DGA-Dpto. MedioAmbiente

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



ICB-CSIC

FEBRERO 2009

INFORME

sobre

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

realizado por

Grupo de Investigaciones Medioambientales del

ICB-CSIC

para

la Dirección General de Calidad Ambiental y Cambio Climático

del

Dpto. Medio Ambiente

del

Gobierno de Aragón

INDICE

1. DESCRIPCIÓN DEL MUESTREO	pág. 1	
2. DATOS METEREOLOGICOS LOCALES	pág. 5	5
3. ANALISIS DEL ORIGEN DE LAS MASAS DE AIRE	pág. 6	5-8
• 3.1. Descripción del modelo de cálculo de retrotrayectorias		
de masas de aire	pág. 6	Ì
• 3.2 Mapas de índices de aerosoles TOMS	pág. 8	•
• 3.3. Imágenes de satélite SeaWifs de la NASA	pág. 8	
• 3.4 Mapas de aerosoles NAAPS	pág. 8	,
4. ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE PM10	pág. 9	-19
4.1 Análisis del origen de las masas de aire	pág 14	4
5. ESTUDIO DE BAP EN DISTINTOS PUNTOS DE ARAGÓN	pág. 2	20-37
• 5.1. Procedimiento analítico	pág. 2	20
• 5.2 Cromatogramas	pág. 2	1
• 5.3. Cálculo de la concentración de BaP	pág. 3	0
• 5.4 Análisis del origen de las masas de aire	pág. 3	5
• 5.5. Análisis de material de referencia	pág. 3	7
6. CORRELACIÓN CON VARIABLES METEOROLÓGICAS	pág. 3	8-50
CONCLUSIONES	náσ	51
RIRLIOGRAFIA	pag. náa	57
	hag.	<i></i>
Perfil del personal que ha intervenido en este informe	pág.	53-54

Este trabajo supone la materialización del informe realizado el año 2007 para la **Dirección General de Calidad Ambiental y Cambio Climático del Dpto. Medio Ambiente del Gobierno de Aragón** basado en la **"Metodología para la ejecución de un estudio de evaluación preliminar de niveles de PAH en aire ambiente en la comunidad Autónoma de Aragón"**, en el que se aconsejó la elección de al menos tres puntos representativos de la comunidad de Aragón:

- ciudad de Zaragoza como reflejo de zona de emisión antropogénica,

- Pirineo como punto representativo de fuentes biogénicas y

- Andorra representativa de zona industrial relacionada con centrales térmicas, para llevar a cabo un muestreo con el fin de estudiar los niveles de PAH en la comunidad de Aragón.

De acuerdo con el contrato menor establecido con la DGA titulado "Estudio de evaluación preliminar de niveles de PAH en aire ambiente en la comunidad Autónoma de Aragón durante el periodo estival", en este trabajo se ha llevado a cabo un muestreo 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, incorporando un nuevo punto de muestreo, Monzón a los tres previamente planificados.

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** 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 realizándose el desplazamiento del mismo mediante furgoneta.

El primer punto de muestreo fue **Zaragoza**, seguido de **Torrelisa**, **Monagrega** y finalmente **Monzón**. 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 tomados en hora solar, por lo que se tomaron los datos meteorológicos medios correspondientes a las horas de muestreo desde el comienzo al final de muestreo teniendo en cuenta que la hora solar en verano es dos horas menos que la hora oficial. 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 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 y 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

Una de las variables que proporciona el muestreo utilizando un captador con cabezal de corte es **el contenido de materia particulada**, en este caso, **PM10** determinada en la atmósfera. En primer lugar, se realizó un estudio de las concentraciones de PM10 obtenidas de forma gravimétrica (manteniendo los filtros en desecador durante 48 h y pesándolos en balanza analítica con 5 cifras decimales) para cada fecha y cada lugar de muestreo. En las Tabla 1-4 aparecen 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)
23-05-08	ZGZ01	24	1627.2
24-05-08	ZGZ02	11	1627.2
25-05-08	ZGZ03	15	1627.2
26-05-08	ZGZ04	20	1559.4
27-05-08	ZGZ05	32	1559.4
28-05-08	ZGZ06	19	1559.4
29-05-08	ZGZ07	30	1559.4
30-05-08	ZGZ08	19	1581.8
02-06-08	ZGZ10	22	1627.2
03-06-08	ZGZ11	20	1593.3
04-06-08	ZGZ12	26	1599.4
05-06-08	ZGZ13	22	1598.7
06-06-08	ZGZ14	25	1616.4
07-06-08	ZGZ15	18	1599.4
08-06-08	ZGZ16	15	1604.8
Promedio		21	1596.0

Fecha muestreo	Referencia	PM10 (µg/m ³)	Volumen (m ³)
10-06-08	PIR01	5	1491.6
11-06-08	PIR02	5	1552.6
12-06-08	PIR03	5	1596.7
13-06-08	PIR04	3	1619.1
14-06-08	PIR05	7	1598.0
15-06-08	PIR06	4	1629.9
16-06-08	PIR07	4	1611.6
17-06-08	PIR08	3	1561.4
18-06-08	PIR09	7	1624.5
19-06-08	PIR10	14	1605.5
20-06-08	PIR11	20	1633.3
21-06-08	PIR12	18	1682.1
22-06-08	PIR13	14	1511.3
23-06-08	PIR14	24	1598.7
24-06-08	PIR15	22	1785.9
Promedio		10	1606.8

Tabla 2. Muestreo realizado en **Torrelisa** (Huesca) 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)
26-06-08	MNG01	22	1467.2
27-06-08	MNG02	16	1619.7
28-06-08	MNG03	18	1621.1
29-06-08	MNG04	12	1586.5
30-06-08	MNG05	17	1650.3
01-07-08	MNG06	23	1622.5
02-07-08	MNG07	32	863.1
08-07-08	MNG08	19	1573.0
09-07-08	MNG09	21	1618.4
10-07-08	MNG10	20	1617.7
11-07-08	MNG11	19	1612.3
12-07-08	MNG12	9	1619.7
13-07-08	MNG13	5	1631.9
14-07-08	MNG14	9	1632.6
15-07-08	MNG15	15	1554.0
Promedio		17	1552.7

Tabla 3. 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)
18-07-08	MON01	31	1431.9
20-07-08	MON03	23	1636.0
21-07-08	MON04	28	1577.0
22-07-08	MON05	37	1613.0
23-07-08	MON06	40	1596.7
24-07-08	MON07	38	1648.9
25-07-08	MON08	35	1604.8
26-07-08	MON09	27	1590.6
27-07-08	MON10	27	1608.2
28-07-08	MON11	35	1668.6
29-07-08	MON12	35	1568.2
30-07-08	MON13	37	1578.4
31-07-08	MON14	37	1640.1
01-08-08	MON15	38	1677.4
03-08-08	MON18	24	1745.2
Promedio		33	1612.3

Tabla 4. 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.

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 **21 \mug/m³**, en Torrelisa 10 μ g/m³, en Monagrega 17 μ g/m³ y en Monzón 33 μ g/m³, con lo cual las concentraciones de PM10 en los cuatro puntos muestreados siguieron el siguiente orden decreciente: Monzón>Zaragoza>Monagrega>Torrelisa para el periodo estival.



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

En ninguno de los lugares se superó el valor medio diario de PM10 permitido por la Directiva 2008/50/CE de 50 μ g/m³. En cuanto al valor medio anual de 40 μ g/m³ sólo se alcanzó en Monzón para la muestra MON06 tomada el 23/07/08.

Sí se superó el valor umbral superior de evaluación de PM10 que es del 70% del valor límite e igual a 35 μ g/m³ en Monzón y el umbral inferior de evaluación de PM10 que es el 50% del valor límite e igual a 25 μ g/m³ en Zaragoza, Monagrega y Monzón según la Directiva 2008/50/CE (Tabla 5). Se observa que en el caso de Monzón y para un total de 15 muestras tomadas, 13 de ellas superaron el umbral inferior de PM10 mientras que 9 superaron el umbral superior. Estos valores excedieron las concentraciones de PM10 determinadas en la ciudad de Zaragoza.

Tan sólo Torrelisa mostró concentraciones de PM10 por debajo del umbral inferior. Ambos umbrales 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	27% (4)	0
Torrelisa	0	0
Monagrega	1% (1)	0
Monzón	87% (13)	60% (9)

ICB (CSIC)

Si bien este estudio se centra en el estudio de BaP en el periodo estival, muestreos medioambientales previos realizados por este grupo de trabajo en la ciudad de Zaragoza, muestran que las mayores concentraciones de PM10 se obtienen para las épocas cálidas del año (López et al., 2003; López et al., 2005; de la Cruz, 2008) en las que procesos de resuspensión, junto con las bajas precipitaciones y mayor índice de radiación solar favorecen la acumulación de materia particulada.

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.

Zaragoza (4	41.69,-0.89)		Torrelisa (H	Huesca) (42.46	5,0.18)	Monagrega	(Teruel) (40.9	9,-0.33)	Monzón (H	Iuesca) (41.5	55,0.11)
Fecha	Intrusión	Trayectoria	Fecha	Intrusión	Trayectoria	Fecha	Intrusión	Trayectoria	Fecha	Intrusión	Trayectoria
23-05-08	no	AW	10-06-08	no	EUR/MED	26-06-08	no	AW/REG	18-07-08	no	AW/ANW
24-05-08	no	ANW/AW	11-06-08	no	MED/EUR	27-06-08	no	REG	19-07-08	no	EUR/AW/ANW
25-05-08	no	ANW/AW	12-06-08	no	AN/ANW	28-06-08	no	ANW/REG	20-07-08	si	AFR/EUR
26-05-08	no	ANW/AN	13-06-08	no	ANW	29-06-08	no	ANW/REG	21-07-08	no	AFR/ANW
27/05/08	no	ANW/AN	14-06-08	no	AN/ANW	30-06-08	no	ANW/REG	22-07-08	no	AN/ANW
28-05-08	no	AN	15-06-08	no	ANW	01-07-08	no	REG/MED	23-07-08	no	AN/ANW
29-05-08	no	REG/AN	16-06-08	no	ANW/AW	02-07-08	no	AW	24-07-08	no	AFR/AN/MED
30-05-08	no	ANW/AN	17-06-08	no	AN/ANW/AW	03-07-08	no	ANW/REG	25-07-08	no	AN/ANW
31-05-08	no	ANW/AN	18-06-08	no	AN	08-07-08	no	AW/ANW	26-07-08	no	REG/ANW
02-06-08	no	REG	19-06-08	no	ANW/REG	09-07-08	no	AW/ANW	27-07-08	no	MED/AW/ANW
03-06-08	no	REG/EUR	20-06-08	no	REG	10-07-08	no	AW/ANW	28-07-08	no	ANW
04-06-08	no	REG/AN	21-06-08	no	REG	11-07-08	no	AW/REG	29-07-08	no	MED/AW/ANW
05-06-08	no	ANW/REG	22-06-08	no	REG	12-07-08	no	AW/REG	30-07-08	no	ANW/AW
06-06-08	no	ANW	23-06-08	si	REG/MED	13-07-08	no	REG	31-07-08	no	EUR/AW/ANW
07-06-08	no	ANW	24-06-08	no	MED/EUR	14-07-08	no	ANW	01-08-08	no	MED/ANW
08-06-08	no	ANW	25-06-08	no	MED/REG	15-07-08	no	AN/ANW	02-08-08	no	ANW/AW
09-06-08	no	EUR				16-07-08	no	AFR/ANW	03-08-08	no	AW/ANW
									04-08-08	no	REG/MED

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

Para los días en los que se realizó el muestreo **en Zaragoza y Monagrega**, **no** se observaron **intrusiones de polvo africano.** En el caso de las muestras tomadas en **Torrelisa** para el día **23 de junio del 2008**, se observó **intrusión africana**. Las Figuras 7 y 8 muestran los mapas TOMS de índice de aerosoles correspondientes al 23 de junio así como las retrotrayectorias para dicha fecha.



Figura 7. Mapa de índice de aerosol correspondiente al día 23/06/2008.



Figura 8. Mapa de retrotrayectorias correspondiente al día 23/06/2008.

La figura 8 muestra para el día 23 de junio cómo se produce una intrusión de polvo africano que llega a España a través del mediterráneo.

Hay que destacar que en **Torrelisa** se observaron **dos tendenciales temporales en la concentración de PM10** (Figura 6). Por un lado, de los días **10 al 18 de junio** en el que las **concentraciones de PM10 no superaron los 10 \mug/m³ y por otro del día 19 de junio hasta el final de muestreo en dicha localidad en el que se produjo un incremento considerable, de hasta 9 veces en la concentración de PM10. Este hecho coincidió con un cambio en el origen de las masas de aire (Tabla 6). Mientras que para la primera parte del muestreo predominaron las masas de aire procedentes del Atlántico** que son masas de aire oceánicas, en general, relativamente limpias de contaminantes, en la **segunda parte del muestreo** predominaron los **escenarios de transporte regionales** asociados a situaciones de estabilidad anticiclónica con contribuciones **Europeas y Mediterráneas** para algunas fechas. Fenómenos de resuspensión y recirculación de aire sobre la península ibérica podrían ser los culpables de este aumento observado en la PM10 a partir del 19 de junio en la estación de Torrelisa.

En Monzón se encontró presencia de **intrusión africana** el día **20 de julio**. En las Figuras 9 y 10 se muestran el mapa de índice de aerosol para esas fechas junto con las retrotrayectorias para los cinco días previos a dicha fecha.



Figura 9. Mapa de índice de aerosol correspondiente al día 20/07/2008.



Figura 10. Mapa de retrotrayectorias correspondiente al día 20/07/2008.

Para la fecha del 20/07/08 el mapa de índice de aerosol muestra un aerosol procedente de Africa que afecta a parte de la Peninsula Ibérica y que accede a través de la costa mediterránea. En el caso de las retrotrayectorias, Figura 10, el origen de las masas de aire es africano y europeo mostrando la intrusión de polvo procedente del continente africano.

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 concentran posteriormente por rotaevaporación y se purifican 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 11-14 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 25.420 minutos en las **muestras** tomadas en **Zaragoza.**



Figura 11. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a un estándar conteniendo BaP así como a blanco de campo realizado en Zaragoza.



Figura 12. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 1-5 tomadas en Zaragoza.



Figura 13. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 6-10 tomadas en Zaragoza.



Figura 14. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 11-15 tomadas en Zaragoza.

En las figuras 15-17 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 25.38 minutos en las **muestras** tomadas en **Torrelisa**.



Figura 15. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 1-5 tomadas en Torrelisa.



Figura 16. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 6-10 tomadas en Torrelisa.



Figura 17. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 11-15 tomadas en Torrelisa.

En las figuras 18-21 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 18. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a un estándar conteniendo BaP así como a blanco de campo realizado en Monagrega.



Figura 19. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 1-5 tomadas en Monagrega.



Figura 20. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 6-10 tomadas en Monagrega.



Figura 21. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 11-15 tomadas en Monagrega.

En las figuras 22-25 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 22. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a un estándar conteniendo BaP así como a blanco de campo realizado en Monzón.



Figura 23. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 1-6 tomadas en Monzón.



Figura 24. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 7-11 tomadas en Monzón.



Figura 25. Espectro de masas del BaP y cromatogramas correspondiente a las muestras 12-18 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)
ZGZ01	23-05-08	1627.2	0.102
ZGZ02	24-05-08	1627.2	0.035
ZGZ03	25-05-08	1627.2	0.073
ZGZ04	26-05-08	1559.4	0.064
ZGZ05	27-05-08	1559.4	0.226
ZGZ06	28-05-08	1559.4	0.034
ZGZ07	29-05-08	1559.4	0.301
ZGZ08	30-05-08	1581.8	0.068
ZGZ10	02-06-08	1627.2	0.108
ZGZ11	03-06-08	1593.3	0.040
ZGZ12	04-06-08	1599.4	0.076
ZGZ13	05-06-08	1598.7	0.056
ZGZ14	06-06-08	1616.4	0.043
ZGZ15	07-06-08	1599.4	0.047
ZGZ16	08-06-08	1604.8	0.064
Promedio		1596.0	0.089

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 (0.006 ng/m³)

1.q.= límite de cuantificación (0.02 ng/m³)

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. En la Tabla 8 se observa como la mayor parte de las muestras tomadas en Torrelisa no sobrepasaron el límite de detección de 0.003 ng/m^3 .

De los cuatro puntos muestreados, Zaragoza fue el lugar donde se detectaron las mayores concentraciones de BaP (Tabla 6). Las muestras que mostraron las mayores concentraciones siguiendo el orden en sentido decreciente fueron: **ZGZ07>ZGZ05>ZGZ10>ZGZ01** 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.

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.

Referencia	Fecha inicio muestreo	Volumen aspirado (m ³)	BaP (ng/m ³)
PIR01	10-06-08	1491.6	0.074
PIR02	11-06-08	1552.6	<l.d.< td=""></l.d.<>
PIR03	12-06-08	1596.7	<l.d.< td=""></l.d.<>
PIR04	13-06-08	1619.1	<l.d.< td=""></l.d.<>
PIR05	14-06-08	1598.0	<l.d.< td=""></l.d.<>
PIR06	15-06-08	1629.9	<l.d.< td=""></l.d.<>
PIR07	16-06-08	1611.6	<l.d.< td=""></l.d.<>
PIR08	17-06-08	1561.4	<l.d.< td=""></l.d.<>
PIR09	18-06-08	1624.5	<l.d.< td=""></l.d.<>
PIR10	19-06-08	1605.5	0.017
PIR11	20-06-08	1633.3	<l.d.< td=""></l.d.<>
PIR12	21-06-08	1682.1	<l.d.< td=""></l.d.<>
PIR13	22-06-08	1511.3	<l.d.< td=""></l.d.<>
PIR14	23-06-08	1598.7	0.044
PIR15	24-06-08	1785.9	0.021
Promedio		1606.8	0.013

1.d.= límite de detección (0.003 ng/m³)

1.q.= límite de cuantificación (0.010 ng/m³)

Las muestras correspondientes a **Torrelisa** (Tabla 8) y **Monagrega** (Tabla 9) apenas superaron el límite de detección, de forma que en Torrelisa sólo para cuatro fechas se

detectaron concentraciones de BaP: **PIR01>PIR14>PIR15>PIR10.** 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.

Tabla 9. Muestras de Monagrega para distintas fechas de muestreo en las que se detallael volumen de aire aspirado y la concentración de BaP determinada por GC-MS-MS.

Referencia	Fecha inicio muestreo	Volumen aspirado (m ³)	BaP (ng/m ³)
MNG01	26-06-08	1467.2	<l.q.< td=""></l.q.<>
MNG02	27-06-08	1619.7	<l.q.< td=""></l.q.<>
MNG03	28-06-08	1621.1	<l.q.< td=""></l.q.<>
MNG04	29-06-08	1586.5	<l.q.< td=""></l.q.<>
MNG05	30-06-08	1650.3	<l.q.< td=""></l.q.<>
MNG06	01-07-08	1622.5	0.035
MNG07	02-07-08	863.1	0.073
MNG08	08-07-08	1573.0	<l.q.< td=""></l.q.<>
MNG09	09-07-08	1618.4	<l.q.< td=""></l.q.<>
MNG10	10-07-08	1617.7	<l.q.< td=""></l.q.<>
MNG11	11-07-08	1612.3	<l.q.< td=""></l.q.<>
MNG12	12-07-08	1619.7	<l.q.< td=""></l.q.<>
MNG13	13-07-08	1631.9	<l.q.< td=""></l.q.<>
MNG14	14-07-08	1632.6	<l.q.< td=""></l.q.<>
MNG15	15-07-08	1554.0	<l.q.< td=""></l.q.<>
Promedio		1552.7	0.024

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

1.q.= límite de cuantificación (0.033 ng/m³)

Las muestras correspondientes a **Monagrega** apenas superaron el límite de detección y tan sólo dos muestras mostraron valores mayores que el límite de cuantificación. Estas muestras corresponden a **MNG07>MNG06**.

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 **MON12>MON06>MON08>MON15**.

Referencia	Fecha inicio	Volumen (m ³)	BaP (ng/m ³)
	muestreo		
MON01	18-07-08	1431.9	0.049
MON03	20-07-08	1636.0	0.054
MON04	21-07-08	1577.0	0.042
MON05	22-07-08	1613.0	0.041
MON06	23-07-08	1596.7	0.079
MON07	24-07-08	1648.9	0.036
MON08	25-07-08	1604.8	0.063
MON09	26-07-08	1590.6	0.034
MON10	27-07-08	1608.2	0.018
MON11	28-07-08	1668.6	0.050
MON12	29-07-08	1568.2	0.090
MON13	30-07-08	1578.4	0.051
MON14	31-07-08	1640.1	0.047
MON15	01-08-08	1677.4	0.057
MON18	03-08-08	1745.2	0.033
Promedio		1612.3	0.050

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.

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

1.q.= límite de cuantificación (0.014 ng/m³)

Hay que destacar que en ninguno de los cuatro puntos muestreados y para **ninguna de las muestras se superó el valor objetivo de BaP de 1.0 ng/m³** establecido por la **Directiva 2004/107/EC**. Tampoco se superaron 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), respectivamente. De cualquier modo también hay que mencionar teniendo en cuenta resultados previos de muestreos realizados en Zaragoza que para el periodo estival en que se realizó el muestreo las concentraciones de BaP suelen ser más bajas que durante el invierno (de la Cruz, 2008).

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.

5.4.1. Muestreo en Zaragoza

Para las muestras tomadas en Zaragoza, se estudió con más detalle las siguientes muestras: ZGZ07>ZGZ05>ZGZ10>ZGZ01.

Para la muestra **ZGZ07** el origen de las masas de aire era **REG/AN.** Los días de transporte Atlántico (AN, ANW, AW) las masas de aire son fundamentalmente de origen marino, en general con bajo contenido en partículas y además, con frecuencia llevan asociados el paso de frentes y/o borrascas que inducen procesos de lavado atmosférico y renovación de masas de aire. Por tanto, para esta muestra puesto que la procedencia de masas de aire del Atlántico suele aportar masas de aire procedentes del Océano, generalmente limpias, además de las fuentes locales, parece ser que la recirculación regional a nivel de la Península Ibérica pudo contribuir a la concentración de BaP.

Para la muestra ZGZ05 con origen de las masas de aire ANW/AN y para la muestra ZGZ01 con origen AW/ANW la concentración de BaP parece provenir principalmente de fuentes locales.

Se observó que para la muestra **ZGZ10**, el origen de las masas de aire era **REG/EUR** con lo cual la recirculación regional que favorece la acumulación de contaminantes en la atmósfera junto con el posible transporte procedente de otros países Europeos podían contribuir en la concentración de BaP originada por fuentes locales.

5.4.2. Muestreo en Torrelisa

En el caso de las muestras de **Torrelisa**, sólo en **cuatro muestras** se detectó una **pequeña concentración de BaP: PIR01>PIR14>PIR15>PIR10.**

Analizando con detalle el origen de las masas de aire mediante las retrotrayectorias se observó que tanto las muestras **PIR01 como la PIR15** tenían **origen** de las masas de aire **Europeo y Mediterráneo**, con lo que el transporte a larga distancia quedó patente. En el caso de la muestra **PIR14**, con origen **REG/MED y MED/EUR** el aporte de fuentes a nivel regional procedentes de la Península Ibérica así como el transporte a

nivel Europeo afectaron al punto de muestreo. Para la muestra **PIR10**, el origen de las masas de aire fue **ANW/REG** con lo que el aporte de fuentes a nivel regional también quedó patente.

Considerando también la variación temporal detectada en la concentración de PM10 (Figura 6), se observa que **las concentraciones de B**aP se detectaron preferentemente cuando **predominaban los escenarios de transporte regional y Europeo frente a los de tipo Atlántico** indicando probablemente que **dicha concentración de BaP** se debía más al transporte de contaminantes que a emisiones antropogénicas de tipo local.

5.4.3. Muestreo en Monagrega

Respecto a las muestras tomadas en Monagrega, sólo las muestras **MNG06** y **MNG07** presentaron concentraciones de BaP. Mientras que la muestra **MNG06** tenía un origen **REG/MED** en el que pudo haber transporte de contaminantes, la muestra **MNG07** con origen **AW** parecía indicar que los contaminantes podían deberse a fuentes locales con cierta contribución de transporte a nivel regional.

5.4.4. Muestreo en Monzón

En cuanto a las muestras de Monzón, las mayores concentraciones de BaP se obtuvieron para las muestras **MON12>MON06>MON08>MON15.**

Estudiando el origen de las masas de aire, se observó que en el caso de **MON12** el origen de las masas de aire **MED/AW/ANW** con lo que junto con las fuentes de contaminación locales también pudo contribuir el aporte a larga distancia procedente de la **zona Mediterránea** y de países **Europeos como Portugal y Francia**.

La muestra **MON06** con origen de las masas de aire en el **Atlántico**, que parecía indicar que la contribución mayoritaria de contaminantes era debida a aportes locales, también se vió afectada por el transporte **a nivel regional** y aporte de otros **países Europeos**: **Francia, Reino Unido e Irlanda.** Lo mismo sucedió con la muestra **MON08** con origen de las masas de aire **AN/ANW.** Al aporte de fuentes locales también se sumó el **aporte regional** y **la contribución de países Europeos** como **Portugal, Francia, Reino Unido e Irlanda.**

Finalmente, el aporte de contaminación procedente de la zona mediterránea, aporte regional y la contribución de países como Portugal y Reino Unido se reflejó en la muestra MON15 con origen de las masas de aire MED/ANW.

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 (Nacional 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 (%)
	2.612±0.309	2.509 ± 0.087	4.1

Los resultados obtenidos para el BaP mostraron un error por exceso del 4% 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 durante el periodo de muestreo realizado en Zaragoza, prácticamente en la totalidad de las fechas muestreadas se produjeron precipitaciones de lluvia, fenómeno que no es muy representativo del clima de Zaragoza que se caracteriza más bien por un clima seco. Respecto a la temperatura media, mencionar que el mes de mayo en el que se realizó la totalidad del muestreo, los valores medios de temperatura no superaron los 20°C (temperatura media del muestreo=17°C), lo cual tampoco es muy frecuente para esta época del año.

En el segundo punto de muestreo, **Torrelisa**, la **temperatura media** fue de **16°C** y las **precipitaciones** fueron **prácticamente nulas** en el periodo de muestreo. Para **Monagrega**, la **temperatura media** fue de **26°C** y las **precipitaciones** fueron también **mínimas** a excepción de 4 fechas. En el caso de Monzón, no se obtuvieron datos correspondientes a la precipitación para las fechas en que se llevó a cabo el muestreo y la **temperatura media** durante el muestreo fue también de **26°C**.

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

			Humedad	Radiación	Velocidad	Dirección	PM10	BaP
Zaragoza	Lluvia	Temperatura	relativa	solar	viento	viento		
	(mm)	(°C)	(%)	$(W m^{-2})$	$(m s^{-1})$	(°)	$(\mu g/m^3)$	(ng/m^3)
23/05/2008	1.7	17.6	75.9	221.7	1.9	161.7	24	0.102
24/05/2008	1.9	15.6	78.15	207.2	2.1	154.9	11	0.035
25/05/2008	3.1	14.9	80.55	205.8	1.8	93.3	15	0.073
26/05/2008	1.8	15.6	76.1	221.4	2.1	195.6	20	0.064
27/05/2008	13.8	15.3	78.65	190.8	2.3	192.5	32	0.226
28/05/2008	13.9	16.1	77.4	249.9	1.6	45.6	19	0.034
29/05/2008	0.2	18.2	68.5	313.9	1.4	137.5	30	0.301
30/05/2008	23.7	17.4	77.35	204.5	1.9	158.4	19	0.068
02/06/2008	0	17.3	66.4	325.9	3.9	292.1	22	0.108
03/06/2008	0	17.9	59.5	364.8	4.3	299.6	20	0.040
04/06/2008	0.5	17.5	61.8	288.6	3.9	291.6	26	0.076
05/06/2008	0.5	16.9	61.6	287.4	5.8	302.05	22	0.056
06/06/2008	0	16.2	55.9	360.1	7.6	312.6	25	0.043
07/06/2008	0	16.2	54.3	332.4	5.4	304.9	18	0.047
08/06/2008	0.3	16.6	62.4	249.9	2.4	285.0	15	0.064

ICB (CSIC)

Torrelisa	Lluvia	Temperatura	Humedad Relativa	Presión	Radiación solar	Radiación	Velocidad viento	PM10	RaP
Torrensa	(mm)	(°C)	(%)	mb	W/m ²	W/m ²	m/s	$\mu g/m^3$	ng/m^3
10-06-08	0.8	11.6	91.8	900.8	125.4	0.465	0.7	5	0.074
11-06-08	0.004	14.3	69.3	899.7	251.1	0.707	0.9	5	1.d.
12-06-08	0.8	11.6	91.8	900.8	125.4	0.465	0.7	5	0.037
13-06-08	0	14.3	49.1	897.0	405.2	1.025	1.4	3	1.d.
14-06-08	0	14.5	51.1	897.8	379.8	1.007	0.9	7	1.d.
15-06-08	0.044	12.2	77.1	893.2	162.0	0.547	1.3	4	1.d.
16-06-08	0.2	11.8	89.7	890.7	161.6	0.547	0.7	4	1.d.
17-06-08	0	14.4	61.2	897.5	331.1	0.906	0.9	3	1.d.
18-06-08	0	16.6	56.7	900.9	379.9	1.015	0.9	7	1.d.
19-06-08	0	19.8	51.3	902.1	375.1		0.8	14	0.017
20-06-08	0	21.0	49.8	902.4	355.8	0.936	0.8	20	1.d.
21-06-08	0	21.4	44.9	902.4	389.1	1.054	0.8	18	1.d.
22-06-08	0	21.0	43.1	901.5	354.9	1.022	0.8	14	1.d.
23-06-08	0	21.2	46.8	900.1	334.6	0.941	0.8	24	1.d.
24-06-08	0	21.6	46.5	898.4	444.0	1.178	0.9	22	0.021

 Tabla 13.
 Valor medio de las variables meteorológicas para el periodo de muestreo realizado en Torrelisa.

			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
26-06-08	0	30.6	68.9	714.9	0.312	2.7	22	l.d.
27-06-08	0	25.4	62.7	716.0	0.376	1.9	16	1.d.
28-06-08	1.55	33.9	45.0	714.5	0.392	1.3	18	1.d.
29-06-08	1.55	24.7	69.0	713.8	0.336	1.9	12	1.d.
30-06-08	0	22.9	59.6	712.6	0.336	1.7	17	1.d.
01-07-08	0	24.3	58.8	709.5	0.364	2.6	23	0.035
02-07-08	0	27.9	38.3	707.4	0.536	2.1	32	0.073
08-07-08	0	20.4	78.2	713.6	0.344	2.0	19	1.d.
09-07-08	0	22.9	76.3	712.4	0.364	1.8	21	1.d.
10-07-08	0	25.3	48.3	709.9	0.356	2.3	20	1.d.
11-07-08	2.05	22.7	58.9	709.3	0.372	2.1	19	1.d.
12-07-08	2.05	20.2	85.4	710.1	0.236	3.1	9	1.d.
13-07-08	0	27.9	63.3	713.8	0.404	2.8	5	1.d.
14-07-08	0	31.1	55.4	717.9	0.408	1.8	9	1.d.
15-07-08	0	33.5	60.3	718.3	0.346	1.7	15	1.d.

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.

Monzón	Temperatura (°C)	Humedad Relativa (%)	Presión (mb)	Radiación solar (W/m ²)	Radiación UVB (W/m ²)	Velocidad viento (m/s)	PM10 $(\mu g/m^3)$	BaP ng/m ³
18-07-08	24.3	58.7	969.0	314.1	0.722	2.1	31	0.049
20-07-08	25.5	59.8	968.3	283.7	0.58	3.6	23	0.054
21-07-08	21.8	57.4	971.7	306.7	0.675	3.5	28	0.042
22-07-08	22.4	53.0	972.7	321.7	0.708	2.6	37	0.041
23-07-08	25.2	62.2	968.0	308.7	0.673	3.8	40	0.079
24-07-08	25.9	67.0	964.3	258.6	0.532	3.5	38	0.036
25-07-08	26.8	54.2	964.1	287.2	0.642	3.7	35	0.063
26-07-08	26.8	58.0	966.8	294.2	0.692	4.1	27	0.034
27-07-08	26.4	64.2	967.4	292.7	0.624	3.9	27	0.018
28-07-08	26.3	66.7	966.7	251.2	0.554	4.3	35	0.050
29-07-08	25.0	63.9	968.6	238.7	0.529	4.7	35	0.090
30-07-08	27.6	44.3	968.4	290.5	0.584	5.2	37	0.051
31-07-08	28.2	41.8	967.9	294.6	0.596	3.4	37	0.047
01-08-08	25.6	54.4	970.1	288.6	0.561	2.4	38	0.057
03-08-08	28.7	54.4	970.2	398.6	0.894	3.8	24	0.033

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 26-28 se muestran los valores obtenidos en Torrelisa, Monagrega y Monzón.



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

Para el muestreo en Torrelisa, la dirección del viento predominante fue la dirección S, comprendida entre S-SE y S-SW seguido por la dirección N.



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

Respecto al muestreo realizado en Monagrega, las direcciones predominantes fueron la W y la NE.



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

Respecto al muestreo realizado en Monzón, las direcciones SE, S y SW fueron las que predominaron.

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.

Tanto para Zaragoza, como Torrelisa y Monagrega se encontró una correlación positiva estadísticamente significativa al 99% entre la concentración de BaP y la de PM10, de modo que un aumento en la concentración de materia particulada suponía un aumento en la concentración de BaP y por tanto del carácter carcinogénico de dicha materia particulada.

En Torrelisa, además, para la PM10 se encontró una correlación positiva significativa al 99% con la temperatura y al 95% con la radiación solar. El aumento de concentración de materia particulada con la temperatura se ha encontrado en estudios previos realizados por este grupo de trabajo de forma que las épocas cálidas y los altos niveles de insolación facilitan la formación de partículas secundarias y la resuspensión de polvo terrestre (López et al., 2003; López et al., 2005; de la Cruz, 2008; Callén et al., 2008). Se encontró una correlación negativa significativa al 99% entre la humedad relativa y la materia particulada por el efecto de limpieza que tiene la humedad sobre la materia en suspensión debido a la deposición húmeda. Para el BaP, se encontró una correlación de este poliaromático sobre las partículas se ve favorecida por la humedad. Esta correlación positiva con la humedad se ha encontrado también en estudios previos realizados por este grupo de trabajo con el total de PAH (Callén et al., 2008; de la Cruz, 2008).

Para Monagrega, se encontró una correlación positiva estadísticamente significativa al 99% entre el BaP y la radiación solar, de forma que el mayor grado de irradiación solar propio de la época estival favorecía la formación de este compuesto. Se encontraron también dos correlaciones negativas estadísticamente significativas al 95% entre el BaP y la presión atmosférica y entre el BaP y la humedad relativa. Las condiciones atmosféricas propias de bajas presiones, con alta humedad relativa y alta presión atmosférica parecen favorecer la formación de BaP. De cualquier modo hay que resaltar que las concentraciones de BaP sólo superaron el límite de detección en dos ocasiones con lo que estas correlaciones hay que tomarlas con precaución. Con respecto a la **PM10**, se encontró una **correlación negativa estadísticamente significativa al 95%** entre dicha variable **y la presión atmosférica**. Esto parecía indicar que las condiciones atmosféricas estables o de alta presión podrían favorecer la acumulación de PM10.

Para Monzón **no se encontraron correlaciones estadísticamente significativas** entre las variables meteorológicas ni entre la concentración de PM10 y BaP, lo que podría indicar que las fuentes que originan la PM10 y el BaP en esta localidad son distintas entre sí y por lo tanto no existe una asociación clara entre ellas.

		Lluvia	Temperatura	Humedad Relativa	Radiación solar	Velocidad viento	Dirección viento	PM10	BaP
Lluvia	Pearson Correlation	1	144	.564(*)	546(*)	417	515(*)	.045	.061
	Sig. (2-tailed)		.610	.029	.035	.122	.049	.873	.830
Temperatura	Pearson Correlation	144	1	406	.504	.091	.303	.367	.236
	Sig. (2-tailed)	.610		.133	.056	.747	.273	.178	.396
Humedad Relativa	Pearson Correlation	.564(*)	406	1	873(**)	822(**)	862(**)	130	.201
	Sig. (2-tailed)	.029	.133		.000	.000	.000	.644	.474
Radiación solar	Pearson Correlation	546(*)	.504	873(**)	1	.728(**)	.657(**)	.232	074
	Sig. (2-tailed)	.035	.056	.000		.002	.008	.406	.793
Velocidad viento	Pearson Correlation	417	.091	822(**)	.728(**)	1	.797 (**)	.120	362
	Sig. (2-tailed)	.122	.747	.000	.002		.000	.670	.184
Dirección viento	Pearson Correlation	515(*)	.303	862(**)	.657(**)	.797(**)	1	.121	221
	Sig. (2-tailed)	.049	.273	.000	.008	.000		.667	.429
PM10	Pearson Correlation	.045	.367	130	.232	.120	.121	1	.737(**)
	Sig. (2-tailed)	.873	.178	.644	.406	.670	.667		.002
BaP	Pearson Correlation	.061	.236	.201	074	362	221	.737(**)	1
	Sig. (2-tailed)	.830	.396	.474	.793	.184	.429	.002	

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.

* 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 solar	UV	Velocidad viento	Presión	PM10	BaP
Lluvia	Pearson Correlation	1	561(*)	.775(**)	746(**)	733(**)	366	.083	345	.867(**)
	Sig. (2-tailed)		.030	.001	.001	.003	.180	.768	.208	.000
Temperatura	Pearson Correlation	561(*)	1	846(**)	.758(**)	.787(**)	203	.576(*)	.919(**)	324
	Sig. (2-tailed)	.030		.000	.001	.001	.468	.025	.000	.238
Humedad Relativa	Pearson Correlation	.775(**)	846(**)	1	949(**)	957 (**)	183	427	646(**)	.552(*)
	Sig. (2-tailed)	.001	.000		.000	.000	.515	.112	.009	.033
Radiación solar	Pearson Correlation	746(**)	.758(**)	949(**)	1	.994(**)	.194	.369	.541(*)	495
	Sig. (2-tailed)	.001	.001	.000		.000	.488	.176	.037	.061
UV	Pearson Correlation	733(**)	.787(**)	957(**)	.994(**)	1	.174	.352	.572(*)	510
	Sig. (2-tailed)	.003	.001	.000	.000		.552	.217	.033	.062
Velocidad viento	Pearson Correlation	366	203	183	.194	.174	1	375	335	345
	Sig. (2-tailed)	.180	.468	.515	.488	.552		.169	.222	.208
Dirección viento	Pearson Correlation	437	.145	189	.176	.231	.377	342	.214	311
	Sig. (2-tailed)	.103	.607	.500	.529	.428	.166	.212	.443	.260
Presión	Pearson Correlation	.083	.576(*)	427	.369	.352	375	1	.495	.238
	Sig. (2-tailed)	.768	.025	.112	.176	.217	.169		.060	.393
PM10	Pearson Correlation	345	.919(**)	646(**)	.541(*)	.572(*)	335	.495	1	139
	Sig. (2-tailed)	.208	.000	.009	.037	.033	.222	.060		.623
BaP	Pearson Correlation	.867(**)	324	.552(*)	495	510	345	.238	139	1
	Sig. (2-tailed)	.000	.238	.033	.061	.062	.208	.393	.623	

* 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.

					Radiación				
		Lluvia	Temperatura	HR	media	Velocviento	Presión	PM10	BaP
Lluvia	Pearson Correlation	1	-,197	,183	-,348	,081	-,255	-,250	-,166
	Sig. (2-tailed)		,481	,513	,203	,775	,359	,369	,555
Temperatura	Pearson Correlation	-,197	1	-,563(*)	,363	-,363	,561(*)	-,018	,029
	Sig. (2-tailed)	,481		,029	,183	,184	,030	,951	,918
HR	Pearson Correlation	,183	-,563(*)	1	-,762(**)	,400	,151	-,424	-,580(*)
	Sig. (2-tailed)	,513	,029		,001	,140	,592	,115	,023
Radiación solar	Pearson Correlation	-,348	,363	-,762(**)	1	-,353	-,171	,475	,709(**)
	Sig. (2-tailed)	,203	,183	,001		,197	,542	,074	,003
Velocidad viento	Pearson Correlation	,081	-,363	,400	-,353	1	-,407	-,188	,092
	Sig. (2-tailed)	,775	,184	,140	,197		,132	,503	,744
Presión	Pearson Correlation	-,255	,561(*)	,151	-,171	-,407	1	-,515(*)	-,630(*)
	Sig. (2-tailed)	,359	,030	,592	,542	,132		,049	,012
PM10	Pearson Correlation	-,250	-,018	-,424	,475	-,188	-,515(*)	1	,739(**)
	Sig. (2-tailed)	,369	,951	,115	,074	,503	,049		,002
BaP	Pearson Correlation	-,166	,029	-,580(*)	,709(**)	,092	-,630(*)	,739(**)	1
	Sig. (2-tailed)	,555	,918	,023	,003	,744	,012	,002	

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

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

	-	Temperatura	Humedad Relativa	Radiación solar	Velocidad viento	Presión	PM10	BaP
Temperatura	Pearson Correlation	1	294	.132	.449	513	.455	-,129
	Sig. (2-tailed)		.287	.640	.093	.051	.089	,647
Humedad Relativa	Pearson Correlation	294	1	369	.022	295	039	,057
	Sig. (2-tailed)	.287		.176	.937	.286	.889	,841
Radiación solar	Pearson Correlation	.132	369	1	280	.488	.226	-,384
	Sig. (2-tailed)	.640	.176		.311	.065	.418	,158
Velocidad viento	Pearson Correlation	.449	.022	280	1	335	.181	,173
	Sig. (2-tailed)	.093	.937	.311		.222	.519	,539
Presión	Pearson Correlation	513	295	.488	335	1	026	-,045
	Sig. (2-tailed)	.051	.286	.065	.222		.928	,873
PM10	Pearson Correlation	-,061	-,147	-,397	-,043	-,156	1	,472
	Sig. (2-tailed)	,829	,601	,143	,879	,578		,075
BaP	Pearson Correlation	-,129	,057	-,384	,173	-,045	,472	1
	Sig. (2-tailed)	,647	,841	,158	,539	,873	,075	

* 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 estival se resumen a continuación:

- Los niveles de PM10 en los cuatro puntos de muestreo siguieron el siguiente orden decreciente Monzón>Zaragoza>Monagrega>Torrelisa. Ninguno de los lugares muestreados superó el valor medio diario de PM10 permitido por la Directiva 2008/50/CE de 50 μg/m³ y tan sólo en una ocasión se alcanzó el valor de 40 μg/m³ correspondiente al valor medio anual de PM10. En cualquier caso se superó el valor umbral inferior de PM10 en Zaragoza y Monzón y el valor umbral superior de PM10 en Monzón.
- Los aportes de materia particulada procedentes del continente africano sólo se reflejaron en 2 ocasiones coincidiendo con el mes de junio y julio, una en Torrelisa y otra en Monzón, respectivamente.
- De los cuatro puntos muestreados, las mayores concentraciones de BaP se obtuvieron en Zaragoza seguido de Monzón. En Torrelisa y Monagrega apenas se detectaron concentraciones de BaP superiores al límite de cuantificación propias de estaciones de fondo con poca contribución de fuentes antropogénicas. En los puntos muestreados no se superó ni el valor medio de BaP de 1.0 ng/m³ ni los valores umbrales superior e inferior de 0.6 ng/m³ y 0.4 ng/m³ establecidos por la Directiva 2008/107/EC.
- A la contribución de fuentes locales antropogénicas reflejada en las concentraciones de BaP se sumó en determinadas ocasiones el transporte a larga distancia tanto por contribución a nivel Europeo como regional.
- Puesto que el muestreo se ha limitado a un total de 15 días como representativo de la época estival, la influencia de las variables meteorológicas sobre las muestras tomadas puede ser determinante. De este modo, sería necesario una ampliación del número de muestras tomadas en cada punto de muestreo con el fin de estudiar con más detalle la influencia de dichas variables meteorológicas.
- La comparación de los resultados obtenidos del muestreo durante la época invernal con el realizado en este informe y correspondientes a la época estival también proporcionará una mayor información sobre la influencia de las variables meteorológicas tanto en la concentración de PM10 como en la de BaP.

Bibliografía

Callén M. S., de la Cruz M. T., López J. M., Murillo R., Navarro M. V., Mastral A. M. (2008). Long-Range Atmospheric Transport and Local Pollution Sources on PAH Concentrations in a South European Urban Area. Fulfilling of the European Directive. **Water, Air, & Soil Pollution** 190, 1-4.

De la Cruz, M.T. (Diciembre 2008). Tesis Doctoral Universidad de Zaragoza. Estudio de los componentes orgánicos e inorgánicos de la PM10 en la ciudad de Zaragoza. Aplicación de modelos de receptor.

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.

HYSPLIT 4, (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model, 1997.20.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.

López, J.M., Callén, M.S., García, T., Murillo, R., Navarro, M.V., Mastral, A.M., (2003). Spatial and temporal evolution of atmospheric PAH concentration in Zaragoza, Spain. **The Science of the Total Environment** 307; 111-124.

López J.M., Callén M.S., Murillo R., Garcia T, Navarro M.V., de la Cruz M.T., Mastral. A.M. (2005). Levels of selected metals in ambient air PM10 in an urban site of Zaragoza (Spain). **Environmental Research** 99, 58-67.

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

Viana, M. (2003). Tesis Doctoral. Universitat de Barcelona. Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias.

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 del 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, 10/12/08

Fdo. Dr. A.M. Mastral

Dr. M.S. Callén

Dr. J.M. López