucleación.

Moda de acumulación (0.1-1 μm): la mayor densidad de partículas se registra entre 150-250 nm. En la atmósfera, las partículas de la moda Aitken crecen hasta formar parte de la moda de acumulación por medio de reacciones en fase líquida que tienen lugar en gotas de agua en las nubes. La transferencia de masa es máxima en la nube a pesar del escaso tiempo de reacción, debido al elevado volumen de agua y la velocidad de reacción en las nubes. Aproximadamente el 90% del sulfato que se forma en la atmósfera es originado por la oxidación en fase líquida del dióxido de azufre en las nubes (Langner y Rodhe, 1992).

Moda gruesa (>1 μm en términos de aerosoles atmosféricos): en términos de calidad del aire y epidemiología esta moda comprende las partículas de diámetro >2.5 μm . La mayor parte de las partículas en esta moda se forman por procesos mecánicos tales como la erosión de la superficie terrestre (materia mineral) o de otros materiales, o por la explosión de burbujas en la superficie de mares y océanos (aerosol marino). Tradicionalmente se ha considerado que el aerosol marino se encuentra en la moda gruesa, aunque recientemente Mårtensson et al. (2002) han demostrado que también se genera un elevado número de partículas de 20 nm. En masa, el predominio de las partículas gruesas es evidente. El crecimiento de las partículas de diámetro <1 μm no puede dar lugar a partículas de diámetro >1 μm . Por otra parte, los procesos mecánicos que generan las partículas primarias no pueden normalmente producir partículas de diámetro <1 μm debido a limitaciones energéticas. Consecuentemente, la transferencia de partículas entre diferentes modas se encuentra con un límite en torno a 1 μm . Las partículas <1 μm son denominadas partículas finas, mientras que aquellas de diámetro >1 μm son gruesas.

En términos de calidad del aire se definen también cuatro parámetros fundamentales atendiendo al tamaño de corte de los sistemas de captación: PST, PM10, PM2.5 y PM1 (Figura 1). Mientras que el término PST se refiere a Partículas en Suspensión Totales, PM10 se define como el conjunto de partículas que atraviesa un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 10 μm con una eficiencia de corte del 50 %. La misma definición para cabezales de corte de 2.5 μm y 1 μm se aplica para PM2.5 y PM1, respectivamente.

La moda gruesa se caracteriza por presentar un reducido número de partículas pero una elevada masa. Aunque las partículas de origen primario dominan en esta moda, también es posible encontrar partículas de origen secundario. Estas partículas secundarias son formadas por reacciones químicas entre las partículas primarias de origen crustal o marino y gases presentes en la atmósfera, como ocurre por ejemplo en la reacción del ácido nítrico gaseoso con carbonato cálcico, que resulta en la formación de nitrato cálcico (Harrison y Pio, 1983) en el rango >1 μm debido al tamaño original del carbonato cálcico.

MARCO NORMATIVO

Debido a que el material particulado está constituido por un conjunto heterogéneo de componentes emitidos por muy diversas fuentes, los efectos del material particulado sobre el entorno son también muy variados, y los más importantes entre ellos son el impacto en la salud (Dockery et al., 1993; Schwartz, 1994 y 1996; Bascom et al., 1996; Dockery y Pope, 1996; Brunekreef et al., 1997; Künzli et al., 2000; HEI, 2000; Lipfert., 2000; Wichmann y Peters, 2000; Hoek et al., 2002; Pope et al., 2002; WHO, 2003), sobre el clima (Carlson y Benjamin, 1980; Penner et al., 1994; Sokolik y Toon, 1996; Mészáros, 1999; Arimoto, 2001; Wurzler et al., 2000; IPCC, 2001), efectos en ecosistemas por deposición (WBG, 1998), acidificación y eutrofización; alteración de los materiales de construcción y recubrimientos (Laurenzi Tabasso y Marabelli, 1992; Alastuey, 1994), e impacto en la visibilidad (White, 1990, Horvath, 1992).

Como consecuencia de todas las consideraciones mencionadas en la legislación ambiental se regulan los niveles de material particulado en suspensión están. El control del material particulado atmosférico en España se realizaba hasta Julio de 2001 mediante las medidas de humos negros (HN) y partículas en suspensión totales o PST (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 a la legislación española). Sin embargo, desde esta fecha se encuentra en vigor la directiva hija europea 1999/30/CE (que emana de la Directiva 96/62/CE del Consejo, de 27 de septiembre de 1996), traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 1073/2002 de 18 de Octubre. Entre los principales objetivos de esta directiva figura establecer nuevos estándares de calidad del aire para el material particulado. En España la nueva legislación conlleva un cambio en el parámetro a medir, pasando de los HN y PST al PM10, así como una mayor restricción en los valores límites permitidos (Tabla 1). Junto a los nuevos parámetros y niveles límite, la Comisión Europea ha propuesto planes de reducción en las emisiones de partículas así como de sus precursores gaseosos. Medidas similares han sido adoptadas en Estados Unidos a raíz de los estudios realizados por la US-EPA (Smith y Sloos, 1998). Dado que los estudios epidemiológicos apuntan a que los efectos perjudiciales de PM10 se encuentran principalmente localizados en la fracción de partículas finas (<2.5 μm), determinados países han comenzado ya a medir PM2.5 en sus redes de vigilancia de la calidad del aire (por ejemplo, Australia, Canadá o EEUU).

Tabla 1. Valores límite anual y diario, así como número de superaciones del valor límite diario, vigente en España hasta Julio de 2001 y propuesto por la directiva 1999/30/CE. VLD: valor límite diario

Directiva 1999/30/CE	Antigua Normativa	Futura Normativa	
	1992-2001	Fase I 2005	Fase II 2010
<i>Parámetro de referencia</i>	PST	PM10	PM10
Valor límite anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	150	40	20
Valor límite diario ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	300	50	50
Máximo N° de días con superación VLD	18	35	7

Según muestra la Tabla 1, la nueva normativa es considerablemente más restrictiva que la que se encontraba vigente en España. En primer lugar, el cambio del parámetro de medida supone un mayor grado de control concretamente de las emisiones de tipo antropogénico, ya que las PST cuentan con una importante fracción natural que se reduce en PM10. Asimismo, la disminución de los niveles límite anual y diario es drástica: de una media de 150 $\mu\text{gPST}/\text{m}^3$ anuales y 300 $\mu\text{gPST}/\text{m}^3$ diarios en 2001, a 40 $\mu\text{gPM10}/\text{m}^3$ anuales en 2005 y 20 $\mu\text{gPM10}/\text{m}^3$ anuales en 2010, con un valor límite diario de 50 $\mu\text{gPM10}/\text{m}^3$. La diferencia entre el número de superaciones del valor límite diario no es tan marcada (18 hasta 2001, 35 en 2005 y 7 en 2010), aunque ello se debe a la importante reducción del valor límite diario.

Aunque la influencia de emisiones naturales se reduce en PM10 respecto a PST, el grado de cumplimiento de los valores límite diario y anual establecidos por la directiva 1999/30/CE puede estar sujeto en ciertas regiones europeas a la influencia de determinados fenómenos naturales. La directiva considera esta particularidad en su artículo 2.15, donde se define *fenómeno natural* como: *“las erupciones volcánicas, las actividades sísmicas, actividades geotérmicas, o los incendios de zonas silvestres, los fuertes vientos o la resuspensión atmosférica o el transporte de partículas naturales procedentes de regiones áridas.”*

En lo referente al incumplimiento del valor límite diario establecido durante períodos bajo la influencia de los citados fenómenos naturales, el apartado 5.4 de la Norma especifica:

“cuando se superen los valores límite de PM10 a que se refiere la sección I del anexo III debido a concentraciones de PM10 en el aire ambiente producidas por fenómenos naturales, que supongan concentraciones considerablemente superiores a los niveles de fondo procedentes de fuentes naturales, los Estados miembros informarán de ello a la Comisión de conformidad con el apartado 1 del artículo 11 de la Directiva 96/62/CE y facilitarán la justificación necesaria para demostrar que dichos rebasamientos se deben a fenómenos naturales. En estos casos, los Estados miembros tendrán la obligación de ejecutar planes de actuación con arreglo al apartado 3 del artículo 8 de la Directiva 96/62/CE sólo cuando se rebasen los valores límite a que se refiere la sección I del anexo III por causas que no sean tales fenómenos naturales.”

Consecuentemente, las superaciones del valor límite diario de PM10 registradas durante períodos en los que se demuestre la ocurrencia de uno de los fenómenos naturales contemplados en el artículo 2.15, deberán ser descontadas del cómputo final. En el caso de España, el fenómeno natural que con mayor frecuencia incide sobre los niveles de material particulado atmosférico es el transporte de partículas de origen africano, por medio de la intrusión de masas de aire procedentes del Norte de África. Estos mecanismos de aporte de material particulado africano y la metodología aplicada para su identificación se describen con detalle a continuación. Otro fenómeno natural con influencia en los niveles de material particulado en España es la resuspensión de partículas minerales a escala local en zonas semi-áridas. Sin embargo, la identificación de las superaciones del valor límite diario debidas a esta causa es mucho más compleja.

La implantación de la directiva 1999/30/CE ha supuesto también un cambio significativo en la filosofía en la que se basaban hasta el momento las redes de control de calidad del aire. Originalmente, las medidas de la concentración de partículas atmosféricas en España estaban enfocadas hacia el control de los máximos niveles de exposición, y por tanto las estaciones de medida se ubicaron en los denominados *hot spots*, zonas con muy elevados niveles de partículas tales como vías de tráfico o complejos industriales. La nueva directiva europea, por el contrario, pretende evaluar los niveles de partículas a los que está expuesta una población representativa de 250.000 habitantes. De este modo, la ubicación idónea (aunque no obligatoria) de las estaciones de medida según la directiva estaría en zonas de fondo urbano, alejadas de la influencia directa de los principales focos de contaminación antropogénica.

La ubicación de las estaciones pertenecientes a las redes de calidad del aire de los diferentes Estados Miembros responde a las diversas estrategias diseñadas por los mismos. Consecuentemente, el número de estaciones localizadas en entornos rurales, urbanos, de tráfico e industriales es variable en función del país (Tabla 2). Según los datos proporcionados por Airbase (2001), en España el 71% de las estaciones de muestreo está localizado en *hot spots*, mientras que en otros Estados Miembros esta proporción puede disminuir hasta un 13%. No obstante, la directiva 1999/30/CE no establece en ninguno de sus artículos el tipo de estación en el que deberán ser efectuadas las medidas de niveles de PM10. Como resultado, los Estados Miembros con mayor número de estaciones de tráfico e industriales presentarán a la Comisión niveles medios anuales de PM10 y números de superaciones del valor límite diario más elevados que aquellos Estados Miembros en los que predominan las estaciones rurales y de fondo urbano.

Tabla 2. Relación del número y tipo de estaciones (rural, urbano, tráfico e industrial) en cinco Estado Miembros de la UE seleccionados (datos recogidos en Airbase 2001).

	España	EM1º	EM2	EM3	EM4
Rural	16	3	19	0	8
Urbano	13	45	29	6	84
Tráfico	66	8	6	3	24
Industrial	23	4	1	1	19
ND	8	0	0	0	2
% hot spots/total	71%	20%	13%	40%	31%

Aunque en los nuevos estándares europeos se ha propuesto al PM10 como parámetro de control para las partículas en suspensión, también ha sido reconocida la importancia del PM2.5, así como la escasa información disponible sobre esta fracción granulométrica (Directiva 1999/30/CE). De hecho, uno de los puntos en los que la Comisión Europea ha mostrado mas preocupación es en la necesidad de desarrollar acciones que permitan aumentar los conocimientos sobre el material particulado atmosférico, motivo por el que los futuros estándares de calidad del aire para este contaminante están aún pendientes de revisión. Actualmente, la US-EPA propone el establecimiento de un valor límite diario de 50 $\mu\text{gPM2.5}/\text{m}^3$ y un valor límite anual de 15 $\mu\text{gPM2.5}/\text{m}^3$ en Estados Unidos.

MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO EN ZONAS URBANAS DE ESPAÑA

Niveles y especiación

A continuación se presenta un resumen de algunos de los resultados de un proyecto de investigación de la D.G. de Evaluación y Calidad Ambiental, del Ministerio de Medio Ambiente, así como de algunos proyectos de investigación financiados por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (AMB-98-10044 y REN2001-0659-C03-03) y el Departament de Medi Ambiente de la Generalitat de Catalunya, todos ellos referentes al estudio de niveles y composición del material particulado atmosférico en zonas urbanas de España. Los estudios se han centrado en zonas urbanas dado que es en ellas donde reside la mayor parte de la población. Determinadas zonas con influencia de emisiones industriales específicas pueden presentar niveles y características del material particulado diferentes a las expuestas a continuación.

Los resultados de caracterización de las partículas en suspensión que aquí se resumen (Tabla 3) se han obtenido, para el periodo 1999-2001, en diez estaciones de control de calidad del aire de la Península Ibérica y Canarias por Querol et al. (2001 y 2003), Artíñano et al. (2003) y Rodríguez et al. (2002). Se recogen resultados de 3 estaciones de tráfico (Barcelona-Sagrera, L'Hospitalet y E. Aguirre-Madrid), 5 de fondo urbano (Tarragona-DARP, Hospital M. Lois-Huelva, Llodio, Mercado Central-Las Palmas de Gran Canaria y Alcobendas) y 2 de fondo regional (en ambiente semi-árido: Monagregacalanda, en clima húmedo: Bemantes-A Coruña). A partir de la comparación entre estos estudios con los datos obtenidos en la red EMEP para 2001 se pueden establecer las siguientes conclusiones:

1. Los niveles de fondo regional de PM son de 15 $\mu\text{gPM10}/\text{m}^3$ en las regiones Atlánticas y de 20 $\mu\text{gPM10}/\text{m}^3$ en las otras regiones de España, y de 11 $\mu\text{gPM2.5}/\text{m}^3$ en todo el territorio.
2. En zonas urbanas de fondo las concentraciones más frecuentes de PM10 y PM2.5 se encuentran en el rango de 30-40 y 17-25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente.

3. En estaciones de tráfico, las concentraciones más frecuentes de PM10 y PM2.5 se encuentran en el rango de 45-55 y 25-35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente.

Los resultados muestran que la fracción mineral de PM10 varía en el rango de 35% de la concentración total en estaciones de urbanas de tráfico (Madrid, Sagrera-Barcelona), 22-32 % en estaciones de fondo regional y urbano de la Península y Canarias (Monagrega, Huelva, Alcobendas, Tarragona y Las Palmas), a 13-21 % in en estaciones fondo rural y urbano del Norte de la Península Ibérica (Bemantes y Llodio). La contribución de fracción mineral en PM2.5 se reduce respecto a las definidas para PM10, pero aún está presente en proporciones considerables: 21 % en Canarias, de 8-19 % en estaciones de fondo urbano y 17 % en estaciones de tráfico. Por tanto, se puede afirmar que una fracción del 8 al 21 % del PM2.5 en la península y Canarias está aún constituida por materia mineral.

La fracción de PM10 que representa el aerosol marino varía entre 4 y 9% en estaciones de tráfico y de fondo urbano de la península, con la excepción de la estación de fondo rural de Galicia en la que éste alcanza el 16% de la concentración total de PM10. En las Palmas de Gran Canaria el aerosol marino representa el 25% de la concentración media de PM10 en la estación urbana. En PM2.5 esta contribución se reduce al 2-6%, con la excepción de la estación canaria en la que aún alcanza el 10% de la masa de PM2.5.

Considerando en conjunto las contribuciones minerales (de origen mayoritariamente natural en estaciones de fondo regional y predominantemente antropogénicas en estaciones urbanas de tráfico) y marinas, éstas representan un 30% de la masa de PM10 en los sectores septentrionales y centrales de la península, el 40% en los sectores meridionales y orientales, y > 55% las islas Canarias (en concentraciones absolutas se alcanzan 6-9, 14-20, y 24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente). Esta contribución aún representa una proporción del 12 al 19% del PM2.5 en la península y sobre el 30% en Canarias (en concentraciones absolutas 2-5 y 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente). Consecuentemente las interferencias de la fracción mineral y marina no se evitan completamente mediante la sustitución de medidas de PM10 por PM2.5. Estas proporciones se reducirían drásticamente si se midiese PM1 en lugar de PM2.5.

Respecto a los compuestos exclusivamente de origen antropogénico, se ha observado una variación espacial en su concentración en PM10 y PM2.5 relacionada con el tipo de actividad antropogénica dominante y su importancia relativa, así como con las características climáticas. Así, la concentración de sulfato no marino (>90% como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) en PM10 obtenido en estaciones como Barcelona, Tarragona, L'Hospitalet, Llodio y Huelva varía entre 4 y 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que en Alcobendas, Canarias y estaciones de fondo regional esta concentración está comprendida entre 2.7 y 3.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figura 2). Esta variabilidad de niveles de sulfato no marino es consecuencia de la distribución de áreas industriales, y refleja por tanto que la influencia de estas emisiones es máxima en el País Vasco, Barcelona y Huelva, y mínima en Canarias y Madrid. La Figura 2 muestra también cómo la evolución estacional de los niveles de sulfato es la misma para todas las estaciones de la península, y diferente a su vez de la registrada en Canarias. En el entorno peninsular, los niveles de sulfato no marino maximizan en verano, como consecuencia de la mayor insolación y por tanto la mayor tasa de oxidación estival de SO_2 de las emisiones locales a SO_4^{2-} , según se describe en Hidy (1994) y Querol et al. (1999). En Canarias, por el contrario, un porcentaje elevado de los niveles de sulfato registrados no posee carácter local, dado que las emisiones producidas en los centros urbanos e industriales son rápidamente transportadas sobre el océano por efecto de los vientos Alíseos. Así, la procedencia del sulfato en Canarias es externa por una

parte, y por lo tanto su llegada a las islas se produce de manera constante a lo largo de todo el año. Por otra, en Canarias la velocidad de oxidación del SO₂ es prácticamente constante a lo largo del año. Consecuentemente, la tasa de transformación del SO₂ local no presenta ninguna tendencia estacional.

Tabla 3. Composición de PM10 y PM2.5 en diferentes ambientes en España.

Año	Monagr ega Fondo rural 1999- 2000	Bemant es Fondo rural 2001	Tarrago na 2001	Huel va 2001	Alcuben das 2001	Llod io 2001	Canari as Fondo urbano. 2001	Madr id - 2000	L'Hospit alet Tráfico 1999- 2000	Barcelo na 2001
PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	20.7	18.9	37.4	37.5	32.2	31.7	44.4	47.7	49.8	46.2
N	132	87	88	91	84	85	88	69	115	90
OM+EC	2.5	5.0	8.8	6.4	10.4	8.1	7.9	18.1	13.3	11.3
Mineral	5.2	2.5	9.2	11.8	8.6	7.3	11.6	15.2	12.9	15.2
Marino	0.7	2.6	2.3	2.8	1.2	2.3	11.5	0.8	2.3	2.4
Indeterminado	5.0	3.5	6.6	8.0	8.4	4.7	6.7	7.5	7.2	6
Secundarios	7.5	5.2	10.2	7.9	6.4	8.7	4.9	7.7	15.3	10.8
Inorgánicos										
nmSO ₄ ²⁻	3.7	3.0	4.9	4.7	2.9	5.4	2.7	4.4	6.8	4.9
NO ₃ ⁻	2.5	0.9	3.9	1.8	2.0	1.5	1.6	2.1	5.8	3.9
NH ₄ ⁺	1.3	1.3	1.5	1.5	1.5	1.6	0.8	1.2	2.7	2.0
PM2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Nd	13.5	21.8	19.3	24.9	23.9	18.4	34.1	34.5	27.6
N		45	43	49	34	44	47	38	63	45
OM+EC	Nd	4.6	7.8	6.0	11.2	8.3	7.9	17.3	13.4	12.2
Mineral	Nd	1.5	1.9	2.7	2.7	2.3	3.0	5.6	4.2	4.2
Marino	Nd	1.0	1.0	0.8	0.6	1.2	1.6	0.5	0.9	0.7
Indeterminado	Nd	2.0	3.8	4.7	5.0	3.4	2.8	5.8	4.2	2.7
Secundarios	Nd	4.4	7.2	5.5	5.3	7.4	3.0	6.5	13.0	8.6
Inorgánicos										
nmSO ₄ ²⁻	Nd	2.9	3.9	3.6	2.7	4.9	1.9	3.8	5.8	4.2
NO ₃ ⁻	Nd	0.4	1.9	0.5	1.3	0.8	0.4	1.3	4.0	2.3
NH ₄ ⁺	Nd	1.2	1.4	1.4	1.4	1.7	0.7	1.4	3.2	2.0

En cuanto a los niveles de nitrato, su concentración presenta una mayor variabilidad espacial alcanzando las máximas concentraciones (4-6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en las zonas altamente industrializadas de Barcelona y Tarragona, mientras que en el resto de estaciones industriales (Huelva y Llodio), de fondo regional y urbanas la concentración media de nitratos varía entre 1.5 y 2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, y en la estación de fondo rural del Norte (Bemantes) se ha obtenido una concentración media de 0.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figura 5.1). Esta distribución refleja una clara tendencia de incremento de los niveles de nitrato de Oeste a Este en el entorno peninsular, mientras que en Canarias los niveles se asemejan a los registrados

en el sector occidental de la península. Esta tendencia se observa al margen de los tipos de estación definidos, ya que estaciones que se encuentran sometidas a emisiones similares (por ejemplo, Huelva y Tarragona) presentan concentraciones medias de nitrato muy diferentes (1.8 frente a 3.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente). El origen de este incremento hacia el Este podría estar relacionado con las siguientes causas: a) procesos de recirculación de masas de aire, característicos de la costa mediterránea, inducen la aparición de episodios regionales con altos niveles de material particulado, sobre todo de origen secundario, ó a b) la mayor concentración de amoniaco (NH_3) en la zona Este.

La evolución estacional de los niveles de nitrato (Figura 2) es común para todas las estaciones excepto dos, Llodio y Canarias. En la mayoría de las estaciones las concentraciones de nitrato minimizan en verano, debido a la inestabilidad térmica del nitrato amónico. En invierno, por el contrario, este compuesto es estable en fase particulada y al mismo tiempo se favorece su acumulación por las peores condiciones dispersivas de la atmósfera. La situación es diferente en Canarias, donde la variación estacional es poco marcada. En Llodio, por otra parte, la constancia de las concentraciones de nitrato se debe a la llegada de aportes externos de esta especie en verano a través del valle del Nervión. Estos aportes externos compensan la pérdida de NH_4NO_3 local, lo que resulta en una ausencia de variación estacional.

Las concentraciones de materia orgánica y carbono elemental (OM+EC) son máximas ($11\text{-}18 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en estaciones con alta influencia del tráfico (Madrid y Barcelona), intermedias en estaciones de fondo urbano ($6\text{-}10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Llodio, Tarragona, Huelva, Gran Canaria y Alcobendas), y bajas en las estaciones de fondo regional $2.5\text{-}5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figura 2). La evolución estacional de los niveles de OM+EC es la misma para todas las estaciones estudiadas excepto en Monagrega, donde los niveles permanecen estables a lo largo del año debido a la ausencia de fuentes de carbono. En el resto de estaciones se observa un máximo invernal de OM+EC, que está relacionado con las condiciones atmosférica poco dispersivas características del invierno. Esto es así en la península, pero no en Canarias, donde en invierno la influencia del anticiclón del Norte de África es menor, y por tanto mayor el espesor de la capa de mezcla. A pesar de ello en Canarias se observa también un mínimo estival de OM+EC, y ello se debe a que durante este periodo la intensidad de los vientos Alíseos es máxima, lo que genera una mayor dispersión de los contaminantes atmosféricos como OM+EC.

Por último, en la Figura 2 se han representado también los niveles y la evolución estacional del aerosol marino en las estaciones seleccionadas. Tal como cabía esperar, las máximas concentraciones se registran en Canarias ($11.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), que superan ampliamente a las registradas en el entorno peninsular. En las estaciones con carácter costero (Bemantes, Llodio, Barcelona, L'Hospitalet, Tarragona y Huelva) los niveles son muy similares, y varían dentro de un rango muy estrecho de $2.3\text{-}2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Hacia interior de la península (Madrid y Monagrega) se observa una clara disminución, ya que los valores obtenidos oscilan entre $0.7\text{-}1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La evolución estacional de Na^+ y Cl^- en PM10 en Canarias se diferencia una vez más de lo registrado en la península, ya que en las islas las concentraciones de ambos elementos permanecen constantes a lo largo del año, como consecuencia de la ausencia de variación de las fuentes de aerosol marino y de la insolación. Por el contrario, en el entorno peninsular se observan dos tendencias diferentes. En primer lugar, en las estaciones costeras (con la única excepción de Huelva) los niveles de Na^+ y Cl^- maximizan en verano debido a la mayor intensidad de las circulaciones costeras (brisa marina), pero los niveles de Cl^- disminuyen durante los meses de mayor insolación (Figura 2) como consecuencia de su volatilización en forma

de HCl en la reacción de formación de NaNO_3 (véanse posteriores interpretaciones). La segunda tendencia estacional observada en la península se detecta en las estaciones ubicadas en el interior (Madrid y Monagrega) y en Huelva. En estos casos, la llegada de aerosol marino a las zonas alejadas de la costa se produce de manera constante a lo largo del año, y así los niveles de Na y Cl no varían en función de la estación. Sin embargo, la mayor temperatura estival induce a la inestabilidad del nitrato amónico y la formación de ácido nítrico, y por tanto favorece la volatilización de Cl en forma de HCl. Es por ello que en estas zonas se detecta también un mínimo estival de este elemento.

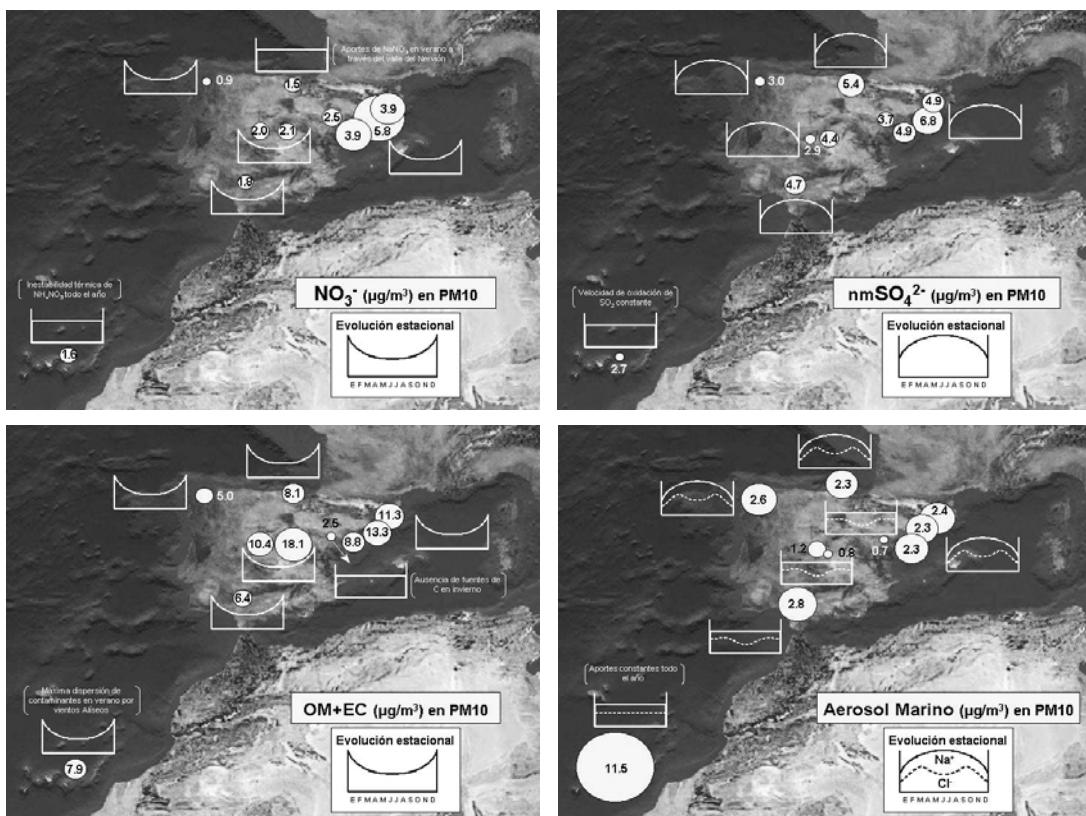


Figura 2. Niveles medios y variación estacional de NO_3^- , SO_4^{2-} , carbono orgánico y elemental (OM+EC) y aerosol marino en PM10 en la Península Ibérica y Canarias para el año 2001.

La variabilidad espacial de las concentraciones de los compuestos mayoritariamente antropogénicos en PM2.5 presenta un patrón similar al descrito para PM10. No obstante cabe mencionar las menores concentraciones de NO_3^- obtenidas en PM2.5 respecto a PM10. Esta disminución se debe a la presencia de NaNO_3 o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en la fracción granulométrica gruesa ($2.5\text{--}5.0\text{ }\mu\text{m}$), que es retenido en el ciclón del impactador y por tanto no alcanza el filtro de PM2.5. Los nitratos sódico y cálcico son más abundantes en verano dado que el nitrato amónico es poco estable en el periodo cálido, siendo el ácido nítrico la fase predominante en esta estación. En el caso de Canarias, dado los altos niveles de NaCl, la mayoría del nitrato está presente casi siempre como nitrato sódico y no como amónico.

Las contribuciones antropogénicas y naturales a los niveles de material particulado varían en función de la zona de estudio, lo cual se traduce en la variación de las proporciones

relativas PM10/PM2.5/PM1. Así, como muestra la Figura 3 la proporción de partículas de 2.5 a 10 μm obtenida para cada estación es similar a la suma de las contribuciones marina y crustal: >55 % de la masa total de PM10 en Canarias, 41-47% en los sectores meridional y oriental de la península, y 26-36% en los sectores central y septentrional. Contrariamente, los niveles de PM1 representan del 52-62% de la masa total de PM10 de los sectores central y septentrional, alrededor del 40% en los sectores meridional y oriental, y solamente el 21% en Canarias. Así, la proporción de PM10 constituida por PM1 en el sector Norte es superior en un 50% a la de las regiones Sur y Este, y hasta casi 3 veces la de Canarias.

Diferenciado el número de superaciones anuales en 2001 del valor límite diario de PM10 establecido para 2005-2010 ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) registrado en las estaciones de medida simultáneamente con episodios de intrusión de masas de aire africano, los resultados muestran que en muchas estaciones éstas pueden suponer una elevada proporción. En muchos casos hubiesen sido decisivas a la hora de cumplir los valores límite de la directiva 1999/30/CE para 2005 (n de superaciones del valor límite diario <35). Como ocurre en la mayor parte de estaciones de Europa, ninguna de las estaciones cumple los requisitos propuestos para 2010 (n<7), incluso descontando las superaciones africanas. El número de superaciones anuales producidas en episodios de aporte de este tipo de polvo natural varía de 63 para la estación urbana de Las Palmas de Gran Canaria, 46 en la estación de fondo urbano-industrial del Sur de la península, 20-28 en las estaciones urbanas del Este y Norte, y 12-13 en las estaciones de fondo urbano y rural de la zona central y norte-occidental de la península. Las superaciones debidas a causas mayoritariamente antropogénicas alcanzan n=9 en las zonas de fondo rural del Norte peninsular, 17 en la estación urbana de Gran Canaria, alrededor de 40 en las tres estaciones de fondo urbano de la península y 74 en la estación de tráfico de Barcelona.

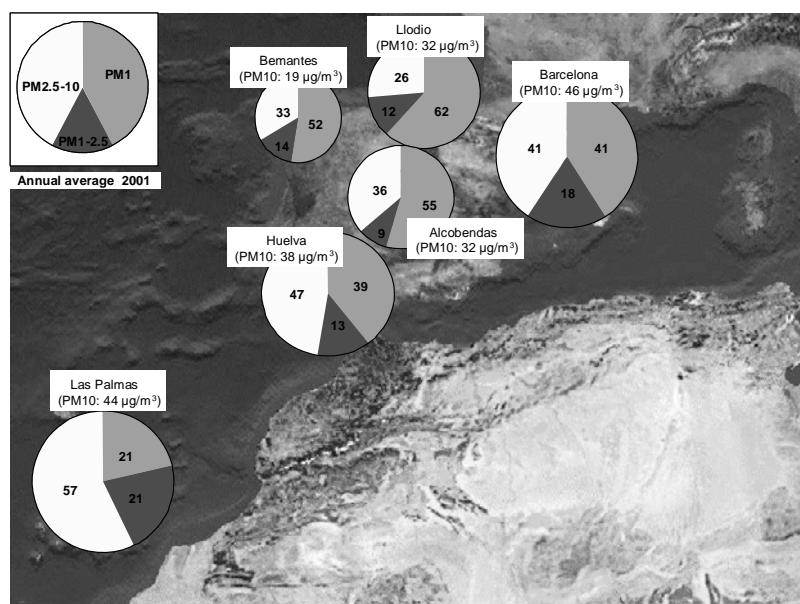


Figura 3. Contribuciones anuales (2001) de PM1, PM1-2.5 y PM2.5-10 en PM10 obtenidos en las estaciones de muestreo del estudio.

Sin embargo, el impacto de las intrusiones africanas no se aprecia únicamente en los niveles de PM10, regulados por la directiva. A través del presente estudio se ha detectado una variación espacial en la granulometría del material particulado

transportado desde el continente africano, de modo que se observa el predominio de las fracciones gruesas en los aportes recibidos en Canarias y el Sur y centro y Este peninsular, mientras que se registra un mayor porcentaje de partículas finas durante los episodios de intrusión recogidos en el País Vasco o Galicia. La segregación del material particulado por el transporte se encuentra en el origen de esta variación. Los ratios PM2.5/PM10 característicos de estos episodios obtenidos para las seis zonas de estudio son: 0.4 en Canarias (con valores mínimos de 0.2), 0.4 (con valores mínimos de 0.3) en Huelva, 0.5 (con valores mínimos de 0.3) en Barcelona y Alcobendas, 0.7 (con valores mínimos de 0.6) en Llodio y Bemantes. Consecuentemente, el registro en paralelo de niveles de PM10 y PM2.5 no será una herramienta suficiente por sí sola para la detección de episodios de intrusión de masas de aire africano ya que el ratio PM2.5/PM10 varía regionalmente. Por otro lado la medida de PM2.5, en vez de PM10, no evita la interferencia de aportes de polvo africano, dado que aunque la medida de PM2.5 se afecta en menor grado que la de PM10, también existen proporciones variables de partículas en suspensión en el rango de PM2.5. Así en episodios concretos de aporte de polvo africano registrados en Canarias se pueden alcanzar hasta 199 y 74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM2.5 y PM1, respectivamente, como valor medio diario. Por tanto la combinación de la medida de PM10, PM2.5 y PM1 puede contribuir a detectar episodios, sobre todo en Canarias, zona centro, Sur y Este, pero la medida de PM2.5 y PM1 se ve también afectada por este tipo de interferencia natural.

Además de los episodios africanos, en los sectores central y meridional de la península, y sobre todo en la zona costera mediterránea, se deben distinguir los episodios con altos niveles de PM10 definidos como "de recirculación regional". En estudios realizados por Millán et al. (1997) y Rodríguez et al. (2002 a y b) se pueden encontrar descripciones detalladas de los escenarios meteorológicos y del impacto en los niveles de PM10 de estos episodios, respectivamente. Estos episodios de transporte a escala regional se producen bajo escenarios meteorológicos caracterizados por débiles gradientes barométricos horizontales en el área mediterránea, asociados con frecuencia con el desarrollo de una baja térmica sobre la Península Ibérica. Bajo este contexto, los procesos advecivos se inhiben y la circulación general de la atmósfera se encuentra dominada por procesos locales, favorecidos por la topografía y el calentamiento solar de la superficie (Millán et al., 1997). Durante el día, la brisa marina y los vientos de ladera (anabáticos) favorecen el transporte hacia el interior de contaminantes emitidos por núcleos urbanos e industriales en la costa. Estos procesos se encuentran habitualmente limitados en el tiempo por el desarrollo de episodios de advección, generalmente de origen atlántico, que renuevan las masas de aire y consecuentemente disminuyen la carga particulada ambiental.

El elevado grado de insolación asociado a estos episodios favorece la formación de material particulado secundario por conversión fotoquímica. Asimismo, la dinámica convectiva y las turbulencias generadas tienen como resultado la resuspensión de partículas del suelo en zonas semi-áridas de la cuenca mediterránea. Consecuentemente, y en conjunción con la escasa renovación de las masas de aire debida a la inhibición de los procesos advecivos, la persistencia de este tipo de escenario da lugar al incremento de los niveles de PM10 natural y antropogénico de origen regional. Bajo estos escenarios, los episodios de PM10 se producen de forma simultánea con eventos con altos niveles de ozono. Al margen de que el origen de las partículas pueda ser antropogénico o natural, las causas de su acumulación son de origen natural ligado a la recirculación y envejecimiento de las masas de aire. La incidencia de este tipo de episodio en verano y otoño, además de la mayor frecuencia de

episodios africanos durante este periodo, concluye inevitablemente en: a) la particular evolución estacional de los niveles de PM10 en el área mediterránea, caracterizada por niveles elevados en verano, y b) el registro de niveles de PM10 más elevados en verano en comparación con Europa central y Norte.

Estos episodios no se producen en Europa del Norte ni en las islas atlánticas, donde la advección atlántica predomina en verano. Asimismo, la mayor tasa de precipitación de las regiones nórdicas genera menores niveles de PM10 en comparación con la cuenca mediterránea.

Los niveles medios de PM10 registrado bajo este tipo de episodios regionales en estaciones de fondo rural (la mayoría estaciones EMEP) en los sectores central y este de España abarcan un rango de 18-25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. En algunas zonas los niveles medios de PM10 registrados durante estos episodios superan incluso a los obtenidos bajo episodios africanos. En el Sur, centro y Este de España estos episodios regionales se registran esencialmente entre Junio y Octubre.

Por último, en los seis sectores seleccionados se producen por igual episodios de contaminación local de tipo antropogénico, caracterizados habitualmente por desarrollarse bajo situaciones de relativa estabilidad atmosférica en las que la escasa renovación de las masas de aire favorece la formación y acumulación de contaminantes. A pesar de compartir los mecanismos que los generan, el material particulado resultante de este tipo de episodios presenta una marcada variabilidad entre los sectores. Mientras que en la cornisa cantábrica el ratio PM2.5/PM10 durante este tipo de episodio alcanza valores de 0.8-0.9 (Llodio, Bemantes), la situación opuesta se registra en Canarias, donde el promedio obtenido en 2001 para el mismo parámetro es de 0.5. Situaciones intermedias aunque más próximas a Llodio y Bemantes se encuentran en Sagrera-Alcobendas (0.7-0.8) y Huelva (0.7). La gran diferencia existente entre los valores obtenidos en la península y Canarias es debida a la gran proporción de aerosol marino (predominantemente de granulometría 2.5-10 μm) que constantemente se registra en las islas Canarias (ver resultados de caracterización química). Además la proximidad al continente africano favorece los aportes frecuentes de polvo mineral que se deposita sobre las vías y que es resuspendido por la actividad del tráfico. Así, estas dos fuentes naturales de PM10 son responsables de que el ratio PM2.5/PM10 en Canarias no refleje, como en la península, las características del material particulado típicamente antropogénico.

Todas las diferencias en características del material particulado descritas para las diferentes zonas de estudio dan lugar a dos patrones de variación estacional de los ratios PM2.5/PM10 y PM1/PM10.

- a) En Bemantes y Llodio (zona Norte) estos ratios son máximos en verano y mínimos en invierno. Ello se debe probablemente a que en invierno las fuentes de PM son mayoritariamente antropogénicas y locales, con poca segregación granulométrica. Sin embargo en verano el transporte de partículas desde fuentes externas es más frecuente y la segregación granulométrica conlleva registros de PM proporcionalmente más fino.
- b) En el resto de la península y en Canarias, la tendencia estacional de los ratios PM2.5/PM10 y PM1/PM10 es inversa a la descrita para la zona norte. Así, en verano, la mayor resuspensión de partículas locales, la mayor frecuencia de episodios africanos y la menor precipitación estival son responsables de un mayor

tiempo de residencia de partículas gruesas, y por tanto de unos ratios PM2.5/PM10 y PM1/PM10 menores. En invierno, se reduce la resuspensión, incrementa la influencia de aportes antropogénicos locales y las partículas finas como nitrato amónico y compuestos orgánicos son estables en la fase sólida. Todo ello contribuye a incrementar el porcentaje de fracciones finas.

Contribución de fuentes

Además de la agrupación sencilla de componentes del material particulado según su origen realizada en el capítulo anterior, se ha llevado a cabo un análisis estadístico de componentes principales según el procedimiento descrito por Thurston y Spengler (1985). Este análisis ha permitido identificar las fuentes que contribuyen a los niveles de PM10 y PM2.5 en cada una de las áreas de estudio, y cuantificar la contribución a escala diaria y anual de cada una de las fuentes halladas en PM10.

El análisis de contribución de fuentes discrimina entre 4-6 factores para cada una de las estaciones (Tabla 4 y Figura 4). La mayoría de los factores son comunes en todas ellas, en particular los factores crustal, tráfico, industrial y marino (Tabla 4). Mientras que los factores tráfico y crustal representan el mismo tipo de emisiones en todas las estaciones, en algunas de ellas (Llodio, Huelva) el factor industrial se divide en dos en función de los distintos focos industriales dominantes (Figura 4). Por otra parte, en tres de las diez estaciones (A Coruña, Barcelona y Canarias) se identifica un factor común denominado “combustión”, que se define como las emisiones relacionadas con procesos de combustión en centrales térmicas. En las estaciones de Canarias y Llodio se define también un factor “externo”, que representa los aportes que alcanzan las zonas de estudio y que no poseen carácter local, con perfil químico dominado por el sulfato amónico (indicador de transporte a larga distancia).

La contribución de las distintas fuentes es muy variable en función del tipo de estación. Los resultados obtenidos en las estaciones de la península presentan un mayor grado de similitud entre sí que con Canarias. Según la Figura 4 y la Tabla 4, la contribución del factor tráfico a los niveles de PM10 en estaciones de fondo urbano en la península varía entre 22 y 34% (7 y 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), pero puede llegar a 48% (23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), en estaciones de tráfico. En estaciones de fondo urbano de Canarias esta contribución solamente alcanza un 5% (2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). En estaciones de fondo rural el factor tráfico representa el 11-25% (3-5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Las mayores contribuciones del factor tráfico se registran en las estaciones de Madrid (Escuelas Aguirre y Alcobendas), Barcelona (L'Hospitalet y Sagrera), Tarragona y Huelva.

Tabla 4. Resultados de contribución de fuentes (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y % de la masa de PM10) de estudios llevados a cabo para las siete estaciones seleccionadas, así como para las estaciones de Escuelas Aguirre (Es.A, tráfico, Madrid, Salvador et al., 2003), L'Hospitalet (L'Ho, tráfico con influencia industrial, Barcelona, Rodríguez et al., 2002b) y Monagrega (Mon, fondo rural, Teruel, Rodríguez et al., 2002b). * la fuente industrial incluye las diferentes fuentes industriales identificadas (Huelva y Llodio) y de combustión (Sagrera, Canarias y Bemantes). ** En Bemantes, gran parte del aporte crustal se debe a aportes de una central térmica.

	Mon µg/m ³	Bem µg/m ³	Hue µg/m ³	Alc µg/m ³	Llo µg/m ³	Can µg/m ³	Es.A µg/m ³	L'Ho µg/m ³	Tarr µg/m ³	Sag µg/m ³
PM10	22.0	18.9	38.0	32.2	31.7	43.9	47.7	49.5	37.4	46.2
<i>n</i>	132	87	91	84	85	88	69	115	91	90
Tráfico	2.9	4.8	12.9	10.7	6.9	2.3	22.9	16.5	11.2	14.8
Industrial*	5.7	3.3	11.9	8.9	10.8	4.5	8.6	9.5	10.5	14.0
Externo						4.5				
Marino	0.7	2.6	1.7	1.8	2.3	15.8	1.4	2.0	3.4	2.2
Crustal	5.8	6.7**	10.0	9.6	8.2	14.7	12.4	13.0	11.5	14.6
Indet.	6.6	1.5	1.1	0.3	3.3	2.9	2.4	8.5	0.4	0.3
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Tráfico	13	25	33	34	22	5	48	33	30	32
Industrial	26	17	32	28	34	10	18	20	28	30
Externo						10				
Marino	5	14	5	6	7	35	3	4	9	5
Crustal	26	36	27	31	26	33	26	26	32	32
Indet.	30	8	3	1	11	7	5	17	1	1

La contribución del factor industrial es también muy variable. En la península, el porcentaje de PM10 debido a este tipo de emisión en estaciones de fondo urbano con influencia industrial oscila entre 20 y 34% (9-12 µg/m³). En estaciones de fondo rural con influencia industrial estos aportes son del orden del 15 al 25 % (3-6 µg/m³). Hay que tener en cuenta que el rango más alto de contribución industrial en estaciones rurales es el de Monagrega. En este caso el factor industrial refleja los niveles de compuestos secundarios como SO₄²⁻ y NO₃⁻, que están relacionados con los episodios de tipo regional, y por tanto no representan las emisiones industriales locales sino aportes regionales. Es por ello que el porcentaje del factor industrial en esta estación es anormalmente elevado (26%, 6 µg/m³). En Canarias las emisiones industriales contribuyen únicamente con el 10% de la masa de PM10 (4.5 µg/m³). Los aportes antropogénicos externos a las islas se estiman en el mismo orden (10%).

Los factores de origen natural, por el contrario, poseen mucho más peso en la fracción PM10 en Canarias. El factor marino representa el 35% de la masa de PM10 en Canarias (12 µg/m³), frente al 3-15% en el entorno peninsular (0.7-3.4 µg/m³). En las estaciones del interior peninsular la fracción marina asciende únicamente a 0.5-1.0 µg/m³ (entre 5 y 10% en estaciones de fondo rural y 3 y 5 % en zonas urbanas). En las zonas costeras estos aportes incrementan hasta valores promedio de entre 2 y 3 µg/m³.

Por último, el factor crustal varía entre 24-36% para todas las estaciones, incluida la de Canarias (33%). Sin embargo, en valores absolutos la contribución de este factor a los niveles de PM10 es máxima en Canarias, con 11-15 µg/m³. En este caso podemos considerar que la mayoría del aporte crustal es natural (polvo africano). En la estación de Sagrera se registra un valor muy similar (15 µg/m³, 32%) aunque ello es debido a la resuspensión del material particulado del parque en el que está ubicada la estación. Por otra parte, las contribuciones asociadas a este factor en estaciones urbanas (Escuelas Aguirre, Huelva, Tarragona, Llodio, L'Hospitalet) son elevadas (8-12 µg/m³). Si sustraemos los 6 µg/m³ de aporte crustal natural de Monagrega, podemos suponer que en las estaciones urbanas hay una contribución crustal de entre 2 y 6 µg/m³ atribuibles a actividades antropogénicas (demolición, construcción, tráfico u otras fuentes de material

crustal antropogénico). La situación de la estación de Bemantes es excepcional, ya que dentro del factor crustal se ha detectado la influencia de las emisiones de una central térmica de carbón próxima. Esta es la causa del elevado porcentaje de este factor (36%), aunque en valores absolutos tan sólo representa $6.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

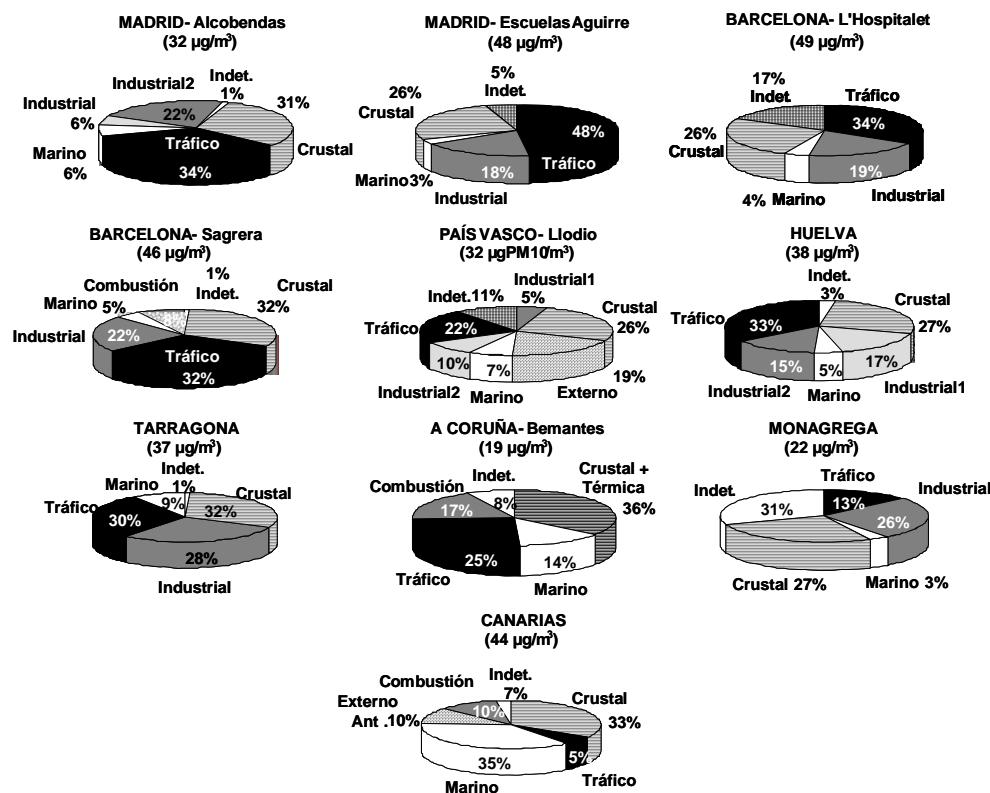


Figura 4. Análisis de contribución de fuentes (expresado en % de la masa de PM10) en las estaciones de muestreo seleccionadas.

AGRADECIMIENTOS

Los resultados expuestos en el presente artículo han sido obtenidos en su mayoría de un proyecto de investigación de la D.G: de Evaluación y Calidad Ambiental del Ministerio de Medio Ambiente. El estudio de Tarragona ha sido financiado por la Generalitat de Catalunya. Agradecemos al Ministerio de Ciencia y Tecnología la concesión de los proyectos de investigación del Plan Nacional de I+D: AMB-98-10044 y REN2001-0659-C03-03, cuyos resultados han contribuido decisivamente en la elaboración del presente informe. Asimismo, agradecemos a las CCAA participantes (Andalucía, Canarias, Cataluña, Euskadi, Galicia, Madrid y Valencia) y a ENDESA la colaboración en el desarrollo de la investigación, al NASA/Goddard Space Flight Center (Maryland, USA), al Atmospheric Modelling and Weather Forecasting Group (Universidad de Atenas), Marine Meteorology División, Naval Research Laboratory (Monterrey, USA) y al SeaWiFS Project (NASA) la valiosa información suministrada a través de los mapas TOMS y SKIRON, NAAPS y las imágenes satélite, respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

- Adams P.J., Seinfeld J.H. and Koch D.M. (1999) Global concentrations of tropospheric sulphate, nitrate, and ammonium aerosol simulated in a general circulation model. *Journal of Geophysical Research* **104**, 13791-13823.
- Adedokun J.A., Emofurieta W.O. and Adedeji O.A. (1989) Physical, chemical and mineralogical properties of harmattan dust at Ile-Ife, Nigeria. *Theoretical and Applied Climatology* **40**, 161-169.
- Airbase (2001). AirBase: the European air quality information system. European Topic Centre on Air and Climate Change. European Environment Agency. 2001 Air Quality Data. <http://air-climate.eionet.eu.int/databases/airview.html>.
- Alastuey A. (1994) Caracterización mineralógica y alterológica de morteros de revestimiento en edificios de Barcelona. Tesis Doctoral, Facultad de Geología, Universitat de Barcelona.
- Alfaro S.C., Gaudichet A., Gomes L. and Maillé M. (1998) Mineral aerosol production by wind erosion: Aerosol particle sizes and binding energies. *Geophysical Research Letters* **25**, 991-994.
- Andreae M.O. (1986) The ocean as a source of atmospheric sulphur compounds. In *The role of air-sea exchange in geochemical cycling* (ed. Buat-Ménard (ed.)), pp. 331-362. Reidel.
- Andreae M.O. and Crutzen P.J. (1997) Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science* **276**, 1052-1058.
- Areskoug H., Johansson C., Alesand T., Hedberg E., Ekengren T., Vesely V., Wideqvist U. and Hansson H.C. (2003) Concentrations and sources of PM10 and PM2.5 in Sweden. *Atmospheric Environment* **In press**.
- Arimoto R. (2001) Eolian dust and climate: relationships to sources, tropospheric chemistry, transport and deposition. *Earth-Science Reviews* **54**, 29-42.
- Artaxo P., Gerab F., Yamasoe M.A. and Martins J.V. (1994) Fine mode aerosol composition at three long-term atmospheric monitoring sites in the Amazon basin. *Journal of Geophysical Research* **99**, 22857-22868.
- Artíñano B., Salvador P., Alonso D.G., Querol X. and Alastuey A. (2003) Anthropogenic and natural influence on the PM10 and PM2.5 aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes. *Environmental Pollution* **125**, 453-465.
- Avila A., Queralt I. and Alarcón M. (1997) Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over North-Eastern Spain. *Journal of Geophysical Research* **102**, 21977-21996.
- Bascom R., Bromberg P.A., Costa D.A., Devlin R., Dockery D.W., Frampton M.W., Lambert W., Samet J.M., Speizer F.E. y Utell M. (1996) Health effects of outdoor air pollution. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* **153**, 3-50.
- Blanchard D.C. and Syzdek L.D. (1982) Water-to-air transfer and enrichment of bacteria in drops from bursting bubbles. *Applied Environmental Microbiology* **43**, 1001-1005.
- Brunekreef B., Janssen N.A.H., Harssema H., Knape M. y Vliet P.v. (1997) Air Pollution from truck traffic and lung function in children living near motorways. *Epidemiology* **8**, 8.
- Abraham H.J. (2001) Zusammensetzung der Feinstaubfraktion in Berlin (speciation of fine particulate matter in Berlin). Proceedings of the *6th Messtechnische Kolloquium, Grainau*, Environment Agency and Essen of North-Rhine Westphalia, Germany., May 2001.
- Campbell I.D., McDonald K., Flannigan M.D. and Kringayark J. (1999) Long-distance transport of pollen into the Arctic. *Nature* **399**, 29-30.

- Caquineau S., Gaudichet A., Gomes L., Magonthier M.C. and Chatenet B. (1998) Saharan dust: Clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil delivered aerosols. *Geophysical Research Letters* **25**, 983-986.
- Carlson T.N. y Benjamin S.G. (1980) Radiative heating rates for Saharan dust. *Journal of Atmospheric Science* **37**, 193-213.
- CE (2003). Comisión Europea. Second Position Paper on Particulate Matter- draft for discussion – CAFE Working Group on Particulate Matter, August 20th, 2003, 214 pp.
- Chuang C.C., Penner J.E., Taylor K.E., Grossman A.S. and Walton J.J. (1997) An assessment of the radiative effects of anthropogenic sulfate. *Journal of Geophysical Research* **102**, 3761-3778.
- Dockery D. y Pope A. (1996) Epidemiology of acute health effects: Summary of time-series studied. In *Particles in our air: concentration and health effects* (ed. Spengler J.D. Wilson R.), pp. 123-147. Harvard University Press.
- Dockery D.W., Pope C.A., Xu X., Spengler J.D., Ware J.H., Fay M., Ferris B.G. y Speizer F.E. (1993) An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *New England Journal of Medicine* **329**, 753-1759.
- Duce R.A. (1995) Sources, distributions and fluxes of mineral aerosols and their relationship to climate. In *Aerosol forcing of climate* (ed. R J Charlson & J Heinzenberg (eds.)), pp. 43-72. Wiley.
- Eastern R.C. and Peter L.K. (1994) Binary homogeneous nucleation: temperature and relative humidity fluctuations, nonlinearity, and aspects of new particles production in the atmosphere. *Journal of Applied Meteorology*, 775-784.
- EPA. (1996) *Air Quality Criteria for Particulate Matter*. EPA. Vol. 1., .
- Gebhart K.A., Malm W.C. and Day D. (1994) Examination of the effects of sulfate acidity and relative humidity on light scattering at Shenandoah National Park. *Atmospheric Environment* **28**, 841-849.
- Gillani N.V. and Wilson W.E. (1983) Gas-to-particle conversion of sulfur in power plant plumes - II. Observations of liquid-phase conversions. *Atmospheric Environment* **17**, 1739-1752.
- Glaccum R.A. and Prospero J.M. (1980) Saharan aerosols over the tropical Nort-Atlantic - mineralogy. *Mar. Geol.* **37**, 295-321.
- Harrison R.M., Jones A.M. and Lawrence R.G. (2003) Unpublished data. .
- Harrison R.M. and Kito A.M.N. (1990) Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants. *Atmospheric Environment* **24**, 2633-2640.
- Harrison R.M. and Pio C. (1983) Size differentiated composition of inorganic aerosol of both marine and continental polluted origin. *Atmospheric Environment* (17), 1733-1738.
- HEI. (2000) Reanalysis of the Harvard Six Cities Study and the American Cancer Society Study of Particulate Air Pollution and Mortality: A Special Report of the Institute's Particle Epidemiology Reanalysis Project. Health Effects Institute.
- Heintzenberg J. (1985) What can we learn from aerosol measurements at baseline stations? *Journal of Atmospheric Chemistry* **3**, 153-169.
- Hidy G.M. (1994) *Atmospheric sulphur and nitrogen oxides*. Academic Press Limited.
- Hoek G., Brunekreef B., Goldbohm S., Fischer P. y Brandt P.A.v.d. (2002) Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study. *The Lancet* **360**(9341), 1203-1209.
- IPCC. (1996) *Climate change. The science of climate change*. Meira Filho LG Houghton JT, Callander BA, Harris N, Kattenberg A, Maskell K (Eds.). Cambridge University Press,
- IPCC. (2001) *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. IPCC. Cambridge University Press, .

- Junge C.E. (1963) *Air Chemistry and Radioactivity*. Academic Press, .
- Keppler H. (1999) Experimental evidence for the source of excess sulfur in explosive volcanic eruptions. *Science* **284**(1652-1654).
- Kim E. and Hopke P.K. (2003) Source identification of Washington DC aerosol using temperature resolved carbon fractions in positive matrix factorization. Proceedings of the *European Aerosol Conference (EAC 2001)*, 911-913, , Madrid.
- Kulmala M., Maso M.D., Makela J.M., Pirjola L., Vakeva M., Aalto P., Mikkulainen P., Hameri K. and O'Dowd C. (2001) On the formation, growth and composition of nucleation mode particles. *Tellus* **53 B**, 479-490.
- Künzli N., Kaier R., MEDina S., Studnicka M., Chanel O., Filliger P., Herry M., Jr F.H., Puybonnieux-Texier V., Quénel P., Schneider J., Seethaler R., Vergnaud J.C. y Sommer H. (2000) Public health impact of outdoor and traffic related air pollution: a European assessment. *The Lancet* **356**, 795-801.
- Langner J. and Rodhe H. (1992) A global three-dimensional model of the tropospheric sulphate. *Journal of Atmospheric Chemistry* **13**, 225-263.
- Laurenzi Tabasso M. y Marabelli M. (1992) *Il degrado dei monumenti in Roma in rapporto all'inquinamento atmosferico*. Betagamma. Viterbo, 169.
- Leck C. and Persson C. (1996) Seasonal and short-term variability in dimethyl sulfide, sulfur dioxide and biogenic sulfur and sea salt aerosol particles in the arctic marine boundary layer during summer and autumn. *Tellus* **48B**, 172-299.
- Lenschow P., Abraham H.J., Kutzner K., Lutz M., Preuß J.D. and Reichenbächer W. (2001) Some ideas about the sources of PM10. *Atmospheric Environment* **35**(Supplement -1), 123-133.
- Lipfert F.W. (2000) The Washington University-EPRI Veterans' Cohort Mortality Study. *Inhalation Toxicology* **12 (suppl. 4)**, 41-73.
- Martensson E.M., Nilsson E.D., Leeuw G.d., Cohen L.H. and Hansson H.C. (2002) Laboratory simulations and parametrization of the primary marine aerosol production. *JGR, accepted for publication*.
- Marticorena B., Bergametti G. and Aumont B. (1997) Modeling the atmospheric dust cycle 2. Simulation of Saharan dust sources. *Journal of Geophysical Research* **102**, 4387-4404.
- Matter U., Siegmann H.C. and Burtcher H. (1999) Dynamic field measurements of submicron particles from diesel engines. *Environmental Science and Technology* **33**, 1946-1952.
- Mészáros A. and Vissy K. (1974) Concentration, size distribution and chemical nature of atmospheric aerosol particles in remote oceanic areas. *Journal of Aerosol Science* **5**, 101-109.
- Mészáros E. (1973) Evidence of the role of indirect photochemical processes in the formation of atmospheric sulfate particulate. *Journal of Aerosol Science* **4**, 429-434.
- Mészáros E. (1993) *Global and Regional Changes in Atmospheric Composition*. Lewis Publ., Boca Raton, .
- Mészáros E. (1999) *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiado, .
- Mészáros E. and Horváth L. (1984) Concentration and dry deposition of atmospheric sulphur and nitrogen compounds in Hungary. *Atmospheric Environment* **18**, 1725-1730.
- Millán M., Salvador R., Mantilla E. and Kallos G. (1997) Photo-oxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: results from European research projects. *Journal of Geophysical Research* **102**, 8811-8823.
- Penner J.E., Charlson R.J., Hales J.M., Laulainen N., Leifer R., Novakov T., Ogren J., Radke L.F., Schwartz S.E. y Travis L. (1994) Quantifying and minimizing uncertainty

- of climate forcing by anthropogenic aerosols. *Bulletin of the American Meteorological Society* **75**(375-400).
- Pio C.A. and Lopes D.A. (1998) Chlorine loss from marine aerosol in a coastal atmosphere. *Journal of Geophysical Research*(103), 25263-25272.
- Pope C.A.r., Burnett R.T., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D., Ito K. y Thurston G.D. (2002) Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA* **287**(9), 1132-1141.
- Pósfai M. and Molnár A. (2000) Aerosol particles in the troposphere: a mineralogical introduction. In *EMU Notes in Mineralogy: Environmental Mineralogy*, Vol. 2 (ed. D J Vaughan & R A Wogelius), pp. 197-252. Eötvös University Press.
- Prospero J.M., Ginoux P., Torres O. and Nicholson S. (2002) Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust derived from the NIMBUS7 TOMS absorbing aerosol product. *Reviews of Geophysics* **40**(1), 2-1:2-27.
- Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A., Mantilla E. and Plana F. (1996) Mineralogy of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. *Atmospheric Environment* **30**(21), 3557-3572.
- Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A., Plana F., Mantilla E., Juan R., Ruiz C.R. and Orden A.L. (1999) Characterisation of atmospheric particulates around a coal-fired power station. *International Journal of Coal Geology* **40/2-3**, 175-188.
- Querol X., Alastuey A., Puicercus J.A., Mantilla E., Miró J.V., López-Soler A., Plana F. and Artíñano B. (1998) Seasonal Evolution of Suspended Particles Around a Large Coal-Fired Power Station: Particle Levels and Sources. *Atmospheric Environment* **32**(11), 1963-1978.
- Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Plana F., Ruiz C.R., Cots N., Massagué G. and Puig O. (2001) PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan Area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment* **35**(36), 6407-6419.
- Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Artíñano B., Salvador P., García do Santos S., Fernández Patier R., Rosa J.D.L., Campa A.S.D.L. and Menedez M. (2003) Niveles y composición de PM10 y PM2.5 en España. Informe Final. Servicio de Publicaciones del Ministerio de Medio Ambiente, 428 pp.
- Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Viana M.M. and Mantilla E. (2002) Events affecting levels and seasonal evolution of airborne particulate matter concentrations in the Western Mediterranean. *Environmental Science and Technology*.
- Schütz L. and Sebert M. (1987) Mineral aerosols and source identification. *Journal of Aerosol Science* **18**, 1-10.
- Schwartz J. (1994) What are people dying of on high air pollution days? *Environmental Research* **64**, 26-35.
- Schwartz J., Docherty D.W. y Neas L.M. (1996) Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Journal of Air and Waste Management Association* **46**, 927-939.
- Seidl W., Brunnemann G., Kins E., Kölher E., Reusswig K., Ruoss K., Seiler T. and Dlugi R. (1996) Nitrate in the accumulation mode; data from measurement campaigns in eastern Germany. In *Nucleation and Atmospheric Aerosols* (ed. M Kulmala and P E Wagner (eds.)), pp. 431-434. Pergamon Press.
- Seinfeld J.H. and Pandis S.N. (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, Inc., 1323.
- Sieburth J.M. (1982) Microbiological and organic-chemical processes in the surface and mixed layers. In *Air-sea exchange of gases and particles / NATO ASI Ser.*, C108 (ed. P S Liss & W G N Slinn (eds.)), pp. 121-172. Reidel.
- Sloane C.S., Watson J., Chow J., Pritchett L. and Richards L.W. (1991) Size-segregated fine particle measurements by chemical species and their impact on visibility impairment in Denver. *Atmospheric Environment* **25**(Part A), 1013-1024.

- Smith I.M. and Sloos L.L. (1998) *PM10/PM2.5 emissions and effects.. IEA Coal Research.,* .
- Sokolik I.N. y Toon O.B. (1996) Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols. *Nature* **381**, 681-683.
- Stelson A.W., Friedlander S.K. and Seinfeld J.H. (1979) A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate. *Atmospheric Environment* **13**, 369-371.
- Thurston G.D. and Spengler J.D. (1985) A quantitative assessment of source contribution to inhalable particulate matter pollution in Metropolitan Boston. *Atmospheric Environment* **19**(1), 9-25.
- Visser H., Buring E. and Breugel P.B.v. (2001) Composition and origin of airborne particulate matter in the Netherlands. National Institute for Public Health and the Environment, RIVM.
- Wakamatsu S., Utsunomiya A., Han J.S., Mori A., Uno I. and Uehara K. (1996) Seasonal variation in atmospheric aerosol concentration covering Northern Kyushu, Japan and Seoul, Korea. *Atmospheric Environment* **30**, 2343-2354.
- Warneck P. (1988) *Chemistry of the Natural Atmosphere*. International Geophysics Series. R Dmowska & J R Holton (eds.). Vol. 41., Academic Press, 755.
- Watson J.G., Zhu T., Chow J.C., Engelbrecht J., Fujita E.M. and Wilson W.E. (2002) Receptor modeling application framework for particle source attribution. *Chemosphere* **49**, 1093-1136.
- WBG. (1998) Pollution Prevention and Abatement Handbook 1998 : toward cleaner production. The World Bank Group.
- WHO. (2003) Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide. World Health Organization.
- Wichmann H.E. y Peters A. (2000) Epidemiological evidence on the effects of ultrafine particle exposure. *Phil. T. Roy. Soc. A* **358**, 2751-2769.
- Willison M.J., Clarke A.G. and Zeki E.M. (1985) Seasonal variations in atmospheric aerosol concentration and composition at urban and rural sites in northern England. *Atmospheric Environment* **19**, 1081-1089.
- White W.H. (1990) The contribution of fine particles scattering to total light extinction. Visibility and Historical condition - causes and effects, pp 85-102. Government Printing Office, Washington D.C.
- Wurzler S., Reisin T.G. and Levin Z. (2000) Modification of mineral dust particles by cloud processing and subsequent effects on drop size distributions. *Journal of Geophysical Research* **105**, 4501-4512.
- Woodcock A.H. (1972) Smaller salt particles in oceanic air an bubble behaviour in the sea. *Journal of Geophysical Research* **77**, 362-371.
- Yu J., Griffin R.J., Cocker D.R., Flangan R.C., Seinfeld J.H. and Blanchard P. (1999) Observation of gaseous and particulate products of monoterpene oxidation in forest atmosphere. *Geophysical Research Letters* **26**, 1145-1148.