

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

**AGOSTO 2006**



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



**Consejería de Medio Ambiente**

## ÍNDICE

Conclusiones y recomendaciones .....	i
Niveles y caracterización del material particulado atmosférico .....	i
Análisis de COVs en el aire del Campo de Gibraltar .....	ii
Introducción .....	1
Metodología .....	3
1. Estudio de los niveles y caracterización del material particulado atmosférico .....	3
1.1. Medidas en tiempo real de los niveles de fracciones granulométricas del material particulado atmosférico .....	3
1.2. Muestreo de PM10 y PM2,5 .....	3
1.3. Tratamiento de las muestras .....	4
1.4. Análisis .....	4
1.5. Contribución de fuentes .....	4
2. Estudio de la presencia y niveles de especies volátiles precursoras de ozono en la atmósfera del Campo de Gibraltar .....	5
2.1. Toma de muestras en la atmósfera del entorno del Campo de Gibraltar .....	5
Resultados .....	8
1. Estudio de los niveles y caracterización del material particulado atmosférico .....	8
1.1. Medidas en tiempo real de los niveles de fracciones granulométricas del material particulado atmosférico .....	8
1.2. Medidas extensivas: Caracterización química de PM10 y PM2,5 .....	18
1.2.1. Concentraciones de elementos mayores y traza en PM10 y PM2,5 .....	18
1.2.2. Comparación con las concentraciones de metales en PM10 obtenidas en otras áreas de España .....	23
2. Estudio de los niveles de especies volátiles precursoras de ozono en la atmósfera del Campo de Gibraltar .....	27
2.1. Resultados previos obtenidos en las campañas realizadas hasta la actualidad .....	27
2.2. Influencia de las variables meteorológicas y las actividades socioeconómicas .....	30
2.3. Fuentes de contaminación por COVs en los puntos estudiados .....	34
2.4. Niveles de benceno en el Campo de Gibraltar .....	36
Anexo I: Grupos Participantes .....	39
Anexo II: Referencias bibliográficas .....	40

Anexo III: Interpretación se series temporales de PM10, PM2,5 y PM1 (unidades en $\mu\text{g pm}_{10}/\text{m}^3$ ) obtenidas mediante un equipo GRIMM 1007, entre febrero de 2005 y mayo de 2006 en la cabina de control de la calidad del aire de la Junta de Andalucía de Los Barrios .....	41
Anexo IV: Interpretación se series temporales de PM10, PM2,5 y PM1 (unidades en $\mu\text{g pm}_{10}/\text{m}^3$ ) obtenidas mediante un equipo GRIMM 1007, entre enero de 2005 y junio de 2006 en la cabina de control de la calidad del aire de la Junta de Andalucía en La Línea .....	45
Anexo V: Inter comparación de equipos de medida del material particulado atmosférico .....	50
Anexo VI: Niveles de COVs en el aire del entorno del Campo de Gibraltar .....	60

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### NIVELES Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

El valor medio obtenido para el año 2005 con el equipo GRIMM 1107 de la cabina de La Línea ha sido  $40 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$ ,  $21 \mu\text{g PM}_{2,5}/\text{m}^3$  y  $15 \mu\text{g PM}_1/\text{m}^3$ . En el caso de  $\text{PM}_{10}$ , el valor obtenido es igual al valor límite anual de  $40 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$  fijado por la Directiva 1999/30/CE y el Real Decreto 1073/2002 para el año 2005. En los cinco primeros meses del año 2006, se obtuvieron valores de  $29 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$ ,  $17 \mu\text{g PM}_{2,5}/\text{m}^3$  y  $12 \mu\text{g PM}_1/\text{m}^3$ .

En la Cabina de Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía en Los Barrios, y durante el año 2005 se han obtenido unos valores medios de  $37 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$ ,  $22 \mu\text{g PM}_{2,5}/\text{m}^3$  y  $15 \mu\text{g PM}_1/\text{m}^3$ . Estos valores son similares a  $\text{PM}_{10}$  e inferiores en  $\text{PM}_{2,5}$  y  $\text{PM}_1$ , a los obtenidos entre el 13 de febrero de 2003 y 23 de febrero de 2004 mediante la Unidad Móvil del IJA-CSIC en el mismo emplazamiento ( $35 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$ ,  $27 \mu\text{g PM}_{2,5}/\text{m}^3$  y  $20 \mu\text{g PM}_1/\text{m}^3$ ). No se supera el valor límite anual de  $40 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$  fijado por la Directiva 1999/30/CE y el Real Decreto 1073/2002 para el año 2005, pero sí se superaría el valor límite propuesto para  $\text{PM}_{2,5}$ .

Entre enero y mayo de 2006 se ha obtenido concentraciones de  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2,5}$  y  $\text{PM}_1$  de  $30 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$ ,  $20 \mu\text{g PM}_{2,5}/\text{m}^3$  y  $14 \mu\text{g PM}_1/\text{m}^3$ .

Se ha evaluado el número de superaciones del valor límite diario de  $50 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$  fijado por la Directiva 1999/30/CE y el Real Decreto 1073/2002 para el año 2005 en La Línea y Los Barrios. Durante el año 2005 se han producido 56 superaciones del límite de  $50 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$ , de las cuales 21 fueron parcialmente debidas a episodios de intrusión sahariana, y 35 se debieron a circunstancias antrópicas. Este valor es igual al límite de 35 días fijado por la UE según la Directiva 1999/30/CE para el año 2005. En los Barrios, el valor límite diario de la Directiva de  $50 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$  para el año 2005 se ha superado en 26 ocasiones, siendo 14 superaciones coincidentes con episodios de intrusión sahariana, por lo que 12 serían debidas exclusivamente a circunstancias antrópicas. En este caso se cumpliría el requisito establecido por la directiva de no superar en más de 35 días por año el citado valor límite diario.

La comparación de los resultados obtenidos en el periodo analizado con las medias anuales obtenidas en otras zonas de España para 2001, muestran que la zona de estudio se caracteriza por valores relativamente elevados de  $\text{NO}_3^-$  ( $3,6$  a  $4,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $5,8$  a  $7,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Las concentraciones de V ( $19$  a  $43 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) son elevadas, especialmente en Puente Mayorga ( $43 \text{ ng}/\text{m}^3$ ), siendo superiores a las registradas en otras zonas de España, incluyendo las zonas con actividades petroquímicas importantes. Teniendo en cuenta la variabilidad espacial de las concentraciones de V en la zona de estudio, y la relación con las variaciones de dirección del viento, se deduce que los altos niveles de V registrados podrían estar relacionados con emisiones fugitivas próximas o emisiones directas a baja altura de las plantas industriales, o bien con las emisiones de los buques.

Como se puso de manifiesto en Informes previos, las concentraciones medias de Ni en PM10, comprendidas entre 11 y 32 ng/m<sup>3</sup>, pueden considerarse elevadas en el área de estudio. A este respecto, la concentración media obtenida hasta el momento en Puente Mayorga de 32 ng/m<sup>3</sup>, alcanzando valores máximos diarios de hasta 158 ng/m<sup>3</sup>, se debe considerar como relativamente muy alto. El valor medio es similar a la media anual obtenida en Ildio y claramente superior a las obtenidas en otras áreas urbanas e industriales de España (2-7 ng/m<sup>3</sup>). El valor medio en Puente Mayorga es superior al valor establecido por la UE como valor medio recomendado para 2013 (20 ng Ni/m<sup>3</sup> en PM10, Directiva 2004/107/CE, European Commission, 15 de diciembre de 2004). En Los Barrios y La Línea, los niveles de níquel son inferiores a los que marca la directiva para el año 2013 (11 y 17 ng/m<sup>3</sup>).

Como en el caso del Ni, en la zona se miden valores relativamente elevados Cr (14 a 24 ng/m<sup>3</sup>), Mn (13 a 21 ng/m<sup>3</sup>), Mo (3 a 8 ng/m<sup>3</sup>), y Zn (66 a 102 ng/m<sup>3</sup>), que son claramente superiores a los niveles obtenidos en zonas urbanas y rurales sin influencia industrial, siendo similares a los obtenidos en otras zonas afectadas por las emisiones de la metalurgia (Ildio).

## **ANÁLISIS DE COVs EN EL AIRE DEL CAMPO DE GIBRALTAR**

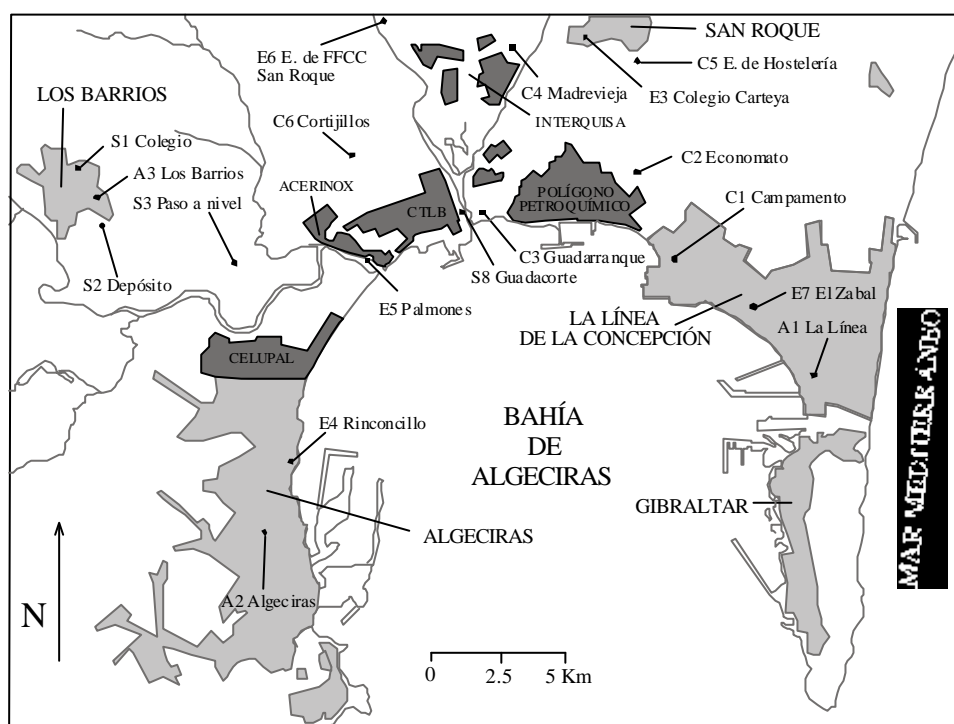
Los valores obtenidos hasta ahora son consistentes con los resultados preliminares que indicaban niveles más altos con vientos de poniente tanto en Puente Mayorga como en La Línea de la Concepción, y con vientos de levante en Guadarranque, debido a la influencia de las fuentes industriales en estas condiciones. Se han detectado niveles de benceno puntualmente elevados en Puente Mayorga, sobre todo en el periodo de octubre de 2005 y que corresponden a situaciones de viento de poniente. Los niveles medios detectados hasta la actualidad en todos los puntos estudiados se encuentran por debajo de los límites máximos permitidos.

## INTRODUCCIÓN

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

El objetivo principal de la profundización del estudio que coordina el CSIC y en el que participan grupos de este Organismo Autónomo y del CEAM, así como de la Universidad de Huelva es el de aportar más datos que permitan evaluar mejor la situación de la Calidad del Aire en el Campo de Gibraltar.

La zona a estudiar incluye los términos municipales de La Línea, San Roque y Los Barrios (Figura 1).



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

En la primera fase del proyecto se llevaron a cabo medidas de manera continua en tres ubicaciones del Campo de Gibraltar. En cada una de las ubicaciones se midió un periodo mínimo de un año, intentando realizar las medidas de manera simultánea en los tres puntos.

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

de PM10 y PM2,5 en las cabinas seleccionadas, se realizó el seguimiento de la dispersión de penachos emitidos en el polígono industrial del Campo de Gibraltar, y se muestreó en situación de impacto en superficie.

Los resultados obtenidos permitieron identificar que la concentración media de Ni en PM10, cerca de 20 ng/m<sup>3</sup>, en La Línea, podía considerarse como elevada si se comparaba con otras zonas industriales de España. Los niveles de níquel medidos eran iguales al valor propuesto por la UE como valor medio recomendado para el año 2013 (20 ng Ni/m<sup>3</sup> en PM10, Directiva 2004/107/CE, European Commission, 15 de Diciembre de 2004).

El estudio de contribución de fuentes y el análisis de las series temporales de niveles de componentes de PM10 y PM2,5 permitieron identificar a las emisiones de Acerinox y las relacionadas con combustión de fuel como la fuente del Ni en PM10. En el caso de las emisiones de Acerinox, se trata de partículas primarias, preferentemente gruesas cuya dispersión está muy influenciada por la dirección y la velocidad del viento. Por tanto estas partículas afectan a aquellas zonas ubicadas en la dirección del viento respecto a Acerinox. Por el contrario, las partículas de Ni relacionadas con los procesos de combustión de fuel, son partículas secundarias caracterizadas por una distribución granulométrica fina, y su dispersión depende más de la velocidad del viento que de la dirección, siendo los niveles muy similares en toda la cuenca.

Durante las campañas de medidas intensivas se obtuvieron concentraciones muy elevadas de Ni en PM10 (>150 ng/m<sup>3</sup>) en la Barriada de Cepsa (Puente Mayorga). Este valor de concentración, aunque puntual, se consideró elevado al compararlo con el valor guía propuesto por la UE como valor medio anual recomendado (20 ng Ni/m<sup>3</sup> en PM10, European Commission, 2002).

Por tanto, sobre la base de estos resultados se decidió muestrear en Puente Mayorga con el fin de evaluar las concentraciones medias de Ni. Además se mantuvo el muestreo en Los Barrios y La Línea para poder comparar los resultados de Puente Mayorga. En el presente Informe se resumen los resultados obtenidos relativos a:

- Actualización de los niveles de fracciones granulométricas de material particulado atmosférico en La Línea y Los Barrios.
- Niveles de elementos mayores y traza en PM10 y/o PM2,5 en Puente Mayorga, La Línea y Los Barrios.

Asimismo se presentan datos sobre los niveles de COVs en la atmósfera del Campo de Gibraltar.

## **METODOLOGÍA**

### **1. METODOLOGÍA EN EL ESTUDIO DE LOS NIVELES Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO**

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

A partir de marzo de 2003 se han medido los niveles de partículas mediante un equipo monitor láser GRIMM 1107 en la Cabina de Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía en La Línea. Otro equipo GRIMM, que se había instalado en la nueva cabina de Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía en Algeciras (Escuela Politécnica Superior) en agosto de 2003, se trasladó en febrero de 2005 junto con dos captadores de alto volumen (PM10 y PM2,5) a la cabina de Los Barrios. El monitor GRIMM permite la obtención de un registro continuo de la concentración en el aire ambiente de partículas respirables, divididas en muy finas ( $<1 \mu\text{m}$  o PM1), alveolares ( $<2,5 \mu\text{m}$  o PM2,5), y torácicas ( $<10 \mu\text{m}$  o PM10). El registro de PM10, PM2,5 y PM1 es horario tanto en La Línea como en Los Barrios.

De acuerdo con la Directiva 1999/30/CE las medidas de los niveles de PM10 obtenidas con equipos automáticos deben compararse, siguiendo las directrices de la normativa EN12341, con las obtenidas mediante equipos manuales de PM10 de referencia basados en técnicas gravimétricas para la determinación de los niveles de PM. Para el desarrollo de este estudio las medidas obtenidas con el monitor GRIMM, así como las obtenidas con los analizadores de atenuación beta de la Junta de Andalucía, se están comparando con las medidas gravimétricas para obtener los correspondientes factores de corrección. En el Anexo V de este informe se establecen los factores de intercomparación empleados en este estudio

Al mismo tiempo tanto en las cabinas de La Línea como en la de Los Barrios, se miden los niveles (en base diezminutal) de gases (NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>).

No se dispone de datos del GRIMM de La Línea entre los meses de marzo y mayo de 2005 debido a las labores de mantenimiento realizadas sobre el equipo. Tampoco se dispone de datos de PM10 del equipo de atenuación beta entre los meses de junio de 2004 a junio de 2005 en la misma estación de muestreo. También hubo fallos técnicos en el GRIMM 1107 de la cabina de Los Barrios que impidieron muestrear con el equipo GRIMM entre abril y mayo de 2006, y con el equipo CAV PM10 de Los Barrios entre enero y abril de 2006.

#### **1.2. MUESTREO DE PM10 Y PM2,5**

En las Cabina de Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía en La Línea y Los Barrios se está realizando el muestreo simultáneo de PM10 y PM2,5 utilizando captadores de alto volumen Graseby-Andersen y TISCH. El muestreo se está realizando a razón de una muestra de 24 horas de PM10 y PM2,5 cada ocho días y de forma simultánea en todos los puntos de muestreo. Las partículas se retienen en filtros de microfibra de cuarzo Schleicher and Schuell QF20, los cuales fueron previamente pesados en los laboratorios del IJA-CSIC para realizar la determinación gravimétrica de

los niveles de PM10 y PM2,5. Además se está muestreando PM10 en la azotea de la sede de la Asociación de Vecinos de Puente Mayorga también mediante captadores de alto volumen Graseby-Andersen.

### **1.3. TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS**

Una vez obtenida la muestra, una porción del filtro (100/400 cm<sup>2</sup>) es digerida en medio ácido (2,5 ml HNO<sub>3</sub>: 5 ml HF: 2,5 ml HClO<sub>4</sub>) para determinar las concentraciones de los elementos de interés asociados a las fases insolubles. Además de la digestión total, se realiza un lixiviado mediante agua des-ionizada (grado mili-Q) de un cuarto de filtro para la determinación de aniones y cationes solubles.

### **1.4. ANÁLISIS**

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

El contenido en carbonato y sílice se determinó estequiométricamente a partir de los contenidos de Ca, Mg y Al, en base a ecuaciones experimentales obtenidas previamente ( $3xAl_2O_3 = SiO_2$ ;  $1.5xCa + 2,5xMg = CO_3^{2-}$ ). Los niveles de carbono no mineral se obtuvieron de la diferencia entre el carbono total y el carbono en carbonatos. Finalmente el sulfato marino se determina también estequiométricamente a partir de las relaciones de Na y Cl en agua marina.

### **1.5. CONTRIBUCIÓN DE FUENTES**

Una vez obtenidas las series completas de concentraciones de componentes de PM10 y PM2,5 se realizó un análisis multi-componente con regresión multi-lineal como base de un modelo de identificación de fuentes y de determinación de contribución de las mismas a los niveles totales de PM10 ó PM2,5. Dado que la suma de los componentes analizados se aproxima al 75 % en peso de los niveles totales de PM10 y PM2,5.

## **2. METODOLOGÍA EN EL ESTUDIO DE LA PRESENCIA Y NIVELES DE ESPECIES VOLÁTILES PRECURSORAS DE OZONO EN LA ATMÓSFERA DEL CAMPO DE GIBRALTAR**

### **2.1. TOMA DE MUESTRAS EN LA ATMÓSFERA DEL ENTORNO DEL CAMPO DE GIBRALTAR**

Se ha continuado el análisis de muestras de aire tomadas en el entorno del Campo de Gibraltar, muestreándose en diferentes puntos de la zona con el fin de confirmar los resultados obtenidos en informes anteriores e intentar, en la medida de lo posible, establecer el foco emisor de estas sustancias. Para ello se han tomado muestras con dos captadores de alto volumen (CAV) en paralelo con el objetivo de establecer su distribución espacial. Para evitar la influencia de los cambios de temperatura en las concentraciones de estos compuestos en el aire a lo largo del día, las muestras se han tomado siempre dentro de la misma franja horaria.

Los puntos de muestreo se seleccionaron tomando como referencia el polígono petroquímico y se clasifican como potencialmente muy afectado, afectado y no afectado por las fuentes industriales, en función de las condiciones de viento reinantes durante el periodo de muestreo (Figuras 2 y 3):

**Viento de levante** Puntos de muestreo: Guadarranque o Taraguilla (GA o TA, punto muy afectado), Los Barrios (LB, punto afectado, además esta zona fue la que registró las concentraciones más altas de estos compuestos anteriormente) y Puente Mayorga (PM, punto cercano a las fuentes pero no afectado en estas de condiciones de viento).

**Viento de Poniente** Puntos de muestreo: Puente Mayorga (PM, muy afectado), La Línea de la Concepción (LC, afectado) y Los Barrios (LB, no afectado).

En ambos casos se tomaron muestras en Jimena de la Frontera (JF) considerado como un punto “remoto” (alejado de las fuentes industriales de la zona) que nos indicaría los niveles de fondo de estos compuestos en la zona.

En el periodo comprendido entre octubre de 2005 y junio de 2006 se han llevado a cabo cuatro nuevas campañas de muestreo de las previstas dentro del estudio de la concentración de COVs en la atmósfera del Campo de Gibraltar. En concreto se han tomado muestras de aire en el periodo comprendido entre el 23 y 30 de noviembre de 2005, del 11 al 19 de enero de 2006 y del 2 al 8 de marzo de 2006. Además, y con el fin de compensar periodos de muestreo perdidos por diversas causas, se decidió añadir dos nuevos periodos de toma de muestra en junio-julio y en septiembre de 2006. De ellos se ha realizado el correspondiente al 28 de junio al 5 de julio. Queda por lo tanto pendiente el muestreo de septiembre para completar el estudio previsto. En dichos periodos se tomaron muestras en el punto de Puente Mayorga y La Línea de la Concepción o Guadarranque, según el plan y metodología descritos en Informes anteriores.

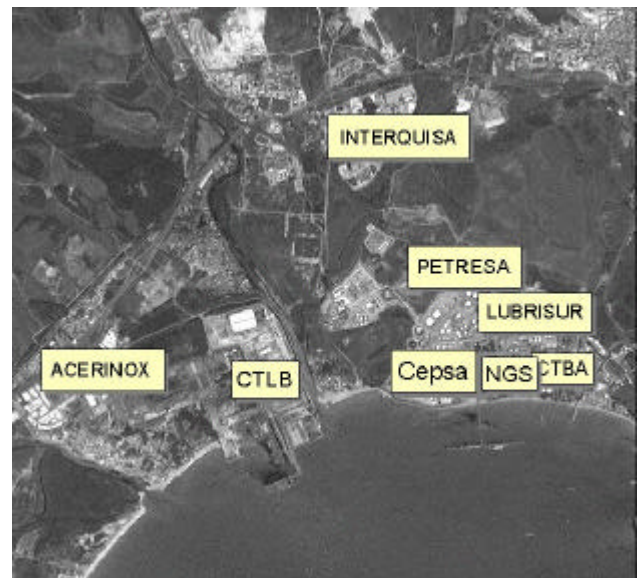
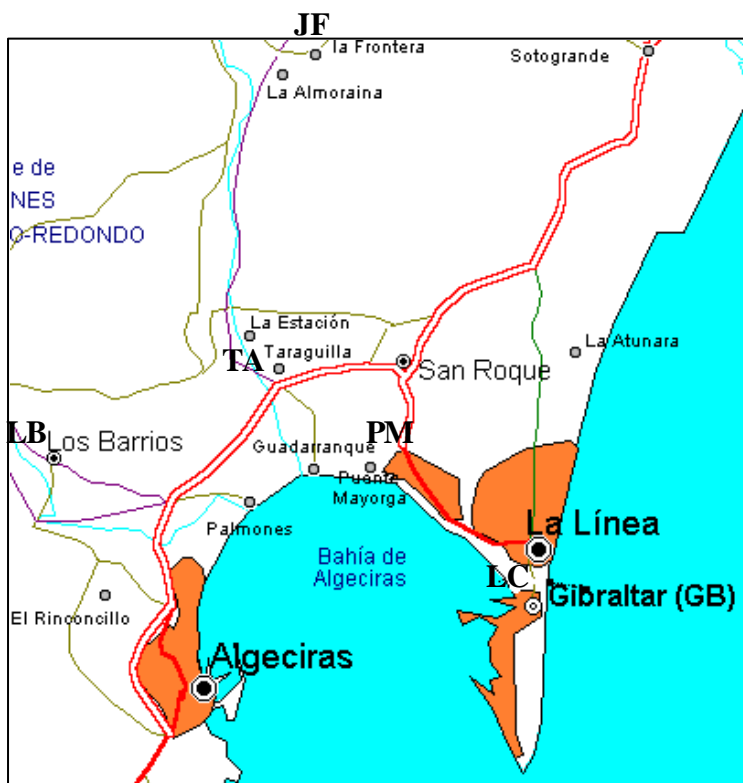
Paralelamente se han tomado muestras de vegetación en alguno de los puntos estudiados, en concreto en Jimena de la Frontera, Los Barrios y Puente Mayorga, para determinar su relación con las concentraciones en el aire (considerando la vegetación como un “muestreador pasivo” de la contaminación atmosférica). Si se observase una

relación con los datos atmosféricos, se podría ampliar el estudio de la distribución espacial de estos compuestos en la zona con el análisis de un mayor número de muestras de vegetación distribuidas en un área geográfica mayor.

### Condiciones de la toma de muestra.

Muestreador 1. Se utilizó un captador de alto volumen MCV (Collbató, Barcelona) que permite el muestreo simultáneo de los compuestos adsorbidos en el material particulado atmosférico y los presentes en la fase gas. Los primeros se recogen sobre filtros de fibra de vidrio (GFA, 20,3 x 25,4 cm, 1,6  $\mu\text{m}$  tamaño de poro, Wathman), mientras que los compuestos en fase gas se adsorben en espumas de poliuretano (PUFs, dos espumas en serie de 6 cm diámetro x 5 cm altura; densidad 28,5  $\text{kg}/\text{m}^3$ ). Flujo de succión 20  $\text{m}^3/\text{h}$ . Tiempo de muestreo 2,5 h aproximadamente.

Muestreador 2. Captador de alto volumen similar al anterior pero provisto de una sola espuma de poliuretano de mayor tamaño y densidad (10 cm diámetro x 10 cm altura; densidad 30  $\text{kg}/\text{m}^3$ ), lo que permite volúmenes de muestreo superiores sin problemas de pérdidas de los compuestos más volátiles. Flujo de succión 20  $\text{m}^3/\text{h}$ . Tiempo de muestreo variable en función de la planificación previa.



**Figura 2:** Localización de los puntos de muestreo de aire y las principales fuentes industriales de la zona.



**Figura 3:** Imagen de los distintos puntos de muestreo de aire. Identificación códigos según Figura 2.

## RESULTADOS

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

Dentro del proyecto “Situación ambiental en el Campo de Gibraltar” se está realizando el estudio de los niveles y caracterización del material particulado atmosférico.

En la primera fase del proyecto se llevaron a cabo medidas de manera continua en tres ubicaciones del Campo de Gibraltar. En cada una de las ubicaciones se midió un periodo mínimo de un año, intentando realzar las medidas de manera simultánea en los tres puntos.

Además de las medidas extensivas se han realizado hasta el momento cuatro campañas intensivas de medidas. Durante estas campañas, además del muestreo diario de PM10 y PM2,5 en las cabinas seleccionadas, se realizó el seguimiento de la dispersión de penachos emitidos en el polígono industrial del Campo de Gibraltar, y se muestreó en situación de impacto en superficie.

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

##### LOS BARRIOS

En la Tabla 1 y en la Figura 4 se presentan resumidos los niveles mensuales de PM10, PM2,5 y PM1 obtenidos entre enero de 2005 y mayo de 2006 en la Cabina de Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía en Los Barrios, concluyéndose lo siguiente:

- Los valores medios diarios para PM10 y PM2,5 fueron  $37 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$ ,  $22 \mu\text{g PM}_{2,5}/\text{m}^3$  y  $15 \mu\text{g PM}_1/\text{m}^3$ , en el año 2005, y  $30 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$ ,  $20 \mu\text{g PM}_{2,5}/\text{m}^3$  y  $14 \mu\text{g PM}_1/\text{m}^3$  en los cinco primeros meses del año 2006 no superándose en ningún caso el valor límite anual de  $40 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$  fijado por la Directiva 1999/30/CE y el Real Decreto 1073/2002 para el año 2005.
- El valor límite diario definitivo de la Directiva de  $50 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$  para el año 2005 se ha superado en 26 ocasiones, inferior al límite de 35 días que marca las normativas citadas anteriormente. Además, debe tenerse en cuenta que 14 superaciones del límite de  $50 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$  corresponden a episodios de intrusión sahariana, por lo que 12 serían debidas exclusivamente a circunstancias antrópicas. Entre enero y mayo de 2006 se ha superado 7 días el límite de  $50 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$ , cinco de los cuales son debidos únicamente a causas antrópicas.

No se observa una distribución estacional clara de los niveles de PM10, PM2,5 y PM1, y gases NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub> (Fig. 5). Las mayores concentraciones de PM10 y PM2,5 se observan en el mes de marzo debido al mayor impacto de partículas de origen antrópico

y natural procedentes de masas de aire norteafricanas. Esporádicamente se observan máximos puntuales en los meses de verano y otoño. La distribución de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$  es a modo de diente de sierra distribuyéndose los máximos a lo largo de todo el año, e interpretados a partir del impacto de las emisiones industriales situadas a levante de la estación de muestreo (Figura 5).

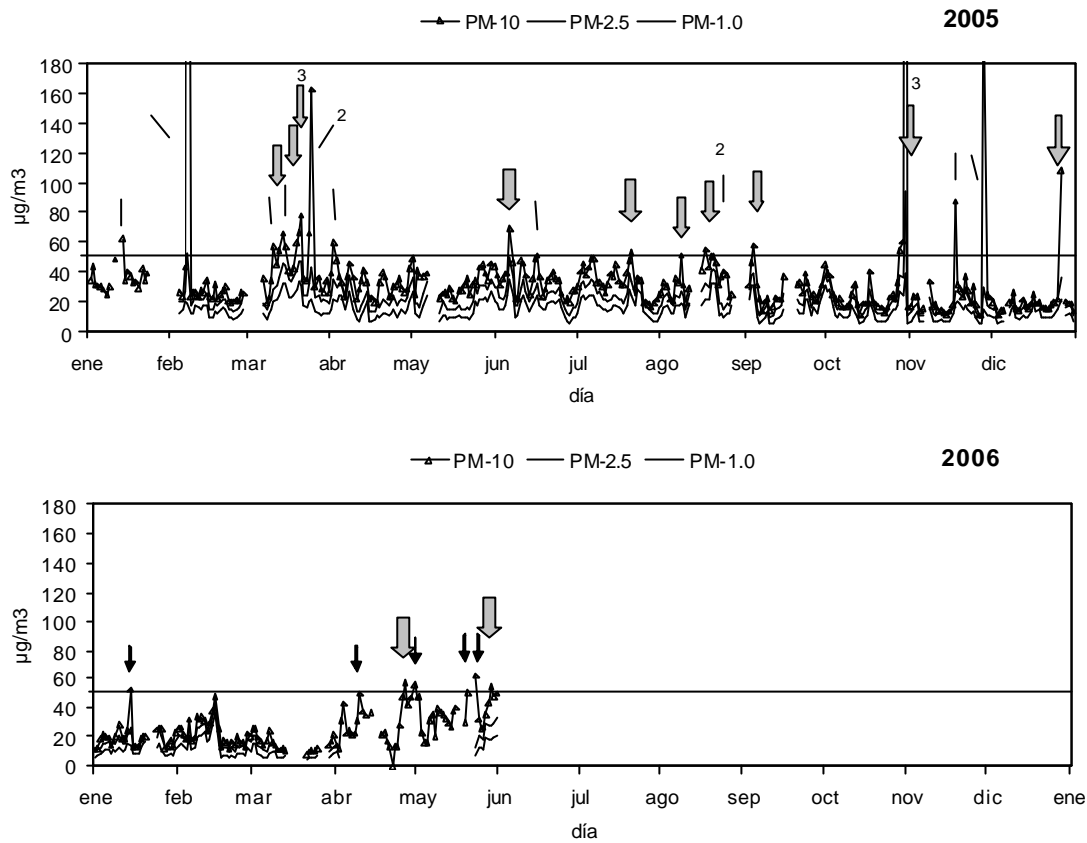
En el Anexo III se encuentran interpretados los niveles de  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2,5}$  y  $\text{PM}_1$  según causas naturales (Sahara-Sahel) y antropogénicas para la estación de muestreo de Los Barrios.

**Tabla 1:** Niveles mensuales medios de PM10 obtenidos con un equipo de atenuación beta y corregido por un factor de 1,08 y niveles mensuales medios de PM10, PM2,5 y PM1 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), obtenidos con un equipo GRIMM 1107 a partir de las medias diarias corregidas por un factor de 1,21 (PM10) y 1,33 (PM2,5), y días que superan el valor límite diario propuesto para el 2005 ( $50 \mu\text{gPM10}/\text{m}^3$ ), registrados en la estación de Los Barrios entre enero de 2005 y mayo de 2006. Se indican el número de superaciones atribuidas a intrusiones saharianas ( $N>50$  Sahara).

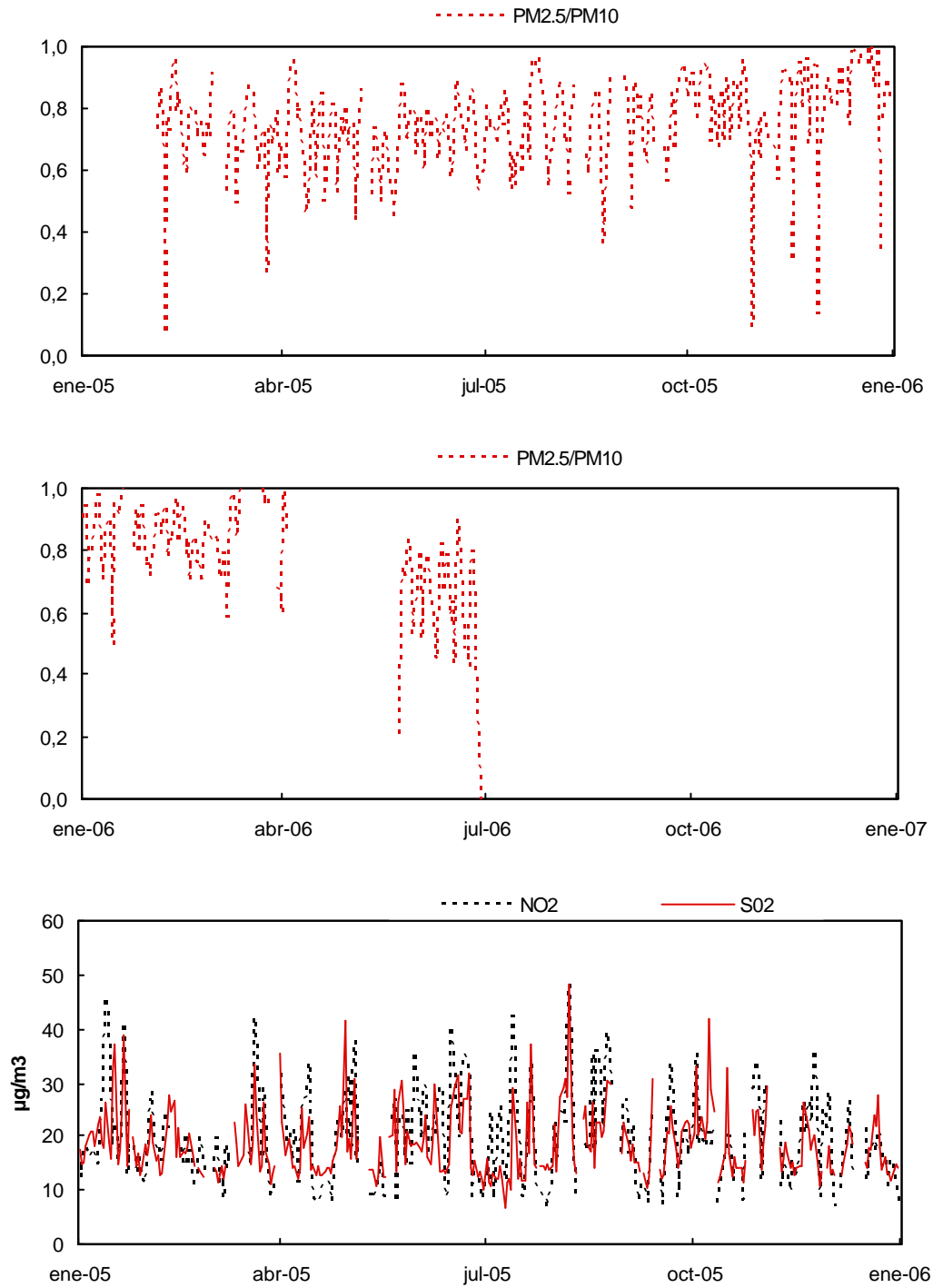
*Al no disponerse de medidas gravimétricas desde enero a abril de 2006 se obtienen algunas discrepancias entre los equipos de atenuación beta y GRIMM. Se estima que al finalizar el estudio en diciembre de 2006 se conocerá el factor de intercomparación definitivo.*

			BETA	GRIMM			n>50	N>50 Sahara
	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	PM10	PM10	PM2,5	PM1		
Año 2005								
Enero	20	20	36	36	SD	SD	1	0
Febrero	17	18	30	54	20	13	1	0
Marzo	18	18	SD	48	30	19	9	5
Abril	17	18	SD	32	22	14	1	0
Mayo	18	18	SD	33	22	14	0	0
Junio	21	19	33	35	24	17	2	1
Julio	16	15	28	33	24	17	1	1
Agosto	24	23	35	35	24	17	4	2
Septiembre	16	18	36	28	21	15	1	1
Octubre	19	20	40	55	21	13	3	3
Noviembre	19	17	39	30	17	11	2	0
Diciembre	15	16	42	21	16	11	1	1
Total	19	18	35	37	22	15	26	14

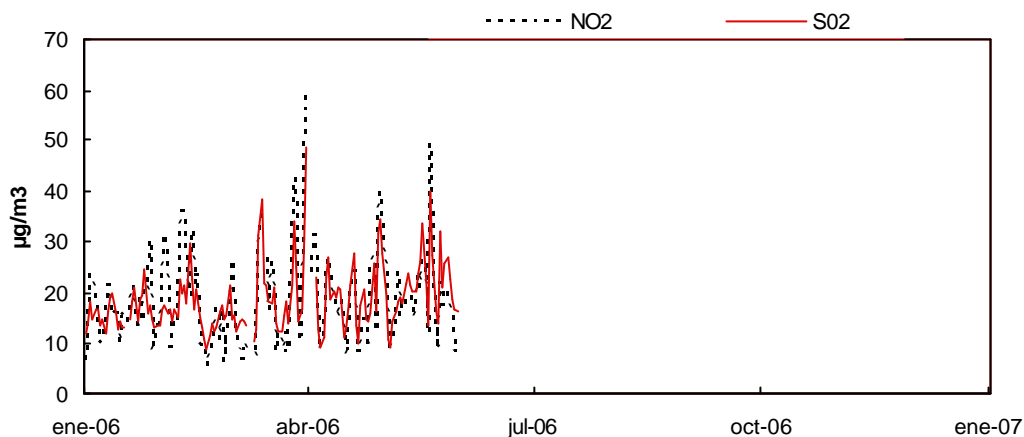
			BETA	GRIMM			n>50	N>50 Sahara
	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	PM10	PM10	PM2,5	PM1		
Año 2006								
Enero	16	16	46	20	16	11	1	0
Febrero	17	17	51	23	20	14	0	0
Marzo	19	20	31	15	12	8	0	0
Abril	18	19	31	29	SD	SD	3	1
Mayo	18	21	34	36	SD	SD	3	1
Junio								
Julio								
Agosto								
Septiembre								
Octubre								
Noviembre								
Diciembre								
Total	18	19	39	30	20	14	7	2



**Figura 4:** Variación estacional de los niveles medio diarios de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$  en la Cabina de Control de la Calidad del Aire de Los Barrios entre los meses de enero y septiembre de 2005. Las flechas negras indican superaciones del valor límite diario establecido para el 2005 ( $50 \mu\text{g} PM_{10}/\text{m}^3$ , línea sólida) atribuibles a causas antrópicas. Las flechas grises indican las superaciones del citado límite diario parcialmente atribuibles a causas saharianas.



**Figura 5:** Variación estacional de los niveles diarios de  $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ , y  $\text{NO}_2$  y  $\text{SO}_2$  en la Cabina de Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía en Los Barrios entre los meses de enero de 2005 y mayo de 2006.



**Figura 5 (Continuación):** Variación estacional de los niveles diarios de  $PM_{2,5}/PM_{10}$ , y  $NO_2$  y  $SO_2$  en la Cabina de Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía en Los Barrios entre los meses de enero de 2005 y mayo de 2006.

### LA LÍNEA

En la Tabla 2 y en la Figura 6 se presentan resumidos los niveles mensuales de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$  y  $PM_1$  obtenidos desde el en La Cabina de Control de la Calidad del Aire de La Línea concluyéndose:

- Los valores medios diarios para  $PM_{10}$  durante el año 2004 fueron de  $42 \mu\text{g } PM_{10}/\text{m}^3$ ,  $28 \mu\text{g } PM_{2,5}/\text{m}^3$  y  $19 \mu\text{g } PM_1/\text{m}^3$ , superándose el valor límite anual de  $40 \mu\text{g } PM_{10}/\text{m}^3$  fijado por la Directiva 1999/30/CE y el Real Decreto 1073/2002 para el año 2005. El valor medio obtenido para el año 2005 con el equipo GRIMM 1107 de la cabina de La Línea fue  $40 \mu\text{g } PM_{10}/\text{m}^3$ ,  $21 \mu\text{g } PM_{2,5}/\text{m}^3$  y  $15 \mu\text{g } PM_1/\text{m}^3$ , valor igual al límite referido anteriormente. En los cinco primeros meses del año 2006, se obtuvieron valores de  $29 \mu\text{g } PM_{10}/\text{m}^3$ ,  $17 \mu\text{g } PM_{2,5}/\text{m}^3$  y  $12 \mu\text{g } PM_1/\text{m}^3$

- El valor límite diario de  $55 \mu\text{g } PM_{10}/\text{m}^3$  para 2004 ha sido superado en 49 ocasiones, mientras que el valor límite diario definitivo de la Directiva de  $50 \mu\text{g } PM_{10}/\text{m}^3$  para el año 2005 se ha superado en 88 ocasiones, estando ambos por encima de los 35 días que marca las normativas citadas anteriormente. Además, debe tenerse en cuenta que 27 superaciones del límite de  $55 \mu\text{g } PM_{10}/\text{m}^3$  son parcialmente atribuibles a episodios de intrusión sahariana, por lo que 22 serían debidas a circunstancias antrópicas únicamente. Durante el año 2005 se han producido 56 superaciones del límite de  $50 \mu\text{g } PM_{10}/\text{m}^3$ , siendo 21 parcialmente atribuibles a episodios de intrusión sahariana, por lo que 35 serían debidas a circunstancias antrópicas. Este valor coincide con el límite de 35 días fijados por la directiva 1999/30/UE para el año 2005.

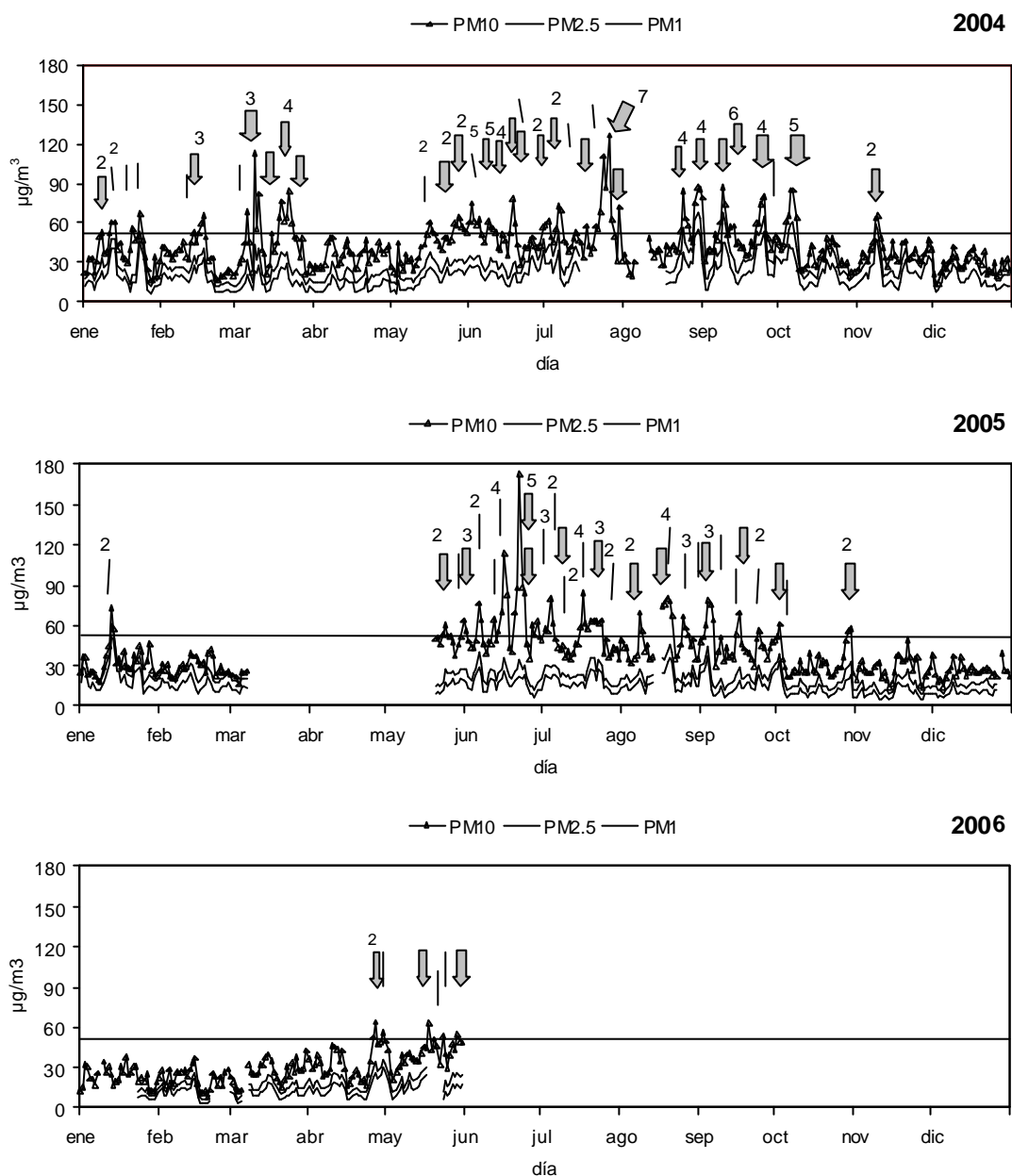
Durante el año 2004, los niveles de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$  y  $PM_1$  muestran una tendencia a incrementar hacia los meses de verano (Figuras 6 y 7, y Tabla 7). La proporción de partículas alveolares ( $PM_{2,5}$ ) en  $PM_{10}$  disminuye desde los meses de invierno a los meses de verano como consecuencia de los menores aportes relativos antropogénico (mayoritariamente partículas finas) respecto a los de resuspensión y a la mayor frecuencia de episodios de origen sahariano (dominantemente partículas gruesas)

en los meses de verano, aumentando de nuevo entre los meses de invierno. No se observa una distribución estacional clara de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$  (Figura 7).

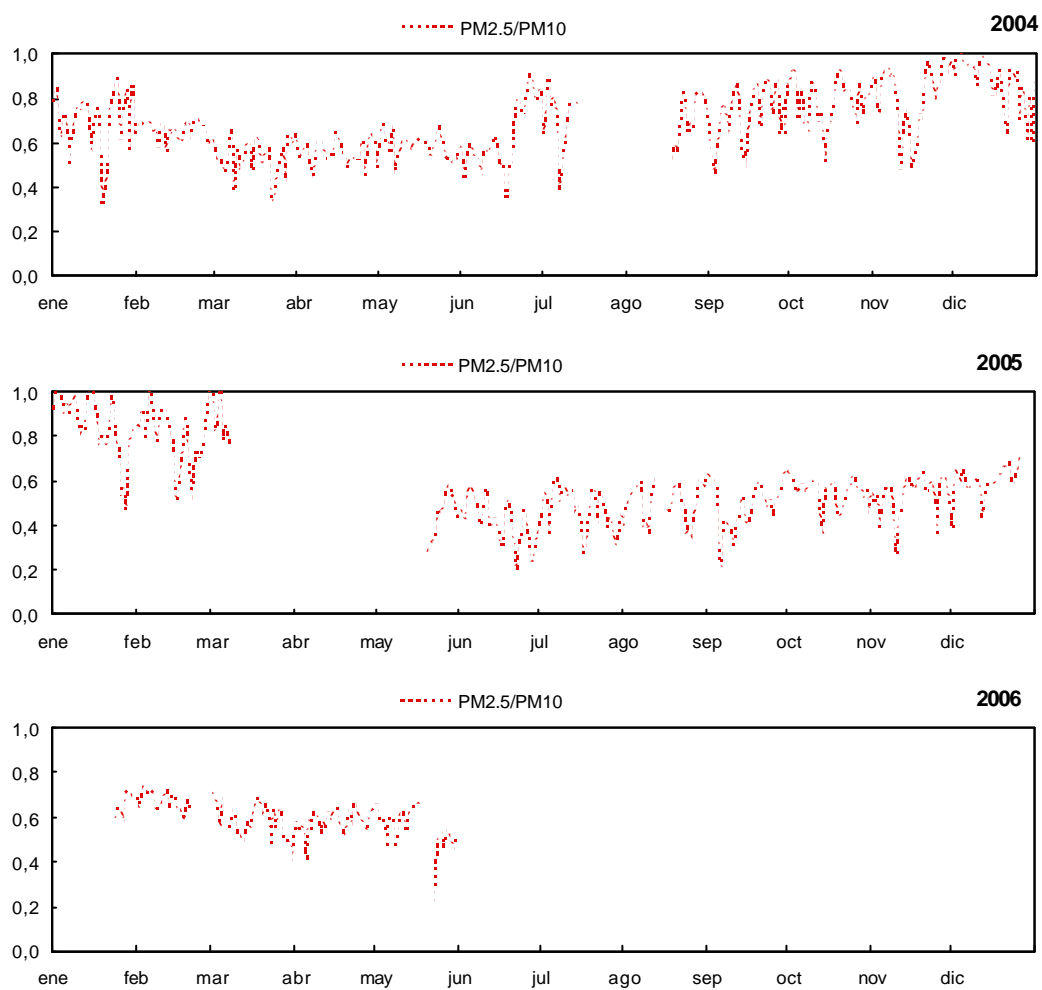
En el Anexo IV se encuentran interpretados los episodios de niveles de  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2,5}$  y  $\text{PM}_1$  según causas naturales (Sahara-Sahel) y antrópicas para la estación de muestreo de La Línea.

**Tabla 2:** Niveles mensuales medios de PM10 obtenidos con un equipo de atenuación beta y corregido por un factor de 1,05 y niveles mensuales medios de PM10, PM2,5 y PM1 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), obtenidos con un equipo GRIMM 1107 a partir de las medias diarias corregidas por un factor comprendido entre 1,55 y 2,69, y días que superan el valor límite diario propuesto para el 2005 ( $50 \mu\text{g PM10}/\text{m}^3$ ), registrados en la estación de La Línea entre enero de 2004 y mayo de 2006. Se indican el número de superaciones atribuidas a intrusiones saharianas ( $N>50$  Sahara).

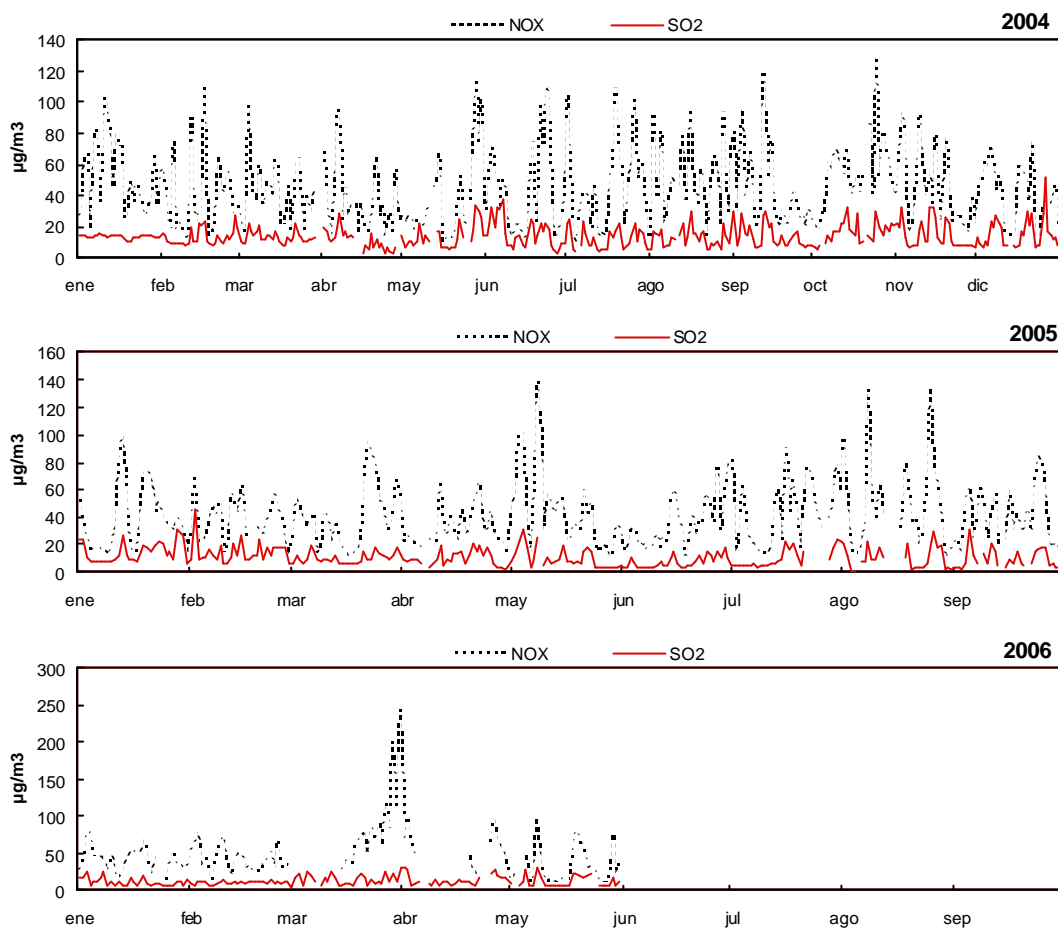
			BETA	GRIMM				
	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	PM10	PM10	PM2,5	PM1	N>50	N>50 Sahara
<b>Año 2004</b>								
Enero	32	14	34	38	25	19	7	2
Febrero	23	13	33	36	23	17	4	0
Marzo	28	13	51	47	24	15	11	8
Abril	24	11	30	36	20	12	0	0
Mayo	26	14	30	42	24	17	10	4
Junio	27	16	SD	50	30	22	15	12
Julio	29	12	SD	56	36	25	14	12
Agosto	31	13	SD	46	41	29	7	7
Septiembre	28	14	SD	51	37	27	13	12
Octubre	35	17	SD	40	31	21	5	5
Noviembre	28	14	SD	38	31	22	2	0
Diciembre	25	16	SD	28	24	16	0	0
<b>Total</b>	<b>28</b>	<b>14</b>	<b>36</b>	<b>42</b>	<b>28</b>	<b>19</b>	<b>88</b>	<b>62</b>
<b>Año 2005</b>								
Enero	24	14	SD	33	28	20	2	0
Febrero	26	14	SD	29	23	15	0	0
Marzo	26	10	SD	SD	SD	SD	SD	SD
Abril	22	10	SD	SD	SD	SD	SD	SD
Mayo	30	10	SD	SD	SD	SD	SD	SD
Junio	23	8	SD	63	24	16	17	7
Julio	29	10	50	51	24	17	14	4
Agosto	32	10	39	50	24	18	10	3
Septiembre	28	10	42	47	22	16	9	5
Octubre	26	11	34	17	16	19	4	2
Noviembre	29	12	32	27	14	9	0	0
Diciembre	26	10	33	26	15	10	0	0
<b>Total</b>	<b>27</b>	<b>11</b>	<b>38</b>	<b>40</b>	<b>21</b>	<b>15</b>	<b>56</b>	<b>21</b>
<b>Año 2006</b>								
Enero	27	11	25	23	11	7	0	0
Febrero	28	10	27	22	14	11	0	0
Marzo	40	14	30	27	15	10	0	0
Abril	37	13	35	33	19	14	3	2
Mayo	22	12	43	41	21	15	4	2
Junio								
Julio								
Agosto								
Septiembre								
Octubre								
Noviembre								
Diciembre								
<b>Total</b>	<b>29</b>	<b>12</b>	<b>32</b>	<b>29</b>	<b>17</b>	<b>12</b>	<b>7</b>	<b>4</b>



**Figura 6:** Variación estacional de los niveles medio diarios de PM10, PM2,5 y PM1 en la Cabina de Control de la Calidad del Aire de La Línea desde el 1 de enero de 2004 a 30 de septiembre de 2005. Las flechas negras indican superaciones del valor límite diario establecido para el 2005 ( $50 \mu\text{g PM10}/\text{m}^3$ , línea sólida) atribuibles a causas antropogénicas. Las flechas grises indican las superaciones del citado límite diario parcialmente atribuibles a causas saharianas. La línea discontinua indica el valor límite diario establecido para 2005 ( $50 \mu\text{g PM10}/\text{m}^3$ ).



**Figura 7:** Variación estacional de los niveles diarios de  $PM_{2,5}/PM_{10}$  y  $SO_2$  y  $NO_x$  en la cabina de Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía en La Línea desde el 1 de enero de 2004 al 31 de mayo de 2006.



**Figura 7 (Continuación):** Variación estacional de los niveles diarios de  $PM_{2,5}/PM_{10}$  y  $SO_2$  y  $NO_x$  en la cabina de Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía en La Línea desde el 1 de enero de 2004 al 31 de mayo de 2006.

## 1.2. MEDIDAS EXTENSIVAS: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE $PM_{10}$ Y $PM_{2,5}$

### 1.2.1 Concentraciones de elementos mayores y traza en $PM_{10}$ y $PM_{2,5}$

En la actualidad se dispone de la serie analítica de 46 muestras diarias de  $PM_{10}$  en Puente Mayorga, 38 en La Línea y 37 en Los Barrios, en el periodo septiembre 2004 a diciembre 2005. En las Tablas 3 y 4 se presentan las concentraciones diarias medias, mínimas y máximas de componentes mayores y traza en  $PM_{10}$  y  $PM_{2,5}$ , respectivamente, obtenidas en las estaciones de muestreo seleccionadas para los periodos correspondientes en cada caso. La Figura 8 presenta las contribuciones medias obtenidas en las tres estaciones para los componentes cristal (Ca, Mg, Fe, K,  $CO_3^{2-}$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , etc.), aerosol marino (Na, Cl, y Mg), compuestos inorgánicos secundarios (CIS;  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , y  $NH_4^+$ ), materia orgánica y carbono elemental, (OM-EC) y la fracción indeterminada. A continuación se resumen los resultados más relevantes:

- Se ha obtenido una concentración media de  $33 \mu g PM_{10}/m^3$  en Los Barrios, de  $40 \mu g PM_{10}/m^3$  en La Línea y  $41 \mu g PM_{10}/m^3$  en Puente Mayorga.

- Los componentes típicamente crustales suponen como media el 16-23% de la masa de PM10. Tal como se observa en la Figura 8, la contribución crustal en PM10 es ligeramente superior en La Línea y en Puente Mayorga (8-9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 20-23 % de PM10) que en Los Barrios (5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 16%). En La Línea y Los Barrios, estos valores son similares a los obtenidos para el periodo febrero/marzo 2003 a febrero/abril 2004.

- Respecto a la suma de OM+EC, se observa un ligero incremento en la concentración desde Los Barrios (3,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) hasta La Línea (4,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y Puente Mayorga (5,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) contribuyendo entre el 11 (La Línea) y 13% (Puente Mayorga) de la masa de PM10. Las concentraciones medias de OM+EC en PM2,5 son muy similares a las de PM10 (4,5 y 4,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Los Barrios y La Línea, respectivamente) suponiendo entre el 17 y 21% de la masa de PM2,5.

- Los CIS, suponen como media el 29-31% del PM10, siendo su contribución en valores absolutos muy similar en las tres ubicaciones (10-13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). En PM2,5, esta contribución se reduce ligeramente en valores absolutos (6,9-7,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 25-33% de PM2,5) debido a la mayoritaria distribución granulométrica fina de estos compuestos.

- La adición de los componentes mayores antropogénicos (CIS + OM+EC) supone el 42% (14-18  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de la masa PM10 y el 42-54% (12  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de PM2,5.

- Considerando el periodo analizado, las concentraciones de  $\text{NH}_4^+$  en PM10 (1,1-1,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) están en el rango de otras zonas industrializadas de España (Tabla 10, Querol *et al.* 2004), y las de  $\text{NO}_3^-$  (3,3 a 4,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), están en el rango de las concentraciones medias máximas obtenidas en áreas urbanas con influencia industrial del Levante español (2,5 - 6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Las concentraciones medias de  $\text{SO}_4^{2-}$  varían ligeramente de una zona a otra, (5,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Los Barrios y 7,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Puente Mayorga), y también pueden considerarse relativamente elevadas.

- El ratio medio Cl/Na obtenido indica un claro exceso de  $\text{Na}^+$  respecto a Cl considerando el ratio marino, probablemente debido la contribución de otras fuentes de sodio o a la conocida reacción del  $\text{HNO}_3$  con el NaCl marino formando  $\text{NaNO}_3$  y resultando en la volatilización del Cl. La carga marina (Cl, Na y Mg) supone el 10% del PM10 en Los Barrios y Puente Mayorga (3 y 4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente) y el 13% en La Línea (5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), y solamente el 3-4% del PM2,5 (0,5-0,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en Los Barrios y La Línea.

- La concentración media de Ni en PM10, (11, 17 y 32  $\text{ng}/\text{m}^3$ , en Los Barrios, La Línea, y Puente Mayorga, respectivamente), puede considerarse también como elevada si se compara con el valor propuesto por la UE como valor medio recomendado (20  $\text{ngNi}/\text{m}^3$  en PM10, European Commission, 2004). Así en el caso de puente Mayorga se superaría el valor objetivo propuesto por dicha directiva.

- Los niveles medios obtenidos de Pb, As y Cd en PM10 (5-9, 0,4-0,7 y 0,2-0,4  $\text{ng}/\text{m}^3$ ) son claramente inferiores a los valores límite de Pb en PM10 (500  $\text{ng Pb}/\text{m}^3$ , 1999/30/CE) y a los valores objetivo propuestos por la UE (6  $\text{ng As}/\text{m}^3$  y 5  $\text{ng Cd}/\text{m}^3$  en PM10, European Commission, 2004).

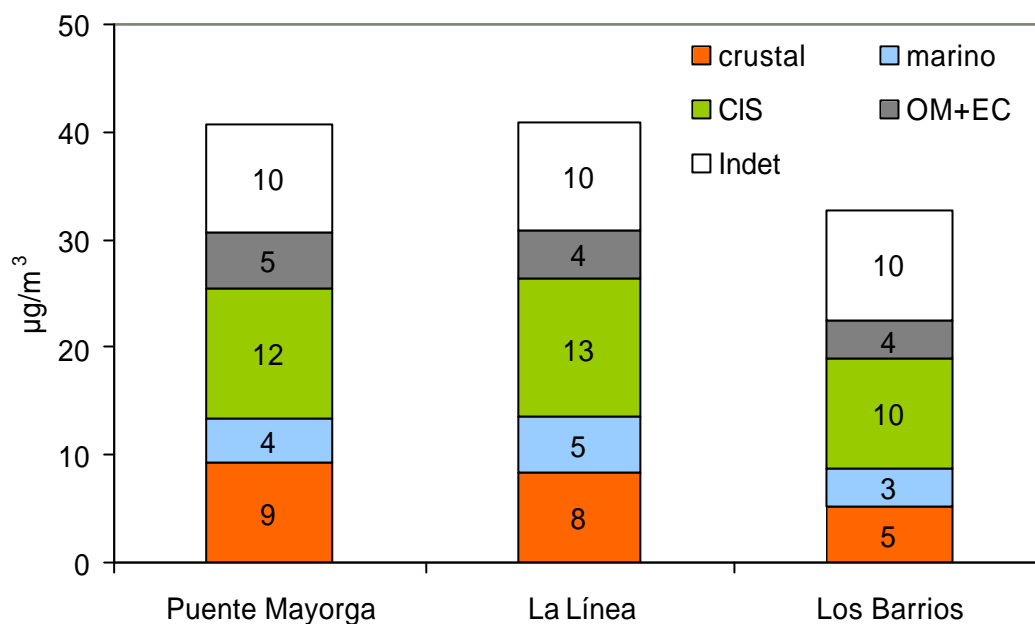
- Salvo contadas excepciones, la concentración media de metales es superior en Puente Mayorga, y menor en Los Barrios, probablemente debido al mayor impacto de las emisiones industriales dada su mayor proximidad a los focos.

**Tabla 3:** Niveles diarios medios, mínimos y máximos de PM10 y componentes mayores y traza en PM10 obtenidos en Los Barrios, en la cabina de control La Línea y en Puente Mayorga ubicada en el edificio de la asociación de vecinos de Puente Mayorga durante el periodo 15/09/2004-11/12/2005.

	Puente Mayorga PM10 15/09/04-11/12/05			La Línea PM10 15/09/04-11/12/05			Los Barrios PM10 15/09/04-11/12/05		
N	46			38			36		
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$								
	media	max,	min,	media	max,	min,	media	max,	min,
PM10	41	76	6	40	98	14	33	60	15
OM+EC	5,3	19,7	1,4	4,5	8,5	0,9	3,8	7,0	1,1
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2,3	6,4	0,4	2,6	5,6	0,6	1,3	3,2	0,1
SiO <sub>2</sub>	3,4	13,4	0,4	2,5	9,3	0,6	1,9	9,7	0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1	4,5	0,1	0,8	3,1	0,2	0,6	3,2	<0,1
Ca	1,6	4,3	0,3	1,7	3,7	0,4	0,9	2,1	0,1
K	0,3	0,6	<0,1	0,3	0,7	0,1	0,2	0,4	0,0
Na	2,0	4,0	0,2	2,5	7,7	0,5	1,6	3,9	0,3
Mg	0,4	1,0	0,1	0,5	1,1	0,1	0,3	0,6	<0,1
Fe	0,6	2,1	0,1	0,4	1,4	0,1	0,3	1,0	0,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7,6	18,3	0,4	7,1	27,5	1,5	5,8	15,1	0,7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,5	8,4	0,4	4,6	19,1	0,2	3,2	12,6	0,6
Cl <sup>-</sup>	1,5	5,6	<0,1	2,3	10,8	0,1	1,6	8,2	<0,1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,2	3,1	0,1	1,2	5,5	0,1	1,1	3,6	<0,1
Total	31			31			23		
%	76			76			69		
	$\text{ng}/\text{m}^3$								
Li	0,5	1,7	<0,1	0,4	1,1	0,1	0,3	1,1	0,1
P	29	70	6	24	48	7,0	19	48	<0,1
Sc	0,5	3,4	<0,1	0,2	1,4	<0,1	0,2	1,1	<0,1
Ti	29	90	4	24	78	6	17	74	1
V	43	286	4	25	112	5	19	70	1
Cr	24	282	<0,1	18	152	<0,1	14	75	<0,1
Mn	21	104	2	15	78	2	13	40	1
Co	1,3	7,7	0,1	0,4	1,2	<0,1	0,4	1,5	<0,1
Ni	32	158	0,3	17	50	0,7	11	27	<0,1
Cu	29	73	<0,1	17	53	<0,1	16	40	<0,1
Zn	102	1472	4,8	67	474	6	66	425	6
Ge	0,3	1,1	<0,1	0,2	0,6	<0,1	0,2	0,6	<0,1
As	0,7	5,8	0,2	0,5	1,5	<0,1	0,4	0,9	<0,1
Se	0,8	1,7	0,1	0,7	1,8	0,1	0,6	1,2	0,1
Sr	5,1	12	1,5	4,8	9,2	1,1	2,9	6,5	0,1
Zr	5,7	18	<0,1	7,0	17,0	<0,1	4,8	16,4	<0,1
Mo	8,4	67	<0,1	4,7	64,6	<0,1	3,2	48,0	<0,1
Cd	0,4	3,4	<0,1	0,2	1,5	<0,1	0,2	1,0	<0,1
Sn	1,3	4,7	<0,1	1,1	3,6	<0,1	0,5	1,3	<0,1
Sb	1,1	3,2	0,2	1,0	6,3	0,3	0,6	1,4	0,1
Ba	11,2	30	<0,1	7,5	24,2	<0,1	7,4	23,3	<0,1
Tl	0,04	0,1	<0,1	0,03	0,14	<0,1	0,03	0,07	<0,1
Pb	9,5	55	<0,1	7,8	33,8	<0,1	5,4	24,3	<0,1
Bi	0,4	3,4	0,02	0,2	1,0	<0,1	0,2	0,8	<0,1
Th	0,10	0,4	<0,01	0,06	0,25	<0,01	0,04	0,27	<0,01
U	0,11	0,6	<0,01	0,03	0,08	<0,010	0,02	0,07	<0,01

**Tabla 4:** Niveles diarios medios, mínimos y máximos de PM2,5 y componentes mayores y traza en PM2,5 obtenidos en las cabinas de control La Línea y de Los Barrios para el periodo 15/09/04 a 19/08/05.

N	La Línea 15/09/04-11/12/05 45			Los Barrios 15/09/04-11/12/05 29		
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$					
	media	Max,	Min,	media	Max,	Min,
PM2,5	22	50	8	28	215	10
OM+EC	4,5	10,0	1,3	4,6	19,9	1,9
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,5	4,0	0,1	0,3	0,7	0,1
SiO <sub>2</sub>	0,6	4,2	<0,1	0,6	1,9	<0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	1,4	<0,1	0,2	0,6	<0,1
Ca	0,3	2,7	0,1	0,2	0,5	<0,1
K	0,1	0,3	<0,1	0,1	0,2	<0,1
Na	0,4	1,3	<0,1	0,4	0,9	<0,1
Mg	0,1	0,4	<0,1	0,1	0,2	<0,1
Fe	0,1	0,6	<0,1	0,1	0,4	<0,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5,1	16,0	0,3	4,9	13,1	0,4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,0	3,6	0,1	0,6	4,0	<0,1
Cl <sup>-</sup>	0,3	1,2	<0,1	1,2	5,7	<0,1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,3	3,6	<0,1	1,4	4,5	0,1
Total	15			15		
%	67			53		
	$\text{ng}/\text{m}^3$					
Li	0,1	0,6	<0,1	0,1	0,2	<0,1
P	8,8	32,5	<0,1	2,6	8,3	<0,1
Sc	0,1	0,6	<0,1	0,2	0,8	<0,1
Ti	5	32	<0,1	4	16	0,3
V	20	50	<0,1	13	40	1
Cr	10,3	85,1	<0,1	14	53	<0,1
Mn	8	48	<0,1	10	27	1
Co	0,2	1,0	<0,1	0,2	0,4	<0,1
Ni	12,0	28,2	0,3	8	21	<0,1
Cu	12,4	37,2	<0,1	13	45	<0,1
Zn	46	313	<0,1	65	255	2
Ga	0,1	0,3	<0,1	0,1	0,2	<0,1
As	0,3	0,9	<0,1	0,3	0,6	0,1
Se	0,3	1,5	<0,1	0,2	0,4	<0,1
Sr	1,0	5,4	0,2	0,6	1,5	<0,1
Zr	5,6	15,5	<0,1	0,5	1,6	<0,1
Mo	3,1	47,4	<0,1	5	29	<0,1
Cd	0,3	2,5	<0,1	0,2	0,6	0,1
Sn	0,5	2,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Sb	0,4	3,7	<0,1	0,4	0,6	0,2
Ba	4,2	17,4	<0,1	2,6	12,6	<0,1
Tl	0,0	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Pb	4,7	23,6	<0,1	3,5	9,1	<0,1
Bi	0,2	1,1	<0,1	0,2	0,5	0,1
Th	0,02	0,14	<0,01	0,01	0,06	<0,01
U	0,02	0,09	<0,01	0,01	0,04	<0,01



**Figura 8:** Contribucion media (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de los componentes crustales, OM+EC, aerosol marino, CSI y fraccion indeterminada obtenida en PM10 en las estaciones seleccionadas durante el periodo 15/09/2004-11/12/2005.

### 1.2.2 Comparación con las concentraciones de metales en PM10 obtenidas en otras áreas de España

- En la Tabla 5, se comparan las concentraciones obtenidas en el la zona de estudio en el primer periodo de muestreo (Algeciras, La Línea y Los Barrios en 2004-2004, Informe del CSIC de abril de 2005) y en 2005 (La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga) con las medias anuales obtenidas en otras zonas de España para 2001 (Tabla 10, Querol *et al.* 2004).
- En las Figuras 9 y 10 se presentan los niveles medios anuales de elementos traza en PM10 obtenidos en Puente Mayorga (2004-2005) y en La Línea y Algeciras (2003-2004) y se comparan con los obtenidos en otras localidades influenciadas por emisiones de complejos petroquímicos o de plantas metalúrgicas y con los rangos medios obtenidos en entornos urbanos y rurales sin influencia industrial (MMA, 2006).
- La comparación de las concentraciones obtenidas en el periodo analizado con las medias anuales obtenidas en otras zonas de España para 2001 (Tabla 5, Querol *et al.* 2004), muestran que la zona de estudio se caracteriza por valores elevados de V ( $19 \text{ ng}/\text{m}^3$  en Los Barrios, 25 en La Línea y 43 en Puente Mayorga).

En Puente Mayorga, Algeciras y La Línea es donde se registran los mayores niveles de V, superiores a los obtenidos en zonas con mayor influencia de emisiones petroquímicas (Figuras 6 y 7). Generalmente el V se asocia a las emisiones de combustión de fuel. En este caso la mayor proximidad de la central térmica de fuel a la estación de Puente Mayorga no permite explicar las mayores concentraciones obtenidas en esta localidad, ya que dada la altura de la chimenea, cabría esperar mayores

concentraciones en localizaciones algo más alejadas del foco emisor. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos hasta ahora se observa una variabilidad espacial, con una distribución de las concentraciones de V de mayor a menor: Puente Mayorga>La Línea>Algeciras>Los Barrios). Además, hay que considerar que en Algeciras y Los Barrios se obtuvieron las mayores concentraciones de V en condiciones de viento de Levante, mientras que en la Línea se registraron niveles similares en situación de viento de Levante y de Poniente (ver Informe CSIC de abril de 2005). Por tanto, se deduce que el foco emisor principal de V debe estar localizado al este de los emplazamientos de Algeciras y Los Barrios, pudiendo estar situado al este o al oeste de la cabina de La Línea. Este foco tiene un impacto muy importante en Puente Mayorga donde, hasta el momento con los análisis disponibles, no se evidencia una relación entre la concentración de V y la dirección de viento. A partir de todas estas observaciones se puede considerar que los altos niveles de V registrados podrían estar relacionados con: emisiones fugitivas próximas o emisiones directas a baja altura de las plantas industriales, o bien con emisiones de los buques. Hay que tener en cuenta que el tráfico marítimo es muy importante en la zona, con una actividad intensa en las proximidades de Puente Mayorga (atraque de barcos en la Bahía de Algeciras) para carga y descarga de productos industriales.

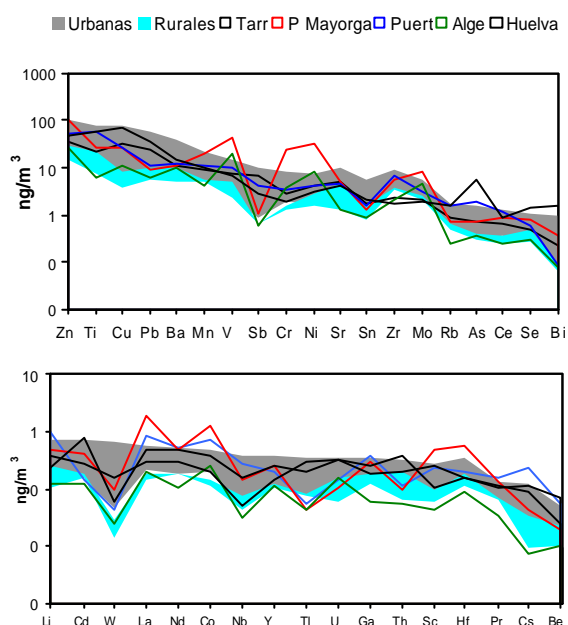
**Tabla 5:** Comparación de las concentraciones medias de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  y de elementos traza en PM10 en Puente Mayorga, Los Barrios y La Línea en el periodo septiembre 2004 a diciembre de 2005 con los resultados obtenidos en otras zonas de España en 2001 (Querol *et al.* 2004) y en Huelva en 2002 y 2003. Bem.: (Becantes, A Coruña), fondo rural; LPGC (Las Palmas de Gran Canaria) y Alcob (Alcobendas, Madrid), fondo urbano; Sagr.: Sagrera, Barcelona, fondo urbano con influencia de tráfico; Llodio, y Tarrag (Tarragona) fondo urbano con influencia industrial; l; UMLB: Unidad móvil Los Barrios; LB: cabina de Los Barrios; LL: La Línea, ALG, Algeciras; PM, Puente Mayorga.

	Bem.	LPGC	Alcob.	Sagr.	Llodio	Tarrg.	Huelva			ALG	UMLB	LB	LL	LL	PM
	2001	2001	2001	2001	2001	2001	2001	2002	2003	2003 2004	2003 2004	2005	2003 2004	2005	2005
n	87	90	86	92	87	62	91	66	33		72		33		
$\mu\text{g}/\text{m}^3$															
$\text{SO}_4^{2-}$	3	2,7	2,9	4,9	5,4	4,9			4,3	5,0	5,5	5,8	6,5	8,1	8,2
$\text{NO}_3^-$	0,9	1,6	2	3,9	1,5	3,9			2,8	3,5	3,8*	3,2	3,6	5,2	2,7
$\text{ng}/\text{m}^3$															
Ti	7	52	30	83	24	21	60	45	54	31	25	17	36	24	29
V	5	7	4	15	8	6	7	6	5	<b>25</b>	<b>20</b>	<b>19</b>	<b>28</b>	<b>25</b>	<b>43</b>
Cr	1,8	1,9	2,6	8	<b>25</b>	2,5	2,2	2,5	0,6	6	<b>15</b>	<b>14</b>	<b>24</b>	<b>18</b>	<b>24</b>
Mn	5	11	10	23	<b>87</b>	9	11	10	9	8	12	13	17	<b>25</b>	<b>21</b>
Co	0,1	0,3	0,2	0,4	0,5	0,2	0,4	0,3	0,2	0,3	0,5	0,4	0,6	0,4	<b>1,3</b>
Ni	3	4	2	7	<b>33</b>	4	4	3	6	<b>11</b>	<b>14</b>	<b>11</b>	<b>20</b>	<b>17</b>	<b>32</b>
Cu	9	23	28	48	33	29	70	108	30	23	5	16	11	17	29
Zn	16	14	96	97	417	38	51	33	45	39	61	66	73	67	102
As	0,5	0,3	0,7	1,5	1,8	0,7	5,4	4,8	4,7	0,5	0,6	0,4	0,9	0,5	0,7
Se	0,9	0,3	0,7	1,2	3,9	0,8	1,8	1,2	1,2	0,5	0,5	0,6	0,8	0,7	0,8
Mo	4	2	6	8	<b>21</b>	4	5	11	1	7	6	3	15	5	8
Cd	0,2	0,2	0,3	0,7	1,2	0,2	0,8	0,5	0,4	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4
Sn	1,4	0,5	2,0	4,5	39	1,6	2,5	2,1		1,8	1,0	0,25	1,4	1,1	1,3

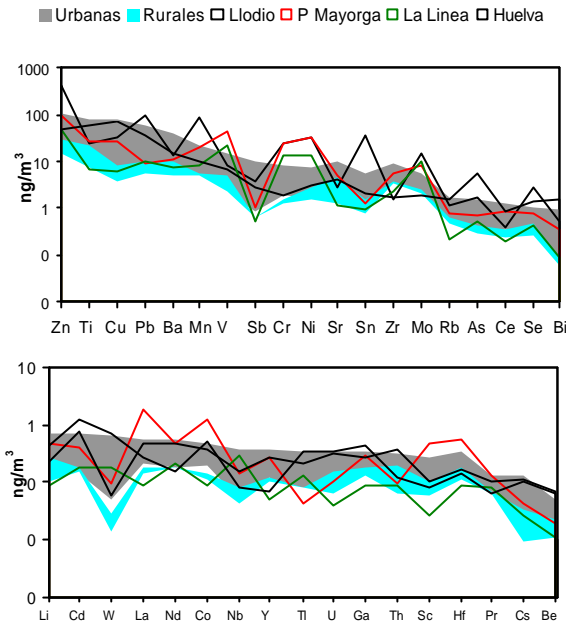
- Tal como se observa en la Tabla 5 la concentración media de Ni en PM10, (11, 17 y 32 ng/m<sup>3</sup>, en Los Barrios, La Línea, y Puente Mayorga, respectivamente), puede considerarse también como elevada si se compara con otras zonas industriales de España, y con el valor propuesto por la UE como valor medio recomendado (20 ng Ni/m<sup>3</sup> en PM10, European Commission, 2004). Así en el caso de Puente Mayorga se superaría el valor objetivo propuesto por dicha directiva.

- Como se aprecia en las Figuras 9 y 10 los rangos de Ni, Cr, Mn, Mo, y Zn determinados en Puente Mayorga (y en menor medida en La Línea) son claramente superiores a los intervalos obtenidos en zonas urbanas y rurales sin influencia industrial, siendo similares a los obtenidos en otras zonas afectadas por las emisiones de la metalurgia (Llodio) y son superiores a los obtenidos en zonas con influencia de las emisiones petroquímicas. Por tanto el origen de estos elementos (como se dedujo del estudio de contribución de Fuentes realizado para La Línea, ver Informe CSIC de abril de 2005) está relacionado fundamentalmente con las emisiones metalúrgicas de la zona.

- Los niveles de La, Co, Sc y Hf registrados en Puente Mayorga son superiores a los obtenidos en el resto de las estaciones estudiadas (incluyendo La Línea y Algeciras). Cabe remarcar que los niveles de Algeciras y La Línea son incluso inferiores a los registrados en las estaciones de fondo urbano y rural. En este caso, si que se evidencia que las concentraciones de La y Co incrementan en situación de viento del oeste. No obstante, es necesario disponer de un registro más representativo de muestras que permita identificar la fuente de estos elementos.



**Figura 9:** Niveles medios anuales de elementos traza en PM10 obtenidos en Puente Mayorga (2004-2005) y Algeciras (2003-2004) comparados con los obtenidos en otras localidades influenciadas por emisiones de complejos petroquímicos y con los rangos medios obtenidos en entornos urbanos y rurales sin influencia industrial (MMA, 2006).



**Figura 10:** Niveles medios anuales de elementos traza en PM10 obtenidos en Puente Mayorga (2004-2005) y La Línea (2003-2004) comparados con los obtenidos en otras localidades influenciadas por emisiones de actividades metalúrgicas y con los rangos medios obtenidos en entornos urbanos y rurales sin influencia industrial (MMA, 2006).

## 2. ESTUDIO DE LOS NIVELES DE ESPECIES VOLÁTILES PRECURSORAS DE OZONO EN LA ATMÓSFERA DEL CAMPO DE GIBRALTAR

### 2.1. RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS CAMPAÑAS REALIZADAS HASTA LA ACTUALIDAD

De los nuevos periodos de muestreo se han analizado hasta la actualidad las muestras correspondientes a octubre y noviembre de 2005, y enero y marzo de 2006, mientras que las muestras en junio-julio de 2006 están en fase de análisis. Siguiendo el formato de anteriores Informes, en la Tabla 6 se indica el porcentaje de muestras en las que cada uno de los COVs analizados se determinó por encima del límite de detección del método para los nuevos periodos de muestreo analizados, mientras que en el Anexo VI se incluye la media diaria y media semanal de las concentraciones de COVs en Puente Mayorga, Guadarranque y La Línea. Asimismo, en la Tabla 7 se presentan los niveles medios obtenidos en estos puntos a la vez que se comparan con los medidos en los estudios anteriores en Los Barrios y La Línea de la Concepción, y con otros descritos en la literatura para zonas de características diferentes.

**Tabla 6:** COVs en la atmósfera del Campo de Gibraltar. Porcentaje de muestras por encima del límite de detección para los nuevos periodos de muestreo analizados.

Compuesto	PTE. MAYORGA				LA LINEA	GUADARR.
	OCT'05 (n=20)	NOV'05 (n=18)	ENE'06 (n=19)	MAR'06 (n=20)	OCT.'05 (n =12)	ENE'06 (n=11)
Isopentano	100	100	90	100	100	100
<i>I</i> -Penteno ( <i>1</i> pteno)	100	100	95	100	100	100
<i>n</i> -Pentano ( <i>pent</i> )	100	100	90	100	100	100
Trans-2-Penteno ( <i>t</i> -2pteno)	100	100	90	100	100	100
cis-2-Penteno+ isopreno* ( <i>c</i> -2pteno+isop)	100	100	90	100	92	100
<i>n</i> -Hexano ( <i>hex</i> )	100	100	100	100	100	100
Ciclohexano ( <i>ciclohex</i> )	95	100	95	100	100	92
2,3-Dimetilpentano (2,3dmptano)	95	100	95	95	100	92
Isooctano ( <i>isooct</i> )	95	100	100	100	100	100
<i>n</i> -Heptano ( <i>Hept</i> )	95	100	95	100	100	92
<i>n</i> -Octano ( <i>oct</i> )	95	85	68	100	100	92
Benceno ( <i>benc</i> )	100	100	100	100	100	100
Tolueno ( <i>toluen</i> )	100	100	100	100	100	100
Etilbenceno ( <i>etilbenc</i> )	100	100	100	100	100	100
<i>m/p</i> -Xileno* ( <i>m/p</i> -xile)	100	100	100	100	100	100
<i>o</i> -Xileno ( <i>o</i> -xile)	100	100	100	100	100	100
1,3,5-TMB	50	85	100	100	50	100
1,2,4-TMB	100	100	100	100	100	100
1,2,3-TMB	100	100	100	100	100	100

TMB, Trimetilbenceno. \*Analizados conjuntamente.

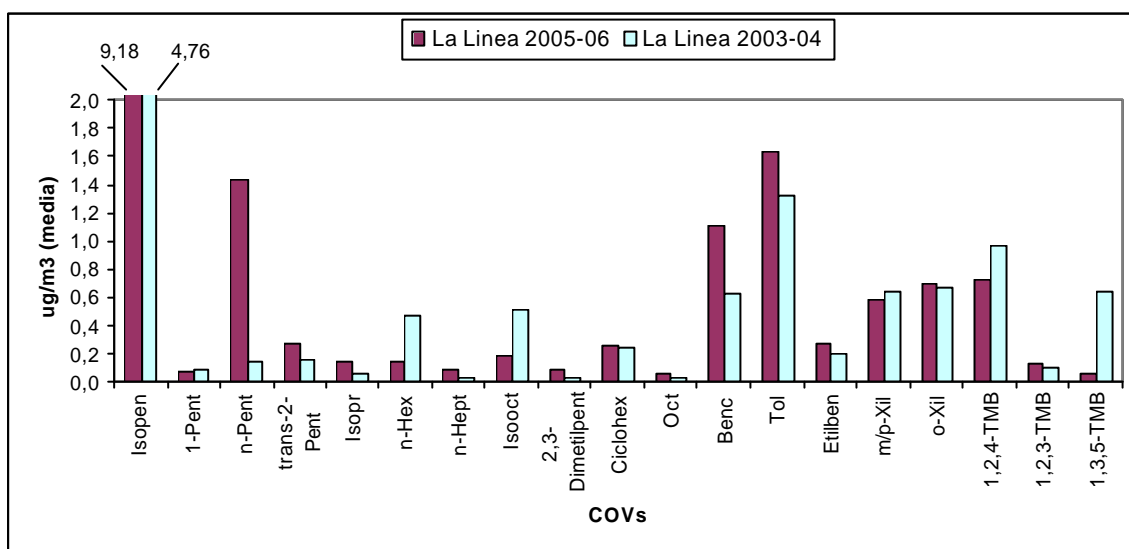
**Tabla 7:** Niveles de COVs en diferentes puntos de la zona del Campo de Gibraltar (media  $\pm$  error típico) y comparación con aquellos descritos en otras regiones con diferente grado de contaminación (valores en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

<sup>1</sup>(Fernández-Villarrenaga, López-Mahía *et al.* 2004). <sup>2</sup>Valores en las estaciones del Reino Unido correspondientes a la media del periodo enero-diciembre de 2001. <sup>3</sup>(Annual Report for the UK Ambient Hydrocarbon Air Monitoring Network, 2002). <sup>4</sup>(Simon, Baer *et al.* 2004), <sup>4</sup>(Kwon, Weiselet *et al.* 2006).

COV	Los Barrios (n=61) 2003-2004	La Línea (n=97) 2003-2004	Puente Mayorga Marzo'05- Marzo'06 (n = 128)	La Línea Sept./Oct '05 (n = 25)	Guadarranque Marzo'05/ Ene'06 (n= 22)	La Coruña (urb.)	Cardiff (urb. fondo) <sup>2</sup>	Londres (urb.) <sup>2</sup>	Toulouse (urb. fondo) <sup>3</sup>	Elizabeth <sup>4</sup> (urb./ind.) (n=183)
Isopentano	1,51 $\pm$ 0,23	4,76 $\pm$ 0,58	11,7 $\pm$ 1,93	9,18 $\pm$ 3,47	5,72 $\pm$ 1,58		5,3	19		
1-Penteno	0,10 $\pm$ 0,05	0,09 $\pm$ 0,02	0,14 $\pm$ 0,02	0,08 $\pm$ 0,01	0,07 $\pm$ 0,02					
n-Pentano	0,74 $\pm$ 0,22	0,15 $\pm$ 0,04	4,20 $\pm$ 0,55	1,44 $\pm$ 0,43	4,94 $\pm$ 1,59		2,2	4,8		
trans-2-Penteno	0,06 $\pm$ 0,04	0,16 $\pm$ 0,05	0,47 $\pm$ 0,08	0,28 $\pm$ 0,06	0,16 $\pm$ 0,08		0,26	1,1		
Isopreno	0,06 $\pm$ 0,03	0,07 $\pm$ 0,01	0,18 $\pm$ 0,03	0,14 $\pm$ 0,02	0,04 $\pm$ 0,02	0,75 $\pm$ 0,48	0,28	0,79		
n-Hexano	0,43 $\pm$ 0,18	0,47 $\pm$ 0,26	2,55 $\pm$ 0,49	0,15 $\pm$ 0,06	1,30 $\pm$ 0,47		1,1	1,8		
n-Heptano	0,01 $\pm$ 0,00	0,03 $\pm$ 0,01	1,10 $\pm$ 0,14	0,09 $\pm$ 0,02	0,64 $\pm$ 0,35	1,37 $\pm$ 1,18	0,46	1,2		
Isooctano	0,32 $\pm$ 0,11	0,51 $\pm$ 0,31	0,39 $\pm$ 0,06	0,18 $\pm$ 0,04	0,10 $\pm$ 0,05					
2,3-Dimetilpentano	0,01 $\pm$ 0,00	0,03 $\pm$ 0,01	0,26 $\pm$ 0,03	0,09 $\pm$ 0,01	0,33 $\pm$ 0,18					
Ciclohexano	0,11 $\pm$ 0,04	0,25 $\pm$ 0,05	0,78 $\pm$ 0,08	0,26 $\pm$ 0,04	1,27 $\pm$ 0,44					
Octano	0,01 $\pm$ 0,00	0,03 $\pm$ 0,01	0,74 $\pm$ 0,12	0,06 $\pm$ 0,01	0,14 $\pm$ 0,06	1,42 $\pm$ 1,41				
Benceno	0,31 $\pm$ 0,03	0,63 $\pm$ 0,07	2,70 $\pm$ 0,60	1,10 $\pm$ 0,39	1,55 $\pm$ 0,42	3,43 $\pm$ 4,08	1,8	4,6	1,1 $\pm$ 0,3	1,50
Tolueno	0,66 $\pm$ 0,22	1,33 $\pm$ 0,20	4,79 $\pm$ 0,65	1,63 $\pm$ 0,21	1,40 $\pm$ 0,31	23,6 $\pm$ 34,8	5,7	21	6,1 $\pm$ 2,1	6,82
Etilbenceno	0,08 $\pm$ 0,02	0,20 $\pm$ 0,03	1,13 $\pm$ 0,14	0,27 $\pm$ 0,03	0,31 $\pm$ 0,08	3,34 $\pm$ 4,28	1,5	4,1		1,35
m/p-Xileno	0,17 $\pm$ 0,03	0,65 $\pm$ 0,08	1,91 $\pm$ 0,19	0,58 $\pm$ 0,08	0,64 $\pm$ 0,15	5,08 $\pm$ 2,74	3,7	14	4,0 $\pm$ 1,5	3,25
o-Xileno	0,13 $\pm$ 0,02	0,67 $\pm$ 0,11	1,52 $\pm$ 0,17	0,70 $\pm$ 0,14	2,26 $\pm$ 0,68	2,74 $\pm$ 0,72	1,3	5,3	1,3 $\pm$ 0,5	1,71
1,2,4-TMB	0,23 $\pm$ 0,04	0,96 $\pm$ 0,13	1,09 $\pm$ 0,11	0,73 $\pm$ 0,08	0,66 $\pm$ 0,18	4,15 $\pm$ 2,90		5,5		
1,2,3-TMB	0,02 $\pm$ 0,00	0,10 $\pm$ 0,01	0,31 $\pm$ 0,04	0,13 $\pm$ 0,02	0,17 $\pm$ 0,06	0,65 $\pm$ 0,47				
1,3,5-TMB	0,18 $\pm$ 0,03	0,64 $\pm$ 0,12	0,38 $\pm$ 0,05	0,06 $\pm$ 0,02	0,14 $\pm$ 0,06	0,89 $\pm$ 1,07		1,7		

Tal y como se puede observar, la tendencia es similar a la descrita en Informes anteriores, es decir, los niveles más altos se detectan en Puente Mayorga para la mayoría de los compuestos, mientras que en La Línea de la Concepción se observan niveles significativamente más bajos. Guadarranque constituye un caso intermedio, con valores altos para algún compuesto en concreto, superiores incluso a los medidos en Puente Mayorga, tal es el caso del *n*-pentano, ciclohexano y *o*-xileno. El resto de COVs presentan valores similares o ligeramente superiores a los detectados en La Línea de la Concepción.

En general, los niveles medios detectados hasta ahora en La Línea son superiores a los medidos en estudios anteriores en este punto de muestreo para la mayoría de COVs analizados (Figura 11). Esto se explicaría en base al diseño del estudio actual, ya que únicamente se toman muestras en La Línea en condiciones de viento de poniente y, por lo tanto, bajo el impacto de las fuentes industriales de la zona, por lo que las medias obtenidas se corresponden básicamente a esta situación, mientras que en el estudio anterior se tomaron muestras en todas las condiciones meteorológicas, por lo que se obtenía una media global.



**Figura 11:** Niveles medios de COVs en La Línea de la Concepción.

El hecho de que los niveles detectados en La Línea no sean excesivamente más altos que en el estudio anterior, e inferiores a los detectados en Guadarranque con vientos de levante, indica que este punto está menos influido por las fuentes industriales de la zona, mientras que en Guadarranque el impacto es mayor.

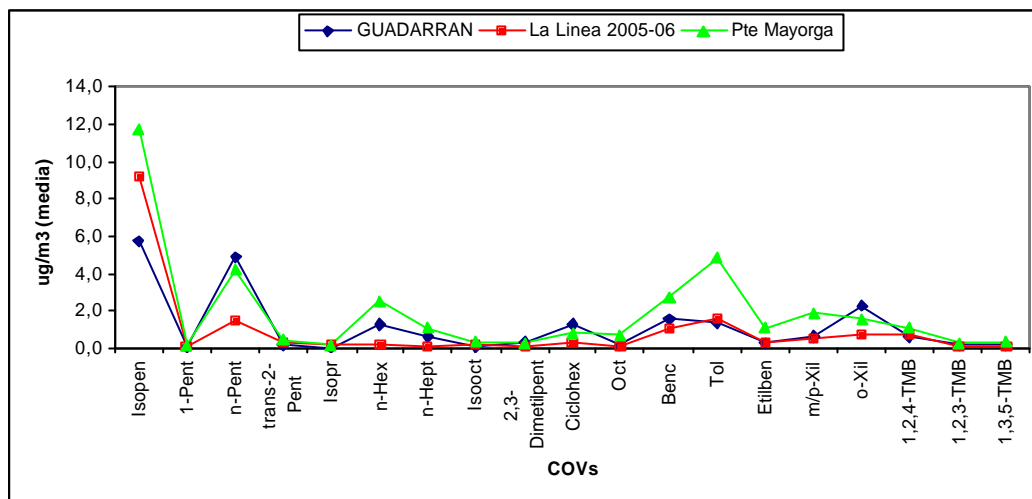
Si comparamos los niveles obtenidos hasta la actualidad en los tres puntos estudiados con otros descritos en la literatura observamos un mayor impacto de contaminación por hidrocarburos alifáticos relacionados con las fuentes industriales en la zona de estudio, mientras que los niveles de BTXs son similares o inferiores a los descritos en otras zonas urbanas, si exceptuamos el benceno y el *o*-xileno en Puente Mayorga y Guadarranque, respectivamente.

## 2.2. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES METEOROLÓGICAS Y LAS ACTIVIDADES SOCIOECONÓMICAS

Los nuevos periodos de muestreo estudiados confirman los resultados descritos en Informes anteriores indicando una gran influencia de la dirección del viento en las concentraciones de COVs y en su distribución relativa. Sin embargo, no se ha detectado una relación clara entre los niveles de COVs en el aire y la velocidad del viento como en estudios anteriores (valores más bajos a medida que aumentaba la intensidad del viento), debido probablemente a que los puntos de muestreo se encuentran bajo el impacto directo de las fuentes de emisión (caso de Puente Mayorga y Guadarranque) o a que la toma de muestra se realiza cuando este impacto es mayor (caso de La Línea con vientos de poniente).

En la Figura 12 se muestra el perfil medio por compuestos obtenido en los puntos de muestreo estudiados. Los perfiles detectados en La Línea y Puente Mayorga son similares entre sí, con el isopentano como compuesto mayoritario, seguido del tolueno y *n*-pentano. Otros compuestos significativos son el benceno, hexano, *m/p*-xileno y *o*-xileno. En general, estos perfiles son similares a los determinados en otros puntos de la zona en estudios anteriores. Sin embargo, en Guadarranque se ha detectado una distribución de compuestos ligeramente diferente, con una concentración elevada de *n*-pentano, similar a la del isopentano, y una contribución significativa de hexano, ciclohexano y, sobre todo, *o*-xileno. En el caso concreto de este compuesto aromático se han detectado muestras con valores máximos del orden de los 28  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Este compuesto ya se había detectado en concentraciones elevadas en el primer muestreo realizado en este punto y se confirman en los nuevos periodos analizados, lo cual indica la presencia de una fuente de contaminación de *o*-xileno específicamente en Guadarranque.

La influencia de la dirección del viento en las concentraciones de COVs se resume en las Tablas 8 y 9. En ellas se puede observar que los niveles de los COVs más importantes aumentan en Puente Mayorga y La Línea en situaciones de viento W-NW. Tal es el caso del isopentano, *n*-pentano, tolueno o benceno entre otros, aunque las diferencias en las concentraciones entre vientos de poniente o levante son mayores en el caso de Puente Mayorga que en la Línea, de acuerdo con el impacto más directo de las fuentes industriales sobre este punto de muestreo.



**Figura 12:** Distribución cualitativa de los COVs analizados en el aire del Campo de Gibraltar.

En Guadarranque, el bajo número de muestras disponibles hasta la actualidad no permite diferenciar situaciones de viento con tanta resolución, por lo que únicamente se ha discriminado entre vientos del este y del oeste, incluyendo de 0 a 180° en el primer caso y de 180 a 360° en el segundo. Los resultados se resumen en la Tabla 9, y tal y como se puede observar, los niveles son significativamente mayores cuando el viento sopla de levante, de acuerdo con el mayor impacto de las emisiones del polígono industrial en estas situaciones. Esto se observa para todos los compuestos, excepto para el *o*-xileno y, en menor grado, el *n*-octano y el 1,3,5-trimetilbenceno.

Como se ha comentado anteriormente, este punto de muestreo parece encontrarse bajo el impacto de una fuente de contaminación específica relacionada con el *o*-xileno, pero en este caso la dirección del viento no es un parámetro determinante en sus niveles. Los diferentes análisis estadísticos realizados parecen indicar que los niveles altos de *o*-xileno se asocian sobre todo a las muestras tomadas entre las 20 h y las 8 h del día siguiente, lo que en el estudio hemos definido como muestras nocturnas (Figura 13). Algo similar se ha detectado para el 1,3,5-trimetilbenceno o *n*-octano, aunque en el caso de estos compuestos el análisis estadístico indica que las diferencias son significativas solo a un nivel de confianza del 90 %.

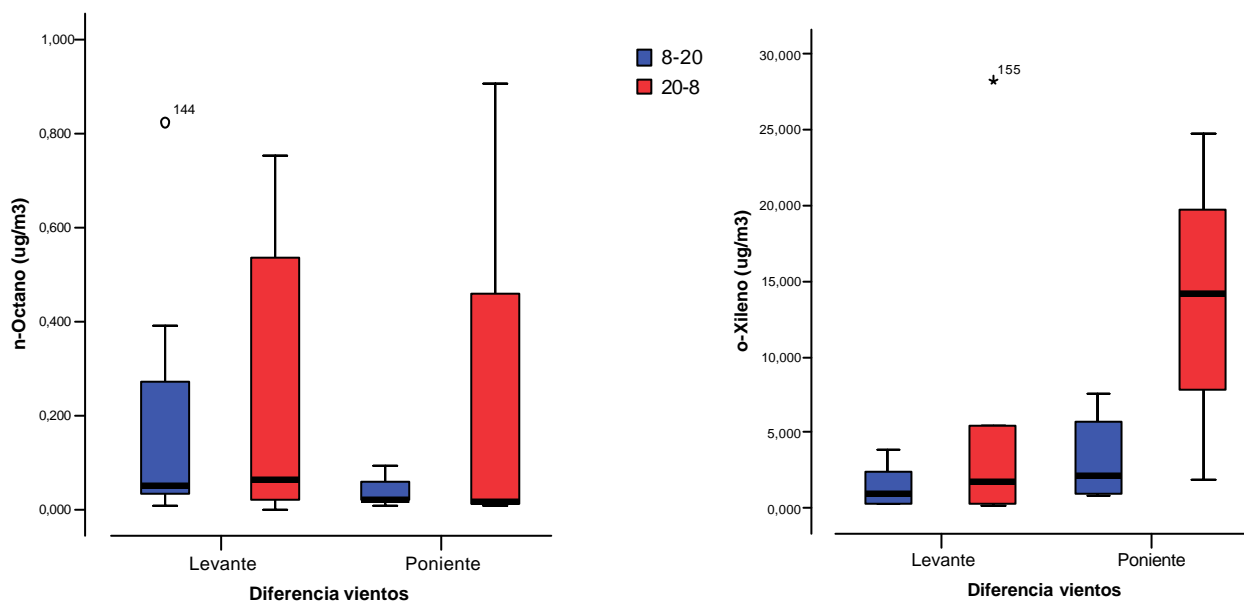
**Tabla 8:** Valores medios (min.-max.) de COVs en Puente Mayorga y La Línea de la Concepción para vientos de poniente (W-NW = 250-340°) y levante (E-SE = 70-160°).

COVs ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Puente Mayorga		La Línea de la Concepción	
	W-NW (n = 77)	E-SE (n = 24)	W-NW (n = 17)	E-SE (n = 3)
Isopentano	15,62 (0,05-135)	6,03 (0,27-111)	10,50 (1,17-78,7)	3,87 (1,03-8,27)
<i>l</i> -Penteno	0,19 (ND-1,06)	0,07 (0,01-0,97)	0,09 (0,03-0,22)	0,03 (0,02-0,05)
<i>n</i> -Pentano	6,55 (0,03-26,0)	1,08 (0,01-24,4)	1,77 (0,08-8,17)	0,36 (0,03-1,31)
<i>n</i> -Hexano	3,41 (ND-18,9)	1,17 (ND-43,1)	0,15 (0,03-1,04)	0,13 (0,02-0,66)
<i>n</i> -Heptano	1,71 (ND-9,13)	0,08 (ND-1,34)	0,12 (0,02-0,46)	0,03 (0,01-0,08)
Ciclohexano	1,16 (ND-5,11)	0,16 (ND-0,95)	0,27 (0,07-0,76)	0,11 (0,04-0,30)
<i>n</i> -Octano	1,17 (ND-7,69)	0,02 (ND-0,21)	0,05 (0,01-0,12)	0,05 (0,002-0,21)
Benceno	3,73 (0,04-65,5)	0,97 (0,07-23,5)	1,28 (0,12-7,21)	0,40 (0,08-1,44)
Tolueno	7,42 (0,04-44,4)	1,26 (0,10-9,64)	1,66 (0,26-3,66)	0,50 (0,45-3,75)
Etilbenceno	1,53 (0,01-7,50)	0,48 (0,02-11,43)	0,25 (0,08-0,59)	0,24 (0,13-0,49)
<i>m/p</i> -Xileno	2,71 (0,03-9,53)	0,60 (0,06-4,49)	0,55 (0,16-2,47)	0,43 (0,25-0,88)
<i>o</i> -Xileno	2,08 (0,02-9,53)	0,63 (0,01-10,6)	0,76 (0,19-2,47)	0,32 (0,17-0,66)
1,2,4-TMB	1,43 (0,05-8,02)	0,43 (0,07-2,70)	0,68 (0,26-1,69)	0,67 (0,43-1,22)

n, número de muestras. ND, no detectado. 1,2,4-TMB, 1,2,4-trimetilbenceno.

**Tabla 9:** Niveles medios (min.-max.) de COVs en Guadarranque en función de la dirección del viento.

COVs ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	E (n = 13)	W (n = 9)
Isopentano	10,6 (1,26-43,3)	1,32 (0,13-2,66)
<i>I</i> -Penteno	0,08 (0,02-0,23)	0,03 (0,01-0,12)
<i>n</i> -Pentano	6,03 (0,07-20,7)	0,53 (0,03-1,81)
<i>n</i> -Hexano	2,68 (0,03-10,6)	0,15 (0,01-0,30)
<i>n</i> -Heptano	0,91 (0,01-4,35)	0,23 (0,01-0,91)
Ciclohexano	1,61 (ND-6,00)	0,17 (0,02-0,70)
<i>n</i> -Octano	0,23 (ND-0,82)	0,13 (0,01-0,91)
Benceno	1,88 (0,07-5,34)	0,48 (0,06-0,92)
Tolueno	1,62 (0,08-3,39)	0,43 (0,08-0,69)
Etilbenceno	0,35 (ND-1,08)	0,11 (0,02-0,21)
<i>m/p</i> -Xileno	0,74 (0,16-1,77)	0,31 (0,06-0,56)
<i>o</i> -Xileno	3,71 (0,11-28,3)	8,03 (0,76-24,8)



**Figura 13:** Concentraciones de *o*-xileno y *n*-octano en Guadarranque en función de la dirección del viento y de la hora de muestreo (azul muestras diurnas y rojo muestras nocturnas).

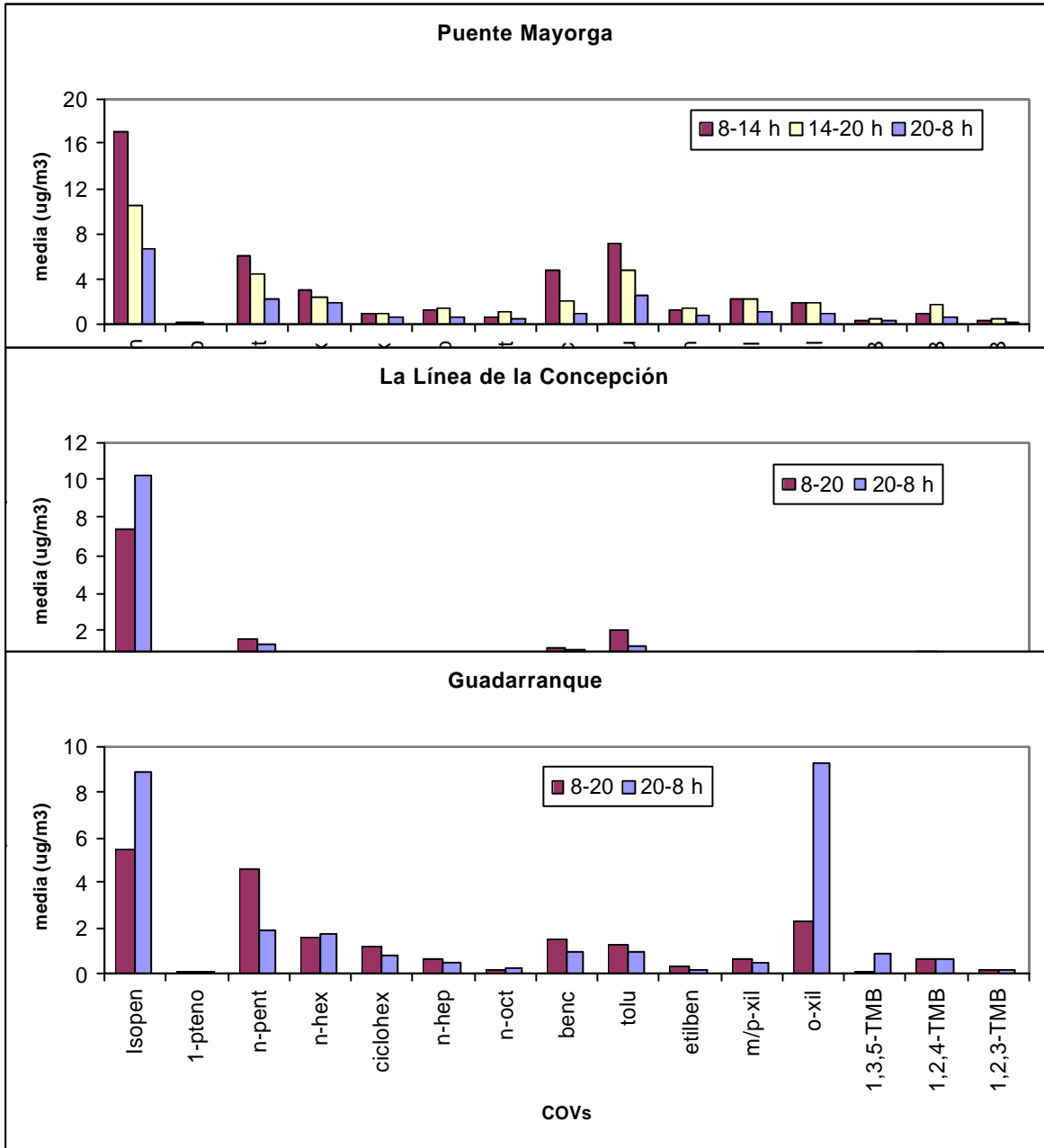
El resto de compuestos analizados muestran en general concentraciones más altas en las muestras diurnas en todos los puntos de muestreo estudiados, salvo excepciones puntuales (ver Figura 14).

Por otro lado, a medida que se dispone de un mayor número de datos se observa que, en general, únicamente en La Línea se observa un patrón claro de las concentraciones de COVs en el aire en función del día de la semana, con valores mínimos durante los fines de semana. Dicho patrón no se observa en Guadarranque y

Puente Mayorga, donde el parámetro determinante de las concentraciones es la dirección del viento.

### 2.3. FUENTES DE CONTAMINACIÓN POR COVs EN LOS PUNTOS ESTUDIADOS

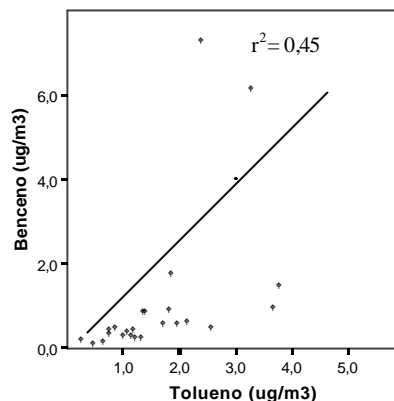
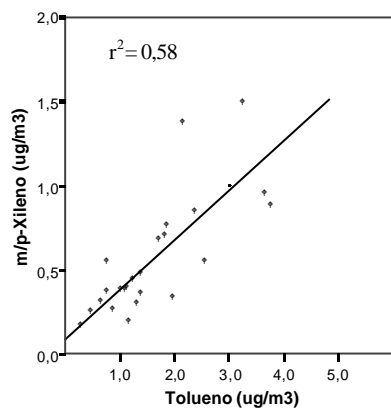
Si se utilizan los indicadores descritos en Informes anteriores para la identificación de las principales fuentes de contaminación por COVs en los puntos de muestreo estudiados, se observa una mayor influencia de las fuentes industriales sobre el tráfico, no solo en Puente Mayorga, sino también en Guadarranque y La Línea de la Concepción



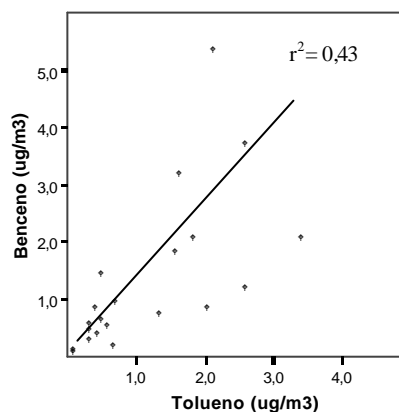
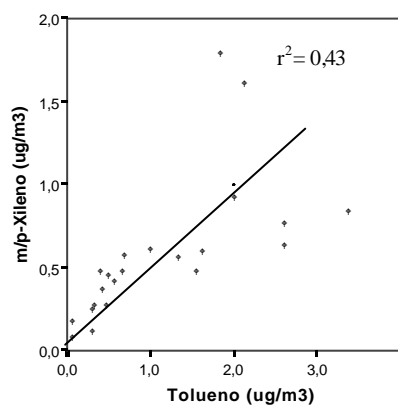
**Figura 14:** Media de las concentraciones de COVs en el aire para distintos periodos del día. Se han considerado todos los periodos de muestreo analizados hasta la actualidad.

Así por ejemplo, aunque se observa una cierta correlación entre los niveles de benceno, *m/p*-xileno y tolueno para los tres puntos estudiados, el coeficiente de correlación es menor que en estudios anteriores (Figura 15).

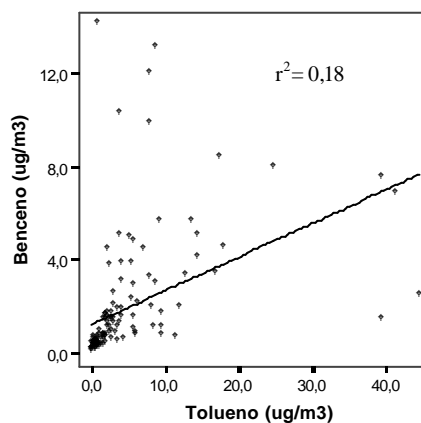
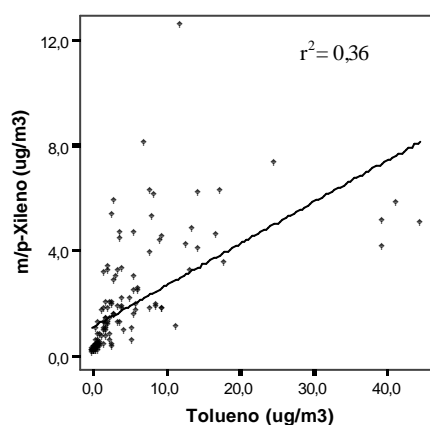
#### La Línea



#### Guadarranque



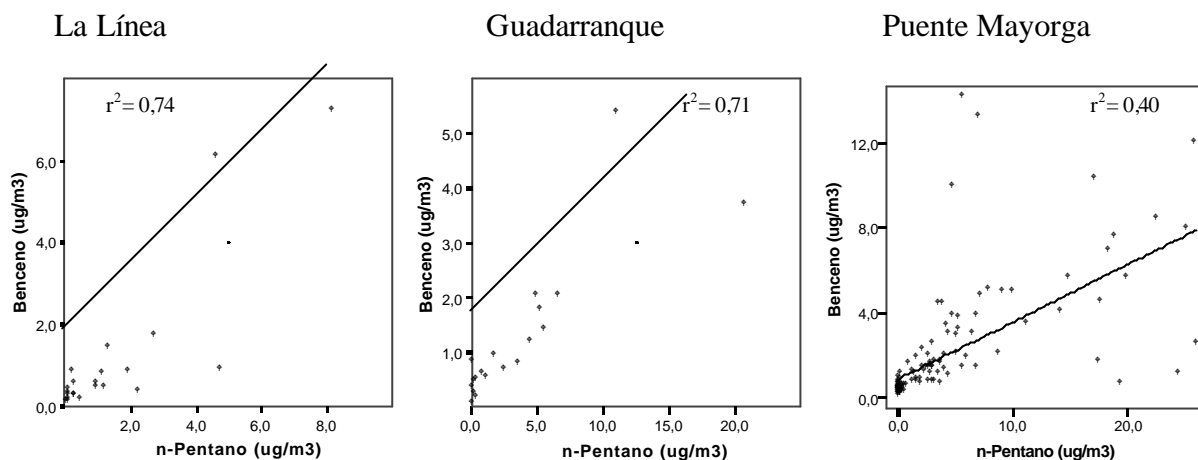
#### Puente Mayorga



**Figura 15:** Relación entre los BTXs en los puntos de muestreo estudiados.

Por el contrario, la correlación detectada entre el benceno y el *n*-pentano, indicativa de un origen común relacionado con las pérdidas por evaporación de las

plantas petroquímicas, es significativa (nivel de significación del 99 %) en los tres puntos de muestreo (Figura 16).



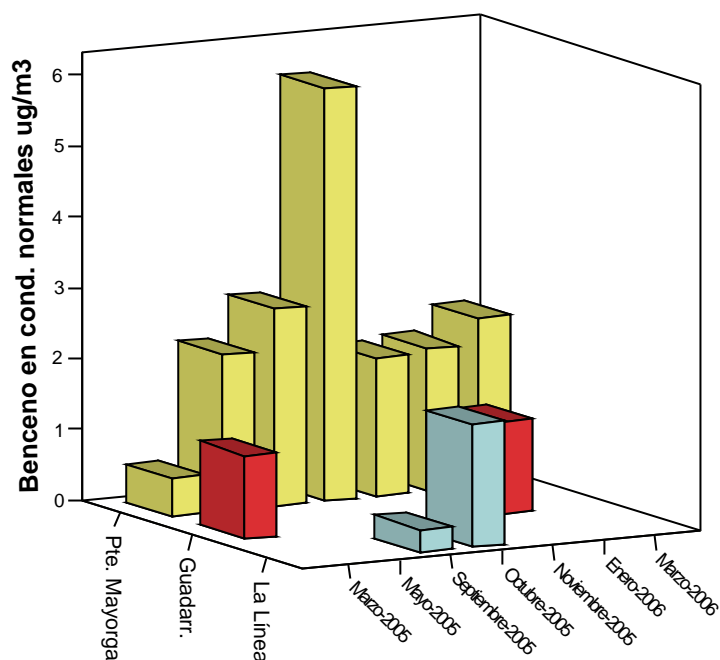
**Figura 16:** Relación entre el benceno y el n-pentano en el aire del Campo de Gibraltar.

En este sentido cabe señalar que las concentraciones máximas de benceno detectadas en Puente Mayorga en octubre de 2005 ( $66 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) no se corresponden con niveles máximos del resto de compuestos aromáticos ni con el n-pentano, por lo que en principio estarían relacionadas con una fuente de emisión al margen de la asignada por estos indicadores. Estos valores no se han tenido en cuenta en las regresiones mostradas anteriormente.

#### 2.4. NIVELES DE BENCENO EN EL CAMPO DE GIBRALTAR

En la Figura 17 se resumen los niveles medios de benceno medidos en los tres puntos de muestreo seleccionados de la zona de estudio, para cada uno de los periodos analizados, mientras que en la Tabla 16 se indican los valores medios totales en condiciones normales de presión y temperatura para este compuesto.

Los niveles más altos se han detectado en Puente Mayorga para todos los periodos estudiados, excepto en marzo de 2005 donde las concentraciones más altas se detectaron en Guadarranque. Sin embargo, en ningún caso se superan los valores máximos para este compuesto en el aire ambiente.



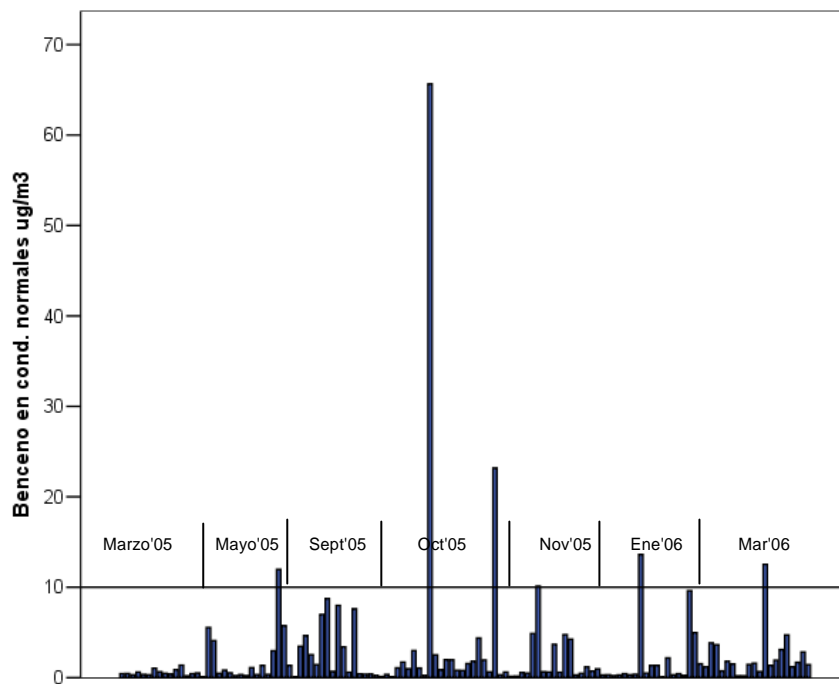
**Figura 17:** Valores medios de benceno en condiciones normales de temperatura y presión en el Campo de Gibraltar para los diferentes periodos estudiados hasta la actualidad.

**Tabla 10:** Niveles medios (min.-max.) de benceno en condiciones normales en el aire del Campo de Gibraltar.

	Puente Mayorga (n = 128)	Guadarranque (n = 22)	La Línea (n = )
Benceno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ c.n.)	$2,60 \pm 0,57$	$1,24 \pm 0,28$	$1,03 \pm 0,36$
(min. – max.)	(0,04-66)	(0,05-5,18)	(0,08-7,13)

Si nos centramos en Puente Mayorga y analizamos los niveles de las muestras individuales, observamos que las concentraciones más altas se han detectado en el periodo de octubre de 2005, donde se midieron valores máximos de hasta  $66 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Figura 18). También en mayo de 2005 y enero-marzo de 2006 se han detectado valores puntuales altos, en situaciones de viento de poniente.

Respecto a los niveles tan elevados que se midieron en Puente Mayorga en octubre de 2005, cabe señalar que se detectaron también valores máximos de benceno en La Línea para la misma fecha y periodo del día.



**Figura 18:** Niveles de benceno en condiciones normales para cada una de las muestras analizadas en Puente Mayorga.

## **ANEXO I**

### **GRUPOS PARTICIPANTES**

#### **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

Andrés Alastuey, Xavier Querol. Instituto Jaume Almera, C/ Luis Solé Sabaris s/n 08028 BARCELONA. Tfno.: 93-4095410, fax: 93-4110012.

Pilar Fernández, Esther Marco, Joan Grimalt. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales (CSIC). C/ Jordi Girona, 18. 08034-BARCELONA. Tfno.: 93-4006122, fax: 34 93-2045904.

Juan Luis Ramos Martín. Estación Experimental del Zaidín, CSIC, C/ Profesor Albareda 1, 18008 GRANADA. Tfno.: 958-121011, fax: 958-129600.

#### **CENTRO DE ESTUDIOS AMBIENTALES DEL MEDITERRÁNEO**

Enrique Mantilla. Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo. Parque Tecnológico. Charles R. Darwin 14. 46980 Paterna. VALENCIA. Tfno.: 96-1318227, fax: 96-1318190,

#### **UNIVERSIDAD DE HUELVA**

Jesús de la Rosa, Ana Sánchez de la Campa. Dpto. de Geología, Campus Universitario La Rábida s/n, E21819 La Rábida HUELVA. Tfno.: 959-017681, fax: 959-017664.

## ANEXO II

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Directiva 1999/30/EC de 22 abril relativa a los valores límite de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, PM y Pb en aire ambiente. Diario Oficial de la CE, L 163/41 de 26.06.1999.

Directiva 2004/107/EC 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. Diario Oficial de la CE, L 023 , 26/01/2005 pp. 3-16.

Fernández-Villarrenaga, V., P. López-Mahía, *et al.* (2004). "C1 to C9 Volatile Organic Compound Measurements in Urban Air." *The Science of the Total Environment* 334-335: 167-176.

Kwon, J., C. P. Weisel, *et al.* (2006). "Source Proximity and Outdoor-Residential VOC Concentrations: Results from the RIOPA Study." *Environ. Sci. Technol.* 40(13): 4074-4082.

Martín, M., M. A. Barrero, *et al.* (2005). Use of Volatile Organic Compound ratios as diagnostic tools for urban and industrial sources elucidation. *Jornadas de Análisis Instrumental (JAI)*, Barcelona.

MMA (2006). Niveles y composición de PM<sub>10</sub> Y PM<sub>2,5</sub> en España. Coordinado por X. Querol, A. Alastuey, T. Moreno, M.M. Viana, A. Cristóbal y M. Pallarés. Pendiente de publicación por el MMA.

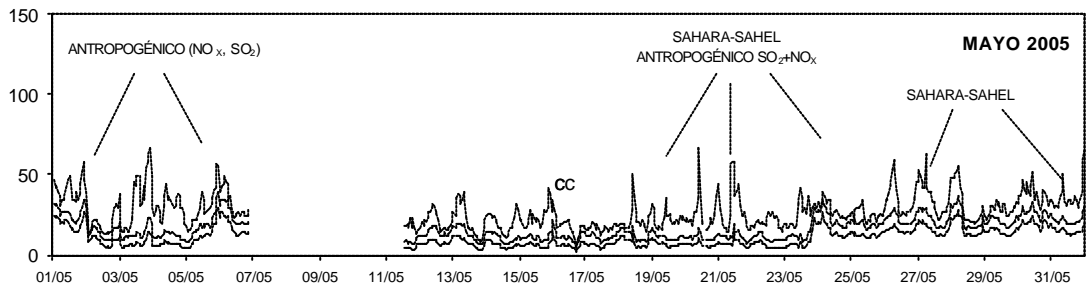
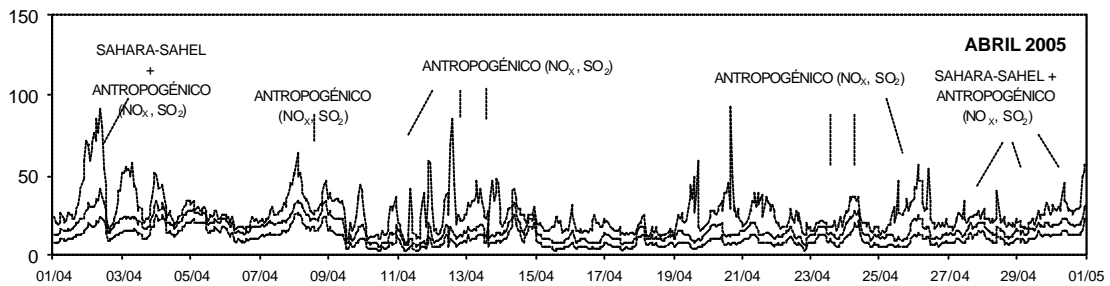
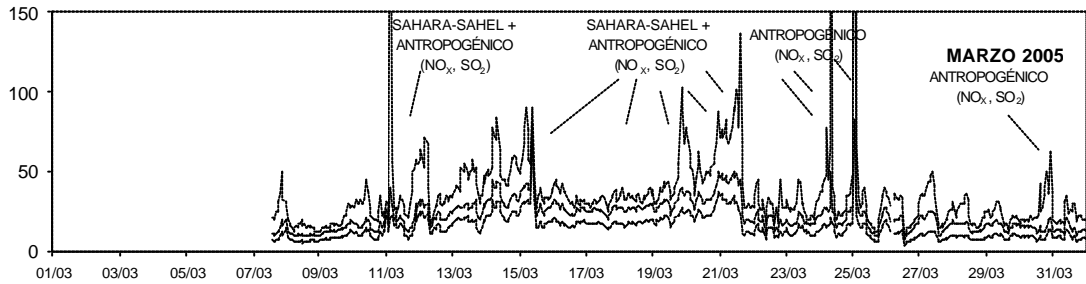
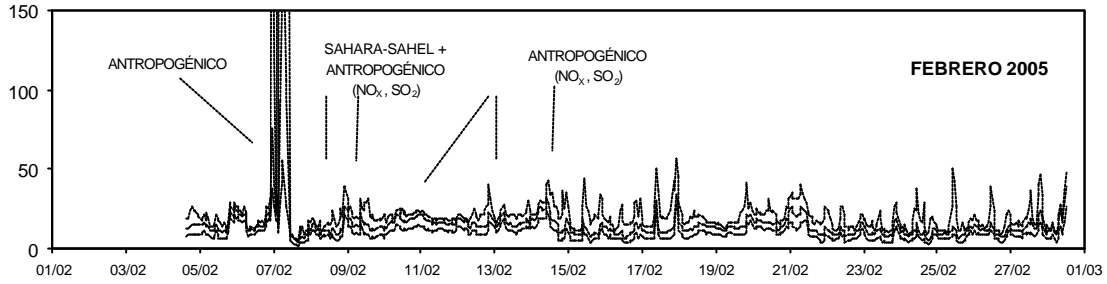
Querol X., Alastuey A., Viana M.M., Rodríguez S., Artñano B., Salvador P., García dos Santos S., Fernández Patier R., Ruiz C., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Menéndez M., Gil J.I. (2004). Speciation and origin of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2,5</sub> in Spain. *Journal of Aerosol Science*, 35, 1151-1172.

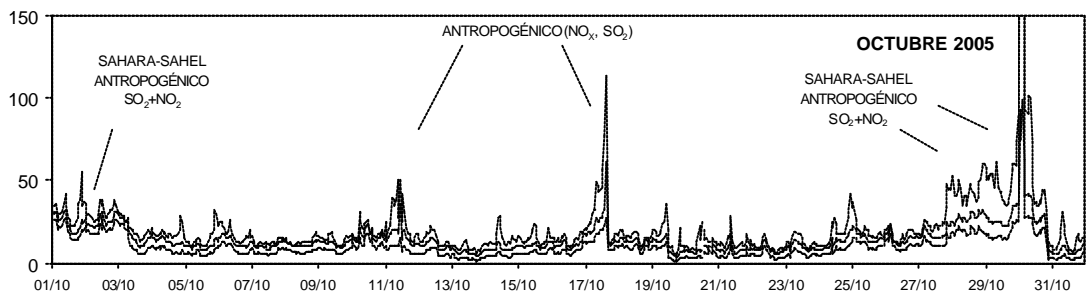
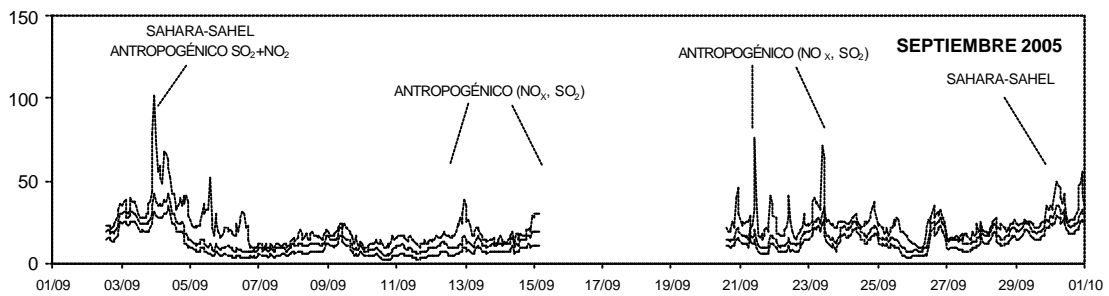
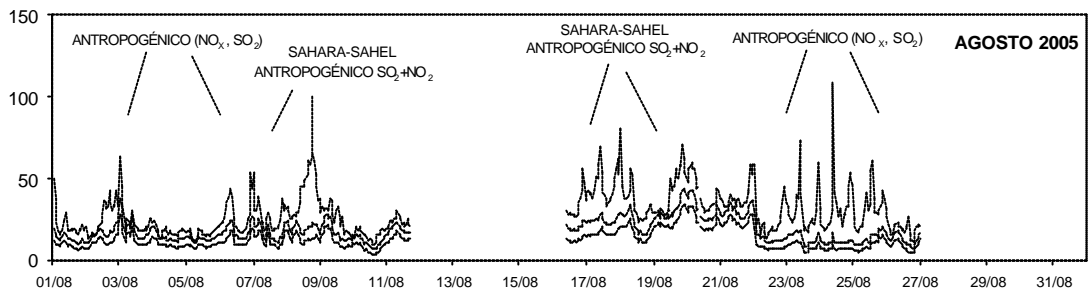
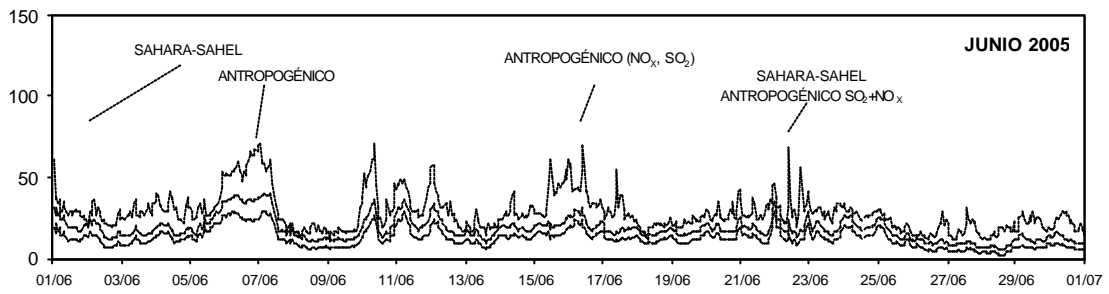
Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono. BOE 260, 30/10/2002.

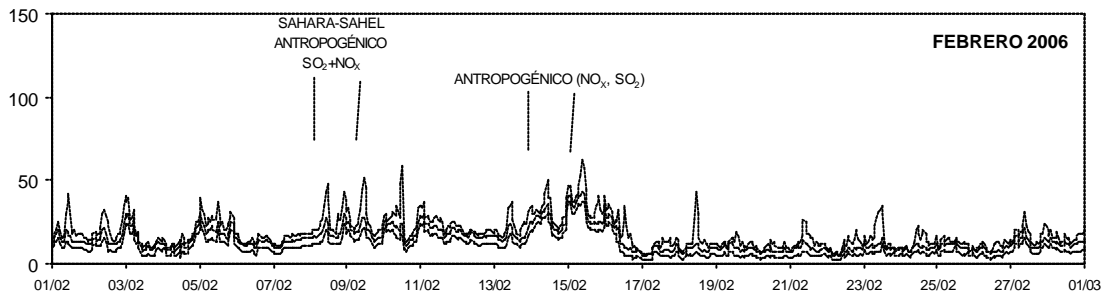
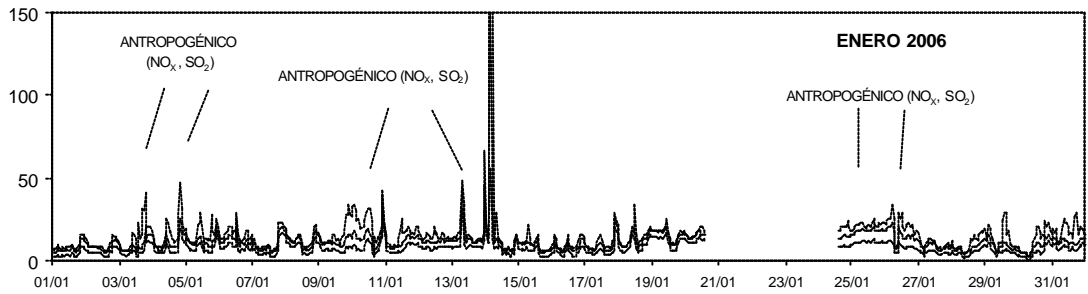
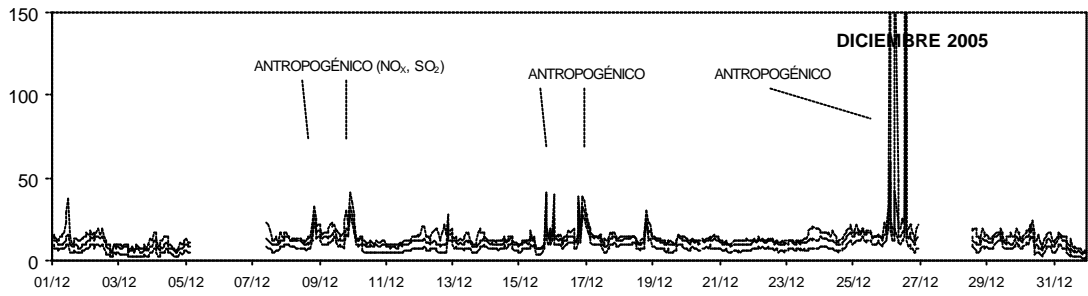
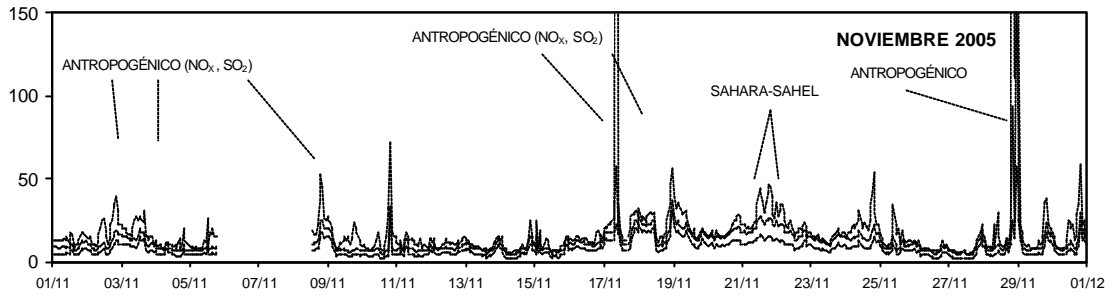
Simon, V., M. Baer, *et al.* (2004). "The impact of reduction in the benzene limit value in gasoline on airborne benzene, toluene and xylenes levels." *The Science of the Total Environment* 334-335: 177-183.

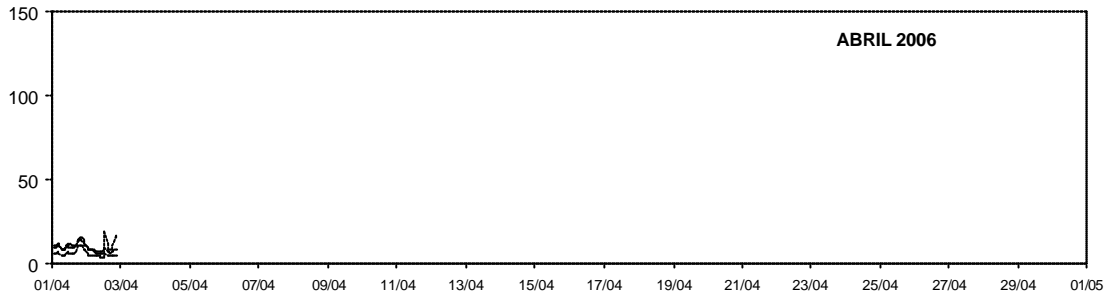
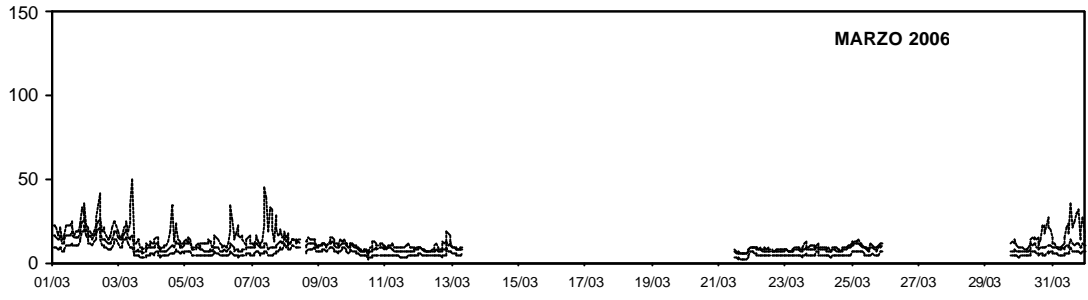
### ANEXO III

**INTERPRETACIÓN SE SERIES TEMPORALES DE PM10, PM2,5 Y PM1 (UNIDADES EN  $\mu\text{G PM}_{10}/\text{M}^3$ ) OBTENIDAS MEDIANTE UN EQUIPO GRIMM 1007, ENTRE FEBRERO DE 2005 Y MAYO DE 2006 EN LA CABINA DE CONTROL DE LA CALIDAD DEL AIRE DE LA JUNTA DE ANDALUCÍA DE LOS BARRIOS.**



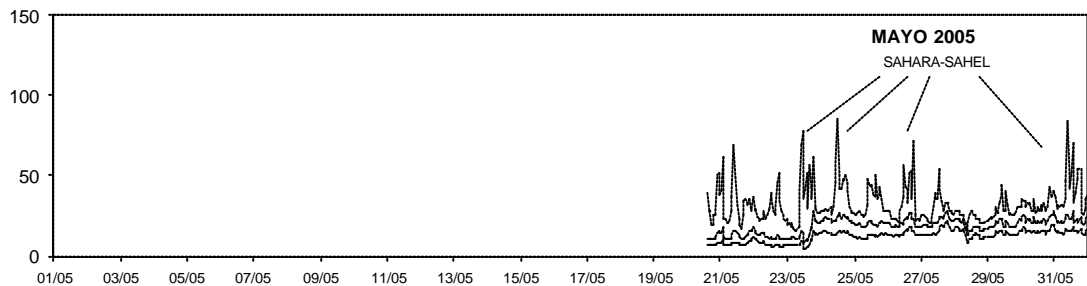
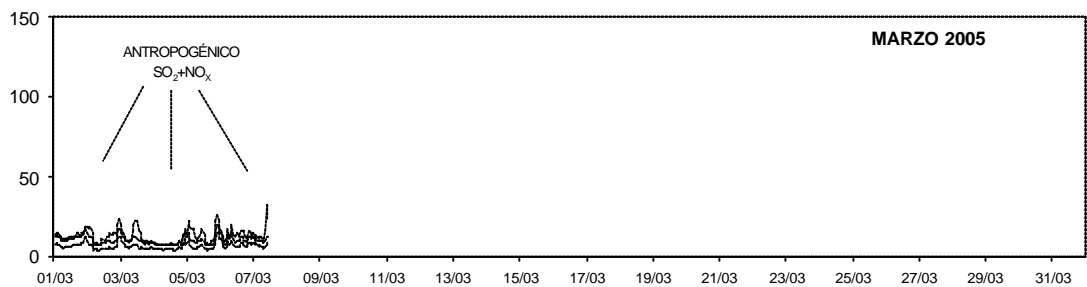
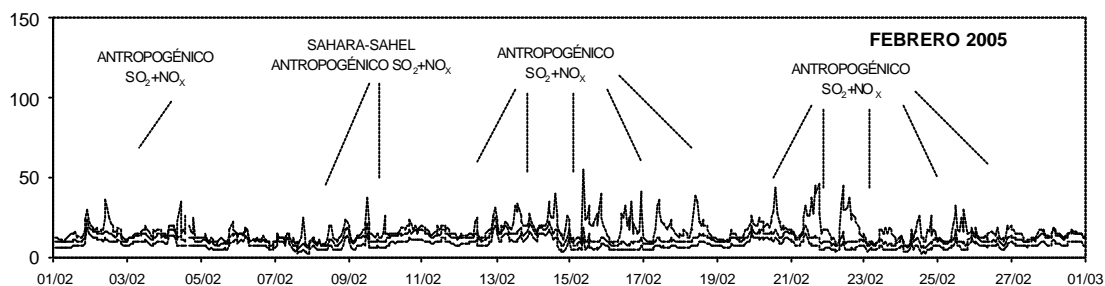
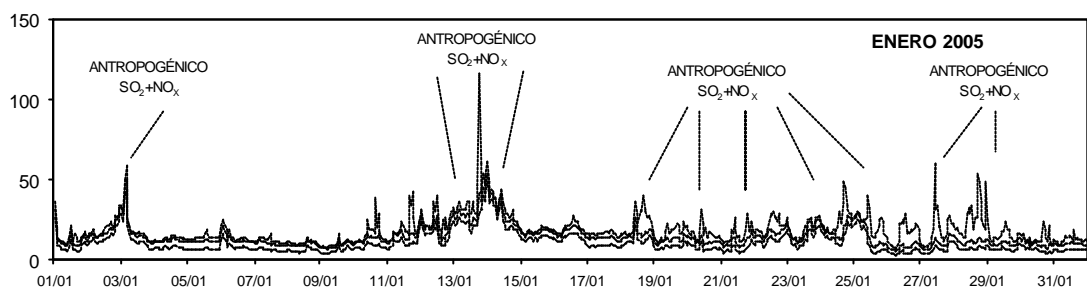


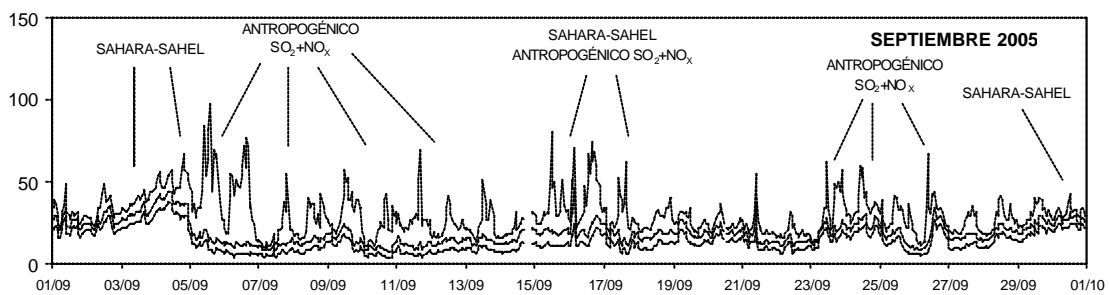
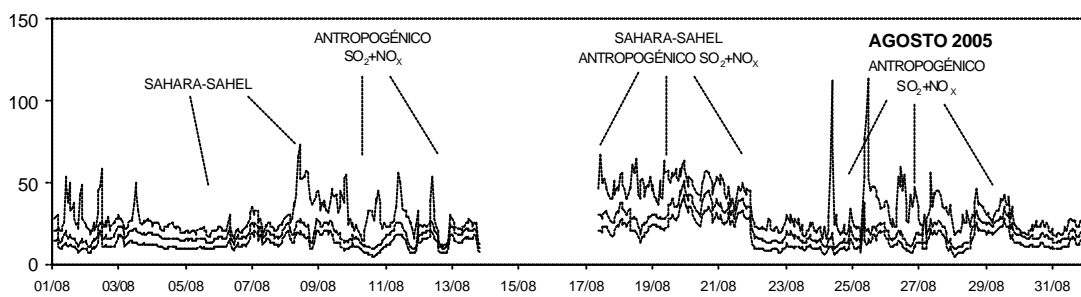
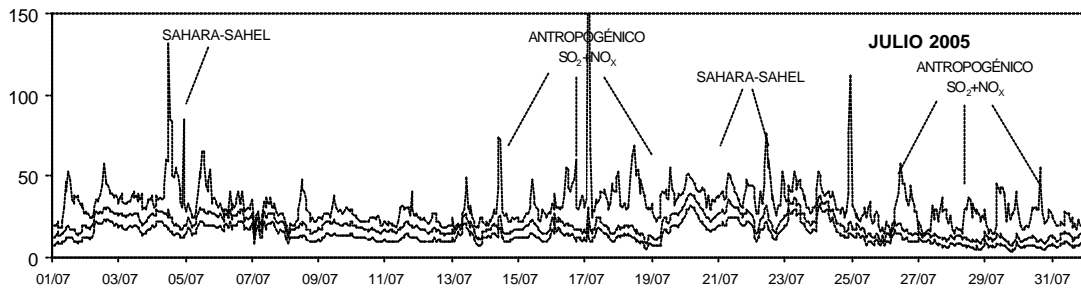
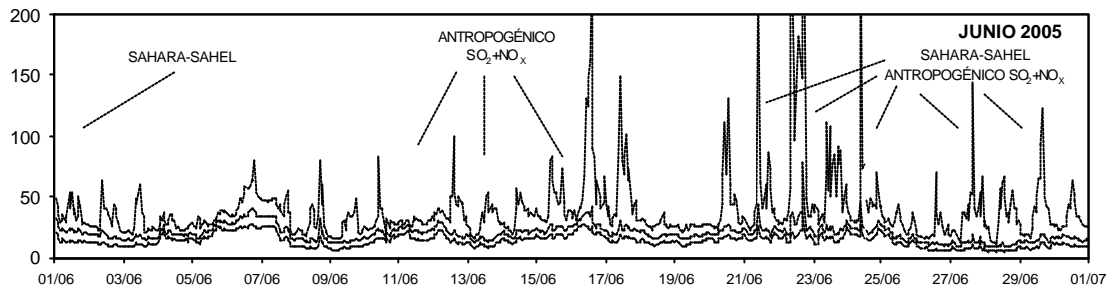


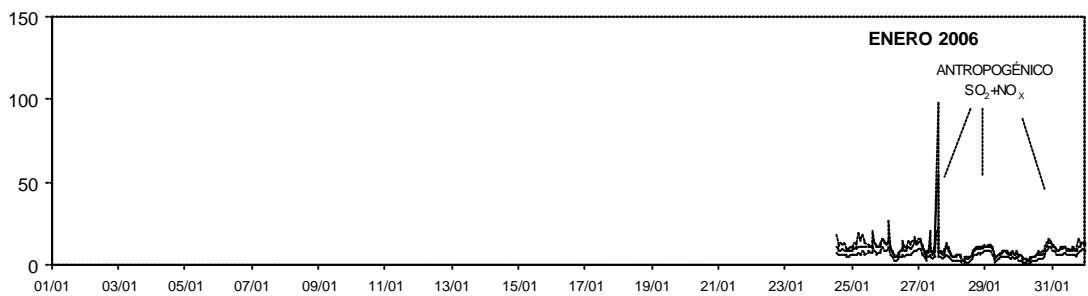
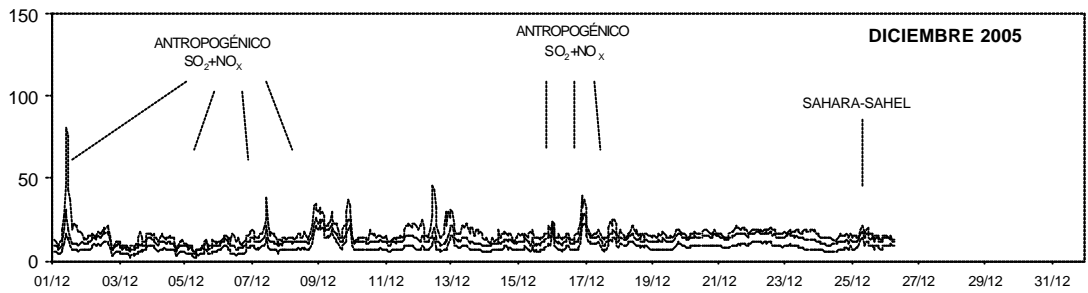
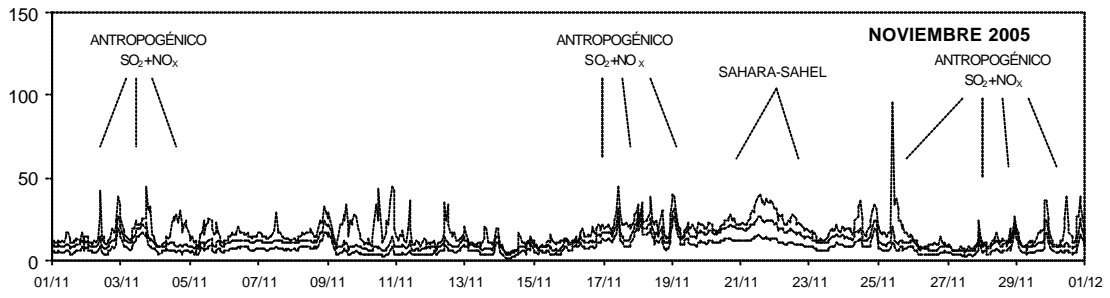
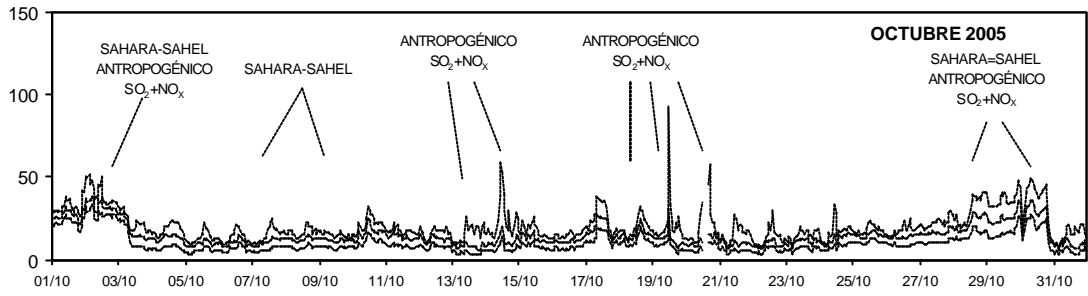


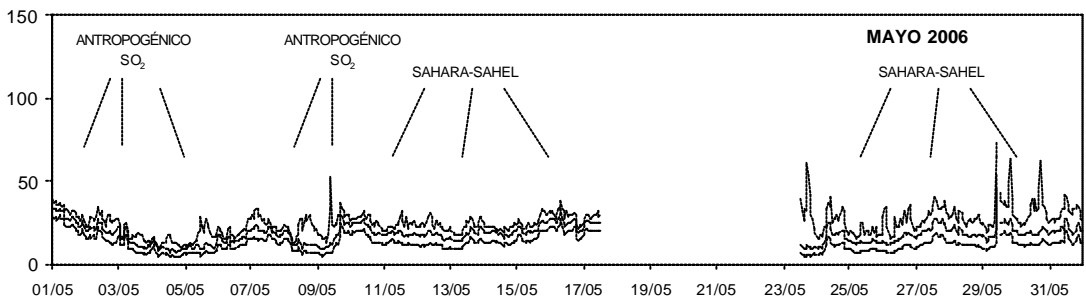
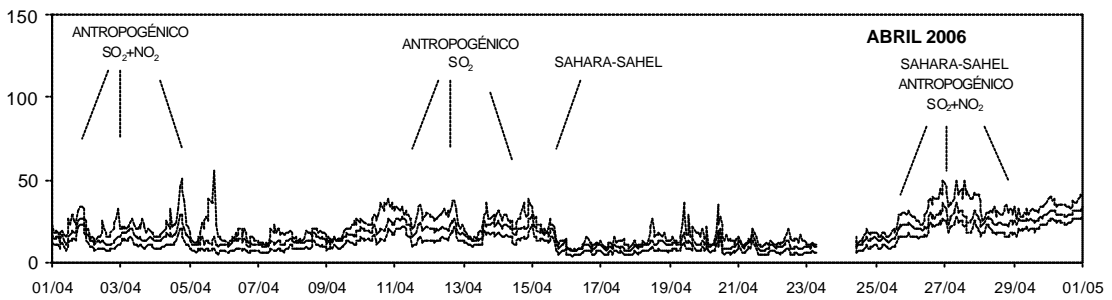
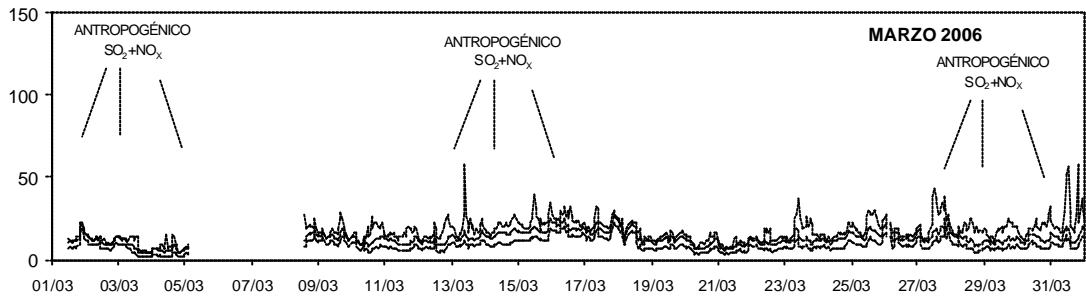
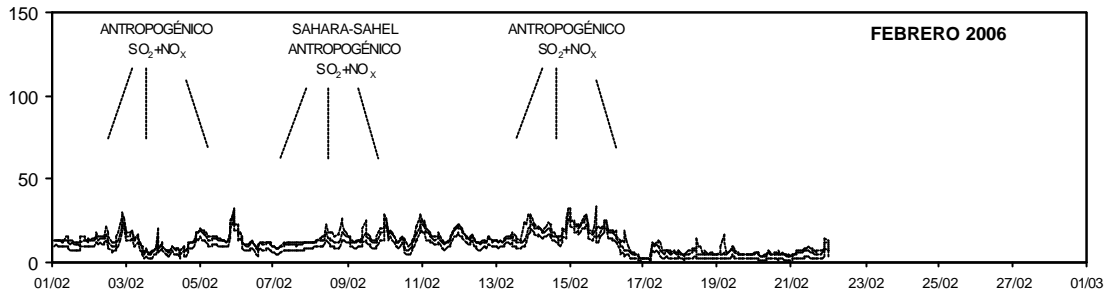
## ANEXO IV

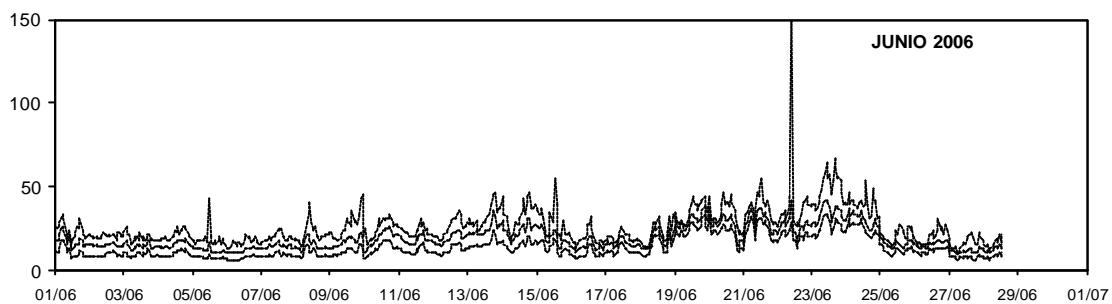
**INTERPRETACIÓN SE SERIES TEMPORALES DE PM10, PM2,5 Y PM1 (UNIDADES EN  $\mu\text{G PM}_{10}/\text{M}^3$ ) OBTENIDAS MEDIANTE UN EQUIPO GRIMM 1007, ENTRE ENERO DE 2005 Y JUNIO DE 2006 EN LA CABINA DE CONTROL DE LA CALIDAD DEL AIRE DE LA JUNTA DE ANDALUCÍA DE LA LÍNEA.**











*No se ha interpretado el mes de junio de 2006 al no disponerse de los datos de gases validados por la Dirección General de Calidad Ambiental de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía en el momento de elaborar este Informe.*

## ANEXO V

### ÍTER COMPARACIÓN DE EQUIPOS DE MEDIDA DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

En este Anexo se presenta la intercomparación de los equipos automáticos de atenuación beta de medida de PM10 y GRIMM 1107 de medida de PM10, PM2,5 y PM1 utilizados en las cabinas de Control de la Calidad del Aire de LA LÍNEA y LOS BARRIOS (Campo de Gibraltar) con un equipo gravimétrico de referencia (Captador Alto Volumen). En el equipo de alto volumen se han utilizado filtros de fibra de cuarzo Schleicher and Schuell.

La Directiva 1999/30/CE, primera Directiva Hija de la Directiva Marco de Calidad del Aire 1996/62/CE, requiere que los Estados Miembros implementen programas de medidas del material particulado en aire ambiente a partir del 19 de Julio de 2001, y presenten anualmente los datos obtenidos con estos programas a la Comisión, y que esta información sea pública. La Directiva establece las metodologías y técnicas para medir los niveles de partículas, bien utilizando la instrumentación del método de referencia o utilizando equipos que puedan demostrar su equivalencia a un instrumento de referencia.

A continuación se resumen los resultados obtenidos, indicando en cada caso:

1. Periodo: periodo considerado
2. N: Número de datos considerados
3. AUTOMÁTICO
  - 3.1. PM10: concentración Media de PM10 (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) del equipo AUTOMÁTICO para el periodo considerado
  - 3.2. NS: número de días con valores medios diarios, obtenidos con el equipo AUTOMÁTICO, superiores al límite diario establecido por la Directiva EC1999/30 ( $50 \mu\text{g PM10}/\text{m}^3$ )
4. GRAVIMÉTRICO
  - 4.1. PM10: concentración Media de PM10 (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) del equipo de GRAVIMÉTRICO para el periodo considerado
  - 4.2. NS: número de días con valores medios diarios, obtenidos con el equipo de GRAVIMÉTRICO, superiores al límite diario establecido por la Directiva 1999/30/CE ( $50 \mu\text{g PM10}/\text{m}^3$ )

5. Ecuación de regresión obtenida entre las medidas del equipo AUTOMÁTICO y el equipo de GRAVIMÉTRICO ( $y=ax+b$ ; donde  $y$  son los valores obtenidos con el equipo automático y  $x$  los obtenidos con el equipo gravimétrico), y coeficiente de correlación ( $R^2$ )
6. Ecuación de regresión en el origen, obtenida entre las medidas del equipo AUTOMÁTICO y el equipo de GRAVIMÉTRICO ( $y=ax$ ; donde  $y$  son los valores obtenidos con el equipo automático y  $x$  los obtenidos con el equipo gravimétrico), y coeficiente de correlación ( $R^2$ )
7. Factor: factor de correlación obtenido a partir del ratio entre los valores medios de concentración obtenidos con el equipo de GRAVIMÉTRICO y el AUTOMÁTICO
8. AUTOMÁTICO CORREGIDO

Las medidas del equipo candidato se han corregido multiplicando por el factor obtenido a partir del ratio de las medias obtenidas con ambos equipos para el mismo periodo y con el mismo número de muestras.

8.1. PM10: concentración Media de PM10 (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) del equipo AUTOMÁTICO, para el periodo considerado, una vez aplicada la corrección.

8.2. NS: número de días con valores medios diarios, superiores al límite diario establecido por la Directiva 1999/30/CE ( $50 \mu\text{g PM10}/\text{m}^3$ ), obtenidos con el equipo AUTOMÁTICO, una vez aplicada la corrección.

8.3. En rojo se resaltan los valores obtenidos (concentración media y número de superaciones) después de aplicar la corrección cuando estos no coinciden con los obtenidos con el equipo de referencia.

A continuación de la Tabla con los resultados se presentan las gráficas de correlación obtenidas en cada uno de los periodos considerados

## PM10 BETA / ANDERSEN LA LÍNEA

### 1. EQUIPO AUTOMÁTICO (A)

Atenuación Beta. Modelo FAG Modelo FH 62IR

Tubo muestreador con calefactor y protección aislante.

Entrada de muestra calefactada a 50 °C

Cabezal PM10 1m<sup>3</sup>/h Graseby, SA 246b, modelo EPA

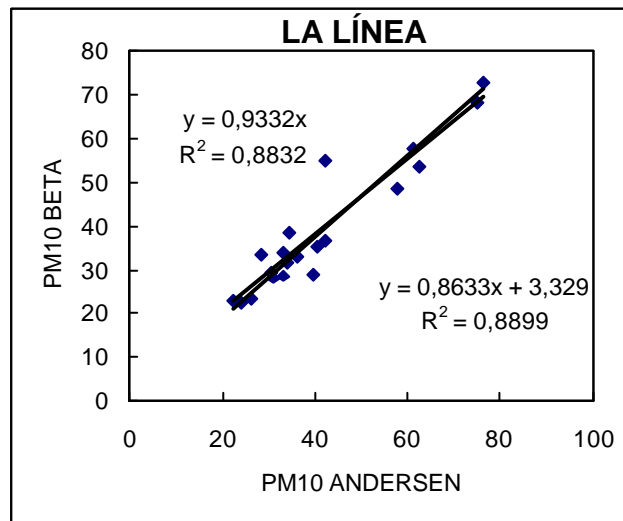
### 2. EQUIPO GRAVIMÉTRICO (G)

Alto Volumen Thermo Andersen PM10.

3. PERIODO: 10 de febrero a 11 de diciembre de 2005

### 4. RESULTADOS INTERCOMPARACIÓN

N	Automático	Gravimétrico	Ecuación regresión	Ecuación origen	Factor	Candidato corregido
	PM10 NS	PM10 NS	$A=a \cdot G + b$ $R^2$	$A = a \cdot G$ $R^2$		PM10 NS
20	39 5	41 5	$y = 0,86x + 3,33$ $R^2 = 0,89$	$y = 0,93x$ $R^2 = 0,88$	1,07	<b>42 6</b>



## PM10 BETA / ANDERSEN LA LÍNEA

### 1. EQUIPO AUTOMÁTICO (A)

Atenuación Beta. Modelo FAG Modelo FH 62IR

Tubo muestreador con calefactor y protección aislante.

Entrada de muestra calefactada a 50 °C

Cabezal PM10 1m<sup>3</sup>/h Graseby, SA 246b, modelo EPA

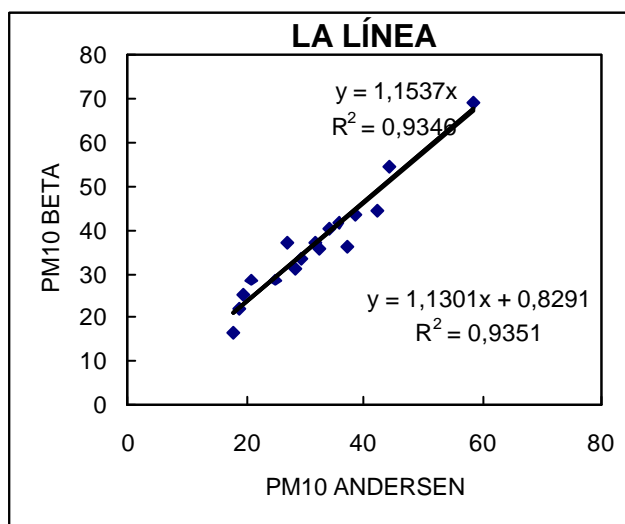
### 2. EQUIPO GRAVIMÉTRICO (G)

Alto Volumen Thermo Andersen PM10.

3. PERIODO: 12 de enero a 12 de mayo de 2006

### 4. RESULTADOS INTERCOMPARACIÓN

N	Automático	Gravimétrico	Ecuación regresión	Ecuación origen	Factor	Candidato corregido
	PM10 NS	PM10 NS	$A=a*G + b$ $R^2$	$A =a*G$ $R^2$		PM10 NS
17	37 2	32 21	$y =1,13x+0,83$ $R^2 = 0,94$	$y = 1,15x$ $R^2 = 0,94$	0,87	<b>32</b> 1



## PM10 BETA / ANDERSEN LOS BARRIOS

### 1. EQUIPO AUTOMÁTICO (A)

Atenuación Beta. Modelo FAG Modelo FH 62IR

Tubo muestreador con calefactor y protección aislante.

Entrada de muestra calefactada a 50 °C

Cabezal PM10 1m<sup>3</sup>/h Graseby, SA 246b, modelo EPA

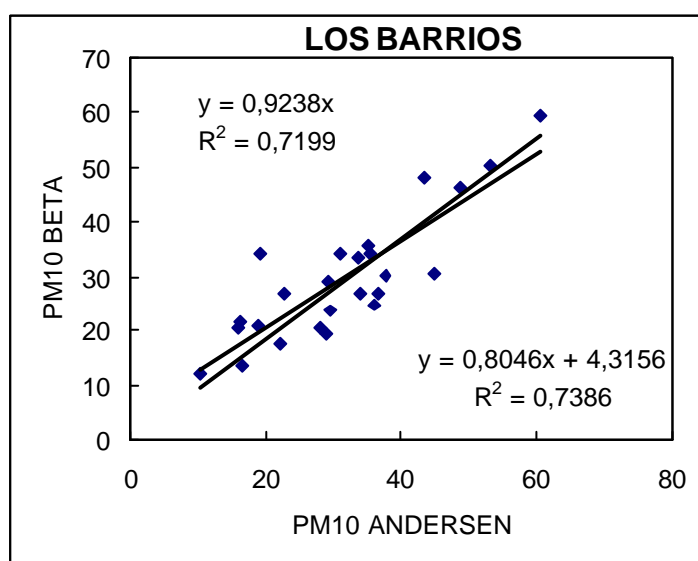
### 2. EQUIPO GRAVIMÉTRICO (G)

Alto Volumen Thermo Andersen PM10.

3. PERIODO: 18 de febrero de 2005 a 12 de mayo de 2006

### 4. RESULTADOS INTERCOMPARACIÓN

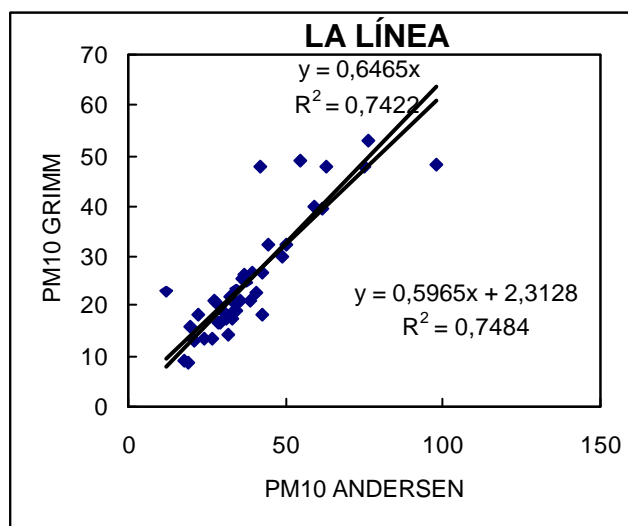
N	Automático		Gravimétrico		Ecuación regresión	Ecuación origen	Factor	Candidato corregido	
	PM10	NS	PM10	NS	$A=a*G + b$ $R^2$	$A =a*G$ $R^2$		PM10	NS
24	30	2	31	2	$y =0,81x+4,32$ $R^2 = 0,74$	$y = 0,93x$ $R^2 = 0,72$	1,08	<b>32</b>	<b>4</b>



## PM10 GRIMM 1107 / ANDERSEN LA LÍNEA

1. EQUIPO AUTOMÁTICO (A)  
LASER GRIMM 1107
2. EQUIPO GRAVIMÉTRICO (G)  
Alto Volumen Thermo Andersen PM10.
3. PERIODO: 25 de mayo de 2005 a 12 de mayo de 2006
4. RESULTADOS INTERCOMPARACIÓN

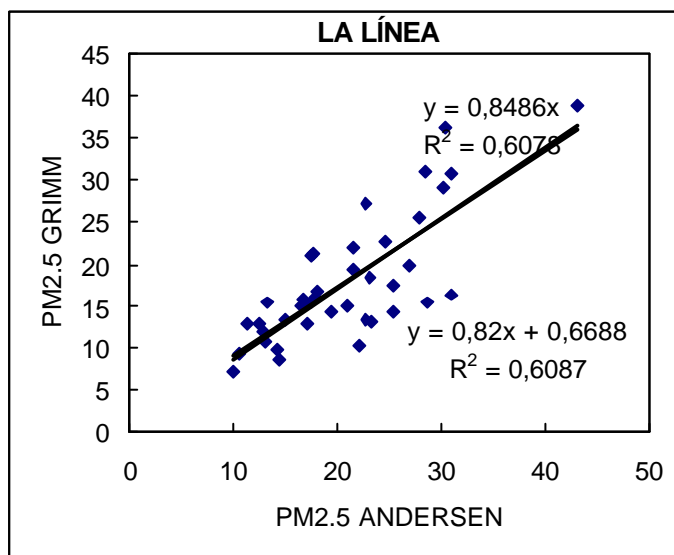
N	Automático		Gravimétrico		Ecuación regresión	Ecuación origen	Factor	Candidato corregido	
	PM10	NS	PM10	NS	$A=a*G + b$ $R^2$	$A =a*G$ $R^2$		PM10	NS
41	25	1	39	8	$y = 0,60x + 2,31$ $R^2 = 0,75$	$y = 0,65x$ $R^2 = 0,74$	1,55	<b>39</b>	<b>9</b>



## PM2,5 GRIMM 1107 / ANDERSEN LA LÍNEA

1. EQUIPO AUTOMÁTICO (A)  
LASER GRIMM 1107
2. EQUIPO GRAVIMÉTRICO (G)  
Alto Volumen Thermo Andersen PM10.
3. PERIODO: 25 de mayo de 2005 a 12 de mayo de 2006
4. RESULTADOS INTERCOMPARACIÓN

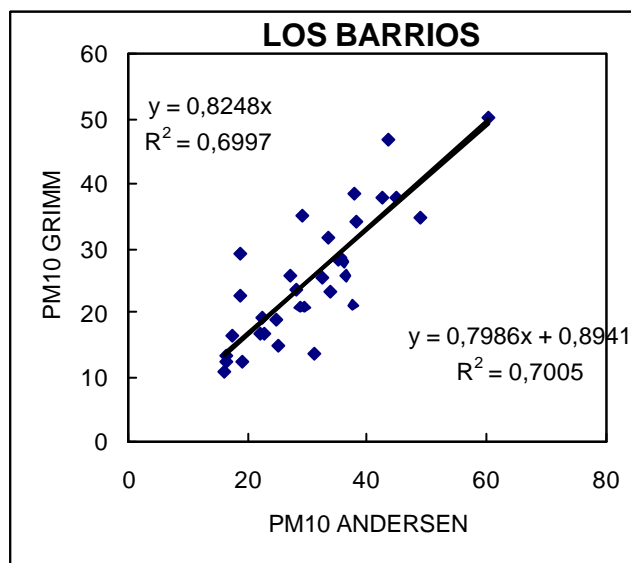
N	Automático	Gravimétrico	Ecuación regresión	Ecuación origen	Factor	Candidato corregido
	PM10 NS	PM10 NS	$A=a*G + b$ $R^2$	$A =a*G$ $R^2$		PM10 NS
39	18	21	$y =0,82x+0,67$ $R^2 = 0,61$	$y = 0,85x$ $R^2 = 0,61$	1,18	<b>21</b>



## PM10 GRIMM 1107 / ANDERSEN LOS BARRIOS

1. EQUIPO AUTOMÁTICO (A)  
LASER GRIMM 1107
2. EQUIPO GRAVIMÉTRICO (G)  
Alto Volumen Thermo Andersen PM10.
3. PERIODO: 10 de febrero de 2005 a 12 de mayo de 2006
4. RESULTADOS INTERCOMPARACIÓN

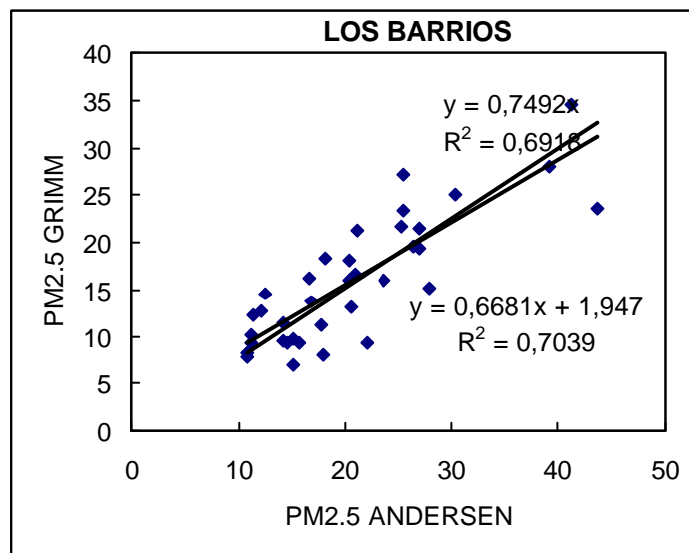
N	Automático		Gravimétrico		Ecuación regresión	Ecuación origen	Factor	Candidato corregido	
	PM10	NS	PM10	NS	$A=a*G + b$ $R^2$	$A =a*G$ $R^2$		PM10	NS
33	25	1	31	1	$y =0,80x+0,90$ $R^2 = 0,70$	$y = 0,83x$ $R^2 = 0,70$	1,21	<b>31</b>	<b>2</b>



## PM2,5 GRIMM 1107 / ANDERSEN LOS BARRIOS

1. EQUIPO AUTOMÁTICO (A)  
LASER GRIMM 1107
2. EQUIPO GRAVIMÉTRICO (G)  
Alto Volumen Thermo Andersen PM10.
3. PERIODO: 10 de febrero de 2005 a 12 de mayo de 2006
4. RESULTADOS INTERCOMPARACIÓN

N	Automático	Gravimétrico	Ecuación regresión	Ecuación origen	Factor	Candidato corregido
	PM10 NS	PM10 NS	$A=a*G + b$ $R^2$	$A =a*G$ $R^2$		PM10 NS
36	16	21	$y =0,67x+1,95$ $R^2 = 0,70$	$y = 0,75x$ $R^2 = 0,70$	1,33	<b>21</b>



## CONCLUSIONES

El factor de corrección obtenido en el monitor beta instalado en la Cabina de Control de la Calidad del Aire de La Línea ha sido 1,05 en el año 2005 y 0,87 entre enero y mayo de 2006. En el caso del año 2005, el valor obtenido ha sido similar al calculado para el periodo 19 de marzo de 2003 y 24 de mayo de 2004 (factor 1,05). Se considera provisional el factor del año 2006, hasta completar el muestreo del año completo.

El factor de corrección obtenido en el monitor beta instalado en la cabina de control de la calidad del aire LOS BARRIOS (Campo de Gibraltar) ha sido 1,08 entre el febrero de 2005 y mayo de 2006. Hay que destacar que por fallo técnico en el controlador del muestreador de alto volumen con cabezal PM10 de esta estación, no se dispone de datos entre los meses de enero a abril de 2006.

El factor de corrección obtenido para el analizador LASER GRIMM 1107 en la fracción PM10 ha sido de 1,55 en La Línea (febrero 2005 y mayo 2006) y 1,18 en Los Barrios (febrero y diciembre de 2005). En el caso de PM2,5 los factores fueron 1,21 en La Línea y 1,33 en Los Barrios, para el mismo periodo de tiempo.

Los factores obtenidos correspondientes al año 2006 deben considerarse como provisionales hasta la finalización del muestreo anual.

## ANEXO VI

### NIVELES DE COVs EN EL AIRE DEL ENTORNO DEL CAMPO DE GIBRALTAR (Valores en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

PUENTE MAYORGA. Media diaria y semanal perteneciente a la campaña realizada en OCTUBRE de 2005. Salvo indicación expresa, los valores medios diarios corresponden a la media ponderada de tres muestras de 8-14 h (6 h), de 14-20 h (6 h) y 20-8 h (12 h) (n=3).

<b>Compuesto</b>	<b>18-oct</b>	<b>19-oct</b>	<b>20-oct</b>	<b>21-oct</b>	<b>22-oct</b>	<b>23-oct</b>	<b>24-oct*</b>	<b>18-24 oct</b>
Isopentano	11,2	6,10	19,1	39,3	5,32	5,98	30,7	<b>15,6</b>
<i>I</i> -Penteno	0,08	0,09	0,18	0,16	0,11	0,51	0,20	<b>0,16</b>
<i>n</i> -Pentano	6,68	2,02	5,41	3,99	2,06	2,99	5,89	<b>4,00</b>
trans-2-Penteno	0,14	0,11	1,62	0,14	0,07	0,14	1,00	<b>0,34</b>
cis-2-Penteno + isopreno**	0,12	0,16	0,41	0,14	0,08	0,17	0,43	<b>0,18</b>
<i>n</i> -Hexano	0,14	0,10	1,67	0,14	0,11	0,15	0,97	<b>0,43</b>
Ciclohexano	0,50	0,45	0,85	1,05	0,49	0,79	0,47	<b>0,67</b>
2,3-Dimetilpentano	0,18	0,12	0,21	0,29	0,08	0,17	0,11	<b>0,17</b>
Isooctano	0,16	0,15	0,47	0,26	0,12	0,44	0,44	<b>0,28</b>
<i>n</i> -Heptano	0,42	0,68	0,95	0,80	0,75	1,55	0,25	<b>0,80</b>
<i>n</i> -Octano	0,23	0,51	0,37	1,15	0,82	2,79	0,11	<b>0,89</b>
Benceno	1,16	1,10	17,0	1,39	1,47	1,69	11,8	<b>4,64</b>
Tolueno	3,97	4,90	5,38	5,66	3,29	5,47	3,27	<b>4,66</b>
Etilbenceno	0,65	0,82	1,04	1,26	0,90	2,93	0,45	<b>1,19</b>
<i>m/p</i> -Xileno**	1,75	2,03	2,13	3,68	2,40	5,18	1,32	<b>2,71</b>
<i>o</i> -Xileno	1,26	1,38	1,92	1,91	1,72	3,50	2,47	<b>1,97</b>
1,3,5-TMB	0,01	0,08	0,17	0,37	0,12	0,41	0,12	<b>0,19</b>
1,2,4-TMB	1,18	1,00	1,24	2,20	1,66	2,80	0,26	<b>1,56</b>
1,2,3-TMB	0,39	0,24	0,37	0,72	0,60	1,07	0,24	<b>0,53</b>
BTXs***	8,14	9,41	26,4	12,6	8,88	15,8	18,9	<b>14,0</b>

\* Media correspondiente a 12 horas (muestras diurnas), debido a problemas de funcionamiento de la bomba de muestreo \*\*Analizados conjuntamente. \*\*\*Suma de benceno, tolueno, *o/p/m*-xileno. TMB, trimetilbenceno.

LA LÍNEA. Media diaria y semanal perteneciente a la campaña realizada en OCTUBRE de 2005. Salvo indicación expresa, los valores medios diarios corresponden a la media de dos muestras de 8-20 h (12 h) y de 20-8 h (12 h) (n=2).

<b>Compuesto</b>	<b>18-oct</b>	<b>19-oct</b>	<b>20-oct</b>	<b>21-oct</b>	<b>22-oct*</b>	<b>23-oct*</b>	<b>24-oct</b>	<b>18-24 oct</b>
Isopentano	6,45	44,2	10,8	4,07	2,13	3,46	5,10	<b>12,1</b>
<i>l</i> -Penteno	0,08	0,17	0,14	0,07	0,04	0,06	0,04	<b>0,09</b>
<i>n</i> -Pentano	2,82	5,03	2,44	2,72	0,64	1,12	0,79	<b>2,27</b>
trans-2-Penteno	0,21	0,80	0,28	0,06	0,06	0,10	0,20	<b>0,27</b>
cis-2-Penteno + isopreno**	0,10	0,22	0,14	ND	0,08	0,13	0,13	<b>0,12</b>
<i>n</i> -Hexano	0,05	0,54	0,40	0,09	0,04	0,05	0,34	<b>0,24</b>
Ciclohexano	0,43	0,53	0,39	0,29	0,16	0,16	0,18	<b>0,33</b>
2,3-Dimetilpentano	0,11	0,15	0,18	0,08	0,02	0,06	0,10	<b>0,11</b>
Isooctano	0,30	0,48	0,18	0,14	0,23	0,19	0,38	<b>0,28</b>
<i>n</i> -Heptano	0,12	0,16	0,27	0,02	0,09	0,10	0,05	<b>0,15</b>
<i>n</i> -Octano	0,05	0,07	0,08	0,03	0,05	0,04	0,03	<b>0,06</b>
Benceno	0,67	4,03	3,15	0,26	0,54	0,79	0,84	<b>1,75</b>
Tolueno	3,10	2,09	2,01	0,50	1,69	1,39	2,38	<b>2,17</b>
Etilbenceno	0,41	0,33	0,31	0,18	0,25	0,18	0,35	<b>0,31</b>
<i>m/p</i> -Xileno**	0,74	0,77	0,92	0,35	0,67	0,35	0,63	<b>0,69</b>
<i>o</i> -Xileno	0,92	1,69	1,19	0,30	0,42	0,29	0,49	<b>0,95</b>
1,3,5-TMB	0,10	0,05	0,18	0,07	0,11	0,10	ND	<b>0,07</b>
1,2,4-TMB	1,00	1,28	0,52	0,52	0,73	0,78	0,91	<b>0,87</b>
1,2,3-TMB	0,15	0,25	0,16	0,08	0,18	0,17	0,11	<b>0,17</b>
BTXs***	5,44	8,58	7,27	1,40	3,32	2,82	4,33	<b>5,55</b>

\* Valores correspondientes a una sola muestra de 8 a 20 h por problemas durante el análisis cromatográfico.

\*\*Analizados conjuntamente. \*\*\*Suma de benceno, tolueno, o/p/m-xileno ND, por debajo del límite de detección del método. TMB, trimetilbenceno.

PUENTE MAYORGA. Media diaria y semanal perteneciente a la campaña realizada en NOVIEMBRE de 2005. Salvo indicación expresa, los valores medios diarios corresponden a la media ponderada de tres muestras de 8-14 h (6 h), de 14-20 h (6 h) y 20-8 h (12 h) (n=3).

<b>Compuesto</b>	<b>23-nov</b>	<b>24-nov*</b>	<b>25-nov</b>	<b>26-nov</b>	<b>27-nov</b>	<b>29-nov*</b>	<b>30-nov</b>	<b>23-30 nov</b>
Isopentano	0,80	2,66	8,16	29,45	6,93	3,92	57,29	<b>17,80</b>
<i>l</i> -Penteno	0,04	0,03	0,09	0,08	0,07	0,10	0,30	<b>0,11</b>
<i>n</i> -Pentano	0,12	0,35	8,07	7,18	3,56	0,64	12,65	<b>5,39</b>
trans-2-Penteno	0,03	0,19	0,25	0,07	0,15	0,03	3,05	<b>0,61</b>
cis-2-Penteno + isopreno**	0,02	0,07	0,09	0,07	0,04	0,06	1,32	<b>0,27</b>
<i>n</i> -Hexano	0,42	0,10	3,46	4,94	1,50	0,21	21,41	<b>5,29</b>
Ciclohexano	0,05	0,22	1,45	0,76	0,46	0,43	0,56	<b>0,61</b>
2,3-Dimetilpentano	0,02	0,06	0,36	0,14	0,28	0,15	0,11	<b>0,17</b>
Isooctano	0,06	0,13	0,44	0,15	0,33	0,43	0,77	<b>0,34</b>
<i>n</i> -Heptano	0,03	0,34	2,68	0,77	0,95	0,65	0,64	<b>0,93</b>
<i>n</i> -Octano	0,01	0,05	0,75	0,94	0,90	ND	0,02	<b>0,45</b>
Benceno	0,25	0,53	4,12	1,39	2,45	0,49	0,98	<b>1,63</b>
Tolueno	0,44	1,44	5,40	1,85	2,35	2,72	6,02	<b>3,05</b>
Etilbenceno	0,08	0,69	1,77	0,81	0,68	0,17	5,86	<b>1,62</b>
<i>m/p</i> -Xileno**	0,14	1,68	3,32	1,64	1,10	0,33	2,73	<b>1,66</b>
<i>o</i> -Xileno	0,09	1,37	2,32	1,40	1,16	0,20	5,57	<b>1,90</b>
1,3,5-TMB	0,11	0,24	0,56	0,55	0,35	3,32	0,02	<b>0,57</b>
1,2,4-TMB	0,21	1,32	1,76	0,32	0,61	0,26	0,60	<b>0,72</b>
1,2,3-TMB	0,01	0,18	0,48	0,14	0,17	0,06	0,17	<b>0,18</b>
BTXs***	0,92	5,03	15,16	6,28	7,06	3,74	15,30	<b>8,24</b>

\*Día 24-nov valores correspondientes a dos muestras (periodo de 8 a 20 h), debido a problemas con la bomba de muestreo, día 29 valores de una muestra (de 20 a 8 h), por un episodio de lluvias que impidió la toma de muestra del día 28-nov. \*\*Analizados conjuntamente. \*\*\*Suma de benceno, tolueno, *o/p/m*-xileno. TMB, trimetilbenceno. N.D., por debajo del límite de detección del método.

PUENTE MAYORGA. Media diaria y semanal perteneciente a la campaña realizada en ENERO de 2006.

Salvo indicación expresa, los valores medios diarios corresponden a la media ponderada de tres muestras de 8-14 h (6 h), de 14-20 h (6 h) y 20-8 h (12 h) (n=3).

<b>Compuesto</b>	<b>11-ene</b>	<b>12-ene</b>	<b>14-ene*</b>	<b>15-ene</b>	<b>16-ene</b>	<b>17-ene</b>	<b>18-ene</b>	<b>11-18 ene</b>
Isopentano	0,79	1,17	0,83	22,8	4,40	2,04	8,86	<b>6,74</b>
<i>l</i> -Penteno	0,02	0,03	0,02	0,12	0,07	0,04	0,15	<b>0,07</b>
<i>n</i> -Pentano	0,15	0,25	0,11	2,85	1,68	0,31	3,77	<b>1,52</b>
trans-2-Penteno	0,03	0,03	0,01	0,44	0,09	0,06	0,39	<b>0,17</b>
cis-2-Penteno + isopreno**	0,01	0,03	0,02	0,10	0,06	0,03	0,04	<b>0,04</b>
<i>n</i> -Hexano	0,29	0,43	0,10	1,12	1,59	0,07	2,14	<b>0,91</b>
Ciclohexano	0,06	0,03	0,06	0,81	0,86	0,11	1,34	<b>0,53</b>
2,3-Dimetilpentano	0,02	0,03	0,02	0,15	0,29	0,04	0,32	<b>0,14</b>
Isooctano	0,05	0,07	0,05	0,12	0,32	0,08	0,29	<b>0,15</b>
<i>n</i> -Heptano	0,02	0,02	0,04	0,91	0,96	0,09	1,91	<b>0,64</b>
<i>n</i> -Octano	0,03	0,01	N.D.	0,90	0,18	0,06	1,86	<b>0,49</b>
Benceno	0,28	0,34	0,38	4,42	1,36	0,32	4,38	<b>1,82</b>
Tolueno	0,41	0,42	0,24	1,52	2,82	0,71	3,66	<b>1,56</b>
Etilbenceno	0,10	0,09	0,06	0,51	0,25	0,08	1,14	<b>0,35</b>
<i>m/p</i> -Xileno**	0,17	0,17	0,12	1,33	0,48	0,20	2,58	<b>0,80</b>
<i>o</i> -Xileno	0,10	0,12	0,08	0,79	0,44	0,19	4,32	<b>0,97</b>
1,3,5-TMB	0,22	0,28	0,47	0,32	0,75	1,12	0,90	<b>0,60</b>
1,2,4-TMB	0,16	0,21	0,27	1,55	0,61	0,34	1,87	<b>0,78</b>
1,2,3-TMB	0,03	0,02	0,04	0,36	0,24	0,05	0,24	<b>0,15</b>
BTXs***	0,96	1,05	0,82	8,05	5,10	1,41	14,93	<b>5,15</b>

\* Valores correspondientes a una muestra (periodo de 9 a 14 h), debido a un episodio de lluvia que impidió también tomar las muestras del día 13 de enero. \*\*Analizados conjuntamente. \*\*\*Suma de benceno, tolueno, *o/p/m*-xileno. TMB, trimetilbenceno. N.D., por debajo del límite de detección del método.

GUADARRANQUE. Media diaria y semanal perteneciente a la campaña realizada en ENERO de 2006. Salvo indicación expresa, los valores medios diarios corresponden a la media de dos muestras de 8-20 h (12 h) y de 20-8 h (12 h) (n=2).

Compuesto	11-ene	12-ene*	14-ene*	15-ene	16-ene	17-ene	18-ene	11-18 ene
Isopentano	19,0	NA	0,57	0,64	1,92	8,11	22,35	<b>9,30</b>
<i>l</i> -Penteno	0,09	NA	0,01	0,01	0,02	0,13	0,05	<b>0,05</b>
<i>n</i> -Pentano	20,7	NA	0,15	0,59	0,29	5,64	1,24	<b>3,64</b>
trans-2-Penteno	0,51	NA	0,07	0,01	0,02	0,50	0,03	<b>0,17</b>
cis-2-Penteno + isopreno**	0,10	NA	0,02	0,01	0,03	0,11	0,08	<b>0,06</b>
<i>n</i> -Hexano	8,18	0,03	0,27	0,03	0,27	1,19	0,18	<b>1,80</b>
Ciclohexano	2,36	ND	0,03	0,09	0,39	1,02	0,15	<b>0,69</b>
2,3-Dimetilpentano	0,47	ND	0,01	0,04	0,12	0,23	0,02	<b>0,15</b>
Isooctano	0,25	0,01	0,04	0,03	0,07	0,37	0,03	<b>0,14</b>
<i>n</i> -Heptano	2,56	0,01	0,04	0,10	0,46	0,76	0,16	<b>0,73</b>
<i>n</i> -Octano	0,79	ND	0,02	0,06	0,02	0,65	0,30	<b>0,30</b>
Benceno	3,43	0,07	0,26	0,29	0,48	2,75	0,59	<b>1,35</b>
Tolueno	2,11	0,08	0,33	0,19	0,44	1,39	0,75	<b>0,85</b>
Etilbenceno	0,35	ND	0,12	0,06	0,12	0,64	0,20	<b>0,24</b>
<i>m/p</i> -Xileno**	0,67	0,16	0,26	0,14	0,25	1,03	0,43	<b>0,45</b>
<i>o</i> -Xileno	0,40	0,11	0,76	4,74	7,36	13,84	17,0	<b>7,29</b>
1,3,5-TMB	0,07	0,03	0,04	0,39	0,85	2,06	1,47	<b>0,81</b>
1,2,4-TMB	0,54	0,24	0,19	0,20	0,58	0,74	0,93	<b>0,54</b>
1,2,3-TMB	0,16	0,03	0,02	0,04	0,16	0,18	0,23	<b>0,13</b>
BTXs***	6,60	0,34	1,60	5,37	8,54	19,00	18,73	<b>9,93</b>

\* Valores correspondientes a una sola muestra de 21 a 9 h el día 12 y de 9 a 21 h el día 14 a causa de la lluvia. \*\*Analizados conjuntamente. \*\*\*Suma de benceno, tolueno, *o/p/m*-xileno ND, por debajo del límite de detección del método. NA, no analizados por problemas durante el análisis instrumental. TMB, trimetilbenceno.

PUENTE MAYORGA. Media diaria y semanal perteneciente a la campaña realizada en Marzo de 2006.

Salvo indicación expresa, los valores medios diarios corresponden a la media ponderada de tres muestras de 8-14 h (6 h), de 14-20 h (6 h) y 20-8 h (12 h) (n=3).

Compuesto	2-mar	3-mar	4-mar*	5-mar	6-mar	7-mar	8-mar	2-8-mar
Isopentano	8,93	11,00	1,98	6,93	12,51	16,31	8,56	<b>9,97</b>
<i>l</i> -Penteno	0,19	0,16	0,04	0,17	0,28	0,19	0,30	<b>0,20</b>
<i>n</i> -Pentano	5,14	4,34	0,47	2,37	5,69	5,17	3,53	<b>4,05</b>
trans-2-Penteno	0,27	0,41	0,09	0,31	0,43	0,44	0,34	<b>0,34</b>
cis-2-Penteno + isopreno**	0,11	0,16	0,04	0,12	0,20	0,13	0,13	<b>0,13</b>
<i>n</i> -Hexano	4,20	2,05	2,10	2,64	5,59	6,05	2,04	<b>3,47</b>
Ciclohexano	1,16	0,92	0,11	0,76	1,74	1,81	1,28	<b>1,13</b>
2,3-Dimetilpentano	0,35	0,31	0,02	0,32	0,62	0,63	0,44	<b>0,39</b>
Isooctano	0,37	0,46	0,37	0,97	1,64	1,36	0,57	<b>0,83</b>
<i>n</i> -Heptano	1,29	1,87	0,10	1,81	3,97	3,43	2,37	<b>2,18</b>
<i>n</i> -Octano	1,45	1,29	0,04	1,54	3,72	1,55	3,20	<b>1,94</b>
Benceno	3,14	1,44	0,20	1,15	4,97	2,61	1,86	<b>2,20</b>
Tolueno	4,31	4,03	0,86	4,20	6,28	4,86	4,97	<b>4,48</b>
Etilbenceno	1,08	1,59	0,16	1,57	1,92	1,45	2,41	<b>1,53</b>
<i>m/p</i> -Xileno**	1,27	1,66	0,60	1,67	2,80	1,76	3,14	<b>1,98</b>
<i>o</i> -Xileno	1,69	1,35	0,33	0,98	2,81	1,60	2,74	<b>1,69</b>
1,3,5-TMB	1,52	0,86	0,72	0,31	0,52	0,71	0,94	<b>0,78</b>
1,2,4-TMB	1,23	0,45	0,60	0,54	2,40	1,42	1,17	<b>1,23</b>
1,2,3-TMB	0,36	0,16	0,16	0,22	0,87	0,52	0,38	<b>0,45</b>
BTXs***	10,41	8,48	1,99	8,00	16,87	10,84	12,71	<b>10,36</b>

\* Valores correspondientes a dos muestras (periodo de 8 a 20 h), debido a un episodio de lluvia.

\*\*Analizados conjuntamente. \*\*\*Suma de benceno, tolueno, *o/p/m*-xileno. TMB, trimetilbenceno. N.D., por debajo del límite de detección del método.