ESTUDIO DE EVALUACION PRELIMINAR DE NIVELES DE HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS (PAHs) EN AIRE AMBIENTE EN LA COMUNIDAD AUTONOMA DE ARAGON **DURANTE EL PERIODO INVERNAL**



ICB-CSIC

OCTUBRE 2009



GOBIERNO DE ARAGON Departar

mento de Medio Ambie

ESTUDIO DE EVALUACION PRELIMINAR DE NIVELES DE HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS (PAHs) EN AIRE AMBIENTE EN LA COMUNIDAD AUTONOMA DE ARAGON DURANTE EL PERIODO INVERNAL

Promueve y dirige: Dirección General de Calidad Ambiental y Cambio Climático. Departamento de Medio Ambiente

Realiza: Grupo de Investigaciones Medioambientales del ICB-CSIC

Este proyecto es una de las acciones incluidas en la operación 49, Adaptación y Mitigación frente al Cambio Climático, del Fondo Europeo de Desarrrollo Regional para Aragón 2007-2013

INDICE

1. DESCRIPCIÓN DEL MUESTREO	pág. 2
2. DATOS METEOROLÓGICOS LOCALES	pág. 6
3. ANALISIS DEL ORIGEN DE LAS MASAS DE AIRE	pág. 7-9
4. ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE PM10	pág. 10-17
5. ESTUDIO DE BAP EN DISTINTOS PUNTOS DE ARAGÓN	pág. 18-35
6. CORRELACIÓN CON VARIABLES METEOROLÓGICAS	pág. 36-48
CONCLUSIONES	pág. 49-50

BIBLIOGRAFIApág. 51Perfil del personal que ha intervenido en este informepág. 52-53

Este trabajo supone la continuación del informe realizado el año 2008 para la **Dirección** General de Calidad Ambiental y Cambio Climático del Dpto. Medio Ambiente del Gobierno de Aragón basado en la "Estudio de evaluación preliminar de niveles de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) en aire ambiente en la Comunidad Autónoma de Aragón durante el periodo estival", en el que se llevó a cabo un muestreo intensivo durante el verano en cuatro puntos de Aragón:

- ciudad de Zaragoza,
- Torrelisa (Huesca),
- Monagrega (Teruel) y
- Monzón (Huesca),

representativos de fondo urbano, fondo biogénico e industrial con el fin de determinar la concentración de BaP en el aire de Aragón. En este informe, cofinanciado con fondos FEDER, se detallan los resultados obtenidos del **estudio de la concentración de BaP** en la **Comunidad Autónoma de Aragón durante el periodo invernal**.

La legislación Europea a través de la Directiva 2003/87/CE, transpuesta por la Ley 1/2005, regula las emisiones de gases efecto invernadero, en particular el CO₂, del sector industrial más relevante en cuanto a sus emisiones. Sin embargo, el sector difuso en el que se contabilizan las emisiones de gases efecto invernadero de actividades como la ganadería, el transporte, la agricultura o el sector residencial, no está regulado en la actualidad. Esto es muy significativo en tanto que se estima que en la Comunidad Autónoma de Aragón las emisiones de gases efecto invernadero provenientes del sector no regulado alcanza el entorno del 50% de las totales. Las actividades de combustión del sector residencial (calderas, chimeneas, etc) y del tráfico, además de emisiones de CO2, liberan otras especies que, al margen de un probado efecto climático, tienen un impacto adverso sobre la salud. En concreto, los PAHs y el material particulado atmosférico en suspensión se encuentran entre dichos compuestos.

Además, este estudio aborda, entre otros aspectos, la relación entre parámetros meteorológicos y la concentración de PM10 y PAHs. Como se verá, la influencia de algunos de esos parámetros como la humedad relativa es decisiva para modificar la concentración de esos contaminantes y también su efecto climático. Existen situaciones meteorológicas como las anticiclónicas de invierno que conllevan la formación de nieblas en las que disminuye la radiación solar y aumenta drásticamente la humedad relativa. En circunstancias de ese tipo, la concentración de contaminantes puede variar alcanzando niveles más perjudiciales para la salud. Así pues, los resultados de este

estudio pueden servir para evaluar la influencia sobre los niveles de PAHs de un eventual aumento en la frecuencia de ocurrencia de determinadas situaciones meteorológicas causadas por diferentes tendencias climáticas, que pueden ser utilizadas para el diseño de estrategias de adaptación..

Por último, existen importantes interacciones químicas entre los PAHs y el ozono (O_3) , un gas contaminante que, especialmente en presencia de vapor de agua, también tiene un importante efecto climático. En consecuencia, la determinación de los niveles en aire ambiente de PAHs pueden ayudar a explicar el comportamiento del O₃ y así, evaluar la influencia climática de este contaminante.

1. DESCRIPCIÓN DEL MUESTREO

El muestreo se realizó por un periodo de tiempo de **24 horas** durante un total de **15 días consecutivos** (salvo problemas operacionales), incluyendo fines de semana, usando un **captador de alto volumen Graseby Andersen,** perteneciente al ICB, de flujo volumétrico con cabezal capaz de recoger la materia particulada menor o igual que 10 micras, **PM10** y provisto con un filtro de fibra de vidrio recubierto con teflón con el objeto de determinar la concentración de Benzo(a)pireno (BaP) en la atmósfera. Este captador que funciona con un caudal constante de 1.13 m³/min es el que se utilizó para los cuatro puntos de muestreo realizando miembros del Grupo de Estudios Medioambientales del ICB el desplazamiento del mismo mediante furgoneta.

El primer punto de muestreo fue **Zaragoza**, seguido de **Monagrega**, **Monzón** y finalmente **Torrelisa**. En las figuras 1-4 se detallan las coordenadas de cada punto de muestreo así como un mapa aéreo de cada punto de muestreo obtenido con el programa google earth (<u>http://earth.google.com</u>).



Figura 1. Localización del punto de muestreo correspondiente a Zaragoza



Figura 2. Localización del punto de muestreo correspondiente a Torrelisa.



Figura 3. Localización del punto de muestreo correspondiente a Monagrega.



Figura 4. Localización del punto de muestreo correspondiente a Monzón.

Las fechas de comienzo de muestreo aparecen reflejadas en las Tablas 1-4. El cambio de los filtros en todos los puntos de muestreo, a excepción de Zaragoza, lo realizaron los Agentes de Protección de la Naturaleza (APN) de cada una de las zonas. Una vez tomadas las muestras, los filtros se guardaron en papel de aluminio previamente lavado con hexano en congelador y se transportaron al ICB en nevera para guardarlos posteriormente en congelador hasta su posterior extracción.

2. DATOS METEOROLÓGICOS LOCALES

Durante las fechas en las que los muestreos se llevaron a cabo, se recopilaron datos meteorológicos de los cuatro puntos de muestreo. En el caso de la ciudad de Zaragoza, se tuvo acceso a los datos a través de **la Estación Experimental del Aula Dei-CSIC** y correspondieron a valores medios diarios de temperatura, porcentaje de humedad

relativa, índice de precipitación, radiación solar e intensidad y dirección del viento tomados en el aeropuerto de Zaragoza para las fechas de muestreo.

Para Torrelisa y Monzón, los datos fueron suministrados por la **DGA** y correspondían a valores horarios, por lo que se tomaron los datos meteorológicos medios correspondientes a las horas de muestreo desde el comienzo al final de muestreo. En el caso de Torrelisa y puesto que no fue posible obtener todos los datos meteorológicos correspondientes a los días muestreados, se tomaron datos meteorológicos de Banestón (Huesca) situado a 5.5. km de Torrelisa y proporcionados por las estaciones de la red SIAR en Aragón. Hay que señalar que también para alguno de los días muestreados no se disponían de los datos totales aunque de este modo se consiguieron mayor número de datos que los proporcionados por la DGA.

Los datos meteorológicos de Monagrega se obtuvieron a través de Endesa mediante dos sensores situados en Monagrega y en la central térmica de Teruel. Al igual que para Torrelisa y Monzón, se tomaron como datos meteorológicos los valores medios comprendiendo la hora de comienzo y fin de muestreo.

3. ANÁLISIS DEL ORIGEN DE LAS MASAS DE AIRE

En los niveles de contaminantes para un punto de muestreo determinado, no sólo influyen las fuentes de emisión y la meteorología local, sino también el transporte de contaminantes desde otras áreas. Para intentar explicar si los episodios de alta concentración de contaminantes son debidos a **fuentes locales** o si **el transporte a larga distancia** también interviene, se realizó el cálculo **de retrotrayectorias de aire** y se analizaron **imágenes tomadas por satélite** así como **mapas de índice de aerosoles TOMS** y de **concentración de aerosoles en superficie**.

3.1. Descripción del modelo de cálculo de retrotrayectorias de masas de aire

En la caracterización de posibles fenómenos de **transporte a larga distancia** se utilizan con frecuencia **modelos meteorológicos** para el cálculo de trayectorias de masas de aire. Dichas trayectorias representan estimaciones de la ruta que sigue a lo largo del tiempo una parcela de aire infinitesimal, a través del cálculo de su posición geográfica en intervalos fijos de tiempo. Se supone que dicha ruta es representativa del movimiento de una masa de aire, sujeta a fenómenos de dispersión en las direcciones horizontal y

7

vertical. Cuando las trayectorias son calculadas hacia atrás en el tiempo desde un instante y posición iniciales, se las denomina **retrotrayectorias**.

El **modelo** empleado en este estudio para el cálculo de retrotrayectorias tridimensionales de masas de aire, ha sido el **HYSPLIT** (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) en su versión 4.8 (http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html).

Los ficheros de datos utilizados para el cálculo de las retrotrayectorias fueron los correspondientes al **Archivo GDAS**. Las **retrotrayectorias** se obtuvieron para cada día a la hora de comienzo del muestreo tomando el transporte realizado los **5 días anteriores, 120 horas, utilizando el modelo de velocidad vertical.** Las alturas de partida de las retrotrayectorias fueron **500, 1500 y 2500 m** sobre la superficie o AGL

Para la clasificación del origen de las masas de aire que afectaron a los cuatro puntos de muestreo se consideraron como posibles **sectores de origen de las masas de aire** los que se muestran en la Figura 5 (Viana, 2003). El sector denominado **"regional" (REG)** considera a la propia Península Ibérica como un sector más de origen, cuando las retrotrayectorias de 5 días no indican una procedencia clara de las masas de aire sin abandonar el área peninsular.



Figura 5. Sectores de origen de las masas de aire considerados en el estudio de retrotrayectorias: AN Atlántico Norte, ANW Atlántico Noroeste, AW Atlántico Oeste, ASW Atlántico Sudoeste, AFR Norte de África, MED Mediterráneo, EUR Europa y REG Regional correspondiente a la Península Ibérica.

3.2. Mapas de índices de aerosoles TOMS

Uno de los métodos usados para la detección de los **episodios de intrusión de polvo Norteafricano** son los **mapas diarios de índice de aerosol**, proporcionados por el **NASA/Goddard Space Flight Center** (Maryland, USA).

TOMS detecta la presencia de **aerosoles absorbentes** de radiación UV tales como **polvo microscópico y humo** tanto **sobre la tierra como sobre el agua.** Por el contrario, tiene el inconveniente de no distinguir aerosoles por debajo de aproximadamente un kilómetro sobre la superficie.

Los mapas de índice de aerosol se obtuvieron en la dirección: http://toms.gsfc.nasa.gov/aerosols/aerosols_v8.html.

3.3. Imágenes de satélite SeaWifs de la NASA

El **sensor SeaWifs** (Sea-viewing Wide field-of-view Sensor), instalado en el satélite Orbview-2 permite detectar **material de polvo africano**, especialmente cuando el transporte se produce **sobre el océano y no hay nubosidad**. Las imágenes satélite diarias se encuentran disponibles en la dirección:

http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/#satelliteanalyses.

3.4. Mapas de aerosoles NAAPS.

El **NAAPS** (Navy Aerosol Analysis and Prediction System), es un **modelo de análisis de aerosoles multicomponente**, que compagina los datos obtenidos mediante satélites, simulación y predicción de aerosoles a escala global.

Los mapas de aerosoles NAAPS están desarrollados por el Laboratorio de Investigación Naval (NRL) de los Estados Unidos. Los cálculos incluyen mapas de distribución de espesor óptico y de concentración en superficie de polvo mineral, sulfato y materia carbonosa, permitiendo detectar episodios de aporte de material antropogénico desde Europa oriental y central, episodios africanos y de combustión de biomasa. Las series NAAPS-NRL diarias se encuentran en la dirección: http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol.

4. ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE PM10

La determinación gravimétrica del contenido de materia particulada retenida en el filtro utilizado en el captador de alto volumen permitió la determinación de la PM10 para cada uno de los quince días consecutivos en que se realizó el muestreo y para cada uno de los cuatro puntos muestreados. En las Tabla 1-4 se reflejan los lugares de muestreo con las fechas correspondientes a los días de comienzo del muestreo, la referencia de la muestra así como la cantidad de PM10 recogida en cada uno de los lugares, el volumen de aire muestreado y los valores medios.

Tabla 1. Muestreo realizado en **Zaragoza** detallando la fecha de comienzo de muestreo, la referencia, cantidad de PM10 recogida y volumen de aire muestreado así como valores medios.

Fecha muestreo	Referencia	PM10 (µg/m ³)	Volumen (m ³)
13-ene-09	ZGZ17	27	1626.5
14-ene-09	ZGZ18	24	1601.4
15-ene-09	ZGZ19	47	1404.8
16-ene-09	ZGZ20	69	1618.4
17-ene-09	ZGZ21	66	1605.5
18-ene-09	ZGZ22	66	1598.7
19-ene-09	ZGZ23	18	1604.8
20-ene-09	ZGZ24	16	1600.1
21-ene-09	ZGZ25	29	1610.3
22-ene-09	ZGZ26	7	1576.4
23-ene-09	ZGZ27	12	1655.0
24-ene-09	ZGZ28	25	1602.8
25-ene-09	ZGZ29	15	1615.0
26-ene-09	ZGZ30	22	1613.6
27-ene-09	ZGZ31	9	1609.6
Promedio		30	1596.2

Fecha muestreo	Referencia	PM10 (µg/m ³)	Volumen (m ³)
02-feb-09	MNG16	7	1463.8
03-feb-09	MNG17	6	1620.4
04-feb-09	MNG18	3	1566.2
05-feb-09	MNG19	8	1696.4
06-feb-09	MNG20	3	1655.0
07-feb-09	MNG21	3	1651.6
08-feb-09	MNG22	2	1505.2
09-feb-09	MNG23	4	1623.1
10-feb-09	MNG24	5	1602.8
11-feb-09	MNG25	4	1608.9
12-feb-09	MNG26	6	1626.5
13-feb-09	MNG27	5	1638.0
14-feb-09	MNG28	7	1560.8
15-feb-09	MNG29	15	1646.2
16-feb-09	MNG30	22	1652.3
Promedio		7	1607.8

Tabla 2. Muestreo realizado en **Monagrega** (Teruel) detallando la fecha de comienzo de muestreo, la referencia, cantidad de PM10 recogida y volumen de aire muestreado así como valores medios.

Fecha muestreo	Referencia	PM10 (µg/m ³)	Volumen (m ³)
18-feb-09	MON19	43	1510.6
19-feb-09	MON20	44	1625.2
20-feb-09	MON21	40	1537.7
21-feb-09	MON22	55	1548.6
22-feb-09	MON23	32	1551.3
23-feb-09	MON24	30	1612.3
24-feb-09	MON25	39	1609.6
25-feb-09	MON26	55	1631.3
26-feb-09	MON27	57	1628.6
03-mar-09	MON29	31	1574.3
04-mar-09	MON30	22	1487.5
05-mar-09	MON31	17	1530.9
06-mar-09	MON32	28	1543.1
07-mar-09	MON33	28	1627.2
08-mar-09	MON34	36	1606.2
09-mar-09	MON35	29	1604.1
Promedio		37	1578.8

Tabla 3. Muestreo realizado en **Monzón** (Huesca) detallando la fecha de comienzo de muestreo, la referencia, cantidad de PM10 recogida y volumen de aire muestreado así como valores medios.

Tabla 4. Muestreo realizado en Torrelisa (Huesca) detallando la fecha de comienzo de	Э
muestreo, la referencia, cantidad de PM10 recogida y volumen de aire muestreado as	í
como valores medios.	

Fecha muestreo	Referencia	PM10 (µg/m ³)	Volumen (m ³)
11-mar-09	PIR16	24	1556.0
12-mar-09	PIR17	15	1471.3
13-mar-09	PIR18	19	1587.9
14-mar-09	PIR19	21	1621.1
15-mar-09	PIR20	26	1700.4
16-mar-09	PIR21	28	1615.7
17-mar-09	PIR22	24	1590.6
18-mar-09	PIR23	19	1683.5
19-mar-09	PIR24	16	1566.2
20-mar-09	PIR25	15	1566.2
21-mar-09	PIR26	24	1634.0
22-mar-09	PIR27	11	1628.6
23-mar-09	PIR28	14	1540.4
24-mar-09	PIR29	6	1614.3
Promedio		19	1598.3

Una representación de las **variaciones temporales de PM10** para cada uno de los puntos de muestreo se muestra en la Figura 6.

En dicha gráfica aparecen los valores medios para cada uno de los puntos de muestreo que aparecen señalados con una línea horizontal. En **Zaragoza** el **valor medio de PM10** fue de **30 \mug/m³**, en Torrelisa 19 μ g/m³, en Monagrega 7 μ g/m³ y en Monzón **37 \mug/m³**, con lo cual las concentraciones de PM10 en los cuatro puntos muestreados siguieron el siguiente orden decreciente: Monzón>Zaragoza>Torrelisa>Monagrega para el periodo invernal.



Figura 6. Series temporales de concentración de PM10 en Zaragoza, Torrelisa, Monagrega y Monzón para cada uno de los días de muestreo.

Respecto a las muestras individuales de cada uno de los cuatro puntos muestreados, en dos de ellos (Zaragoza y Monzón), se superó el valor medio diario de PM10 permitido por la Directiva 2008/50/CE de 50 μ g/m³ en el 20% y 19% de las muestras. En cuanto al valor medio anual de 40 μ g/m³ éste también se sobrepasó en Zaragoza y en Monzón en el 27% y 38% de las muestras. Respecto al valor umbral superior de evaluación de PM10 que es del 70% del valor límite e igual a 35 μ g/m³ se superó tanto en Zaragoza como en Monzón. El umbral inferior de evaluación de PM10 que es el 50% del valor límite e igual a 25 μ g/m³ se superó también en Zaragoza, Monzón y Torrelisa (Tabla 5). Se observa que en el caso de Zaragoza, 6 muestras superaron el umbral inferior de PM10 mientras que 4 superaron el umbral superior. Para Monzón, 13 muestras superaron el umbral inferior de PM10 mientras que 8 superaron el umbral superior.

Hay que destacar que en el caso de Zaragoza, el periodo de muestreo coincidió con la festividad de San Antón, que se celebra con numerosas hogueras en poblaciones

aledañas durante el fin de semana del 16 al 18 de enero. Para estos tres días, las concentraciones de PM10 excedieron el valor límite diario de PM10 de 50 μ g /m³.

En **Torrelisa**, el **14% de las muestras** superaron el **umbral inferior** de PM10 y ninguna de ellas sobrepasó el umbral superior. Tan sólo en Monagrega no se alcanzaron concentraciones de PM10 superiores al umbral inferior. Ambos umbrales, según normativa, sólo podrán superarse un total de 35 veces por año civil.

Tabla 5. Porcentaje de excedencias de los valores umbral inferior y superior de PM10 en los cuatro puntos de muestreo (nº de excedencias entre paréntesis).

	Umbral inferior	Umbral superior
Zaragoza	40% (6)	27% (4)
Torrelisa	14% (2)	0
Monagrega	0	0
Monzón	87% (13)	50% (8)

4.1. Análisis del origen de las masas de aire

Entre los factores que puede afectar a la materia particulada además de las fuentes locales hay que destacar los **fenómenos de transporte a larga distancia**. Por tanto, se estudió para cada uno de los días de muestreo la posibilidad de que hubiese intrusiones de polvo africano que pudiesen contribuir a la concentración de PM10 mediante el uso de **mapas TOMS de índice de aerosoles, imágenes de satélite SeaWifs** y **mapas predictivos de partículas-smoke-sulfatos mediante el modelo NAAPS**. También se estudiaron el origen de las trayectorias de aire mediante el uso del **modelo HYSPLIT** determinando las retrotrayectorias para cada fecha de muestreo.

Las alturas de partida de las retrotrayectorias fueron 500, 1500 y 2500 m sobre la superficie.

En la Tabla 6 se muestran las fechas de muestreo para cada uno de los cuatro puntos, las coordenadas de cada lugar así como la presencia o no de intrusión de polvo africano y el origen de las retrotrayectorias calculadas para cada fecha a la hora en la que comenzó el muestreo.

ICB (CSIC)

Zaragoza (4	1.69,-0.89)		Monagrega	(Teruel) (40.	9,-0.33)	Monzón (Hu	uesca) (41.9,0	0.18)	Torrelisa (H	Huesca) (42.5	5, 0.18)
Fecha	Intrusión	Trayectoria	Fecha	Intrusión	Trayectoria	Fecha	Intrusión	Trayectoria	Fecha	Intrusión	Trayectoria
13-ene-09	no	REG/AFR	02-feb-09	no	AW/REG	18-feb-09	no	AN	11-mar-09	no	ANW
14-ene-09	no	ANW/AN	03-feb-09	no	REG/ANW	19-feb-09	no	AW	12-mar-09	no	ANW
15-ene-09	no	ANW/AW	04-feb-09	no	AW/REG	20-feb-09	no	ANW/AN	13-mar-09	no	ANW/AN
16-ene-09	no	ANW/AW	05-feb-09	no	ANW/REG	21-feb-09	no	ANW/AN	14-mar-09	no	ANW/AN
17-ene-09	no	REG/AW	06-feb-09	no	AW/AN/EUR	22-feb-09	no	ANW/AW	15-mar-09	no	REG/AN
18-ene-09	no	AW/ASW	07-feb-09	no	AN/EUR	23-feb-09	no	AN/AW	16-mar-09	no	ANW/AN
19-ene-09	no	AW	08-feb-09	no	AN/ANW	24-feb-09	no	AW/ANW	17-mar-09	no	EUR/ANW
20-ene-09	no	ANW/AN	09-feb-09	no	AW	25-feb-09	no	ANW/AW	18-mar-09	no	EUR/ANW
21-ene-09	no	ANW/AN	10-feb-09	no	ANW	26-feb-09	no	ANW/EUR	19-mar-09	no	EUR/AN
22-ene-09	no	ANW/AW	11-feb-09	no	ANW	03-mar-09	no	AN/AW	20-mar-09	si	AN/EUR
23-ene-09	no	AW/ASW	12-feb-09	no	ANW/AN	04-mar-09	no	AW	21-mar-09	no	EUR/AN
24-ene-09	no	ANW	13-feb-09	no	AN/ANW/AW	05-mar-09	no	ANW/AN	22-mar-09	no	EUR/AN
25-ene-09	no	AW/ANW	14-feb-09	no	AW/AN	06-mar-09	no	ANW/AN	23-mar-09	no	EUR
26-ene-09	no	AN/ANW	15-feb-09	no	AN/ANW/AW	07-mar-09	no	ANW/AW	24-mar-09	no	EUR
27-ene-09	no	AN/ANW	16-feb-09	no	AN/ANW/AW	08-mar-09	no	AW/ANW	25-mar-09	si	AN
						09-mar-09	no	ANW			

Tabla 6. Análisis del origen de las masas de aire y posible intrusión de polvo africano para cada fecha y lugar de muestreo.

Aunque mediante el uso de retrotrayectorias con el modelo HYSPLIT no se detectaron intrusiones africanas, en el muestreo realizado en Torrelisa para los días 20 y 25 de marzo del 2009 se observaron, mediante el uso de mapas de índice de aerosol, **intrusiones de polvo africano** en la zona Noreste de la Península Ibérica que podrían haber afectado a Torrelisa. Las Figuras 7-8 muestran los mapas TOMS de índice de aerosoles correspondientes a ambos días mostrando la intrusión del polvo africano.



Figura 7. Mapa de índice de aerosol correspondiente al día 20/03/2009.



Figura 8. Mapa de índice de aerosol correspondiente al día 25/03/2009.

5. ESTUDIO DE BENZO(a)PIRENO EN DISTINTOS PUNTOS DE ARAGÓN

A continuación se detalla de forma resumida el procedimiento analítico seguido para la determinación de BaP en las muestras ambientales:

5.1. Procedimiento analítico

- Los filtros correspondientes a las muestras se extrajeron individualmente mediante Soxhlet durante 18h empleando CH₂Cl₂ como disolvente después de la adición de una disolución estándar en n-hexano que contenía benzo[a]pirenod₁₂ (BaP-d₁₂).
- Los extractos se concentraron posteriormente por rotaevaporación y se purificaron para eliminar interferencias mediante cromatografía de adsorción en columna con gel de sílice empleando 15 ml de CH₂Cl₂ como eluyente tras previamente lavar con 10 ml de CH₂Cl₂. Los extractos eluídos se concentraron bajo corriente de N₂ cambiando el disolvente a n-hexano hasta un volumen final de 100 μl.
- Previo al análisis por CG/MS/MS se añadió una cantidad conocida de una disolución de **p-terfenilo nativo** en n-hexano.
- La cuantificación de BaP de las muestras se realizó según el método del estándar interno respecto al BaP-d₁₂.
- Tanto las muestras a analizar como el blanco y la disolución estándar (conteniendo BaP, BaP-d₁₂ y p-terfenilo nativo) se inyectaron en un cromatógrafo de gases (GC, Varian® GC 3800) equipado con una columna capilar de sílice fundida de bajo sangrado Factor-Four VF-5ms (longitud 30 m, diámetro interno 0.25 mm, grosor del relleno 0.25 μm) y acoplado a un detector de espectroscopia de masas capaz de hacer una segunda fragmentación MS/MS (Saturn 2200, analizador de trampa de iones). El software empleado para la adquisición y tratamiento de datos fue el Saturn GC/MS Workstation v 5.5.2.
- El **programa de temperatura-tiempo** de la columna utilizado en las condiciones de trabajo del GC/MS/MS consta de las siguientes etapas:

Isotermo a 60 °C durante 1 minuto. Rampa de 10 °C/min hasta alcanzar los 300 °C. Isotermo a 300 °C durante 20 minutos. Como gas portador se utilizó Helio y la línea de transferencia entre el cromatógrafo y el analizador se mantuvo a 280 °C. En todos los casos se inyectó 1 μl de muestra en modo split-less.

5.2 Cromatogramas

En las figuras 9-12 se representan el **espectro de masas del BaP** y los cromatrogramas correspondientes a la **disolución estándar, blanco y a las distintas muestras** analizadas seleccionando el **ión 250 y el canal 1** para la cuantificación del BaP, pico que aparece al tiempo de retención de 25.140 minutos en las **muestras** tomadas en **Zaragoza.**



Figura 9. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a un estándar conteniendo BaP así como a blanco de campo realizado en Zaragoza.



Figura 10. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 17-21 tomadas en Zaragoza.



Figura 11. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 22-26 tomadas en Zaragoza.



Figura 12. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 27-31 tomadas en Zaragoza.

En las figuras 13-16 se representan el **espectro de masas del BaP** y los **cromatogramas** correspondientes a las distintas muestras analizadas seleccionando el **ión 250 y el canal 1** para la **cuantificación del BaP**, pico que aparece al tiempo de retención de 25.23 minutos en las **muestras** tomadas en **Torrelisa**.



Figura 13. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a un estándar conteniendo BaP así como a blanco de campo realizado en Torrelisa.



Figura 14. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 16-20 tomadas en Torrelisa.



Figura 15. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 21-25 tomadas en Torrelisa.



Figura 16. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 26-29 tomadas en Torrelisa.

En las figuras 17-20 se representan el **espectro de masas del BaP** y los **cromatogramas** correspondientes a las distintas muestras analizadas seleccionando el **ión 250 y el canal 1** para la **cuantificación del BaP**, en las **muestras** tomadas en **Monagrega.**



Figura 17. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a un estándar conteniendo BaP así como a blanco de campo realizado en Monagrega.



Figura 18. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 16-20 tomadas en Monagrega.



Figura 19. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 21-25 tomadas en Monagrega.



Figura 20. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 26-30 tomadas en Monagrega.

En las figuras 21-24 se representan el **espectro de masas del BaP** y los **cromatogramas** correspondientes a las distintas muestras analizadas seleccionando el



ión 250 y el canal 1 para la cuantificación del BaP en las muestras tomadas en Monzón.

Figura 21. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a un estándar conteniendo BaP así como a blanco de campo realizado en Monzón.



Figura 22. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 19-23 tomadas en Monzón.



Figura 23. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 24-29 tomadas en Monzón.



Figura 24. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 30-35 tomadas en Monzón.

5.3. Cálculo de concentración de BaP

Una vez obtenidos los cromatogramas tanto de la disolución estándar como de las muestras, se calculó en primer lugar el **factor de respuesta relativo** a partir de la disolución estándar según la siguiente fórmula:

$$FRR_i = \frac{A_i}{A_{IS}} * \frac{C_{IS}}{C_i}$$

FRR_i: factor de respuesta relativo al analito i, BaP

A_i: área integrada del cromatograma correspondiente al analito.

AIS: área integrada del cromatograma correspondiente al estándar interno, BaP-d12

C_i: concentración del analito en el patrón de calibración.

C_{IS}: concentración del estándar interno en el patrón de calibración.

Una vez obtenido el FRR_i se calculó la concentración del analito i, BaP para cada una de las muestras mediante la siguiente fórmula:

$$C_{i} = \frac{A_{i}}{A_{IS}} \frac{C_{IS} * V}{Vaire * FRR_{*i}}$$

Siendo C_i la concentración de analito BaP expresada en nanogramos por metros cúbicos, A_i su área en el cromatograma, A_{IS} el área en el cromatograma del estándar interno BaP-d₁₂, C_{IS} y V son respectivamente la concentración y el volumen de estándar interno añadido a la muestra, FRRi el factor de respuesta relativa al analito i y Vaire es el volumen total de muestra.

En las Tablas 7, 8, 9 y 10 se muestran los **resultados obtenidos de BaP** expresados en **ng/m³** de aire muestreado para las distintas muestras correspondientes a la localidad de **Zaragoza, Torrelisa, Monagrega y Monzón.**

Referencia	Fecha inicio muestreo	Volumen aspirado (m ³)	BaP (ng/m ³)
ZGZ17	13-01-09	1626.5	0.340
ZGZ18	14-01-09	1601.4	0.570
ZGZ19	15-01-09	1404.8	0.978
ZGZ20	16-01-09	1618.4	1.657
ZGZ21	17-01-09	1605.5	0.936
ZGZ22	18-01-09	1589.7	1.152
ZGZ23	19-01-09	1604.8	0.234
ZGZ24	20-01-09	1600.1	0.272
ZGZ25	21-01-09	1610.3	0.243
ZGZ26	22-01-09	1576.4	0.199
ZGZ27	23-01-09	1655.0	0.065
ZGZ28	24-01-09	1602.8	0.077
ZGZ29	25-01-09	1615.0	0.210
ZGZ30	26-01-09	1613.6	0.073
ZGZ31	27-01-09	1609.6	0.165
Promedio		1596.2	0.478

Tabla 7. Muestras de Zaragoza para distintas fechas de muestreo en las que se detalla el volumen de aire aspirado y la concentración de BaP determinada por GC-MS-MS.

1.d.= límite de detección (0.004 ng/m³)

l.q.= límite de cuantificación (0.012 ng/m^3)

En cada uno de los puntos de muestreo se tomaron dos blancos de campo con el fin de determinar el límite de detección y cuantificación del BaP. Dicho límite de detección se calculó como la concentración correspondiente a tres veces la desviación estándar del blanco mientras que el límite de cuantificación correspondió a diez veces la desviación estándar del blanco.

De los cuatro puntos muestreados, Zaragoza fue el lugar donde se detectaron las mayores concentraciones de BaP (Tabla 7). Las muestras que mostraron las mayores concentraciones siguiendo el orden en sentido decreciente fueron: ZGZ20>ZGZ22>ZGZ19>ZGZ21>ZGZ18 y en el apartado 5.4. se intentará explicar si las fuentes locales y/o el transporte a larga distancia pudieron contribuir en dichas

concentraciones de BaP. Hay que destacar que en Zaragoza **se superó el valor objetivo de BaP de 1.0 ng/m³** establecido por la **Directiva 2004/107/EC en dos ocasiones** (13%) así como los **umbrales superior e inferior de evaluación** establecidos por dicha directiva para el BaP que son **0.6 ng/m³** (60% del valor objetivo) y **0.4 ng/m³** (40% del valor objetivo) y que se superaron en **4 (27%) y 5 ocasiones (33%)**, respectivamente. Hay que resaltar de nuevo que durante los días 16-18 de enero del 2009 se celebró la festividad de San Antón en la que se queman diversas hogueras y que coincidió con un aumento considerable de PM10 durante esas fechas así como de un aumento en la concentración de BaP.

En la Tabla 8 se observa que cinco de las muestras tomadas en Torrelisa no sobrepasaron el límite de detección de 0.003 ng/m^3 mientras que las restantes muestras mostraron valores muy bajos de BaP. Estas mínimas concentraciones son esperables teniendo en cuenta que es una zona del Pirineo en el que apenas hay contribución de fuentes locales antropogénicas aunque sí que podría verse influenciada por el transporte a larga distancia.

Las muestras correspondientes a **Monagrega** (Tabla 9) presentaron concentraciones bajas de BaP y sólo en tres ocasiones las concentraciones fueron inferiores al límite de cuantificación.

Referencia	Fecha inicio muestreo	Volumen aspirado (m ³)	BaP (ng/m ³)
PIR16	11-03-09	1556.0	0.033
PIR17	12-03-09	1471.3	0.055
PIR18	13-03-09	1587.9	0.023
PIR19	14-03-09	1621.1	<l.d.< td=""></l.d.<>
PIR20	15-03-09	1700.4	<l.d.< td=""></l.d.<>
PIR21	16-03-09	1615.7	<l.d.< td=""></l.d.<>
PIR22	17-03-09	1590.6	<l.d.< td=""></l.d.<>
PIR23	18-03-09	1683.5	0.020
PIR24	19-03-09	1566.2	0.020
PIR25	20-03-09	1566.2	0.036
PIR26	21-03-09	1634.0	0.029
PIR27	22-03-09	1628.6	0.027
PIR28	23-03-09	1540.4	0.032
PIR29	24-03-09	1614.3	<l.d.< td=""></l.d.<>
Promedio		1598.3	0.021

Tabla 8. Muestras de Torrelisa para distintas fechas de muestreo en las que se detalla el volumen de aire aspirado y la concentración de BaP determinada por GC-MS-MS.

l.d.= límite de detección (0.003 ng/m³) l.q.= límite de cuantificación (0.016 ng/m³)

Referencia	Fecha inicio muestreo	Volumen aspirado (m ³)	BaP (ng/m ³)
MNG16	02-02-09	1463.8	0.041
MNG17	03-02-09	1620.4	0.085
MNG18	04-02-09	1566.2	0.035
MNG19	05-02-09	1696.4	0.053
MNG20	06-02-09	1655.0	0.037
MNG21	07-02-09	1651.6	0.035
MNG22	08-02-09	1505.2	<l.q.< td=""></l.q.<>
MNG23	09-02-09	1623.1	<l.q.< td=""></l.q.<>
MNG24	10-02-09	1602.8	0.057
MNG25	11-02-09	1608.9	<l.q.< td=""></l.q.<>
MNG26	12-02-09	1626.5	0.047
MNG27	13-02-09	1638.0	0.065
MNG28	14-02-09	1560.8	0.057
MNG29	15-02-09	1646.2	0.035
MNG30	16-02-09	1652.3	0.070
Promedio		1607.8	0.046

Tabla 9. Muestras de Monagrega para distintas fechas de muestreo en las que se detalla

 el volumen de aire aspirado y la concentración de BaP determinada por GC-MS-MS.

1.d.= límite de detección (0.01 ng/m³)

l.q.= límite de cuantificación (0.033 ng/m^3)

Finalmente para el último punto de muestreo, **Monzón**, al igual que Zaragoza, también presentó concentraciones de BaP para todas las fechas muestreadas (Tabla 10). Se observa que las mayores concentraciones en sentido decreciente correspondieron a las muestras **MON27>MON29>MON20>MON25**. En ningún caso se superó el valor objetivo de 1.0 ng/m³ ni los valores umbrales superior e inferior de evaluación de BaP.

Referencia	Fecha inicio	Volumen (m ³)	BaP (ng/m ³)
	muestreo		
MON19	18-02-09	1510.6	0.250
MON20	19-02-09	1625.2	0.314
MON21	20-02-09	1537.7	0.250
MON22	21-02-09	1548.6	0.226
MON23	22-02-09	1551.3	0.189
MON24	23-02-09	1612.3	0.172
MON25	24-02-09	1609.6	0.304
MON26	25-02-09	1631.3	0.295
MON27	26-02-09	1628.6	0.345
MON29	03-03-09	1574.3	0.323
MON30	04-03-09	1631.3	0.184
MON31	05-03-09	1530.9	0.180
MON32	06-03-09	1543.1	0.212
MON33	07-03-09	1627.2	0.103
MON34	08-03-09	1606.2	0.094
MON35	09-03-09	1604.1	0.134
Promedio		1612.3	0.229

Tabla 10. Muestras de Monzón para distintas fechas de muestreo en las que se detalla el volumen de aire aspirado y la concentración de BaP determinada por GC-MS-MS.

l.d.= límite de detección (0.004 ng/m³) l.q.= límite de cuantificación (0.015 ng/m³)

5.4. Análisis del origen de las masas de aire

Para poder evaluar la influencia de las masas de aire que llegan al punto de muestreo intentando analizar si además de las fuentes locales, el **transporte a larga distancia** podía contribuir a la concentración de BaP, se estudió el origen de las masas de aire mediante las retrotrayectorias de la Tabla 6.

Las muestras que presentaron mayores concentraciones de BaP correspondieron a los puntos de muestreo de Zaragoza y Monzón y detallaremos la influencia del transporte a larga distancia para ambos puntos.

5.4.1. Muestreo en Zaragoza

Para las muestras tomadas en Zaragoza, se estudió con más detalle las siguientes muestras: ZGZ20>ZGZ22>ZGZ19>ZGZ21>ZGZ18.

A excepción de la muestra ZGZ21 con origen de masas de aire REG/AW, el resto de las muestras que presentaban mayores concentraciones de BaP en Zaragoza tenían su origen en las masas de aire en el Atlántico (AN. ANW. AW. ASW) que se consideran en general limpias y con bajo contenido en partículas. De este modo parece ser que la principal fuente de BaP se debió a fuentes locales con la excepción de la muestra ZGZ21 en la que la recirculación regional a nivel de la Península Ibérica pudo contribuir a la concentración de BaP.

5.4.2. Muestreo en Monzón

En cuanto a las muestras de Monzón, las mayores concentraciones de BaP se obtuvieron para las muestras **MON27>MON29>MON20>MON25**.

Todas las muestras anteriores mostraron origen Atlántico (**AW. AN. ANW**) de las masas de aire, tan sólo en la muestra **MON20** hubo aporte **Europeo** con lo que se puede decir que la mayor parte del BaP se debió a fuentes de tipo locales más que al transporte a larga distancia.

5.5 Análisis de material de referencia SRM

Uno de los principales parámetros a verificar en la **validación de un método analítico** es la exactitud de los resultados proporcionados por dicho método. Esto se llevó a cabo mediante la realización del análisis de un **material de referencia SRM 1649a** de polvo urbano correspondiente a materia particulada atmosférica recogida en un área urbana suministrado por **NIST** (National Institute of Standards and Technology).

Un material de referencia, según la guía ISO 30 (ISO. 1992), es un "material o sustancia que tiene una o varias de sus propiedades suficientemente bien establecidas para calibrar

un aparato o instrumento, validar un método analítico, o asignar valores a un material o sistema".

Se tomaron dos muestras de SRM1649 y se procedió al mismo tratamiento que las muestras tomadas con el captador adicionando, previo a la extracción por Soxhlet, una cantidad conocida de BaP-d₁₂. Posteriormente se llevó a cabo la concentración y limpieza adicionando finalmente una cantidad conocida de p-terfenilo nativo y analizando las muestras mediante GC-MS-MS. El valor medio obtenido para las dos determinaciones así como la desviación estándar y el valor certificado para BaP junto con el error se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11. Resultados del análisis del material de referencia SRM 1649a medianteGC/MS/MS. valor certificados (s: desviación estándar) y error en la determinación.

BaP (mg/kg)	Experimental	SRM 1649a	Error (%)		
	2.490±0.049	2.509 ± 0.087	-1.9		

Los resultados obtenidos para el BaP mostraron un error por defecto del 2% en la determinación de dicho compuesto que resulta satisfactorio para la validación del método.

6. CORRELACIÓN CON VARIABLES METEOROLÓGICAS

En las Tablas 12-15 se muestran los valores medios correspondientes a los **datos meteorológicos** para cada día de muestreo y para cada lugar muestreado así como los valores de PM10 y de BaP.

Con respecto a las variables meteorológicas hay que destacar que en el segundo punto de muestreo, **Torrelisa**, la DGA no pudo suministrar datos meteorológicos completos para todas las muestras tomadas por lo que se tomaron, como se ha mencionado previamente, datos meteorológicos de Banastón (Huesca), una localidad situada a 5.5 km de Torrelisa y en la que se disponían de datos meteorológicos más completos excepto para la muestra PIR27.

 Tabla 12.
 Valor medio de las variables meteorológicas para el periodo de muestreo realizado en la ciudad de Zaragoza.

Zaragoza	Lluvia	Temperatura	Humedad relativa	Radiación solar	Velocidad viento	Dirección viento	PM10	BaP
	(mm)	(°C)	(%)	$(W m^{-2})$	$(m s^{-1})$	(°)	$(\mu g/m^3)$	(ng/m^3)
13-01-09	0.2	3.8	82.6	70.3	3.2	265.8	27	0.340
14-01-09	0	3.7	78.9	104.1	2.8	156.0	24	0.570
15-01-09	0.1	0.5	90.7	88.1	1.2	44.5	47	0.978
16-01-09	0.1	1.3	91.8	90.4	1.6	166.5	69	1.657
17-01-09	0.1	2.8	90.6	90.3	1.7	172.3	66	0.936
18-01-09	0.6	6.0	86.8	75.8	2.1	173.2	66	1.152
19-01-09	0.5	6.9	77.4	93.5	2.7	287.2	18	0.234
20-01-09	0	4.1	74.4	117.1	2.8	303.6	16	0.272
21-01-09	3.8	3.5	83.9	82.0	2.4	159.5	29	0.243
22-01-09	4	8.2	84.8	61.8	3.2	173.5	7	0.199
23-01-09	0.2	11.6	64.1	99.1	7.2	310.1	12	0.065
24-01-09	0.2	7.8	63.6	88.4	6.0	308.5	25	0.077
25-01-09	0.3	5.4	72.7	67.1	3.5	306.0	15	0.210
26-01-09	0.8	6.4	74.3	84.9	6.0	294.0	22	0.073
27-01-09	0.7	8.8	77.9	98.3	5.5	292.4	9	0.165

Tabla 13.	Valor medio de l	as variables	meteorológicas	para el	periodo de	muestreo	realizado en	Torrelisa.
I ublu Ibl	, and means at 1	ab ranaoies	meteorogieus	para er	penio 40 40	1110000100	realizado eli	I on one

D	Lluvia	Temperatura	Humedad	Radiación	Velocidad	DN /10	D - D
Banaston	(112112)	$(0\mathbf{C})$	Kelativa	solar	viento	PMIO	BaP
	(IIIII)	()	(%)	W/m²	m/s	µg/m³	ng/m°
11/03/09	0	8.06	70.36	216.16	1.08	24	0.03
12/03/09	0	8.50	74.06	184.78	0.99	15	0.06
13/03/09	0	10.70	67.60	215.84	0.99	19	0.02
14/03/09	0	11.34	66.14	216.68	1.00	21	<l.d.< td=""></l.d.<>
15/03/09	0	13.92	59.67	296.63	1.78	26	<l.d.< td=""></l.d.<>
16/03/09	0	5.78	77.63	167.57	0.52	28	<l.d.< td=""></l.d.<>
17/03/09	0	8.83	67.42	240.57	1.09	24	<l.d.< td=""></l.d.<>
18/03/09	0	9.61	63.64	266.05	1.19	19	0.02
19/03/09	0	9.59	63.78	231.94	1.21	16	0.02
20/03/09	0	11.87	42.39	263.16	1.72	15	0.04
21/03/09	0	9.72	63.38	332.30	1.68	24	0.03
22/03/09 ^a	0					11	0.03
23/03/09	0.07	3.56	81.23	138.79	0.53	14	0.03
24/03/09	0	8.06	41.38	255.27	1.56	6	<l.d.< td=""></l.d.<>

^a No se disponen de datos meteorológicos horarios

			Humedad		Radiación	Velocidad		
Monagrega	Lluvia	Temperatura	Relativa	Presión	UV-V	viento	PM10	BaP
	(mm)	(°C)	(%)	mb	W/m²	m/s	$\mu g/m^3$	ng/m ³
02/02/2009	0.10	2.41	99.64	693.47	0.07	3.34	7	0.041
03/02/2009	0	4.83	87.67	697.30	0.13	2.89	6	0.085
04/02/2009	0	7.10	68.28	696.10	0.14	4.20	3	0.035
05/02/2009	0	4.91	89.24	694.20	0.11	2.16	8	0.053
06/02/2009	0	1.43	86.06	693.43	0.09	7.15	3	0.037
07/02/2009	0	1.51	78.21	700.72	0.13	9.07	3	0.035
08/02/2009	5.30	6.99	82.59	707.65	0.11	8.47	2	<l.q.< td=""></l.q.<>
09/02/2009	0	9.14	75.97	710.35	0.13	6.34	4	<l.q.< td=""></l.q.<>
10/02/2009	0	5.19	73.77	714.10	0.16	7.81	5	0.057
11/02/2009	0	8.09	70.76	712.45	0.14	9.80	4	<l.q.< td=""></l.q.<>
12/02/2009	0	4.79	68.98	712.36	0.17	9.59	6	0.047
13/02/2009	0	4.71	58.31	712.12	0.18	4.50	5	0.065
14/02/2009	0	4.94	72.14	712.63	0.17	3.19	7	0.057
15/02/2009	0	3.63	80.66	714.54	0.15	1.37	15	0.035
16/02/2009	0	3.12	68.73	715.00	0.14	2.77	22	0.070

Tabla 14.Valor medio de las variables meteorológicas para el periodo de muestreo realizado en Monagrega.

Tabla 15.Valor medio de las variables meteorológicas para el periodo de muestreo realizado en Monzón.

		Humedad		Radiación	Radiación	Velocidad		
Monzón	Temperatura	Relativa	Presión	solar	UVB	viento	PM10	BaP
	(°C)	(%)	(mb)	(W/m²)	(W/m²)	(m/s)	$(\mu g/m^3)$	(ng/m^3)
18/02/2009	7.89	66.39	972.20	167.95	0.20	2.15	42	0.250
19/02/2009	7.37	68.43	975.91	168.18	0.23	1.81	44	0.314
20/02/2009	6.51	72.32	978.81	127.52	0.20	1.75	40	0.250
21/02/2009	6.83	71.65	978.74	171.21	0.23	2.93	55	0.226
22/02/2009	8.49	66.29	975.76	183.15	0.24	2.63	32	0.189
23/02/2009	8.28	65.12	969.84	184.58	0.23	2.84	30	0.172
24/02/2009	7.78	70.62	972.76	154.32	0.22	2.24	38	0.304
25/02/2009	7.68	71.66	979.78	136.90	0.21	2.11	55	0.295
26/02/2009	8.67	72.81	976.59	180.12	0.25	1.82	57	0.345
03/03/2009	7.63	80.46	959.93	41.48	0.13	1.93	31	0.323
04/03/2009	5.20	71.11	945.75	92.51	0.17	10.72	22	0.184
05/03/2009	5.56	65.27	949.00	207.04	0.24	20.85	17	0.180
06/03/2009	7.90	47.40	960.13	226.46	0.28	9.45	27	0.212
07/03/2009	10.84	58.06	966.39	230.99	0.34	8.94	28	0.103
08/03/2009	11.11	63.15	969.90	232.39	0.38	3.08	36	0.094
09/03/2009	9.94	62.62	974.53	232.79	0.34	2.52	29	0.134

Respecto a la variable **dirección del viento**, salvo en el caso del muestreo realizado en Zaragoza en el que se dieron valores medios diarios, los valores proporcionados por la DGA fueron valores horarios, por lo que se realizó un diagrama de vientos correspondiente a los datos horarios para cada día de muestreo con la velocidad del viento con el fin de determinar las direcciones predominantes. En las Figuras 25-28 se muestran los valores obtenidos en Zaragoza. Torrelisa. Monagrega y Monzón.



Figura 25. Datos horarios correspondientes a la dirección y velocidad del viento (m/s) para los días muestreados en Zaragoza.



Figura 26. Datos horarios correspondientes a la dirección y velocidad del viento (m/s) para los días muestreados en Torrelisa (se tomaron los datos correspondientes a Banastón).



Figura 27. Datos horarios correspondientes a la dirección y velocidad del viento (m/s) para los días muestreados en Monagrega.



Figura 28. Datos horarios correspondientes a la dirección y velocidad del viento (m/s) para los días muestreados en Monzón.

Tanto para MNG como para MON la dirección predominante fue la NW correspondiente al cierzo.

En las Tablas 16-19 se muestran las correlaciones de Pearson entre las variables meteorológicas, la concentración de PM10 y de BaP para Zaragoza, Torrelisa, Monagrega y Monzón.

Para Zaragoza y teniendo en cuenta la concentración de BaP, se encontró una correlación positiva estadísticamente significativa al 99% entre esta variable y la PM10 así como con la humedad relativa. Un aumento en la concentración de materia particulada parecía implicar un aumento en la concentración de BaP y por tanto del carácter carcinogénico de dicha materia particulada. Autores como Gustafson y Dickhut, 1997 también observaron que durante la época de lluvias la alta humedad relativa favorecía la concentración de PAH en la materia particulada debido a los efectos de deposición de los PAH. En 1996, Harrison y col. reportaron correlaciones positivas de PAH con la humedad, en particular, para PAH liberados por fuentes de combustión tales como emisiones de tráfico. Se encontraron correlaciones negativas estadísticamente significativas al 99% entre la concentración de BaP y la velocidad del viento así como con la temperatura (significativa al 95%). Por tanto, las bajas temperaturas propias de la época de invierno parecen favorecer la acumulación de BaP

mientras que los vientos fuertes actúan limpiando la atmósfera de la ciudad y diluyendo la concentración de este compuesto. Con respecto a la **PM10** y además de la correlación anteriormente citada con el BaP, se encontró una **correlación positiva estadísticamente significativa al 99% con la humedad relativa y negativa estadísticamente significativa al 95%** entre la PM10 y la temperatura así como una **negativa al 99% entre dicha variable y la velocidad del viento**.

Tanto para **Torrelisa como para Monagrega**, en el que las concentraciones de BaP fueron muy bajas, no se encontró correlación estadísticamente significativa entre el BaP y la PM10 o las variables meteorológicas. Únicamente para **Monagrega**, con respecto a la **PM10**, se encontró una **correlación negativa estadísticamente significativa al 95%** entre dicha variable **y la velocidad del viento**, que como se ha mencionado anteriormente se debe al efecto de barrido que tiene el viento sobre la materia particulada.

Para Monzón se encontró una correlación negativa estadísticamente significativa al 99% y 95% repectivamente, entre la concentración de BaP y la radiación UV y BaP y la radiación solar posiblemente debido al efecto fotoquímico que hace que este compuesto se degrade con dicha radiación. Correlaciones positivas estadísticamente significativas al 95% se encontraron entre BaP y PM10 y entre BaP y la humedad relativa. Con respecto a la PM10 se encontró, además de la mencionada con el BaP, una correlación positiva estadísticamente significativa al 99% con la presión y negativa al 99% con la velocidad del viento. Esto parece indicar que las condiciones atmosféricas estables o de alta presión junto con la ausencia de viento parecen favorecer la acumulación de PM10 sobre la ciudad de Monzón.

Lo anterior implica que situaciones de estancamiento que se producen en época invernal y en las que se eleva la humedad relativa por la existencia de nieblas, son las situaciones ideales para la proliferación de **PM10** y **BaP** en zonas urbanas como Zaragoza y Monzón. De la misma forma las situaciones advectivas en las que se produce dispersión de contaminantes resultan en disminución de los niveles de **PAHs** y **PM10**.

44

Tabla 16.	Correlaciones de Pearson entre las variables meteorológicas y la concentración de PM10 y BaP en la ciudad de Zaragoza
	para las fechas de muestreo.

		Lluvia	Temperatura	Humedad Relativa	Radiación media	Velocidad viento	PM10	BaP
Lluvia	Pearson Correlation	1	.155	.187	481	062	271	267
	Sig. (bilateral)		.581	.505	.069	.826	.328	.335
Temperatura	Pearson Correlation	.155	1	721(**)	020	.826(**)	633(*)	666(**)
	Sig. (bilateral)	.581		.002	.943	.000	.011	.007
Humedad Relativa	Pearson Correlation	.187	721(**)	1	250	847(**)	.689(**)	.767(**)
	Sig. (bilateral)	.505	.002		.370	.000	.004	.001
Radiación media	Pearson Correlation	481	020	250	1	.120	060	.000
	Sig. (bilateral)	.069	.943	.370		.671	.831	.999
Velocidad viento	Pearson Correlation	062	.826(**)	847(**)	.120	1	619 (*)	702(**)
	Sig. (bilateral)	.826	.000	.000	.671		.014	.004
PM10	Pearson Correlation	271	633(*)	.689(**)	060	619 (*)	1	.911(**)
	Sig. (bilateral)	.328	.011	.004	.831	.014		.000
BaP	Pearson Correlation	267	666(**)	.767(**)	.000	702(**)	.911(**)	1
	Sig. (bilateral)	.335	.007	.001	.999	.004	.000	

*La correlación es significativa al nivel 0.05 (bilateral). ** La correlación es significativa al nivel 0.01 (bilateral).

Tabla 17. Correlaciones de Pearson entre las variables meteorológicas y la concentración de PM10 y BaP en Torrelisa para las

 fechas de muestreo.

		Lluvia	Temperatura	Humedad Relativa	Radiación media	Velocidad viento	PM10	BaP
Lluvia	Pearson Correlation	1	642(*)	.429	540	475	274	.214
	Sig. (bilateral)		.018	.144	.057	.101	.365	.482
Temperatura	Pearson Correlation	642(*)	1	545	.704(**)	.741(**)	.179	166
	Sig. (bilateral)	.018		.054	.007	.004	.558	.588
Humedad Relativa	Pearson Correlation	.429	545	1	637(*)	818 (**)	.462	.184
	Sig. (bilateral)	.144	.054		.019	.001	.112	.548
Radiación media	Pearson Correlation	540	.704(**)	637(*)	1	.906(**)	.134	178
	Sig. (bilateral)	.057	.007	.019		.000	.664	.561
Velocidad viento	Pearson Correlation	475	.741(**)	818 (**)	.906(**)	1	134	048
	Sig. (bilateral)	.101	.004	.001	.000		.663	.876
PM10	Pearson Correlation	274	.179	.462	.134	134	1	281
	Sig. (bilateral)	.365	.558	.112	.664	.663		.353
BaP	Pearson Correlation	.214	166	.184	178	048	281	1
	Sig. (bilateral)	.482	.588	.548	.561	.876	.353	

* La correlación es significativa al nivel 0.05 (bilateral).
 ** La correlación es significativa al nivel 0.01 (bilateral).

Tabla 18. Correlaciones de Pearson entre las variables meteorológicas y la concentración de PM10 en Monagrega para las fechas de muestreo.

		Lluvia	Temperatura	Humedad Relativa	Radiación UV	Velocidad viento	Presión	PM10	BaP
Lluvia	Pearson Correlation	1	.255	.148	236	.275	.053	245	335
	Sig. (bilateral)		.358	.598	.398	.321	.852	.379	.223
Temperatura	Pearson Correlation	.255	1	333	.266	.201	.317	298	304
	Sig. (bilateral)	.358		.225	.339	.472	.249	.281	.270
Humedad Relativa	Pearson Correlation	.148	333	1	854(**)	235	671(**)	060	095
	Sig. (bilateral)	.598	.225		.000	.399	.006	.833	.735
Radiación UV	Pearson Correlation	236	.266	854(**)	1	.065	.747(**)	.138	.306
	Sig. (bilateral)	.398	.339	.000		.819	.001	.625	.267
Velocidad viento	Pearson Correlation	.275	.201	235	.065	1	.174	581(*)	496
	Sig. (bilateral)	.321	.472	.399	.819		.535	.023	.060
Presión	Pearson Correlation	.053	.317	671(**)	.747(**)	.174	1	.363	.023
	Sig. (bilateral)	.852	.249	.006	.001	.535		.183	.936
PM10	Pearson Correlation	245	298	060	.138	581(*)	.363	1	.411
	Sig. (bilateral)	.379	.281	.833	.625	.023	.183		.128
BaP	Pearson Correlation	.948(**)	.124	.140	231	.377	.007	297	1
	Sig. (bilateral)	.000	.661	.619	.407	.165	.979	.282	335

* La correlación es significativa al nivel 0.05 (bilateral).
 ** La correlación es significativa al nivel 0.01 (bilateral).

Tabla 19. Correlaciones de Pearson entre las variables meteorológicas y la concentración de PM10 en Monzón para las fechas de muestreo.

		Temperatura	Humedad Relativa	Radiación media	Radiación UV	Velocidad viento	Presión	PM10	BaP
Temperatura	Pearson Correlation	1	382	.576(*)	.782(**)	362	.383	.075	430
	Sig. (bilateral)		.145	.019	.000	.168	.143	.782	.097
Humedad Relativa	Pearson Correlation	382	1	795(**)	668 (**)	371	.167	.397	.591(*)
	Sig. (bilateral)	.145		.000	.005	.157	.536	.128	.016
Radiación media	Pearson Correlation	.576(*)	795(**)	1	.890(**)	.228	.158	119	607(*)
	Sig. (bilateral)	.019	.000		.000	.395	.560	.661	.013
Radiación UV	Pearson Correlation	.782(**)	668(**)	.890(**)	1	.084	.165	118	692(**)
	Sig. (bilateral)	.000	.005	.000		.756	.542	.664	.003
Velocidad viento	Pearson Correlation	362	371	.228	.084	1	804(**)	665(**)	383
	Sig. (bilateral)	.168	.157	.395	.756		.000	.005	.143
Presión	Pearson Correlation	.383	.167	.158	.165	804(**)	1	.783(**)	.278
	Sig. (bilateral)	.143	.536	.560	.542	.000		.000	.298
PM10	Pearson Correlation	.075	.397	119	118	665(**)	.783(**)	1	.584(*)
	Sig. (bilateral)	.782	.128	.661	.664	.005	.000		.017
BaP	Pearson Correlation	430	.591(*)	607 (*)	692(**)	383	.278	.584(*)	1
	Sig. (bilateral)	.097	.016	.013	.003	.143	.298	.017	

* La correlación es significativa al nivel 0.05 (bilateral).
 ** La correlación es significativa al nivel 0.01 (bilateral).

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones derivadas de este trabajo para el muestreo realizado durante 15 días consecutivos en la época de invierno se resumen a continuación.

En relación a la contaminación por materia particulada:

- Los niveles de PM10 en los cuatro puntos de muestreo siguieron el siguiente orden decreciente Monzón>Zaragoza>Torrelisa>Monagrega. Tanto en Zaragoza como en Monzón se superó. para determinadas fechas, el valor medio diario de PM10 permitido por la Directiva 2008/50/CE de 50 μg/m³ así como el valor medio anual de PM10 de 40 μg/m³. Se superó también el valor umbral inferior de PM10 en Zaragoza, Monzón y Torrelisa y el valor umbral superior de PM10 en Zaragoza y Monzón.
- En cuanto a la influencia de las variables meteorológicas sobre la PM10, hay que destacar que la velocidad del viento presentó una correlación negativa estadísticamente significativa con la concentración de PM10 para los cuatro puntos muestreados a excepción de Torrelisa durante la época de invierno. De este modo, los fuertes vientos son los encargados de diluir la PM10. Una de las variables meteorológicas que se reflejaron durante el periodo de muestreo invernal fue el cierzo, cuya dirección es NW y que presentó altas velocidades. Precisamente esta dirección fue la predominante en la mayor parte de los puntos de muestreo de la comunidad de Aragón, con lo que el cierzo mostró un efecto de barrido y de limpieza en la comunidad de Aragón.

En relación a la contaminación por benzo(a)pireno:

De los cuatro puntos muestreados, las mayores concentraciones de BaP se obtuvieron en Zaragoza seguido de Monzón. En Monagrega se detectaron concentraciones bajas pero superiores al límite de cuantificación en la mayor parte de las muestras. En Torrelisa apenas se detectaron concentraciones de BaP superiores al límite de detección, propias de una estación de fondo con poca contribución de fuentes antropogénicas. El valor objetivo de BaP establecido por la Directiva 2004/107/EC de 1.0 ng/m³ se superó sólo en Zaragoza en el 13% de las ocasiones. El umbral superior de evaluación del valor objetivo: 0.6 ng/m³ se superó también en Zaragoza en el 27% de las muestras mientras que el umbral inferior de evaluación del valor objetivo: 0.4 ng/m³ se superó en el 33% de las muestras.

- En los puntos de muestreo en que se encontraron mayores concentraciones de BaP,
 ZGZ y MON, se encontró una correlación positiva estadísticamente significante
 entre la concentración de BaP y la PM10 indicando que las fuentes emisoras
 responsables de estos contaminantes seguían la misma tendencia.
- En cuanto a la influencia de las variables meteorológicas sobre la concentración de BaP en Zaragoza, se encontró una correlación negativa estadísticamente significativa con la temperatura y con la velocidad del viento. La humedad relativa también se correlacionó de forma positiva con la concentración de BaP. De esta manera. las bajas temperaturas de la época fría junto con las condiciones de baja presión con mayor humedad relativa y con vientos bajos favorecen la acumulación de BaP sobre la ciudad de Zaragoza. Estas condiciones meteorológicas, son por tanto, condiciones no deseables que permiten la acumulación de contaminantes sobre la ciudad de Zaragoza.
- Situaciones meteorológicas que supongan la proliferación de nieblas y, en consecuencia, aumento de la humedad relativa y disminución de vientos son las situaciones ideales para la proliferación de PM10 y BaP en zonas urbanas como Zaragoza y Monzón. De la misma forma las situaciones advectivas en las que se produce dispersión de contaminantes resultan en disminución de los niveles de PAHs y PM10.
- A la contribución de fuentes locales antropogénicas reflejada en las concentraciones de BaP se sumó en determinadas ocasiones el transporte a larga distancia por contribución a nivel Europeo.

Bibliografía

Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de diciembre de 2004 relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.

Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo. de 21 de mayo de 2008. relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.

Gustafson, K.E., Dickhut, R.M., (1997). Particle/gas concentrations and distributions of PAHs in the atmosphere of southern Chesapeake Bay. Environmental Science and Technology 31; 140–7.

Harrison, R.M., Smith, D.J.T., Luhana, L., (1996). Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham. U.K. Environmental Science and Technology 30; 825–32.

HYSPLIT 4. (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model. 1997.NOAAAirResourcesLaboratory.SilverSpring.MD.(http://www.arl.noaa.gov/ready/hysp_info.html).

Imágenes satélite SeaWiFS-NASA (http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/).

ISO Guide 30 (1992). 'Terms and definitions used in connection with reference materials'. ISO (1992). Ginebra.

Mapas de índices de aerosols de NASA (<u>http://toms.gsfc.nasa.gov/eptoms/ep_v8.html</u>).

PERFIL DEL PERSONAL QUE HA INTERVENIDO EN EL INFORME

Dra. Ana M^a Mastral Lamarca, Profesora de Investigación del CSIC, con destino en el ICB de Zaragoza, responsable del Grupo Consolidado de Investigaciones Medioambientales de la DGA. Con más de 30 años dedicada a la investigación científica es autora de más de 150 publicaciones científicas, ha trabajado en la línea de contaminantes orgánicos atmosféricos emitidos en procesos de generación de energía, electricidad y transporte, desde finales de los ochenta, habiendo sido coordinadora de los proyectos de la EU. DG Energía y Transporte. Ref. 7220-EC/026. Ref. 7220-ED/089 y RFC-CR-04006, referente internacional en el proyecto de la IAEA 302-F230.24-SPA-13141 y del Programa Medioambiental de las Naciones Unidas (UNEP) para la Cuenca Mediterránea, así como Inv. Pral de los proyectos nacionales 98BG008. Amb92-0266. 2001BG004 y PN-CTQ2006-02386, todos ellos focalizados en los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.

Dra. M^a **Soledad Callén Romero**, Científico Titular del CSIC, con destino en el ICB de Zaragoza, perteneciente al Grupo Consolidado de Investigaciones Medioambientales de la DGA. Autora de más de 70 publicaciones científicas, realizó su tesis doctoral en el estudio de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos emitidos en procesos de generación de energía. Realizó una estancia post-doctoral. FPI y Beca Marie Curie, para llevar a cabo el estudio del componente orgánico de la materia particulada en la ciudad de Birmingham, UK en la Universidad de Birmingham bajo la dirección del Prof. Roy M. Harrison y S. Harrad, incorporándose posteriormente al Instituto de Carboquímica con un contrato Ramón y Cajal basado en el estudio del componente orgánico de la materia particulada en la materia particulada en atmósfera urbana y en generación de energía.

Dr. José Manuel López Sebastián, Investigador post doctoral contratado, con destino en el ICB de Zaragoza, perteneciente al Grupo Consolidado de Investigaciones Medioambientales de la DGA. Autor de más de 30 publicaciones científicas, realizó su tesis doctoral en el estudio de la Contaminación atmosférica en la ciudad de Zaragoza, centrándose en la influencia de la implantación de nuevos procesos energéticos y la mejora de métodos analíticos. Realizó una primera estancia post-doctoral de 2 años, con Beca Marie Curie, para llevar a cabo el estudio de la composición química de la materia

particulada PM2.5 en la ciudad de Cork, Irlanda en la Universidad de Cork bajo la dirección del Prof. John R. Sodeau. Realizó una segunda estancia post-doctoral de 1 año, Contrato Juan de la Cierva, para trabajar en el estudio de la Influencia de Aportes Externos, Regionales y Locales en los Niveles y Composición de Aerosoles Atmosféricos en Estaciones de Fondo y Urbanas de España. Este trabajo lo realizó en el grupo dirigido por el Prof. Xavier Querol en el Departamento de Geología Ambiental del Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera" del CSIC. Posteriormente se reincorporó al Instituto de Carboquímica donde trabaja en el estudio de la dispersión de contaminantes atmosféricos tan importantes como los PAHs y por otro lado en la puesta a punto de métodos de análisis que permitan seguir reacciones fotocatalíticas de destrucción de COVs.

Zaragoza. 10/10/09

Fdo. Dr. A.M. Mastral

Dr. M.S. Callén

Dr. J.M. López