

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

INFORME FINAL

DICIEMBRE 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 Polibromo Difenil Éteres (PDBs) en la atmósfera del entorno del Campo de Gibraltar	iii
Estudio de los niveles de especies volátiles precursoras de ozono en la atmósfera del Campo de Gibraltar	iii
Introducción	1
Metodología	3
1. 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. Análisis de Polibromo Difenil Éteres (PDBs) en la atmósfera del entorno del Campo de Gibraltar	4
3. Estudio de los niveles de especies volátiles precursoras de ozono en la atmósfera del Campo de Gibraltar	7
Resultados	8
1. 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	16
1.2.1. Concentraciones de elementos mayores y traza en PM10 y PM2,5	16
1.2.2. Comparación con las concentraciones de metales en PM10 obtenidas en otras áreas de España	20
1.2.3. Evolución estacional de elementos mayores y traza en PM10 y PM2,5	23
1.3. Análisis de contribución de fuentes	26
2. Análisis de Polibromo Difenil Éteres (PBDEs) y otros contaminantes organoclorados en la atmósfera del entorno del Campo de Gibraltar	31

2.1. Análisis de PBDEs	31
2.2. Otros contaminantes organoclorados	36
3. Estudio de los niveles de especies volátiles precursoras de ozono en la atmósfera del Campo de Gibraltar	38
3.1. Niveles de COVs en el aire durante los periodos de muestreo adicionales	38
3.2. Influencia de las variables meteorológicas y las actividades socioeconómicas	41
3.3. Niveles de benceno en el Campo de Gibraltar	45
Anexo I: Grupos Participantes	48
Anexo II: Referencias bibliográficas	49
Anexo III: Interpretación de 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	52
Anexo IV: Interpretación de 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	62
Anexo V: Muestras de contaminantes orgánicos en aire en el Campo de Gibraltar	67
Anexo VI: Características de las muestras de aire tomadas para el análisis de COVs	72
Anexo VII: Niveles de COVs en el aire del entorno del Campo de Gibraltar	76

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

NIVELES Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

El valor medio obtenido para el año 2005 y 2006 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 $15 \mu\text{g PM}_1/\text{m}^3$, y $36 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$, $19 \mu\text{g PM}_{2,5}/\text{m}^3$ y $14 \mu\text{g PM}_1/\text{m}^3$ respectivamente, siendo inferiores a los registrados durante el año 2004 ($42 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$, $28 \mu\text{g PM}_{2,5}/\text{m}^3$ y $19 \mu\text{g PM}_1/\text{m}^3$). En el caso de PM_{10} , el valor obtenido es igual o inferior 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 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 $38 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$, $25 \mu\text{g PM}_{2,5}/\text{m}^3$ y $16 \mu\text{g PM}_1/\text{m}^3$. Estos valores son similares en cuanto a PM_{10} e inferiores en cuanto a $\text{PM}_{2,5}$ y 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.

En el año 2006 los valores registrados de PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ Y PM_1 en el GRIMM de la estación de muestreo de Los Barrios ha sido $35 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$, $24 \mu\text{g PM}_{2,5}/\text{m}^3$ y $17 \mu\text{g PM}_1/\text{m}^3$. Por tanto en esta estación no se supera el valor límite anual mencionado antes.

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 los años 2004, 2005 y 2006 en La Línea y Los Barrios. En 2004, en La Línea el valor límite diario de $55 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$ se superó 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. No obstante, debe tenerse en cuenta que 27 superaciones del límite de $55 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$ correspondieron a episodios de intrusión sahariana, por lo que 22 serían debidas a circunstancias antrópicas. Durante el año 2005 se han producido 88 superaciones del límite de $50 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$, de las cuales 56 fueron debidas a episodios de intrusión sahariana, y 35 serían debidas 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 el año 2006, se produjeron 57 superaciones del límite de $50 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$ debidas a episodios de intrusión sahariana, siendo 22 las superaciones debidas a circunstancias antrópicas. Este valor es inferior al límite de 35 días fijados por la directiva 1999/30/UE para el año 2005. En los Barrios, 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 31 ocasiones, siendo 16 superaciones coincidentes con episodios de intrusión sahariana, por lo que 15 serían debidas 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. En el año 2006 se ha superado 59 días el límite de $50 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$, 32 de los cuales son debidos a causas antropogénicas, no superándose en el año 2006 el nivel de 35 días antes indicado.

Se presentan los resultados del análisis de las muestras diarias de PM10 y PM2,5 obtenidas en Puente Mayorga, Los Barrios y La Línea en el periodo febrero de 2005 a diciembre 2006. 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 NO_3^- (3,2 a 4,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y SO_4^{2-} (5,9 a 7,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Las concentraciones de V (20 a 37 ng/m^3) son elevadas, especialmente en Puente Mayorga (37 ng/m^3), siendo muy 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, sin descartar las emisiones de los buques.

Como se puso de manifiesto en el informe de abril de 2005, las concentraciones medias de Ni en PM10, comprendidas entre 13 y 29 ng/m^3 , son elevadas en el área de estudio. A este respecto, la concentración media más alta se obtuvo en Puente Mayorga con 29 ng/m^3 . Este valor es superior al valor establecido por la UE como valor medio recomendado para 2013 (20 $\text{ng Ni}/\text{m}^3$ en PM10, Directiva 2004/107/CE, European Commission, 15 de noviembre de 2004). En Los Barrios y La Línea, los niveles fueron inferiores (13 y 16 ng/m^3).

Como en el caso del Ni, en la zona se miden valores relativamente elevados Cr (15 a 23 ng/m^3), Mn (15 a 22 ng/m^3), Mo (5 a 14 ng/m^3), y Zn (70 a 94 ng/m^3) que son claramente superiores a los rangos 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).

Se ha realizado un análisis factorial utilizando las concentraciones diarias de los componentes de PM10 en La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga. Una vez identificadas las fuentes y obtenidos los factores principales se ha aplicado un análisis de regresión multilíneal que permite cuantificar la contribución en masa de cada una de las fuentes al total de PM10.

Se identifica una fuente crustal en las tres ubicaciones que supone el 26-32% de la masa de PM10 (8-13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) siendo ligeramente inferior en Los Barrios respecto a La Línea y Puente Mayorga. El origen de este factor se debe a la resuspensión de la materia mineral del suelo y al impacto de las intrusiones de masa de aire cargadas de material particulado del norte de África. Además, una fracción de estos elementos puede tener un origen industrial local. La asociación de elementos identificada en esta fuente es muy similar en las tres ubicaciones, aunque hay alguna pequeña diferencia como la ausencia de P en este factor en La Línea y la presencia de V, Ni y SO_4^{2-} en Puente Mayorga.

El factor marino también se identifica en las tres ubicaciones y se caracteriza por la asociación de Cl, Na y Mg, con una contribución en PM10 superior en La Línea y Puente Mayorga (9 y 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y menor en Los Barrios (5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), y supone entre el 15 y el 25% del PM10. En el caso de La Línea y Puente Mayorga estos elementos

presentan una buena correlación con el NO_3^- , probablemente debido a la conocida reacción del HNO_3 con el NaCl marino formando NaNO_3 y resultando en la volatilización del Cl^- .

En las tres ubicaciones se identificó una fuente caracterizada por la asociación de los aerosoles secundarios (NH_4^+ , SO_4^{2-} , y NO_3^-) con V. En La Línea y Los Barrios, esta fuente está representada por la asociación de NH_4^+ , SO_4^{2-} , V, y en menor medida NO_3^- parcialmente asociado a los factores marino y de tráfico. Esta fuente contribuye entre 11 y 12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ que supone entre el 27 y el 34% del PM_{10} . Esta fuente está relacionada con los compuestos secundarios (principalmente por sulfatos y nitratos amónicos) generados a partir de la reacción entre los productos de la oxidación de SO_2 y NO_x (emitidos por procesos de combustión) con el NH_3 o NH_4^+ . La asociación con V indica un posible origen relacionado con procesos de combustión de fuel, el complejo petroquímico y las plantas de generación eléctrica.

En las tres localizaciones se identifica un factor relacionado con las emisiones del tráfico como se deduce de la asociación de OM+EC, Sb y Cu, y en menor medida NO_3^- . La contribución del tráfico es similar en las tres estaciones (5-9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 16-22% de PM_{10}), siendo ésta superior en La Línea y menor en Los Barrios.

La fuente relacionada con las actividades metalúrgicas se caracteriza por la asociación de Cr, Mn, Ni, Cd, Pb. Esta fuente se identifica en las tres ubicaciones, con una contribución media anual entre 1.5-3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (5-10% de PM_{10}), siendo ligeramente superior en Los Barrios. Teniendo en cuenta las actividades industriales llevadas a cabo en la Bahía de Algeciras y los resultados obtenidos durante las campañas de medidas intensivas se deduce que el foco emisor de estos elementos es ACERINOX.

ANÁLISIS DE POLIBROMO DIFENIL ÉTERES (PBDEs) EN LA ATMÓSFERA DEL ENTORNO DEL CAMPO DE GIBRALTAR.

Se han tomado muestras de aire para el estudio de los niveles y posible origen de los polibromo difenil éteres (PBDEs) en el Campo de Gibraltar. En estas muestras se ha analizado la presencia de PBDEs relacionados con las formulaciones penta y octa (prohibidas en la actualidad), así como el BDE-209, el principal componente de producto deca que representa el 80% del mercado actual de PBDEs. Los niveles medidos en todos los puntos han sido inferiores a los detectados en estudios anteriores en esta zona. Los niveles medidos no se pueden considerar un problema de contaminación importante.

La distribución espacial de los niveles se asocia fundamentalmente a la posición del punto de muestreo con respecto al polígono petroquímico y la dirección del viento reinante durante la toma de muestra, por lo que se puede concluir que el origen de estos compuestos en el aire está relacionado con las emisiones industriales de la zona.

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

Los valores obtenidos hasta ahora son consistentes con los resultados preliminares que indicaban niveles más altos de compuestos volátiles 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. Los valores en condiciones de viento opuestas son significativamente más bajos y similares a los detectados en otros puntos de la zona.

La comparación de los niveles de COVs detectados con los descritos en otras regiones con diferente grado de contaminación indica un mayor impacto en la zona de los hidrocarburos alifáticos asociados a fuentes industriales, mientras que los niveles de BTEXs relacionados con las emisiones del tráfico se pueden considerar como moderados/bajos.

En general, se han observado niveles de COVs más elevados en las muestras diurnas (de 8 a 20 h), exceptuando el *o*-xileno y el isopentano en Guadarranque, donde las concentraciones más altas se han detectado en las muestras tomadas entre las 20 y las 8 h. Únicamente en La Línea de la Concepción se ha detectado un patrón semanal de las concentraciones de COVs, con valores más elevados en los días laborables e inferiores durante el fin de semana. Tanto en Puente Mayorga como en Guadarranque no se observa esta tendencia, con niveles de COVs en el aire gobernados fundamentalmente por la dirección del viento e independientes del día de la semana.

Se han detectado niveles de benceno puntualmente elevados en Puente Mayorga, sobre todo en el periodo de octubre de 2005 y junio-julio de 2006 y que corresponden a situaciones de viento de poniente. Estas concentraciones máximas se han detectado también en La Línea de la Concepción en los mismos periodos aunque a niveles más bajos. En cualquier caso, los niveles medios totales detectados en todos los puntos estudiados se encuentran por debajo de los límites máximos permitidos para el periodo 2005-2006 de 9-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Se ha detectado una contaminación específica por *o*-xileno importante en Guadarranque, con niveles máximos en las muestras tomadas entre las 20 y las 8 h. (muestras nocturnas) y en situaciones de viento de poniente, lo que indica que la fuente de contaminación estaría situada en dirección oeste al punto de muestreo.

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 varias 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/m³, 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/m³ 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/m³) 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/m³ 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.

En el presente informe se resumen los resultados obtenidos relativos a:

- Niveles de fracciones granulométricas de material particulado atmosférico en La Línea y Los Barrios en los años 2005-2006.

- Niveles de elementos mayores y traza en PM10 y/o PM2,5 en Puente Mayorga, La Línea y Los Barrios hasta diciembre de 2006.

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

METODOLOGÍA

1. 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 fue 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. Desde febrero de 2005, el monitor GRIMM de Algeciras junto con dos captadores de alto volumen (PM10 y PM2,5) fueron trasladados 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.

Al mismo tiempo tanto en las cabinas de La Línea y Los Barrios, se midieron los niveles (en base diezminutal) de gases (NO, NO₂, NO_x, SO₂ y O₃).

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 en 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 cm²) es digerida en medio ácido (2,5 ml HNO₃; 5 ml HF; 2,5 ml HClO₄) 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 analizan 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 determina estequiométricamente a partir de los contenidos de Ca, Mg y Al, en base a ecuaciones experimentales obtenidas previamente ($3 \times \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{SiO}_2$; $1,5 \times \text{Ca} + 2,5 \times \text{Mg} = \text{CO}_3^{2-}$). Los niveles de carbono no mineral se obtienen de la diferencia entre el carbono total y el carbono en carbonatos. Finalmente el sulfato marino se determina también estequiométricamente a partir de las relaciones de Na y Cl en agua marina.

1.5. CONTRIBUCIÓN DE FUENTES

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

2. ANÁLISIS DE POLIBROMO DIFENIL ÉTERES (PBDEs) EN LA ATMÓSFERA DEL ENTORNO DEL CAMPO DE GIBRALTAR

Los PBDEs utilizados como retardantes de llama en la industria textil y electrónica, se han reconocido en los últimos años como contaminantes ubicuos en el medio ambiente detectándose en el aire (Sjödin *et al.* 2001; Strandberg *et al.* 2001), en sedimentos y lodos de depuradora (Lacorte *et al.* 2003; Sellstrom *et al.* 2005), en organismos como peces, aves y mamíferos marinos (Dodder *et al.* 2000; Ikonomou *et al.* 2002), y muestras biológicas como plasma y leche humana (Covaci *et al.* 2003). A nivel de aire se han publicado distintos estudios tanto en zonas cercanas a los puntos de emisión (áreas cercanas a plantas de reciclaje de productos electrónicos, aire interior de oficinas, aire doméstico e industrial, y aire urbano), como en zonas remotas (Ártico

canadiense) donde se han detectado en concentraciones apreciables, lo que indica que estos compuestos son transportados eficazmente por vía atmosférica a larga distancia.

Las muestras de aire tomadas se analizaron para determinar la presencia y niveles de un total de 13 congéneres individuales de PBDEs, en concreto el BDE-17, 28-33, 71, 47, 66, 100, 99, 85, 154, 153, 138, 183 y 190. Tal y como se indicó en informes previos, los puntos de muestreo se seleccionaron tomando como referencia el polígono petroquímico y se clasificaron 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 (puntos de Taraguilla, Los Barrios, Puente Mayorga y La Línea de la Concepción).

También se tomaron muestras en Jimena de la Frontera considerada como un punto “remoto” (alejado de las fuentes industriales de la zona) que nos indicaría los niveles de fondo de estos compuestos en la región. Posteriormente se tomaron muestras en dos nuevos puntos, la Central Térmica de Los Barrios (CTLB), con el fin de medir la influencia de las emisiones de Acerinox, y en las inmediaciones de INTERQUISA, en condiciones de influencia directa del penacho proveniente de dicha industria. En el Anexo V se incluye una copia de las Tablas de anteriores informes donde se resumen las características de las muestras tomadas.

La técnica instrumental utilizada fue la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas en el modo de ionización química negativa y modo selectivo de iones (iones seleccionados 79, 81, 161). El gas reactivo utilizado fue amoníaco. La temperatura del inyector y de la fuente de iones fue de 250 °C. Las muestras se inyectaron en el modo split-splitless en una columna cromatográfica DB-5 de 30 m. Asimismo se analizó la presencia del decaBDE (BDE-209) para lo cual se utilizó una columna de 15 m (iones seleccionados en este caso 79, 81, 487 y 489). La temperatura inicial del horno fue de 140 °C que se mantuvo durante 2 min, a continuación se aplicó un gradiente de temperatura de 10 °C/min hasta 325 °C. De todos los compuestos analizados únicamente se detectaron por encima del límite de detección el BDE-71, 47, 100 y 99 en prácticamente todas las muestras y el BDE-209 en alguna de ellas.

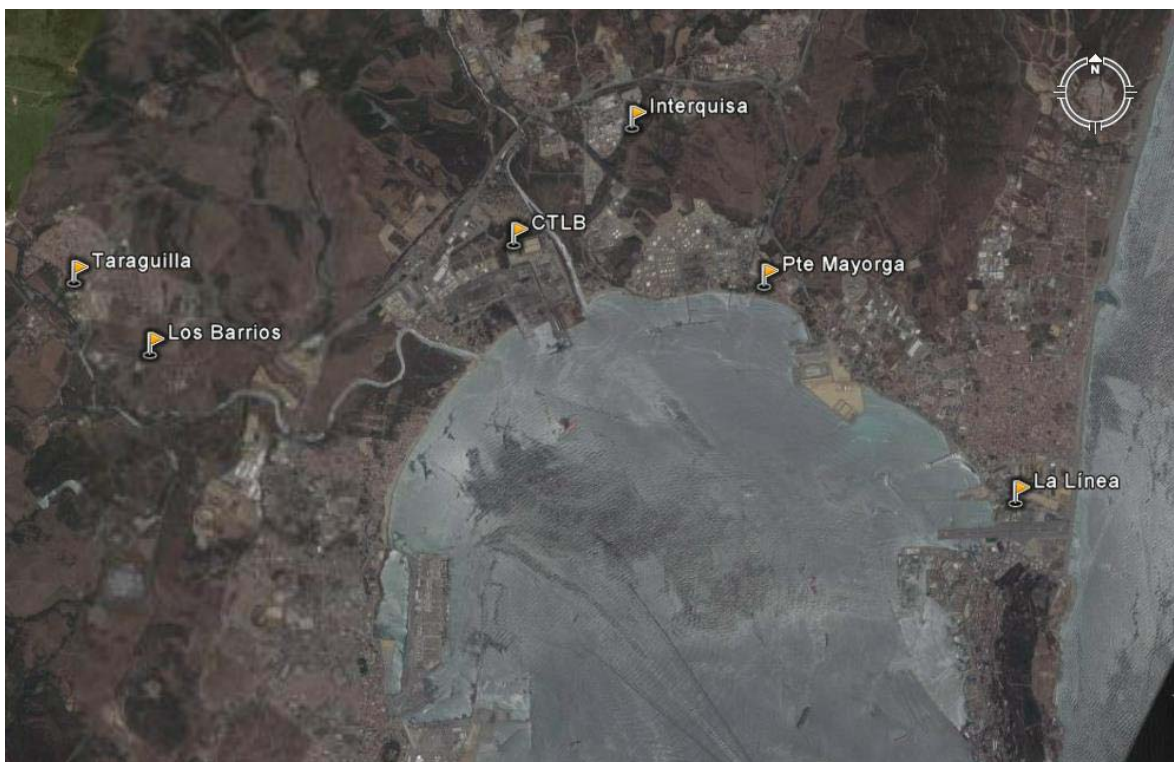


Figura 2: Localización de los puntos de muestreo de aire para el análisis de PBDEs.

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

En el periodo comprendido ente julio y diciembre de 2006 se han completado todas las campañas de toma de muestra previstas para el estudio de los contaminantes orgánicos volátiles (COVs) en el aire del Campo de Gibraltar, según el esquema indicado en la Tabla 1. En concreto se han tomado muestras de aire en el periodo comprendido entre el 28 de junio y el 5 de julio de 2006 y el 30 de octubre y el 12 de noviembre de 2006. Estas dos campañas adicionales se han realizado con el fin de compensar periodos de muestreo perdidos por causas diversas. Por otro lado, el muestreo de octubre-noviembre estaba previsto inicialmente para septiembre , sin embargo problemas meteorológicos retrasaron el muestreo hasta la fecha final que se indica. En estos periodos adicionales se tomaron muestras en Puente Mayorga y La Línea de la Concepción en junio-julio y Puente Mayorga y Guadarranque en octubre-noviembre, según el plan y metodología descritos en informes anteriores.

Tabla 1: Periodos de toma de muestra realizados para el estudio de COVs en el aire.

PERIODOS	PUNTO DE MUESTREO		
	PTE. MAYORGA	GUADARRANQUE	LA LINEA
<i>Del 8 al 14 Marzo 2005</i>	(69 %)	(70 %)	
<i>Del 17 al 23 Mayo 2005</i>	(80 %)		
<i>Del 5 al 11 Julio 2005</i>	(0 %)	(0 %)	
<i>Del 8 al 14 Septiembre 2005</i>	(86 %)		(86 %)
<i>Del 18 al 24 Octubre 2005</i>	(95 %)		(79 %)
<i>Del 23 al 30 Noviembre 2005</i>	(86 %)		
<i>Del 11 al 19 Enero 2006</i>	(90 %)	(86 %)	
<i>Del 2 al 8 de Marzo 2006</i>	(95 %)		
Del 28 Junio al 5 Julio 2006	(95 %)		(78 %)
Del 30 Octubre al 12 Noviembre 2006*	(86 %)	(86 %)	

*En realidad es del 30-oct al 1-nov y del 8-nov al 11-nov, debido a problemas meteorológicos que no permitieron la toma de muestra en continuo. Ver Anexo VI para características y condiciones de la toma de muestra. Entre paréntesis, captura de datos: porcentaje de muestras válidas.

RESULTADOS

1. NIVELES Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

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

LOS BARRIOS

En la Tabla 2 y en la Figura 3 se encuentran resumidos los niveles mensuales de PM10, PM2,5 y PM1 obtenidos entre enero de 2005 y diciembre 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 obtenidos, una vez corregidos los valores medios diarios por un factor de corrección de 1,28 y 1,49 para PM10 y PM2,5, respectivamente para ambos años 2005 y 2006, son de 38 $\mu\text{g PM10/m}^3$, 25 $\mu\text{g PM2,5/m}^3$ y 16 $\mu\text{g PM1/m}^3$, en el año 2005 y 35 $\mu\text{g PM10/m}^3$, 24 $\mu\text{g PM2,5/m}^3$ y 17 $\mu\text{g PM1/m}^3$ en el año 2006 no superándose en ningún caso el valor límite anual de 40 $\mu\text{g PM10/m}^3$ 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 $\mu\text{g PM10/m}^3$ para el año 2005 se ha superado en 31 ocasiones, inferior al límite de 35 días que marca las normativas citadas anteriormente. Además, debe tenerse en cuenta que 16 superaciones del límite de 50 $\mu\text{g PM10/m}^3$ corresponden a episodios de intrusión sahariana, por lo que 15 serían debida a circunstancias antrópicas. En el año 2006 se ha superado 59 días el límite de 50 $\mu\text{g PM10/m}^3$, 32 de los cuales son debidos a causas antropogénicas, no superándose en el año 2006 el nivel de 35 días antes indicado.

No se observa una distribución estacional clara de los niveles de PM10, PM2,5 y PM1 en el año 2005, aunque en el 2006 se muestra como los mayores niveles y superaciones debidas a causas naturales y antrópicas se sitúan en los meses de verano. Tampoco se observa un patrón estacional en los gases NO_x y SO₂ (Figura 4). Las mayores concentraciones de PM10 y PM2,5 se observaron en los meses de verano debido al mayor impacto de partículas de origen antropogénico y natural procedentes de masas de aire norteafricanas. La distribución de NO_x y SO₂ 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 4).

En el Anexo III se encuentran interpretados los niveles de PM10, PM2,5 y PM1 según causas naturales (Sahara-Sahel) y antropogénicas para la estación de muestreo de Los Barrios.

Tabla 2: 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 ($50 \mu\text{g PM10}/\text{m}^3$), registrados en la estación de Los Barrios en los años 2005 y 2006. Se indican el número de superaciones atribuidas a intrusiones saharianas (N>50 Sahara).

	NO ₂	SO ₂	BETA	GRIMM			n>50	N>50 Sahara
			PM10	PM10	PM2,5	PM1		
Año 2005								
Enero	20	20	36	36	SD	SD	1	0
Febrero	17	18	30	57	23	15	1	0
Marzo	18	18	SD	50	33	21	9	5
Abril	17	18	SD	34	24	16	2	0
Mayo	18	18	SD	35	24	16	1	1
Junio	21	19	33	37	27	19	3	1
Julio	16	15	28	35	27	19	3	2
Agosto	24	23	35	37	27	19	4	2
Septiembre	16	18	36	30	24	17	1	1
Octubre	19	20	40	58	24	15	3	3
Noviembre	19	17	39	32	19	12	2	0
Diciembre	15	16	42	22	18	12	1	1
Total	19	18	35	38	25	16	31	16
Año 2006								
Enero	16	16	51	21	18	12	1	0
Febrero	17	17	58	25	22	16	1	0
Marzo	19	20	35	21	14	9	0	0
Abril	18	19	35	33	SD	SD	5	2
Mayo	18	21	38	39	SD	SD	7	3
Junio	19	22	46	55	31	22	15	8
Julio	27	25	48	58	32	24	15	6
Agosto	23	19	47	44	30	23	10	5
Septiembre	16	16	33	35	22	15	2	1
Octubre	23	20	32	31	24	16	2	1
Noviembre	24	15	29	24	19	13	1	1
Diciembre	20	14	31	31	SD	SD	0	0
Total	20	19	40	35	24	17	59	27

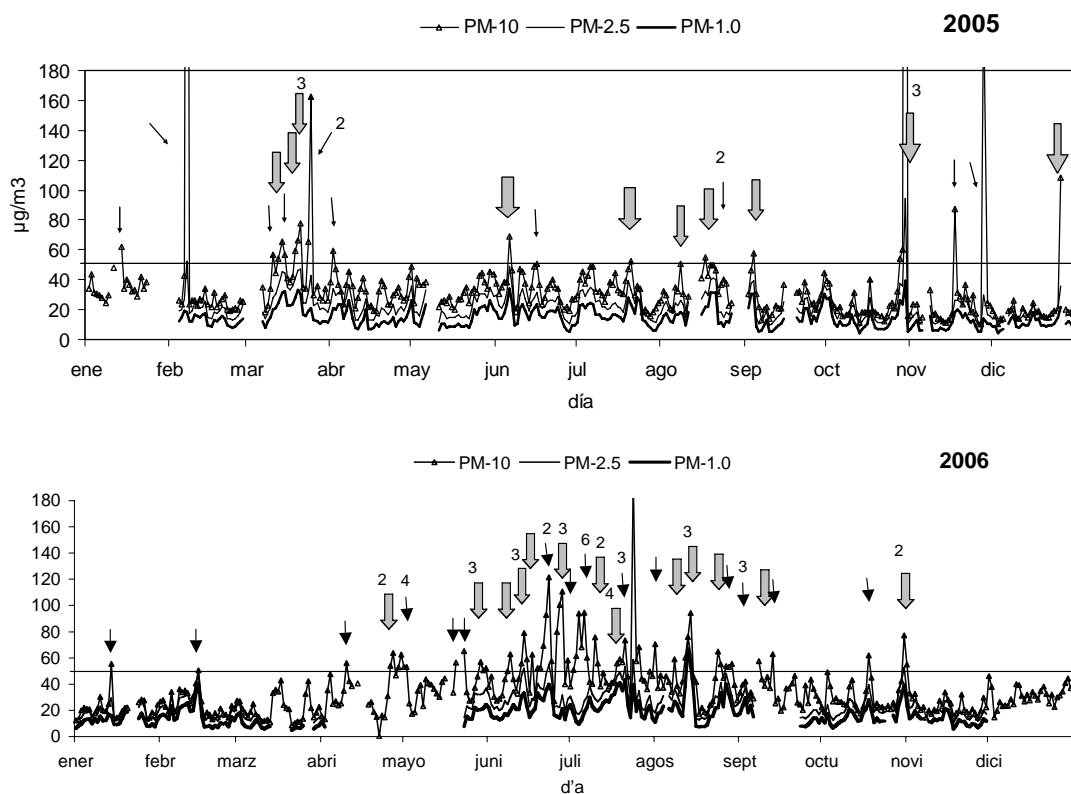


Figura 3: Variación estacional de los niveles medios diarios de PM10, PM2,5 y PM1 en la Cabina de Control de la Calidad del Aire de Los Barrios en los años 2005 y 2006. Las flechas negras indican superaciones del valor límite diario establecido para el 2005 (50 $\mu\text{g PM10}/\text{m}^3$, línea sólida) atribuibles a causas antropogénicas. Las flechas grises indican las superaciones del citado límite diario atribuibles a causas saharianas.

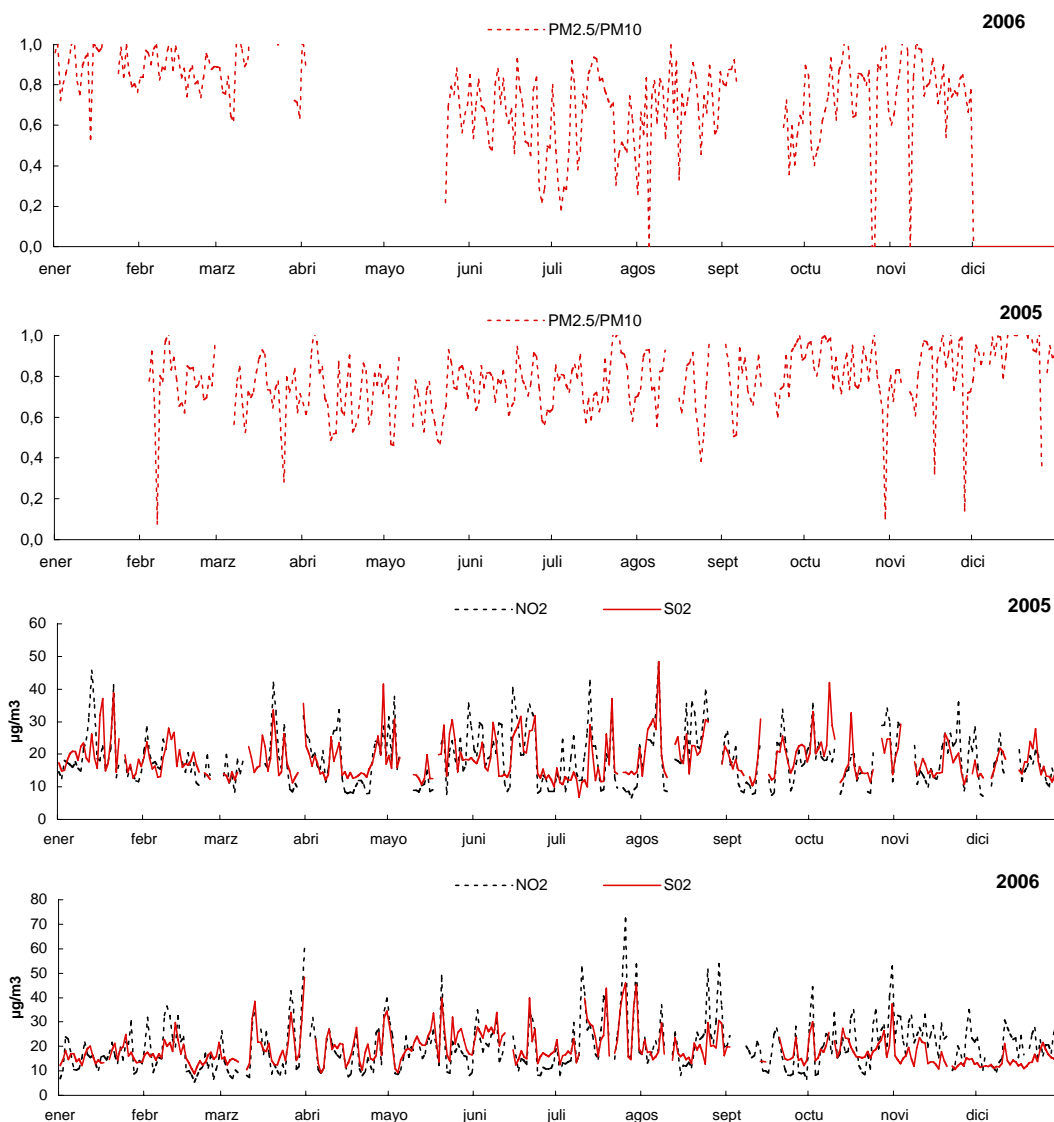


Figura 4: Variación estacional de los niveles diarios de PM_{2,5}/PM₁₀, y NO₂ y SO₂ en la Cabina de Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía en LOS BARRIOS en los años 2005 y 2006.

LA LÍNEA

En la Tabla 3 y en la Figura 5 se encuentran resumidos los niveles mensuales de PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁ obtenidos desde el en La Cabina de Control de la Calidad del Aire de La Línea concluyéndose:

- Los valores medios obtenidos, una vez corregidos los valores medios diarios por tres factores provisionales comprendidos entre 1,39 y 2,65 para PM₁₀, durante el año 2004, son de 42 µg PM₁₀/m³, 28 µg PM_{2,5}/m³ y 19 µg PM₁/m³, superándose el valor límite anual de 40 µg PM₁₀/m³ 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, una vez corregido por un factor de 1,55 para PM₁₀ y 1,18 para PM_{2,5} ha sido 40 µg PM₁₀/m³, 21 µg PM_{2,5}/m³

y $15 \mu\text{g PM1/m}^3$, valor igual al límite referido anteriormente. El valor medio obtenido para el año 2006 con el equipo GRIMM 1107, una vez corregido por un factor de 1,72 para PM_{10} y 1,25 para $\text{PM}_{2,5}$ ha sido $36 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$, $19 \mu\text{g PM}_{2,5}/\text{m}^3$ y $14 \mu\text{g PM1}/\text{m}^3$, siendo inferior al límite antes referido.

- 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 $55 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$ corresponden a episodios de intrusión sahariana, por lo que 22 serían debida a circunstancias antrópicas.

- Durante el año 2005 se han producido 56 superaciones del límite de $50 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$ debidas a episodios de intrusión sahariana, por lo que 35 serían debida a circunstancias antrópicas. Este valor coincide con el límite de 35 días fijados por la directiva 1999/30/UE para el año 2005.

- Finalmente, en el año 2006 se han producido 57 superaciones del límite de $50 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$ debidas a episodios de intrusión sahariana, siendo 22 las superaciones debidas a circunstancias antrópicas. Este valor es inferior al límite de 35 días fijados por la directiva 1999/30/UE para el año 2005.

Durante el año 2004, los niveles de PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ y PM1 muestran una tendencia a incrementar hacia los meses de verano, no observándose este hecho en los años 2005 y 2006 (Figuras 5 y 6, y Tabla 3). La proporción de partículas alveolares ($\text{PM}_{2,5}$) 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 NO_x y SO_2 (Figura 6).

En el Anexo IV se encuentran interpretados los niveles de PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ y PM1 según causas naturales (Sahara-Sahel) y antropogénicas para la estación de muestreo de La Línea.

Tabla 3: Niveles mensuales medios de PM10 obtenidos con un equipo de atenuación beta, 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, 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 diciembre de 2006. Se indican el número de superaciones atribuidas a intrusiones saharianas ($N>50$ Sahara). Los factores de corrección empleados en los niveles registrados con los equipos automáticos se encuentran justificados en el Anexo IV.

			BETA	GRIMM				
	NO ₂	SO ₂	PM10	PM10	PM2,5	PM1	N>50	N>50 Sahara
Año 2004								
Enero	32	14	34	38	25	19	7	2
Febrero	23	13	33	36	23	17	4	0
Marzo	28	13	51	47	24	15	11	8
Abril	24	11	30	36	20	12	0	0
Mayo	26	14	30	42	24	17	10	4
Junio	27	16	SD	50	30	22	15	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
Total	28	14	36	42	28	19	88	62
Año 2005								
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
Total	27	11	38	40	21	15	56	21
Año 2006								
Enero	27	11	26	24	12	8	0	0
Febrero	28	10	28	18	11	8	0	0
Marzo	40	14	31	28	15	10	0	0
Abril	37	13	37	37	20	14	7	2
Mayo	22	12	45	44	23	16	8	5
Junio	25	10	43	45	24	17	8	5
Julio	34	13	47	54	28	21	15	11
Agosto	28	12	47	48	26	19	10	5
Septiembre	26	10	36	35	18	13	4	4
Octubre	29	9	42	34	18	12	1	1
Noviembre	33	11	40	24	13	8	0	0
Diciembre	27	6	39	39	SD	SD	4	2
Total	29	11	38	36	19	14	57	35

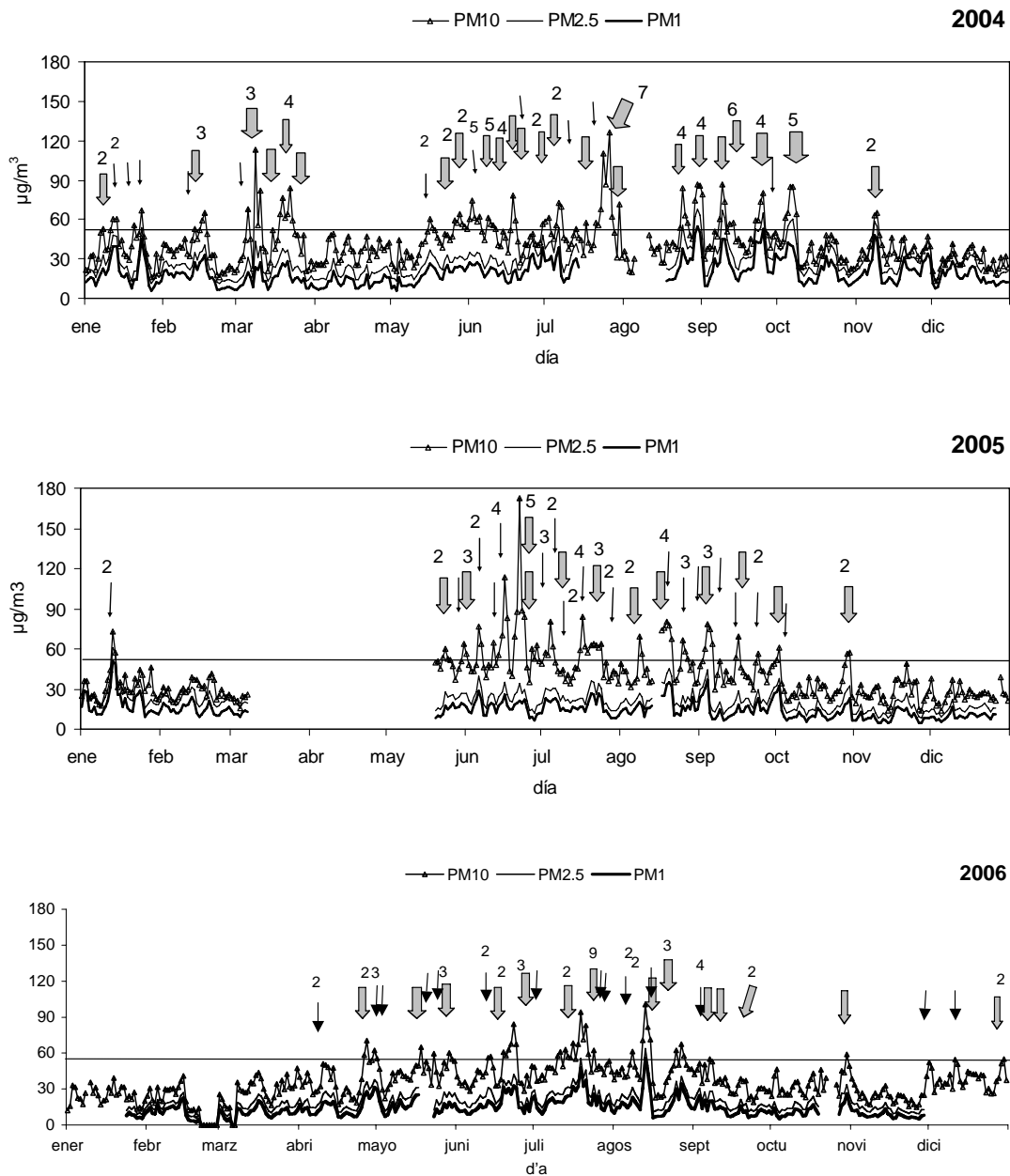


Figura 5: Variación estacional de los niveles medios diarios de PM10, PM2,5 y PM1 en la Cabina de Control de la Calidad del Aire de La Línea desde el 1 de enero de 2004 a 31 de diciembre de 2006. Las flechas negras indican superaciones del valor límite diario establecido para el 2005 ($50 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$, línea sólida) atribuibles a causas antropogénicas. Las flechas grises indican las superaciones del citado límite diario atribuibles a causas saharianas. La línea discontinua indica el valor límite diario establecido para 2005 ($50 \mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$).

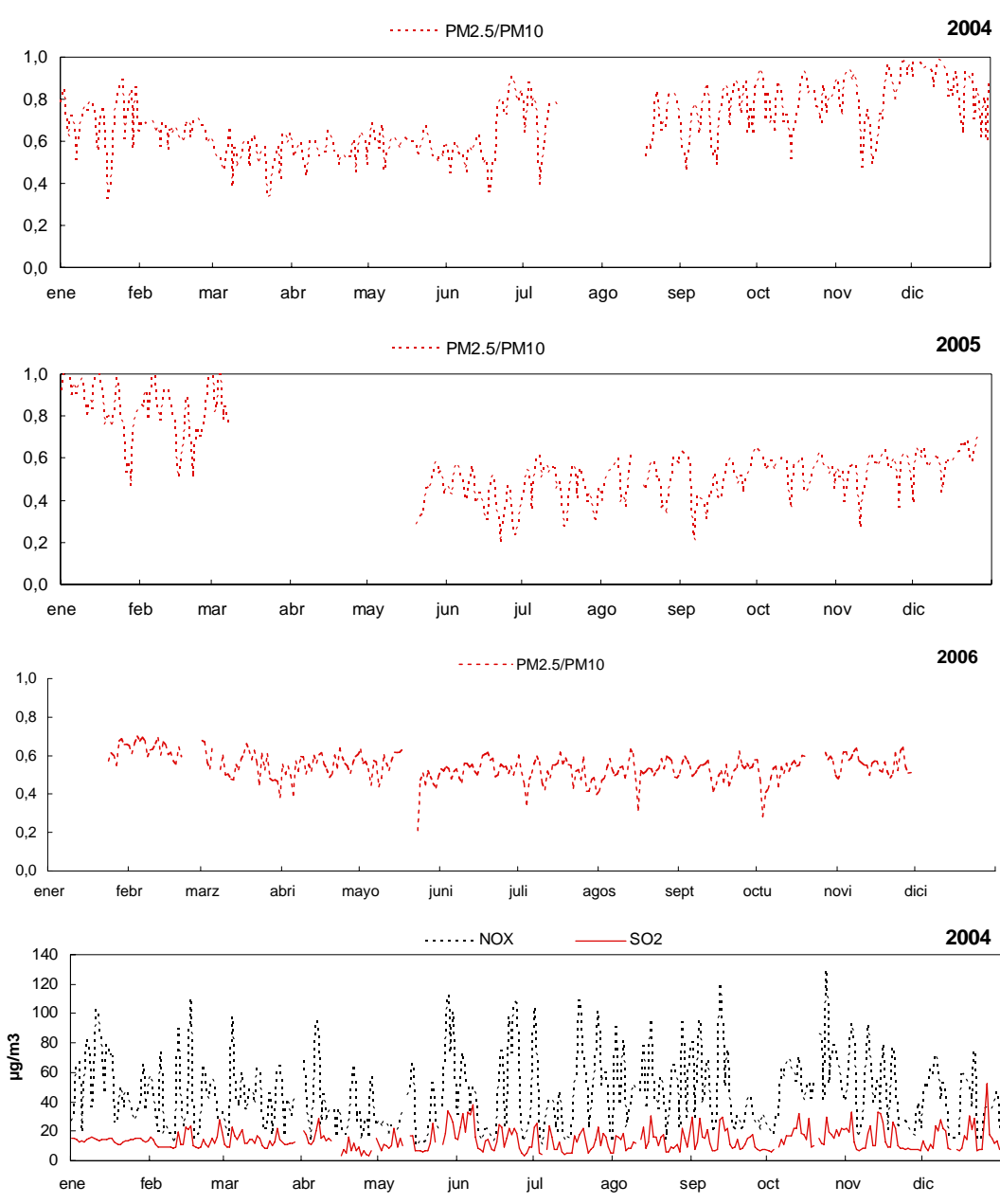


Figura 6: Variación estacional de los niveles diarios de PM_{2,5}/PM₁₀ y SO₂ y NO_x en la cabina de Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía en La Línea desde el 1 de enero de 2004 al 31 de diciembre de 2006.

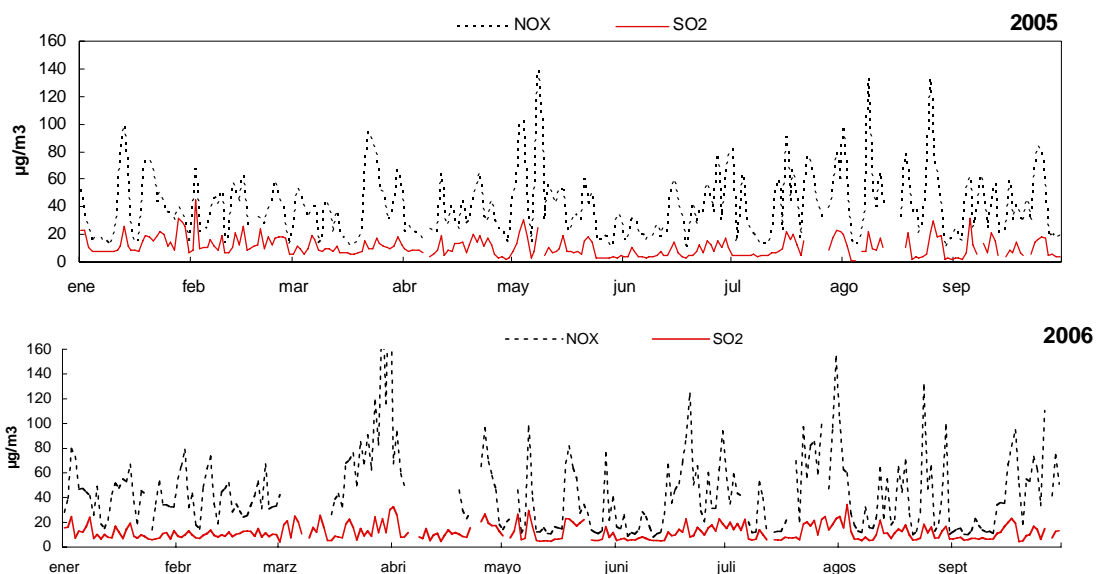


Figura 6 (Continuación): Variación estacional de los niveles diarios de PM_{2,5}/PM₁₀ y SO₂ y NO_x en la cabina de Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía en La Línea desde el 1 de enero de 2004 al 31 de diciembre de 2006.

1.2. MEDIDAS EXTENSIVAS: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE PM₁₀ Y PM_{2,5}

1.2.1 Concentraciones de elementos mayores y traza en PM₁₀ y PM_{2,5}

En la actualidad se dispone de la serie analítica de 70 muestras diarias de PM₁₀ en Puente Mayorga, 72 en La Línea y 68 en Los Barrios, en el periodo enero de 2005 a diciembre de 2006. En las Tablas 4 y 5 se presentan las concentraciones diarias medias, mínimas y máximas de componentes mayores y traza en PM₁₀ y PM_{2,5}, respectivamente, obtenidas en las estaciones de muestreo seleccionadas para los periodos correspondientes en cada caso. La Figura 7 presenta las contribuciones medias obtenidas en las tres estaciones para los componentes cristal (Ca, Mg, Fe, K, CO₃²⁻, SiO₂, Al₂O₃), aerosol marino (Na, Cl, y Mg), compuestos inorgánicos secundarios (CIS; SO₄²⁻, NO₃⁻, y NH₄⁺), 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 36 µg PM₁₀/m³ en Los Barrios, y de 40 µg PM₁₀/m³ en La Línea y en Puente Mayorga.
- Los componentes típicamente crustales suponen como media el 22-24% de la masa de PM₁₀. Tal como se observa en la Figura 7, la contribución cristal en PM₁₀ es similar en los tres emplazamientos (9 µg/m³).
- Respecto a la suma de OM+EC, se observa un ligero incremento en la concentración desde Los Barrios (3,7 µg/m³) hasta La Línea (4,2 µg/m³) y Puente Mayorga (4,6 µg/m³) contribuyendo entre el 10 y el 11% de la masa de PM₁₀. Las concentraciones medias de OM+EC en PM_{2,5} son muy similares a las de PM₁₀ (4,1 y

4,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Los Barrios y La Línea, respectivamente) suponiendo entre el 15 y 19% de la masa de PM_{2,5}.

- Los CIS, suponen como media el 27-31% del PM₁₀, siendo su contribución en valores absolutos muy similar en las tres ubicaciones (10-12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). En PM_{2,5}, esta contribución se reduce ligeramente en valores absolutos (6,5-7,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 24-36% de PM_{2,5}) debido a la mayoritaria distribución granulométrica fina de estos compuestos.

- La adición de los componentes mayores antropogénicos (CIS + OM+EC) supone el 37-41% (14-17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de la masa PM₁₀ y el 39-53% (11-12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de PM_{2,5}.

- Considerando el periodo analizado, las concentraciones de NH_4^+ en PM₁₀ (0,9-1,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) están en el intervalo de otras zonas industrializadas de España (Tabla 6, Querol *et al.*, 2004), y las de NO_3^- (3,2 a 4,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), están en el rango de las concentraciones medias máximas obtenidas en áreas urbanas con influencia industrial del Levante español (2,5 a 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Las concentraciones medias de SO_4^{2-} varían ligeramente de una zona a otra, (5,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Los Barrios, 6,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en La Línea y 7,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Puente Mayorga), y también pueden considerarse relativamente elevadas.

- La razón media Cl/Na indica un exceso de Na^+ respecto a Cl^- considerando el ratio marino, probablemente debido a la contribución de otras fuentes de Na o a la conocida reacción del HNO_3 con el NaCl marino formando NaNO_3 y resultando en la volatilización del Cl^- . La carga marina (Cl, Na y Mg) supone el 9-10% del PM₁₀ en Los Barrios y Puente Mayorga (3 y 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente) y el 12% en La Línea (5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), y solamente el 3-6% del PM_{2,5} (0,7-1,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en La Línea y Los Barrios.

- La concentración media de Ni en PM₁₀, (13, 16 y 29 ng/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 $\text{ng Ni}/\text{m}^3$ en PM₁₀, European Commission, 2004). Así en el caso de Puente Mayorga se superaría el valor objetivo propuesto por dicha directiva. En esta ubicación, los niveles medios diarios de Ni alcanzan valores de hasta 158 ng/m^3 .

- Los niveles medios obtenidos de Pb, As y Cd en PM₁₀ (7-9, 0,7 y 0,2-0,4 ng/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 4: 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 10/02/2005-14/12/2006.

	Puente Mayorga PM10 10/02/05-14/12/06			La Línea PM10 10/02/05-14/12/06			Los Barrios PM10 10/02/05-14/12/06		
N	70			72			68		
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$								
	media	max.	min.	media	max.	min.	media	max.	min.
PM10	40	76	6	40	98	14	36	91	10
OM+EC	4,6	19,7	1,1	4,2	8,7	0,9	3,7	25,2	0,1
CO ₃ ²⁻	2,7	6,4	0,4	3,0	5,6	0,6	2,5	10,8	0,1
SiO ₂	3,2	13,4	0,4	2,7	9,3	0,4	3,1	23,3	0,1
Al ₂ O ₃	1,1	4,5	0,1	0,9	3,1	0,1	1,0	7,8	<0,1
Ca	1,5	4,3	0,3	1,6	3,7	0,4	1,4	6,3	0,1
K	0,3	0,6	<0,1	0,3	0,7	0,1	0,2	1,1	<0,1
Na	2,0	10,3	0,2	2,4	10,4	0,4	1,6	7,4	0,1
Mg	0,4	1,4	0,1	0,4	1,4	0,1	0,3	1,2	<0,1
Fe	0,6	2,1	0,1	0,5	1,3	0,1	0,4	2,9	<0,1
SO ₄ ²⁻	7,6	18,3	0,4	6,9	27,5	1,5	5,9	17,4	0,1
NO ₃ ⁻	3,6	12,0	0,4	4,4	19,1	0,6	3,2	12,6	0,3
Cl ⁻	1,5	15,5	<0,1	2,2	16,6	<0,1	1,2	8,2	<0,1
NH ₄ ⁺	1,1	3,4	0,1	1,1	5,5	<0,1	0,9	3,6	<0,1

Total	30	31	26
%	75	76	71

	ng/m^3								
	media	max.	min.	media	max.	min.	media	max.	min.
Li	0,5	1,7	<0,1	0,4	1,3	0,1	0,4	2,9	<0,1
P	27	70	<0,1	22	50	2,3	20	48	<0,1
Sc	0,3	3,4	<0,1	0,1	1,4	<0,1	0,2	1,1	<0,1
Ti	30	90	4	27	78	4	29	229	1
V	37	286	4	26	112	5	20	76	1
Cr	23	282	<0,1	16	87	<0,1	15	75	<0,1
Mn	22	127	2	16	71	2	15	70	1
Co	2,2	23,4	0,1	0,7	6,6	<0,1	1,0	13,3	<0,1
Ni	29	158	0,3	16	51	0,7	13	48	<0,1
Cu	28	73	<0,1	19	65	<0,1	20	79	<0,1
Zn	94	1472	4,8	70	389	6	70	615	2
Ge	0,3	1,1	<0,1	0,2	0,8	<0,1	0,3	1,6	<0,1
As	0,7	5,8	0,2	0,7	2,1	<0,1	0,7	4,2	<0,1
Se	0,7	1,7	0,1	0,7	1,8	0,1	0,6	1,2	<0,1
Sr	4,7	12	0,5	4,7	10,5	1,1	4,2	16,1	0,1
Zr	4,6	18	<0,1	4,9	25	<0,1	3,6	16	<0,1
Mo	4,6	67	<0,1	4,7	68	<0,1	14,0	288	<0,1
Cd	0,4	3,4	<0,1	0,3	2,2	<0,1	0,2	1,0	<0,1
Sn	1,0	4,3	<0,1	1,2	3,6	<0,1	0,6	2,1	<0,1
Sb	1,2	4,0	0,2	1,0	6,3	0,3	0,7	3,2	<0,1
Ba	14,3	97	<0,1	14,1	96	<0,1	17,8	98	<0,1
Tl	0,02	0,1	<0,1	0,03	0,21	<0,1	0,02	0,11	<0,1
Pb	8,8	55	<0,1	9,1	38	<0,1	6,6	51	<0,1
Bi	0,3	3,4	<0,01	0,2	1,0	<0,1	0,2	1,6	<0,1
Th	0,08	0,4	<0,01	0,06	0,25	0,00	0,07	0,61	<0,01
U	0,02	0,1	<0,01	0,03	0,11	0,00	0,02	0,15	<0,01

Tabla 5: 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 10/02/05-14/12/06.

N	La Línea 10/02/05-14/12/06 78			Los Barrios 10/02/05-14/12/06 48		
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$					
	media	Max.	Min.	media	Max.	Min.
PM2,5	22	40	8	26	215	10
OM+EC	4,2	10,0	0,9	4,1	19,9	0,4
CO ₃ ²⁻	0,6	2,6	0,1	0,6	3,9	<0,1
SiO ₂	0,7	2,5	<0,1	0,8	4,8	<0,1
Al ₂ O ₃	0,2	0,8	<0,1	0,3	1,6	<0,1
Ca	0,3	1,3	<0,1	0,3	2,1	<0,1
K	0,1	0,2	<0,1	0,1	0,3	<0,1
Na	0,4	2,0	<0,1	0,6	3,3	<0,1
Mg	0,1	0,3	<0,1	0,1	0,5	<0,1
Fe	0,1	0,5	<0,1	0,1	0,6	<0,1
SO ₄ ²⁻	5,4	15,1	0,3	4,5	13,1	0,4
NO ₃ ⁻	1,0	6,0	<0,1	0,9	4,5	<0,1
Cl ⁻	0,2	1,7	<0,1	1,0	5,7	<0,1
NH ₄ ⁺	1,3	3,3	<0,1	1,1	4,5	0,1
Total	15			15		
%	67			53		
ng/m^3						
Li	0,1	0,6	<0,1	1,8	27,1	<0,1
P	8,0	22,2	<0,1	9,0	29,9	<0,1
Sc	0,0	0,4	<0,1	2,0	39,7	<0,1
Ti	7	25	<0,1	7	44	<0,1
V	22	62	0,3	17	72	0,5
Cr	10,6	55,4	<0,1	10,7	84,8	<0,1
Mn	9	48	0,3	6	27	0,2
Co	0,3	2,2	<0,1	1,9	42,2	<0,1
Ni	13,5	35	0,3	10,9	46	<0,1
Cu	14,1	37	<0,1	31,8	598	<0,1
Zn	50	290	<0,1	38	287	<0,1
Ga	0,1	0,5	<0,1	0,1	0,4	<0,1
As	0,5	1,7	<0,1	0,4	1,2	0,1
Se	0,3	1,5	<0,1	0,3	1,1	<0,1
Sr	0,9	2,8	0,1	0,8	4,5	<0,1
Zr	4,0	20	<0,1	6,0	24	<0,1
Mo	3,1	47	<0,1	2,2	29	<0,1
Cd	0,3	2,5	<0,1	0,3	1,3	<0,1
Sn	0,5	2,1	<0,1	0,5	1,8	<0,1
Sb	0,4	3,7	<0,1	0,3	0,8	<0,1
Ba	9,7	87	<0,1	10,0	93	<0,1
Tl	0,0	0,2	<0,1	1,5	50	<0,1
Pb	6,4	47	<0,1	3,9	18	<0,1
Bi	0,1	1,1	<0,1	0,1	1,5	<0,1
Th	0,01	0,09	<0,01	0,02	0,09	<0,01
U	0,02	0,06	<0,01	0,01	0,04	<0,01

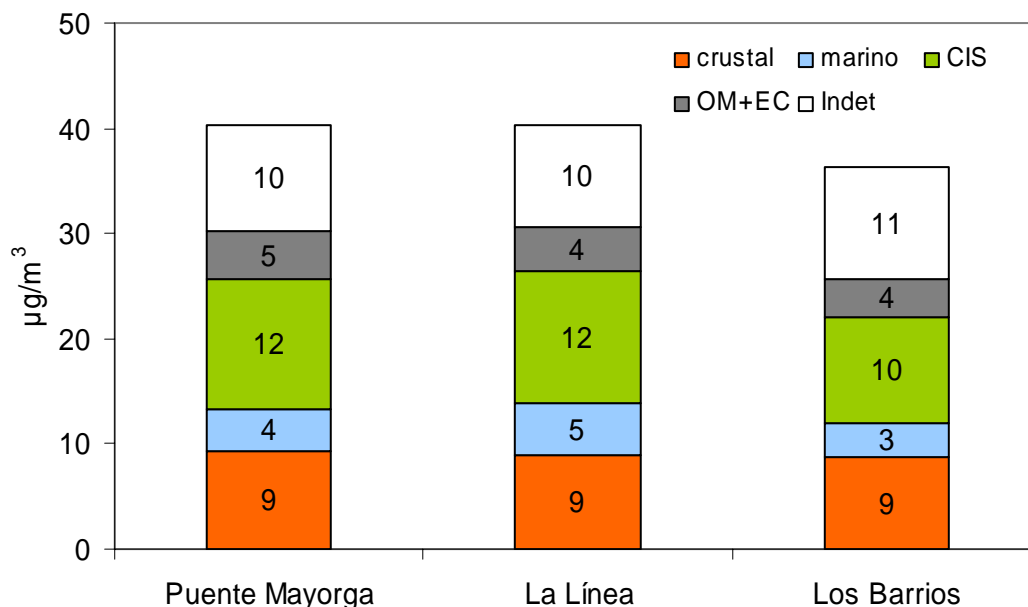


Figura 7: Contribución media (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de los componentes crustales, OM+EC, aerosol marino, CSI y fracción indeterminada obtenida en PM10 en las estaciones seleccionadas durante el periodo 10/02/05-14/12/06.

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

En la Tabla 6, se comparan las concentraciones obtenidas en la zona de estudio en el primer periodo de muestreo (Algeciras, La Línea y Los Barrios en 2003-2004, informe del CSIC de abril de 2005) y en el segundo periodo de estudio 2005-2006 (La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga) con las medias anuales obtenidas en otras zonas de España para 2001 (Tabla 6, Querol *et al.*, 2004).

En las Figuras 8 y 9 se presentan los niveles medios anuales de elementos traza en PM10 obtenidos en Puente Mayorga (2005-2006) y en La Línea y Algeciras (2003-2004) y se comparan con los obtenidos en otras localidades influenciadas por emisiones de complejos petroquímicos (Figura 8) o de plantas metalúrgicas (Figura 9) 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 6, Querol *et al.*, 2004), muestran que la zona de estudio se caracteriza por valores elevados de V (20 ng/m^3 en Los Barrios, 26-28 en La Línea y 37 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 8 y 9). 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, incluso 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 6: Comparación de las concentraciones medias de SO_4^{2-} y NO_3^- y de elementos traza en PM10 en Puente Mayorga, Los Barrios y La Línea en el periodo febrero de 2005 a diciembre de 2006 con los resultados obtenidos en otras zonas de España en 2001 (Querol *et al.*, 2004) y en Huelva en 2002 y 2003. Bem,: (Bemantes, 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.

n	Bem,	LPGC	Alcob,	Sagr,	Llodio	Tarrag,	Huelva			ALG	UMLB	LB	LL	LL	PM
	2001	2001	2001	2001	2001	2001	2001	2002	2003	2003 2004	2003 2004	2005 2006	2003 2004	2005 2006	2005 2006
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	87	90	86	92	87	62	91	66	33	79	72	68	94	72	70
SO_4^{2-}	3	2,7	2,9	4,9	5,4	4,9			4,3	5,0	5,5	5,9	6,5	6,9	7,6
NO_3^-	0,9	1,6	2	3,9	1,5	3,9			2,8	3,5	3,8*	3,2	3,6	4,4	3,6
ng/m^3															
Ti	7	52	30	83	24	21	60	45	54	31	25	29	36	27	30
V	5	7	4	15	8	6	7	6	5	25	20	20	28	26	37
Cr	1,8	1,9	2,6	8	25	2,5	2,2	2,5	0,6	6	15	15	24	16	23
Mn	5	11	10	23	87	9	11	10	9	8	12	15	17	16	22
Co	0,1	0,3	0,2	0,4	0,5	0,2	0,4	0,3	0,2	0,3	0,5	1	0,6	0,7	2,2
Ni	3	4	2	7	33	4	4	3	6	11	14	13	20	16	29
Cu	9	23	28	48	33	29	70	108	30	23	5	20	11	19	28
Zn	16	14	96	97	417	38	51	33	45	39	61	70	73	70	94
As	0,5	0,3	0,7	1,5	1,8	0,7	5,4	4,8	4,7	0,5	0,6	0,7	0,9	0,7	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	0,7
Mo	4	2	6	8	21	4	5	11	1	7	6	14	15	5	5
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	0,3	0,4
Sn	1,4	0,5	2,0	4,5	39	1,6	2,5	2,1		1,8	1,0	0,6	1,4	1,2	1,0

Tal como se observa en la Tabla 6 la concentración media de Ni en PM10, (13, 16 y 29 ng/m³, 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/m³ 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 8 y 9 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 rangos 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, se confirma que 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 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.

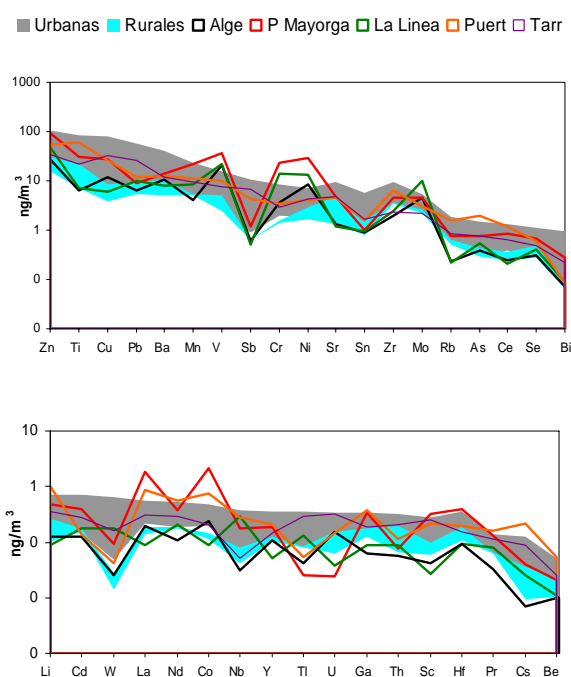


Figura 8: Niveles medios anuales de elementos traza en PM10 obtenidos en Puente Mayorga (2004-2005) y Algeciras (2003-2004) comparados con los obtenidos en otras localidades influenciadas por emisiones de complejos petroquímicos y con los rangos medios obtenidos en entornos urbanos y rurales sin influencia industrial (MMA, 2006).

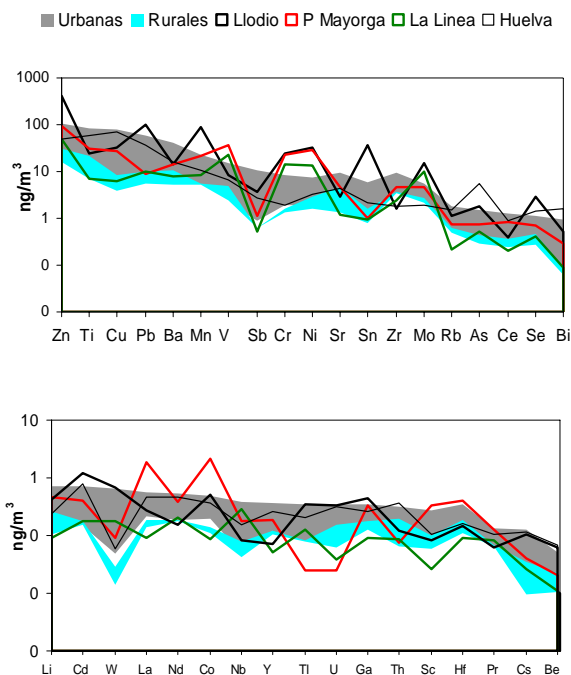


Figura 9: Niveles medios anuales de elementos traza en PM10 obtenidos en Puente Mayorga (2004-2005) y La Línea (2003-2004) comparados con los obtenidos en otras localidades influenciadas por emisiones de actividades metalúrgicas y con los rangos medios obtenidos en entornos urbanos y rurales sin influencia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

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

En la Figura 8 se presenta la evolución estacional de la concentración de elementos mayores y traza en PM10 en Los Barrios, La Línea y Puente Mayorga para el periodo febrero de 2005 a diciembre de 2006. Tal como se observa la variación estacional de los niveles de PM10 es paralela en las tres localidades, registrándose los niveles máximos en verano, con picos episódicos a lo largo del año. De acuerdo a su variación estacional los componentes de PM10 se pueden clasificar en:

- Los niveles de Al, como otros elementos crustales (Ca, Fe, K, Si y Sr) fueron máximos en verano, debido a la mayor resuspensión por la intensificación de la actividad convectiva, aunque se registraron altos niveles esporádicos a lo largo del año probablemente coincidentes con episodios de intrusión de masas de aire cargada de material particulado de origen Sahariano. La evolución temporal de estos elementos fue simultánea en las tres localidades lo que indica un origen mayoritariamente externo, o bien que afecta de igual manera a toda el área de estudio.
- La evolución del Fe es paralela a la descrita para el Al, aunque en ocasiones se registran picos de Fe no coincidentes con los de Al. Estos máximos de Fe no se registraron simultáneamente en las tres localidades de muestreo. Se deduce un origen antropogénico parcial del Fe, relacionado con la actividad industrial de la zona.
- La evolución temporal de los niveles de SO_4^{2-} se caracteriza por concentraciones más elevadas en verano-otoño (Figura 10), aunque a lo largo de todo el año se registran episodios altos alternando con episodio bajos de SO_4^{2-} . Esta tendencia

estacional se puede deber a las condiciones oxidantes del SO₂ más favorables en verano. El hecho de que las series temporales de SO₄²⁻ registradas en las dos estaciones sean claramente paralelas se deba al carácter secundario de éste conjuntamente a su distribución fina. Una vez emitido el SO₂ se transforma por diferentes vías de oxidación en SO₄²⁻. Su origen está principalmente relacionado con las emisiones de la zona aunque puede haber una contribución externa de este contaminante.

- Los niveles de NO₃⁻ no presentan una tendencia estacional definida a diferencia de lo usualmente registrado en estaciones de fondo urbano de España.

- Las series temporales de algunos metales como Cr, Mn, y Ni, entre otros contaminantes, se caracterizan por máximos esporádicos que se registraron alternativamente en La Línea y Los Barrios (y Algeciras), lo que indica un origen local en la zona industrial del Campo de Gibraltar, dependiendo su concentración ambiental de la dirección del viento y de los ratios de emisión. En el caso del Ni, la alternancia de los máximos en los Barrios y la Línea no es tan clara como la identificada para el periodo 2003-2004, probablemente por una mayor contribución relativa de otra fuente del Ni distinta a la metalúrgica.

- El caso del V es peculiar, con una tendencia estacional intermedia entre la descrita para el Cr, Mn y Ni y la descrita para el SO₄²⁻.



Figura 10: Serie temporal de componentes mayores y traza en PM10 en Los Barrios, La Línea y Algeciras en el periodo febrero/2003 a marzo 2004.

1.3. ANÁLISIS DE CONTRIBUCIÓN DE FUENTES

Se ha realizado un análisis factorial utilizando las concentraciones diarias de los componentes de PM10 en La Línea, Los Barrios y Puente Mayorga (n= 169, 140 y 82, respectivamente). En el caso de Los Barrios y La Línea se han considerado todas las muestras analizadas desde 2003. Los resultados (Tabla 7) han permitido identificar 5 fuentes o factores principales de material particulado en PM10 que explican entre el 75 y el 78% de la varianza de PM10. A continuación se describen los factores principales identificados en cada caso:

Los Barrios –PM10

1. Una fuente crustal (45% de la varianza de PM10) compuesta mayoritariamente por Al, Ca, K, Mg, Fe, Li, P, Ti, Ga, Rb, y Sr; de origen mayoritariamente natural, aunque puede haber una componente antropogénica.

2. Una fuente relacionada con actividades metalúrgicas, como se deduce de la asociación: Cr, Mn, Ni, Cd, y Pb, que explica el 13% de la varianza.

3. Una fuente marina (9% de la varianza de PM10) compuesta por elementos típicamente marinos como Cl, Na, Mg, también asociados a NO_3^- .

4. Una fuente (7% de la varianza de PM10) relacionada con las asociación de NH_4^+ , SO_4^{2-} y V. Esta fuente esta relacionada con los compuestos secundarios (principalmente por sulfatos y nitratos amónicos) generados a partir de la reacción entre los productos de la oxidación de SO_2 y NO_x (emitidos por procesos de combustión) con el NH_3 o NH_4^+ . La asociación con V indica un posible origen relacionado con procesos de combustión de fuel, la refinería / petroquímica y las plantas de generación eléctrica, o las emisiones de los buques.

5. Una fuente (4% de la varianza de PM10) atribuida al tráfico como se deduce de la asociación de OM+EC, NO_3^- , Cu y Sb.

El resultado de este análisis es similar al obtenido para el periodo 2003-2004 recogido en el informe CSIC de abril de 2005.

La Línea – PM10

1. Una fuente crustal (40% de la varianza de PM10) compuesta mayoritariamente por Al, Ca, K, Mg, Fe, Li, Ti, Ga, Rb, y Sr; de origen mayoritariamente natural, aunque puede haber una componente antropogénica.

2. Una fuente probablemente relacionada con actividades metalúrgicas, similar a la identificada en Los Barrios, como se deduce de la asociación: Cr, Mn, Ni, Ga, As, Cd, y Pb; que explica el 16% de la varianza.

3. Una fuente (9% de la varianza de PM10) relacionada con las asociación de OM+EC, Sb, y Cu. Esta fuente de emisión esta relacionada con las emisiones del tráfico.

4. Una fuente marina (8% de la varianza de PM10) compuesta por elementos típicamente marinos como Cl, Na, Mg, Sr, y Se.

5. Una fuente (5% de la varianza de PM10) relacionada con las asociación de NH_4^+ , SO_4^{2-} , V, y NO_3^- , relacionada con los compuestos secundarios (principalmente por sulfatos y nitratos amónicos)

El resultado de este análisis es similar al obtenido para el periodo 2003-2004 recogido en el informe CSIC de abril de 2005, aunque en si se consideran todas las muestras el tráfico explica una mayor varianza que los aerosoles secundarios.

Puente Mayorga –PM10

1. Una fuente crustal (39% de la varianza de PM10) compuesta mayoritariamente por Al, Ca, K, Mg, Fe, Li, Ti, V, Ni, Ga, Rb, y Sr; de origen mayoritariamente natural, aunque puede haber una componente antropogénica. Destaca la presencia en este factor de V y Ni, asociado al factor secundario y metalúrgico, respectivamente en Los Barrios y La Línea.

2. Una fuente probablemente relacionada con actividades metalúrgicas, similar a la identificada en Los Barrios y La Línea, como se deduce de la asociación: Fe, Cr, Mn, Ni, Ga, Cd, y Pb; que explica el 15% de la varianza.

3. Una fuente marina (9% de la varianza de PM10) compuesta por elementos típicamente marinos como Cl, Na, y Mg, con una mayor correlación con el NO_3^- que la obtenida en las otras ubicaciones.

4. Una fuente (7% de la varianza de PM10) atribuida al tráfico como se deduce de la asociación de OM+EC, Sb, y Cu.

5. Una fuente (5% de la varianza de PM10) relacionada con las asociación de NH_4^+ , SO_4^{2-} , y K, relacionada con los compuestos secundarios. En este caso este factor no incluye el V, a diferencia de las otras ubicaciones.

Tabla 7: Resultados del análisis factorial realizado con las concentraciones diarias de los componentes de PM10 en Los Barrios, La Línea. OM+EC: materia orgánica más carbono elemental; CIC: compuestos inorgánicos secundarios. En negrita se resaltan los elementos que presentan una carga >0,5. Var. %: % de varianza explicada. Cr: crustal; Ac: Acerinox; Mar: marino; Sec: aerosoles secundarios; Traf: tráfico.

	Los Barrios						La Línea						Puente Mayorga				
	Cr	Ac	Mar	Sec	Traf		Cr	Ac	Traf	Mar	Sec		Cr	AC	Mar	Traf	Sec
n=140	F1	F2	F3	F4	F5	n=169	F1	F2	F3	F4	F5	n=82	F1	F2	F3	F4	F5
OM+EC	0,1	0,2	-0,3	0,1	0,7	OM+EC	0,1	0,1	0,9	-0,1	0,1	OM+EC	0,1	0,1	-0,2	0,6	0,2
Al ₂ O ₃	1,0	0,0	0,0	0,1	0,0	Al ₂ O ₃	1,0	0,1	0,0	0,1	0,1	Al ₂ O ₃	0,9	0,1	0,2	0,1	0,2
Ca	0,9	0,1	-0,1	-0,1	0,1	Ca	0,7	0,1	0,4	0,2	0,1	Ca	0,8	0,3	0,2	0,2	0,1
K	0,8	0,1	0,1	0,3	0,2	K	0,8	0,1	0,1	0,5	0,3	K	0,5	0,1	0,5	0,4	0,5
Na	0,1	0,1	0,9	0,1	0,0	Na	0,2	-0,2	-0,1	0,9	0,1	Na	0,1	-0,1	0,9	-0,1	0,0
Mg	0,6	0,2	0,7	0,1	0,1	Mg	0,6	0,0	0,0	0,7	0,1	Mg	0,5	0,2	0,7	0,2	0,2
Fe	0,9	0,3	0,0	0,1	0,1	Fe	0,8	0,4	0,2	0,1	0,1	Fe	0,7	0,6	0,1	0,2	0,2
SO ₄ ²⁻	0,3	0,2	0,1	0,8	0,2	SO ₄ ²⁻	0,3	0,0	0,1	0,1	0,8	SO ₄ ²⁻	0,5	0,0	0,0	0,0	0,7
NO ₃ ⁻	0,2	0,1	0,4	0,4	0,5	NO ₃ ⁻	0,2	-0,1	0,4	0,5	0,5	NO ₃ ⁻	0,0	-0,3	0,6	0,2	0,4
Cl ⁻	-0,2	0,1	0,7	-0,2	-0,1	Cl ⁻	0,1	-0,1	0,1	0,9	0,0	Cl ⁻	0,1	0,0	0,9	-0,1	-0,3
NH ₄ ⁺	0,0	0,1	-0,1	0,9	0,0	NH ₄ ⁺	0,1	0,0	0,0	0,3	0,8	NH ₄ ⁺	0,3	-0,1	-0,1	0,1	0,9
Li	0,9	0,2	0,0	0,2	0,0	Li	0,9	0,3	0,0	0,1	0,1	Li	0,8	0,3	0,2	0,1	0,4
P	0,8	0,2	-0,1	0,1	0,3	P	0,3	0,4	0,1	-0,1	0,2	P	0,6	0,3	-0,2	0,3	0,1
Ti	1,0	0,1	0,0	0,2	0,0	Ti	0,9	0,1	0,0	0,0	0,1	Ti	0,9	0,0	0,1	0,1	0,1
V	0,3	0,4	-0,1	0,7	0,3	V	0,3	0,1	0,4	-0,2	0,7	V	0,7	0,3	-0,2	0,0	0,0
Cr	0,1	0,9	0,1	0,1	0,0	Cr	0,1	0,9	0,1	-0,2	-0,2	Cr	0,1	0,9	0,0	-0,1	-0,1
Mn	0,4	0,8	0,2	0,0	0,1	Mn	0,3	0,8	0,1	-0,1	-0,1	Mn	0,3	0,8	-0,2	0,0	-0,1
Ni	0,2	0,8	0,0	0,3	0,1	Ni	0,1	0,8	0,3	-0,2	0,2	Ni	0,6	0,7	-0,2	-0,1	-0,1
Cu	0,2	0,1	0,2	0,1	0,6	Cu	0,0	0,3	0,6	0,1	0,1	Cu	0,1	-0,1	0,1	0,7	0,1
Ga	0,8	0,3	0,1	0,3	0,2	Ga	0,7	0,5	0,1	0,1	0,2	Ga	0,6	0,6	0,2	0,2	0,3
As	0,5	0,0	0,2	-0,1	0,3	As	0,1	0,7	0,2	0,4	0,1	As	0,2	0,4	0,1	0,3	0,1
Se	0,2	0,5	0,3	0,3	0,3	Se	0,2	0,4	0,2	0,6	0,2	Se	0,2	0,3	0,4	0,4	0,4
Rb	1,0	0,1	0,0	0,2	0,1	Rb	0,9	0,1	0,1	0,1	0,2	Rb	0,9	0,0	0,2	0,2	0,4
Sr	0,9	0,2	0,2	0,1	0,1	Sr	0,8	0,0	0,1	0,5	0,1	Sr	0,8	0,1	0,5	0,1	0,1
Cd	-0,1	0,6	0,1	0,0	0,2	Cd	0,0	0,7	0,0	0,1	0,1	Cd	0,0	0,7	0,1	0,1	0,2
Sb	0,3	0,4	-0,2	0,5	0,5	Sb	0,2	0,1	0,8	0,2	0,2	Sb	0,2	0,0	0,1	0,7	0,1
Pb	0,1	0,7	0,0	0,1	0,1	Pb	0,2	0,7	0,2	0,1	0,0	Pb	0,3	0,8	0,0	0,1	0,0
Var.%	45	13	9	7	4	Var.%	40	16	9	8	5	Var.%	39	15	9	7	5

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

- La fuente crustal se identifica en las tres ubicaciones, y en los tres casos es la que explica el mayor porcentaje de la varianza. La asociación de elementos identificada en esta fuente es muy similar en las tres ubicaciones, aunque hay alguna pequeña diferencia como la ausencia de P en este factor en La Línea y la presencia de V, Ni y SO₄²⁻ en Puente Mayorga. El origen de este factor se debe a la resuspensión de la materia mineral del suelo y al impacto de las intrusiones de masa de aire cargadas de material particulado del norte de África. Estos episodios son muy frecuentes en el área de estudio debido a la proximidad del continente africano. Además, una fracción de estos elementos puede tener un origen industrial local.

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

- La fuente relacionada con las actividades metalúrgicas se caracteriza por la asociación de Cr, Mn, Ni, Cd, Pb. Esta fuente se identifica en las tres ubicaciones. Teniendo en cuenta las actividades industriales llevadas a cabo en la Bahía de Algeciras y los resultados obtenidos durante las campañas de medidas intensivas se deduce que el foco emisor de estos elementos es ACERINOX.

- En las tres ubicaciones se identifica una fuente caracterizada por la asociación de los aerosoles secundarios (NH_4^+ , SO_4^{2-} , y NO_3^-) con V. En La Línea y Los Barrios, esta fuente está representada por la asociación de NH_4^+ , SO_4^{2-} , V, y en menor medida NO_3^- , parcialmente asociado a los factores marino y de tráfico. Esta fuente está relacionada con los compuestos secundarios (principalmente por sulfatos y nitratos amónicos) generados a partir de la reacción entre los productos de la oxidación de SO_2 y NO_x (emitidos por procesos de combustión) con el NH_3 o NH_4^+ . La asociación con V indica un posible origen relacionado con procesos de combustión de fuel, la refinería / petroquímica y las plantas de generación eléctrica, o las emisiones de los buques. En el caso de Puente Mayorga, el V no está en este factor sino que se asocia junto al Ni en el factor crustal.

- En las tres localizaciones se identifica un factor relacionado con las emisiones del tráfico como se deduce de la asociación de OM+EC, Sb y Cu, y en menor medida NO_3^- .

Una vez identificadas las fuentes y obtenidos los factores principales se ha aplicado un análisis de regresión multilíneas que permite cuantificar la contribución en masa de cada una de las fuentes al total de PM10 (Tabla 8). A partir de las contribuciones diarias se puede calcular la contribución media anual.

- Como se observa en la Tabla 8, el modelo permite determinar entre el 99 y el 100% de la masa de PM10, reduciendo la fracción indeterminada a <1%.

- Los resultados obtenidos con el modelo revelan que la fuente crustal supone el 26-32% de la masa de PM10 ($8-13 \mu\text{g}/\text{m}^3$) siendo ligeramente inferior en Los Barrios respecto a La Línea y Puente Mayorga. Estas contribuciones son bastante similares a las determinadas mediante la agrupación directa de los componentes típicamente crustales (ver Figura 10). Hay que resaltar que fracción crustal no tiene por que ser exclusivamente de origen natural.

- Respecto a la contribución marina, ésta es mayor en La Línea y Puente Mayorga (9 y $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) que en Los Barrios ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), y supone entre el 15 y el 25% del PM10. Si se comparan las contribuciones medias obtenidas con las deducidas a partir de la agrupación de los componentes típicamente marinos (ver Figura 10), se observa que la aplicación del modelo sobrevalora la contribución del aerosol marino. Ello puede deberse, en parte, a que la aplicación del análisis factorial agrupa otros elementos, como el NO_3^- , que no son de origen típicamente marino pero que aparecen

asociados a esta fuente, probablemente por la reacción del HNO_3 con el NaCl marino formando NaNO_3 .

- Entre las fuentes antropogénicas identificadas destaca la asociación de aerosoles secundarios que, como se ha descrito, corresponden en gran parte a la transformación de las emisiones del complejo petroquímico. Esta fuente contribuye entre 11 y 12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ que supone entre el 27 y el 34% del PM_{10} . La menor contribución de esta fuente en Los Barrios puede deberse a que parte del NO_3^- en esta localidad está asociado al aerosol marino. Probablemente, la mayor distancia de transporte desde el foco emisor haya permitido una mayor reacción entre el NO_3^- y el aerosol marino disminuyendo la contribución de este factor.

- La contribución del tráfico es similar en las tres estaciones (5-9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), siendo superior en La Línea y menor en Los Barrios, y supone entre el 16 y el 22% de PM_{10} .

- La contribución de ACERINOX es similar en las tres estaciones (1,5-3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), siendo ligeramente superior en Los Barrios (5-10% de PM_{10}).

Tabla 8: Contribución de fuentes a la media anual de PM_{10} obtenida a partir del análisis multilíneal a partir de los factores obtenidos por el análisis de componentes principales. Se indica la contribución de cada fuente identificada (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y en % respecto a la concentración de PM_{10}) así como la fracción indeterminada y la contribución total de todas las fuentes. Secund., aerosoles secundarios; Indet.: fracción indeterminada.

	Crustal	Marino	Acerinox	Secund.	Trafico	Indet.	Total	PM_{10}
$\mu\text{g}/\text{m}^3$								
Los Barrios	8,4	4,9	3,3	10,9	5,4	0,3	32	32
La Línea	13,2	9,3	1,5	11,2	9,3	0,1	42	42
Puente Mayorga	12,7	10,5	2,0	12,5	6,8	-0,1	42	42
%								
Los Barrios	26	15	10	34	17	0,9	99	
La Línea	32	22	4	27	22	0,3	100	
Puente Mayorga	30	25	5	30	16	-0,2	100	

2. ANÁLISIS DE POLIBROMO DIFENIL ÉTERES (PBDEs) Y OTROS CONTAMINANTES ORGANOCLORADOS EN LA ATMÓSFERA DEL ENTORNO DEL CAMPO DE GIBRALTAR.

En base a las concentraciones relativamente elevadas de PBDEs que se detectaron en el aire de diferentes puntos del Campo de Gibraltar en verano del 2003 y 2004, se planteó un estudio más exhaustivo de las concentraciones de estos compuestos en el aire de la zona, con el doble objetivo de confirmar los resultados obtenidos e intentar establecer el foco emisor de estas sustancias. Para ello se tomaron muestras de aire en los puntos que se indican en la Figura 2 del capítulo de Metodología mediante captadores de alto volumen.

2.1. ANÁLISIS DE PBDs

En la Figura 11 se muestran la media de los niveles cuantitativos de PBDEs totales e individuales detectados en cada uno de los puntos estudiados. Tal y como se puede observar los valores más elevados corresponden al BDE 47, que supone entre el 88 y el 100% de la suma total de PBDEs, excepto en el caso de las muestras tomadas en CTLB, donde su porcentaje baja al 61% con una contribución del BDE 99 de casi el 40%. Este perfil diferente detectado en CTLB se debe básicamente a la menor concentración de BDE 47 medida en este punto, ya que como se puede observar en la Figura 11, la concentración de BDE 99 ($4,6-7,5 \text{ pg/m}^3$) y BDE 100 ($3-6 \text{ pg/m}^3$) es muy similar en todos los puntos de la zona en los que se han medido por encima del límite de detección. Estos perfiles no se corresponden con las mezclas técnicas del producto penta u octa-BDE.

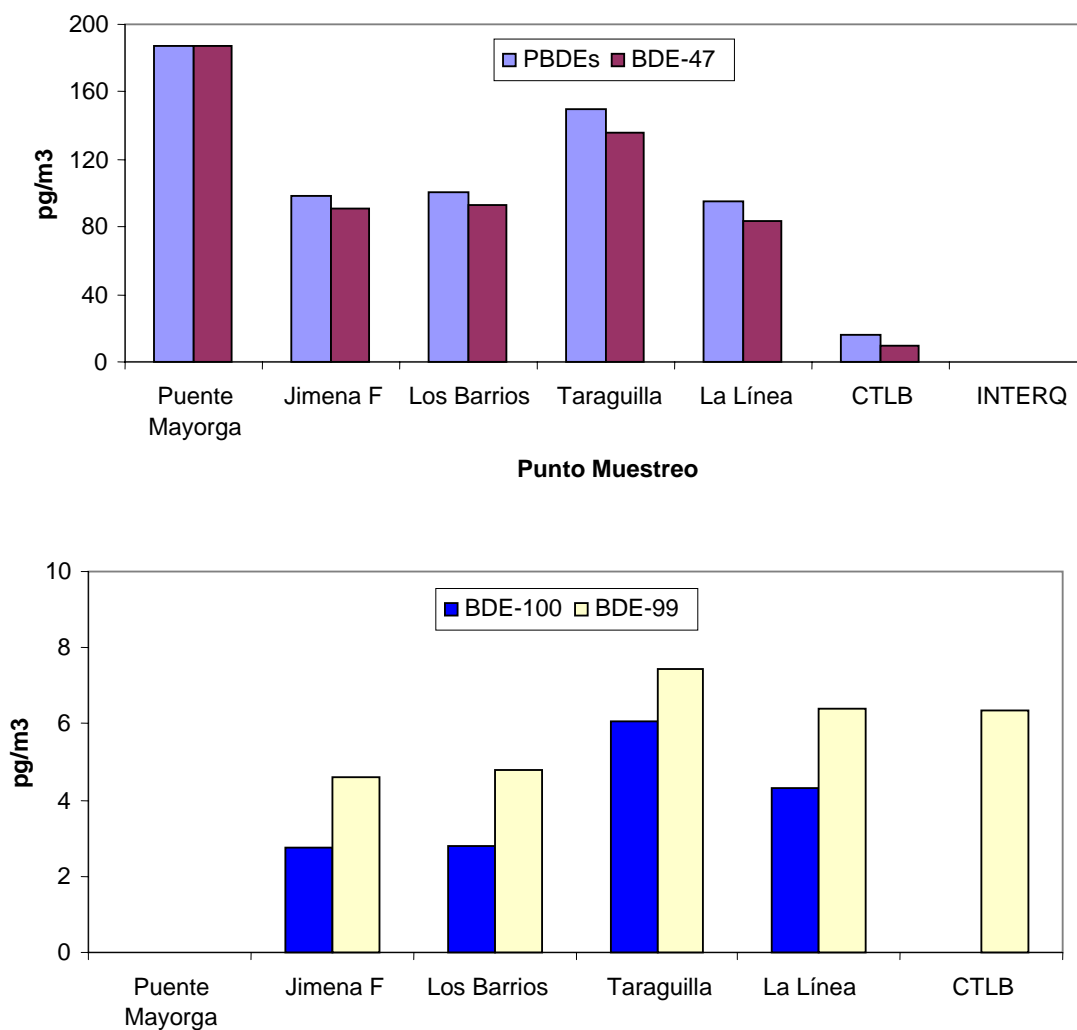


Figura 11: Niveles de PBDEs totales y de los diferentes congéneres detectados en el aire del Campo de Gibraltar.

Las concentraciones medias de BDE 47 oscilaron entre los 10 pg/m^3 detectados en CTLB y los 187 pg/m^3 de Puente Mayorga. Destacaron también los valores de Taraguilla, con 136 pg/m^3 de este compuesto, mientras que las concentraciones detectadas en el resto de puntos estudiados son muy similares y del mismo orden que las medidas en Jimena de la Frontera, punto tomado como referencia al no estar afectado por las fuentes industriales de la zona.

Las diferencias de concentración detectadas entre los puntos se podrían explicar en base a las condiciones meteorológicas reinantes durante la toma de muestra y que se resumen en la Figura 12. Únicamente Puente Mayorga y Taraguilla se hallaban bajo la influencia de las fuentes industriales durante el muestreo, mientras que tanto en Los Barrios como en La Línea, los vientos predominantes fueron de poniente en el primer caso y de levante en el segundo, lo que supone que no estén afectados por las emisiones contaminantes de la zona.

Las concentraciones detectadas en las muestras tomadas en verano de 2006 fueron significativamente más bajas que las medidas en la zona en verano de 2003 y similares a las detectadas en invierno (Tabla 9). Estos valores pueden considerarse

como moderados/altos y se encontraría en el extremo superior del intervalo de los niveles que se han detectado en otras zonas industriales y urbanas de Europa y USA, tal y como se puede observar en la Tabla 9.

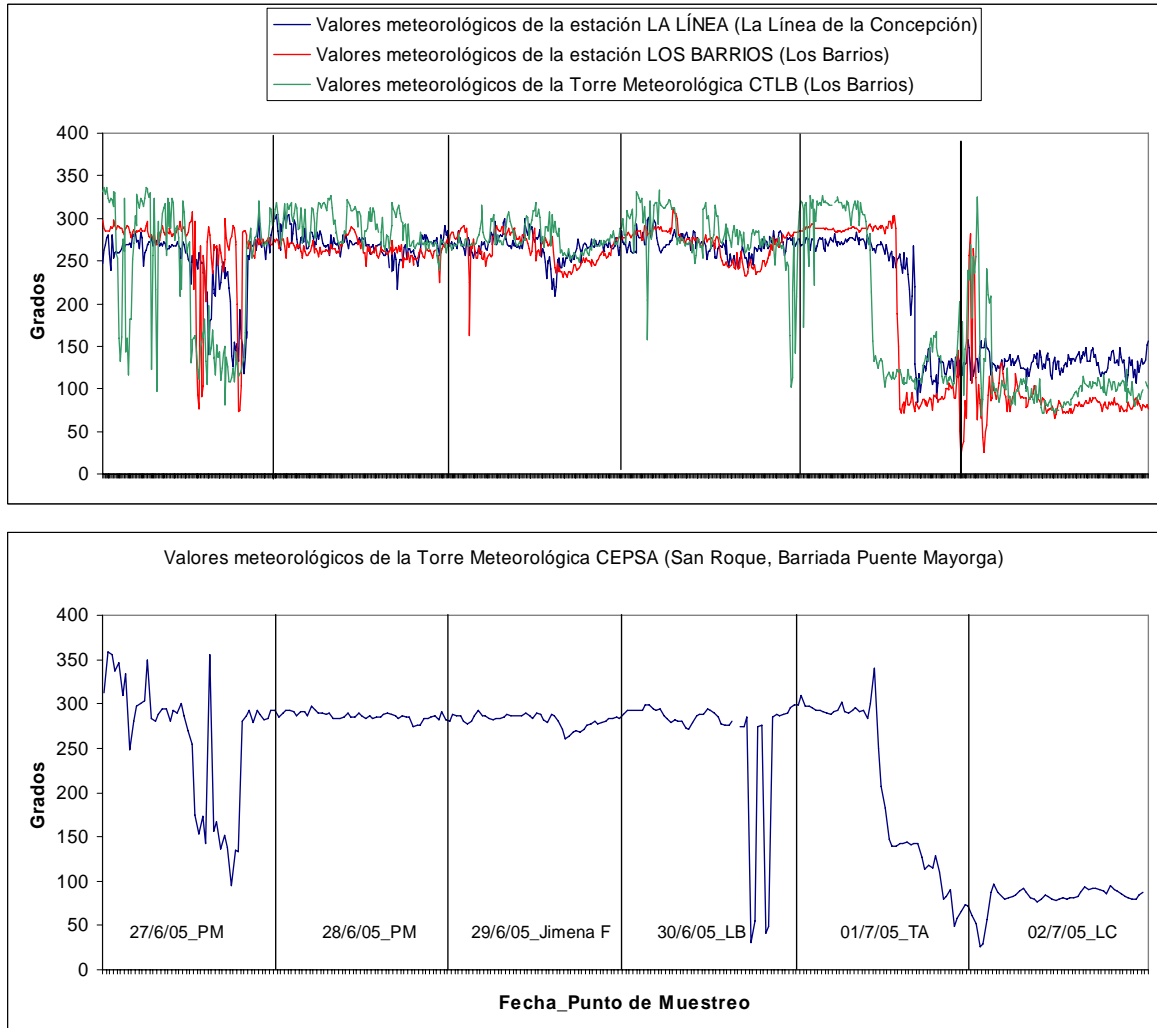


Figura 12: Dirección del viento durante los diferentes periodos de toma de muestra según medidas de las distintas estaciones meteorológicas disponibles en la zona.

Tabla 9: Niveles de PBDEs en la atmósfera del Campo de Gibraltar, comparación con los datos descritos en otras zonas (valores en pg/m^3).

Zona	PBDE-47	PBDE-99	PBDE-100	PBDEs tot	Referencia
Puente Mayorga *	21-255	ND	ND	21-255	Este estudio
Taraguilla*	112-161	7,3-7,6	5,6-6,5	125-174	
Los Barrios*	90-96	1,4-8,2	0,64-4,9	99-103	
La Línea C*	4,5-163	4,8-8,0	1,4-7,2	12-178	
Jimena F.*	86-97	1,9-7,4	2,6-2,9	90-107	
CTLB*	20	13	ND	33	
Interquisa*	ND	ND	ND	ND	
La Línea (Julio'03;En'04)*	65-438	10-153	2,8-43	94-699	1er estudio
Los Barrios (Jul'03;En'04)*	31-1640	5,1-259	0,29-81	41-2175	
Puente Mayorga (Sep'04)	537-946	27-80	10-28	750-1260	
Norte Suecia-91				8,3	(Bergander <i>et al.</i> 1995)
Suecia (aire interior)	6,3	1,6	0,4	1400	(Sjödín <i>et al.</i> 2001)
	759	379	56		
UK (media)	0,7-15	1,96	0,44	5,3	(Lee <i>et al.</i> 2002)
	4,7-50	5,5-13	11-67		(de Wit 2000)
Sur UK zona rural	0,72-7,2	0,82-15	0,17-2,1	3,4-33	(Lee <i>et al.</i> 2004)
Norte UK zona rural	0,78-15	0,53-11	0,15-2,90	2,8-37	"
UK (aire interior)	610-7140	302	56	1780	(Wijesekera <i>et al.</i> 2002)
Canadá (aire interior)				80-2088	(Shoeib <i>et al.</i> 2004)
Osaka (Japón)				90-3100	(Watanabe <i>et al.</i> 1995)
Japón varias ciudades	1,7	1,2		17,2	(Hayakawa <i>et al.</i> 2002)
Zonas Remotas					
Gotland (Mar Báltico)				1-8	(de Wit 2000)
Irlanda	0,16-1,19	0,28-1,9	0,07-0,43	0,22-5,0	(Lee <i>et al.</i> 2004)
Ártico 94-95				1-28	(de Wit 2000)
Norway 99-00				3-10	
Remota/rural (USA)	10-17	5,3-7,7			(Goel <i>et al.</i> 2006)
Norteamérica					
Varias zonas	3,7-48				(Dodder <i>et al.</i> 2000)
	4,5-50				(Strandberg <i>et al.</i> 2001)
Grandes Lagos	4,5	3,2	0,45	4-80	"
Canadá	10-300	110	20	301	(Gouin <i>et al.</i> 2002)
Chicago				100 \pm 35	(Hoh and Hites 2005)
Semi-urbano				38-48	(Shoeib <i>et al.</i> 2004)
Zonas Industriales					
Taiwán				23-53	(Watanabe <i>et al.</i> 1992)
Japón				7,1-21	"

*valores máximos y mínimos de todas las muestras analizadas.

Tal y como se ha comentado anteriormente, se evaluó la presencia en las muestras analizadas del congéner 2,2'-, 3,3'-, 4,4'-, 5,5'-, 6,6'-deca-bromodifenil éter. Este es el componente principal de los retardantes de llama comerciales conocidos como deca-BDE, que constituye en la actualidad aproximadamente el 80% del mercado mundial de PBDEs, debido a las restricciones en el uso de las mezclas comerciales del penta-BDE y octa-BDE tanto en Europa como en USA, como consecuencia de su

mayor capacidad de bioacumulación y transporte a larga distancia. En el caso de España, estas restricciones se traducen en la prohibición de comercialización y uso de las mezclas penta y octa-DBE así como los productos que las incorporen, según Directiva 2003/11/CE de la Comunidad Europea, con una prohibición parcial a partir de 15 de agosto de 2004 (Orden PRE/473/2004) y total a 31 de marzo de 2006 (Orden PRE/556/2005).

El producto deca-BDE posee un peso molecular alto, baja volatilidad y es muy hidrofóbico, lo cual limita su distribución por vía atmosférica y es de esperar que su biodisponibilidad sea baja, además algunos estudios recientes indican que el BDE 209 no es persistente, ya que puede sufrir una degradación fotolítica y metabólica relativamente fácil.

En las muestras estudiadas, este compuesto se detectó en la fase particulada, tal y como cabría esperar dada su baja volatilidad. Únicamente en las muestras tomadas en el punto de Los Barrios y La Línea de la Concepción se pudieron medir concentraciones de BDE 209 por encima del límite de detección, e incluso en estos casos, los niveles encontrados fueron bajos, del orden de 0,54-0,65 pg/m^3 en Los Barrios y 2,70 pg/m^3 en La Línea.

Existen pocos datos sobre los niveles de deca-BDE en aire, pero algunos estudios recientes indican que este compuesto se encuentra fundamentalmente en la fase particulada del aire, tal y como se ha detectado en el campo de Gibraltar, en concentraciones que varían desde indetectable hasta los 100 pg/m^3 en zonas rurales del Sur del lago Ontario (media 19 pg/m^3) (Gouin *et al.* 2006), entre 1,1 y 75 pg/m^3 sobre el mar Báltico (Ter Schure *et al.* 2004), no detectable y 48 pg/m^3 en Kioto (Japón) (Hayakawa *et al.* 2004) o una media de 10,4 pg/m^3 en muestras de aire tomadas cerca de una planta incineradora de residuos sólidos (Agrell *et al.* 2004). Un estudio reciente en el que se analizó la concentración de este compuesto en el aire durante una expedición desde el este de Asia hasta el Ártico indica unos niveles del deca-BDE de entre 3,01 y 9,63 pg/m^3 (Wang *et al.* 2005). En todos los casos, los niveles publicados para este compuesto en otras zonas son superiores a los detectados en el Campo de Gibraltar, sin embargo hay que destacar que los trabajos publicados muestran una gran variabilidad de las concentraciones de este compuesto para un mismo punto de muestreo, por lo que sería necesario analizar un mayor número de muestras que incluyeran un intervalo de tiempo mayor para poder tener una idea clara sobre la importancia de las concentraciones de este compuesto en el aire de la zona. De todas formas estos resultados previos indican que sus niveles se pueden considerar bajos.

ORIGEN DE LOS NIVELES DE PBDEs EN EL AIRE DEL CAMPO DE GIBRALTAR.

Teniendo en cuenta la distribución obtenida en las muestras analizadas, podemos concluir que las fuentes industriales de la zona son las responsables de las concentraciones de PBDEs detectadas en el aire, ya que los niveles entre los distintos puntos de muestreo muestran una influencia clara del polígono industrial en función de las condiciones de viento. Sin embargo, hay que indicar que los niveles detectados en este estudio no son tan elevados como los medidos anteriormente, por lo que no representarían un problema de contaminación en la zona. Las concentraciones en los

puntos de muestreo que no se encontraban bajo la influencia de las fuentes industriales mostraban niveles similares a los detectados en Jimena de la Frontera, punto tomado como referencia de los niveles de fondo en la zona.

En base a las restricciones en el uso del producto penta y octa-BDE, podemos concluir que las concentraciones actuales de los compuestos con menor número de átomos de bromo están influidas tanto por las fuentes primarias como las secundarias (volatilización desde suelos, formación como producto de degradación del deca-BDE, etc.), mientras que el BDE-209 solo sería consecuencia de las fuentes primarias, que parecen ser bajas en esta zona. Hay que destacar la elevada variabilidad en las concentraciones de este compuesto publicadas en el aire, probablemente porque su distribución y concentración esté muy ligada a la distribución y la cantidad de partículas atmosféricas, por lo que sería necesario un estudio más exhaustivo para evaluar la importancia de sus concentraciones en el aire.

2.2. OTROS CONTAMINANTES ORGANOCLORADOS

Al margen de las concentraciones de PBDEs, también se analizaron en las muestras de aire tomadas los niveles de otras familias de contaminantes organoclorados de distintos orígenes como los hexaclorociclohexanos (HCH) y endosulfanos, insecticidas de uso agrícola, el hexaclorobenceno (HCB) y los PCBs (policlorobifenilos) de origen industrial. Estos resultados se resumen en la Tabla 10.

Las concentraciones más altas de PCBs se han detectado en Puente Mayorga, mientras que en el resto de puntos de muestreo los niveles son muy similares y del mismo orden que los detectados en estudios anteriores (exceptuando una muestra de Los Barrios en julio del 2003 donde se midieron niveles de 1268 pg/m³). Algo similar se puede observar en el caso del HCB, donde destacan los valores de CTLB que podrían estar relacionados con emisiones de otras empresas, mientras que el resto de puntos analizados muestran valores similares a los obtenidos en Jimena de la Frontera y los medidos con anterioridad.

Finalmente, aquellos contaminantes asociados a un uso reciente como es el caso de los endosulfanos y, en menor medida los HCHs, muestran diferencias significativas entre los distintos puntos estudiados y entre los valores obtenidos en la actualidad y los medidos en el año 2003. Así, los mayores niveles de endosulfanos se detectaron en las muestras de Puente Mayorga, Taraguilla y en el punto de referencia de Jimena de la Frontera. En todos los casos, se detectaron mayores concentraciones del endosulfan A, lo que indicaría un uso reciente de este plaguicida, aunque los niveles medidos en este estudio son muy inferiores a los detectados en el verano del 2003. Las concentraciones de HCHs son muy similares entre los distintos puntos estudiados y significativamente menores a los detectados en La Línea en enero de 2004, que se atribuyeron a un uso reciente del plaguicida lindano (γ -HCH).

En general, podemos concluir que aquellos compuestos relacionados con fuentes de contaminación difusas se encuentran en niveles similares entre los diferentes puntos de muestreo analizados y los detectados en el estudio anterior, mientras que para aquellos contaminantes cuyo uso está permitido en la actualidad, las concentraciones detectadas muestran mayor variabilidad espacial y temporal.

Tabla 10: Niveles mínimo y máximo de contaminantes organoclorados detectados en el aire del Campo de Gibraltar (valores en pg/m^3).

Zona	HCHs	HCB	PCBs	Endo A	Endo B	Referencia
Puente Mayorga	36-152	31-59	171-634	49-1686	18-174	Este estudio
Taraguilla	189-297	12-25	136-144	549-918	77-127	
Los Barrios	161-176	28-31	94-105	713-868	99-115	
La Línea C	78-134	56-86	74-103	438-561	1,07-46	
Jimena F.	31-78	24-27	112-133	29-1035	N.D.-314	
CTLB	93-173	105-309	157-210	149-436	48-160	
Interquisa	126	45	115	582	199	
La Línea (Julio'03)*	238-477	45-80	138-234	196-4880	696-9790	1er estudio
Los Barrios (Julio'03)*	332-708	45-103	189-1268	525-13400	570-14880	
La Línea (Enero'04)*	125-3438	45-63	14-110	2,2-14	9,5-30	
Los Barrios (Enero'04)*	41-91	39-49	28-75	6,8-32	18-53	
Puente May. (Sep'04)*	141-227	103-173	205-439	150-485	50-100	

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

3.1. NIVELES DE COVs EN EL AIRE DURANTE LOS PERIODOS DE MUESTREO ADICIONALES

Se han finalizado todos los análisis COVs de las muestras de aire tomadas. Siguiendo el formato de informes anteriores, en la Tabla 11 se indica el porcentaje de muestras en las que cada uno de los COVs analizados alcanzó una concentración por encima del límite de detección del método. En el Anexo VII se incluye la media diaria y media semanal de las concentraciones de COVs en Puente Mayorga, Guadarranque y La Línea de la Concepción. Asimismo, en la Tabla 12 se presentan actualizados 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 representativas de diferentes grados de contaminación.

Tabla 11: COVs en la atmósfera del Campo de Gibraltar. Porcentaje de muestras por encima del límite de detección para los muestreos analizados.

Compuesto	PTE. MAYORGA		LA LINEA	GUADARR.
	JUN-JUL'06 (n = 18)	OCT-NOV'06 (n = 18)	JUN-JUL'06 (n = 11)	OCT-NOV'06 (n = 12)
Isopentano	100	100	100	100
1-Penteno (1pteno)	100	90	100	100
<i>n</i> -Pentano (pent)	100	100	100	100
<i>trans</i> -2-Penteno (t-2pteno)	100	83	100	100
<i>cis</i> -2-Penteno+ isopreno* (c-2pteno+isop)	100	78	100	100
<i>n</i> -Hexano (hex)	100	100	100	100
Ciclohexano (ciclohex)	100	83	100	92
2,3-Dimetilpentano (2,3dmptano)	95	67	100	92
Isooctano(isooct)	100	100	100	100
<i>n</i> -Heptano (Hept)	100	94	100	100
<i>n</i> -Octano (oct)	100	78	100	100
Benceno (benc)	100	100	100	100
Tolueno (toluen)	100	89	100	100
Etilbenceno (etilbenc)	100	94	100	100
<i>m/p</i> -Xileno* (<i>m/p</i> -xile)	100	100	100	100
<i>o</i> -Xileno (<i>o</i> -xile)	100	100	100	100
1,3,5-TMB	100	100	100	100
1,2,4-TMB	100	100	100	100
1,2,3-TMB	100	94	100	100

TMB, Trimetilbenceno. *Analizados conjuntamente.

Tabla 12: 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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

COV	Los Barrios (n=61) 2003-2004	La Línea (n=97) 2003-2004	Puente Mayorga marzo'05- Nov'06 (n = 165)	La Línea Sept.'05- julio '06 (n = 36)	Guadarranque marzo'05/ Nov'06 (n= 33)	La Coruña (urb.) ¹	Cardiff (urb. fondo) ²	Londres (urb.) ²	Toulouse (urb. fondo) ³	Elizabeth ⁴ (urb./ind.) (n=183)
Isopentano	1,51 \pm 0,23	4,76 \pm 0,58	12,8 \pm 1,83	7,77 \pm 2,48	10,47 \pm 2,50		5,3	19		
1-Penteno	0,10 \pm 0,05	0,09 \pm 0,02	0,16 \pm 0,02	0,08 \pm 0,01	0,10 \pm 0,02					
<i>n</i> -Pentano	0,74 \pm 0,22	0,15 \pm 0,04	5,05 \pm 0,65	1,66 \pm 0,33	8,79 \pm 2,17		2,2	4,8		
<i>trans</i> -2-Penteno	0,06 \pm 0,04	0,16 \pm 0,05	0,47 \pm 0,06	0,24 \pm 0,05	0,15 \pm 0,04		0,26	1,1		
Isopreno	0,06 \pm 0,03	0,07 \pm 0,01	0,20 \pm 0,02	0,14 \pm 0,02	0,05 \pm 0,01	0,75 \pm 0,48	0,28	0,79		
<i>n</i> -Hexano	0,43 \pm 0,18	0,47 \pm 0,26	2,35 \pm 0,39	0,26 \pm 0,06	1,54 \pm 0,37		1,1	1,8		
<i>n</i> -Heptano	0,01 \pm 0,00	0,03 \pm 0,01	0,98 \pm 0,11	0,10 \pm 0,02	0,50 \pm 0,19	1,37 \pm 1,18	0,46	1,2		
Isooctano	0,32 \pm 0,11	0,51 \pm 0,31	0,45 \pm 0,05	0,21 \pm 0,04	0,14 \pm 0,03					
2,3-Dimetilpentano	0,01 \pm 0,00	0,03 \pm 0,01	0,28 \pm 0,03	0,09 \pm 0,02	0,25 \pm 0,09					
Ciclohexano	0,11 \pm 0,04	0,25 \pm 0,05	0,83 \pm 0,08	0,29 \pm 0,05	1,08 \pm 0,26					
Octano	0,01 \pm 0,00	0,03 \pm 0,01	1,05 \pm 0,14	0,17 \pm 0,08	0,36 \pm 0,10	1,42 \pm 1,41				
Benceno	0,31 \pm 0,03	0,63 \pm 0,07	2,78 \pm 0,53	0,93 \pm 0,28	1,26 \pm 0,26	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	4,88 \pm 0,57	1,43 \pm 0,16	1,17 \pm 0,19	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	1,25 \pm 0,13	0,29 \pm 0,03	0,34 \pm 0,05	3,34 \pm 4,28	1,5	4,1		1,35
<i>m/p</i> -Xileno	0,17 \pm 0,03	0,65 \pm 0,08	2,18 \pm 0,20	0,61 \pm 0,07	0,79 \pm 0,11	5,08 \pm 2,74	3,7	14	4,0 \pm 1,5	3,25
<i>o</i> -Xileno	0,13 \pm 0,02	0,67 \pm 0,11	1,79 \pm 0,17	0,73 \pm 0,10	10,51 \pm 3,75	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	1,19 \pm 0,10	0,75 \pm 0,07	0,73 \pm 0,11	4,15 \pm 2,90		5,5		
1,2,3-TMB	0,02 \pm 0,00	0,10 \pm 0,01	0,39 \pm 0,04	0,16 \pm 0,02	0,25 \pm 0,05	0,65 \pm 0,47				
1,3,5-TMB	0,18 \pm 0,03	0,64 \pm 0,12	0,64 \pm 0,09	0,17 \pm 0,07	0,47 \pm 0,11	0,89 \pm 1,07		1,7		

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

Tal y como se puede observar en la Figura 13, los niveles más altos detectados en los nuevos periodos estudiados corresponden a Puente Mayorga en junio-julio del 2006, con valores superiores a los medidos en La Línea, sobre todo para compuestos como el isopentano, pentano, benceno y tolueno. Los niveles en La Línea son significativamente más bajos y similares a los que se observan en Puente Mayorga en octubre de 2006. Al igual que en muestreos anteriores, Guadarranque constituye un caso aparte, con valores altos para algún compuesto en concreto, superiores incluso a los medidos en Puente Mayorga, tal es el caso del isopentano, *n*-pentano, hexano y, sobre todo, el *o*-xileno. El resto de COVs presentan valores similares o ligeramente superiores a los detectados en La Línea de la Concepción.

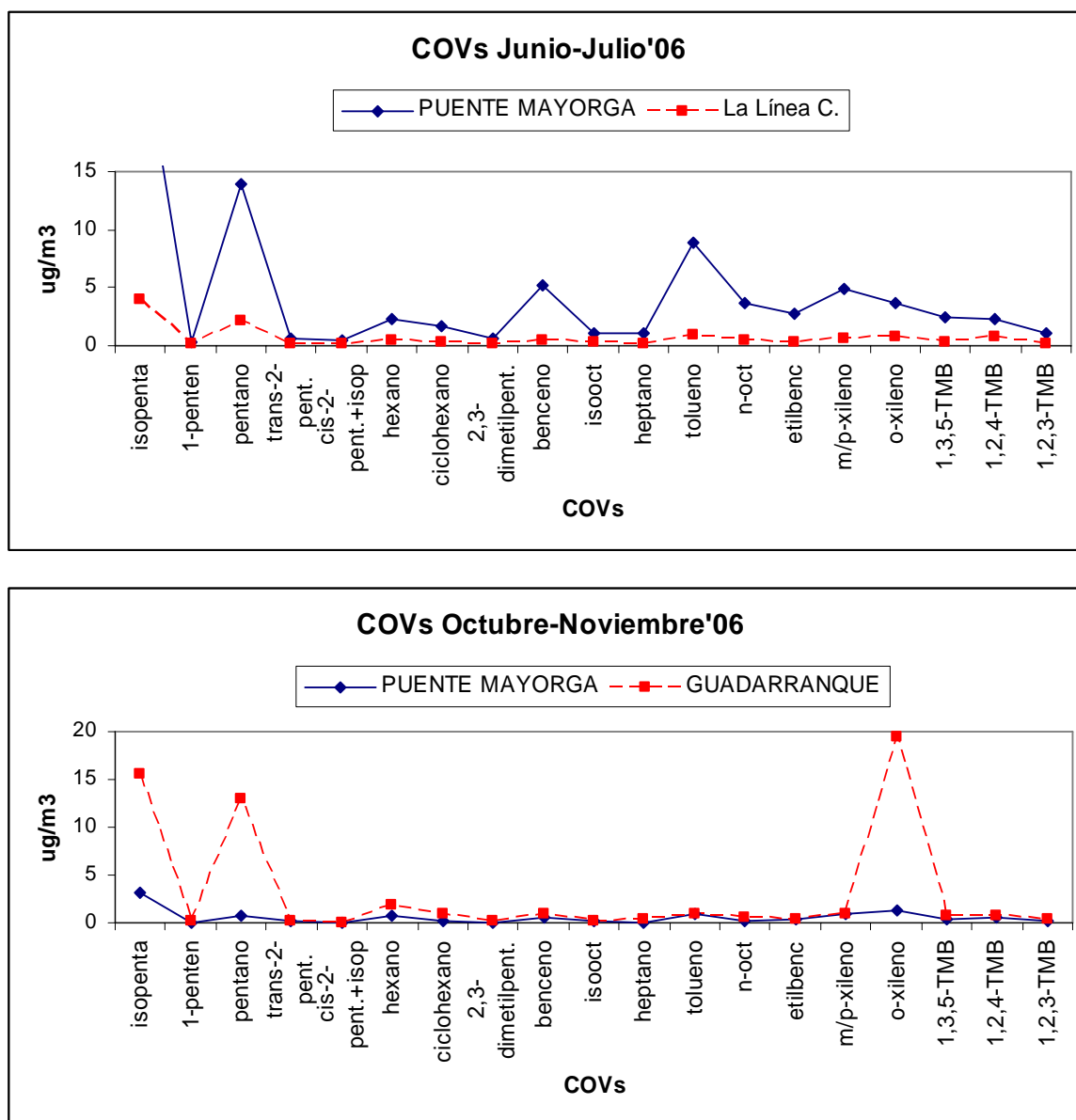


Figura 13: Niveles medios de COVs en el aire del Campo de Gibraltar para los periodos de junio -julio y octubre-noviembre de 2006. Concentración de isopentano en Puente Mayorga en junio-julio de 28 µg/m³.

En cuanto a los niveles medios globales, tal y como se puede observar en la Tabla 12 los valores más altos se detectan en Puente Mayorga para prácticamente todos los compuestos, únicamente se obtienen niveles superiores en Guadarranque para el pentano, ciclohexano y, sobre todo, *o*-xileno. Otros compuestos a destacar en Guadarranque son el *n*-hexano, *n*-heptano y el 2,3-dimetilpentano, con concentraciones similares a las detectadas en Puente Mayorga. El resto de compuestos se encuentran a niveles del mismo orden que los medidos en La Línea de la Concepción. Exceptuando el *o*-xileno, todos los compuestos predominantes en Guadarranque son hidrocarburos alifáticos cuyo origen está asociado fundamentalmente a las emisiones del polígono petroquímico, lo cual indicaría un mayor impacto de las fuentes de contaminación en este punto con respecto a La Línea.

Los niveles medidos en La Línea son en general superiores a los detectados en este punto en estudios anteriores, debido probablemente al diseño de la toma de muestra actual en el que únicamente se toman muestras en este punto en condiciones de viento de poniente y, por lo tanto, bajo el impacto de las fuentes industriales de la zona.

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 en el Campo de Gibraltar como isopentano, pentano y hexano, relacionados con las fuentes industriales, mientras que los niveles de BTXs, asociados a las emisiones del tráfico, son similares o inferiores a los descritos en otras zonas urbanas, si exceptuamos el benceno en Puente Mayorga y el *o*-xileno en Guadarranque.

3.2. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES METEOROLÓGICAS Y LAS ACTIVIDADES SOCIOECONÓMICAS

Los últimos muestreos han confirmado 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. Esta influencia se resume en las Tablas 13 y 14. Tal y como se puede observar, los niveles de los COVs más importantes aumentan en Puente Mayorga y La Línea en situaciones de viento poniente. Tal es el caso del isopentano, *n*-pentano o benceno entre otros, aunque las diferencias entre las concentraciones con 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.

En Guadarranque los niveles de la mayoría de los compuestos son significativamente mayores cuando el viento sopla de levante, de acuerdo con el mayor impacto de las emisiones del polígono industrial en estas situaciones. La única excepción, a esta tendencia general, es el *o*-xileno, cuyas concentraciones aumentaron con vientos de poniente. Como se ha comentado en informes anteriores Guadarranque se encuentra bajo la influencia directa de una fuente específica de contaminación relacionada con este compuesto y que parece estar situada en dirección oeste con respecto al punto de muestreo.

Tabla 13: Valores medios (min.-max.) de COVs en Puente Mayorga y La Línea de la Concepción para vientos de poniente y levante.

COVs ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Puente Mayorga		La Línea de la Concepción	
	Poniente (n = 100)	Levante (n = 59)	Poniente (n = 26)	Levante (n = 5)
Isopentano	17,34 (0,05-135)	5,38 (0,08-111)	8,52 (1,30-78,7)	3,87 (1,03-8,27)
1-Penteno	0,21 (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	7,20 (0,03-53,8)	1,48 (0,01-33,6)	1,91 (0,08-8,17)	0,36 (0,03-1,31)
<i>n</i> -Hexano	3,04 (ND-18,9)	1,21 (ND-43,1)	0,27 (0,03-1,33)	0,15 (0,02-0,66)
<i>n</i> -Heptano	1,71 (ND-9,13)	0,08 (ND-1,34)	0,11 (0,02-0,46)	0,03 (0,01-0,08)
Ciclohexano	1,22 (ND-5,11)	0,18 (ND-1,04)	0,32 (0,07-1,56)	0,11 (0,04-0,30)
Benceno	3,64 (0,04-65,5)	1,52 (0,03-40,5)	1,02 (0,12-7,21)	0,46 (0,10-1,44)
Tolueno	7,01 (0,04-41,2)	1,34 (ND-9,64)	1,42 (0,26-3,66)	1,51 (0,64-3,75)
Etilbenceno	1,71 (0,01-7,50)	0,48 (0,02-11,43)	0,30 (0,08-0,69)	0,26 (0,15-0,49)
<i>m/p</i> -Xileno	3,08 (0,03-12,5)	0,68 (0,04-4,49)	0,64 (0,16-1,48)	0,46 (0,31-0,88)
<i>o</i> -Xileno	2,44 (0,02-10,6)	0,72 (0,01-10,6)	0,80 (0,19-2,47)	0,34 (0,21-0,66)

n, número de muestras. ND, no detectado.

Los diferentes análisis estadísticos realizados indican que los niveles de COVs en el aire son más elevados en las muestras diurnas que en las nocturnas en Puente Mayorga y Guadarranque y sin diferencias significativas entre ambos periodos para el caso de La Línea de la Concepción, tal y como se muestra en la Figura 14 para algunos ejemplos. La única excepción clara a esta tendencia la encontramos en Guadarranque para el caso del isopentano y el *o*-xileno. Así la concentración media de estos compuestos en el periodo de las 20 h a las 8 h (n=9) es de $13,52 \pm 6,29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para el isopentano y $22,34 \pm 9,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el caso del *o*-xileno, mientras que de 8-20 h (n=16) es de $8,74 \pm 1,79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $3,86 \pm 1,38 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. A pesar de esta coincidencia, no se ha encontrado una correlación clara entre las concentraciones de estos compuestos en el aire de Guadarranque, por lo que en principio habría que descartar un origen común de ambos compuestos en los episodios de contaminación alta detectados.

Tabla 14: Niveles medios (min.-max.) de COVs en Guadarranque en función de la dirección del viento.

COVs ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	E (n = 16)	W (n = 9)
Isopentano	15,4 (5,1-59,6)	1,71 (0,13-5,38)
1-Penteno	1,14 (0,04-0,30)	0,03 (0,01-0,12)
<i>n</i> -Pentano	13,4 (1,15-32,9)	0,48 (0,03-1,15)
<i>n</i> -Hexano	2,36 (0,05-5,77)	0,10 (0,01-0,27)
<i>n</i> -Heptano	0,75 (0,03-4,35)	0,06 (0,01-0,18)
Ciclohexano	1,65 (0,15-6,00)	0,07 (ND-0,17)
Benceno	1,78 (0,12-5,34)	0,35 (0,06-0,92)
Tolueno	1,63 (0,31-3,39)	0,36 (0,08-0,81)
Etilbenceno	0,46 (0,12-1,08)	0,12 (0,02-0,21)
<i>m/p</i> -Xileno	0,97 (0,34-1,97)	0,46 (0,06-1,07)
<i>o</i> -Xileno	3,35 (0,25-19,3)	23,2 (0,76-66)

ND, no detectado. n, número de muestras

Por otro lado, a medida que se dispone de un mayor número de datos se observa que únicamente en La Línea de la Concepción se detecta un patrón claro de las concentraciones de COVs en el aire en función del día, 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.

De nuevo el *o*-xileno muestra un comportamiento diferente en Guadarranque, de tal manera que como se puede observar en la Figura 15 las mayores concentraciones se han detectado en los primeros días de la semana, de lunes a miércoles, con niveles significativamente más altos que el resto de los días de la semana. Aún así las concentraciones detectadas de jueves a domingo son superiores a las medidas en los otros puntos de la zona estudiados.

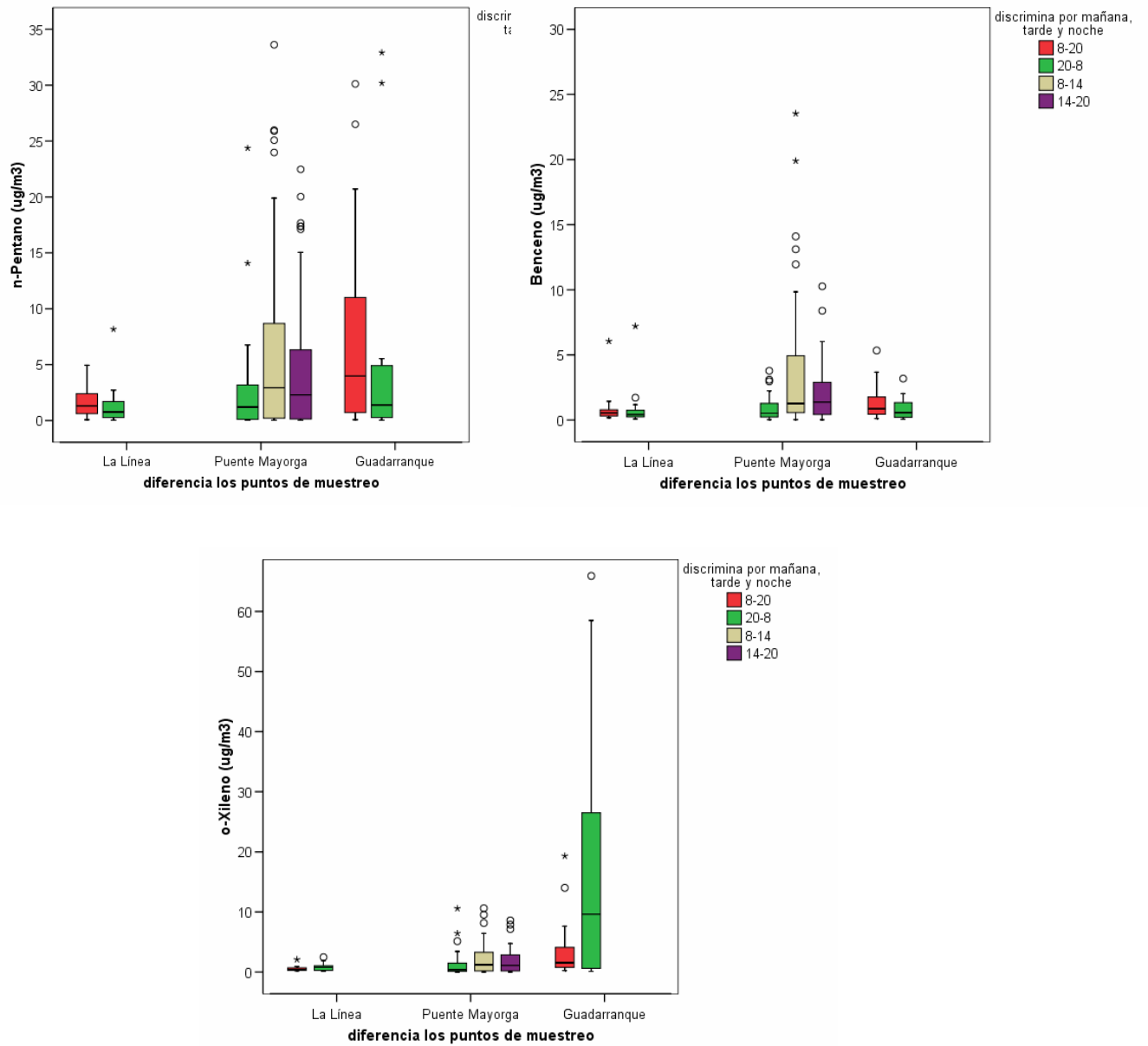


Figura 14: Niveles medios de algunos COVs en función del periodo del día en los tres puntos de muestreo estudiados.

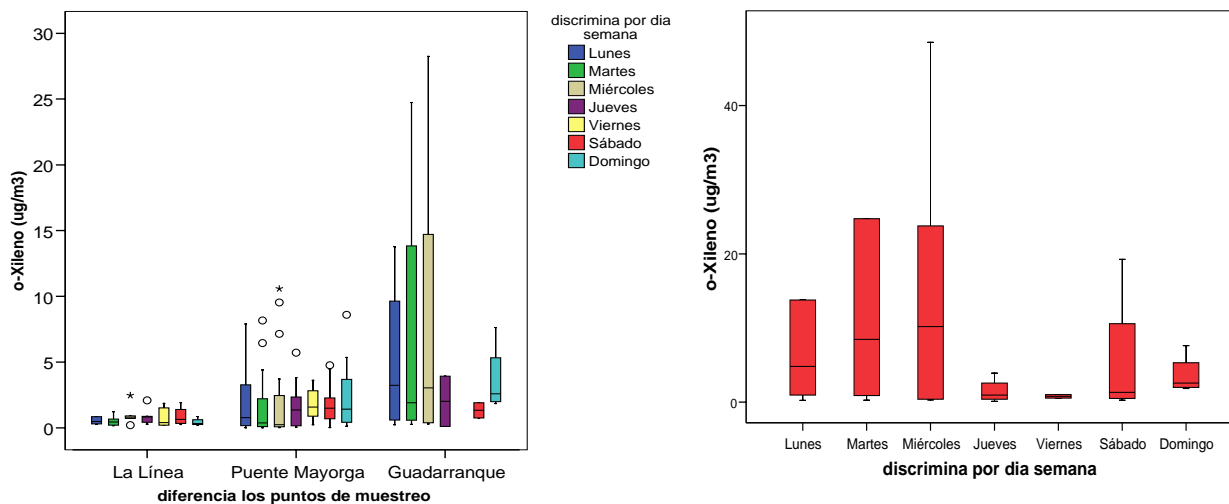


Figura 15: Concentración de o-xileno en los diferentes puntos de muestreo en función del día de la semana.

3.3. NIVELES DE BENCENO EN EL CAMPO DE GIBRALTAR

En la Figura 16 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 15 se indican los valores medios globales en condiciones normales de presión y temperatura para este compuesto.

En general los niveles más altos se han detectado en Puente Mayorga pero con una gran variabilidad entre los diferentes periodos estudiados, ya que las medias oscilan entre los $0,49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en marzo del 2005 y los $4,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de octubre de 2005. Los niveles detectados en Guadarranque son también significativos, superando en dos de los periodos estudiados los valores de Puente Mayorga. Finalmente las concentraciones detectadas en La Línea son en general bajas. Tal y como se observa en la Tabla 15, en ningún caso se superan los valores máximos permitidos para este compuesto en el aire ambiente que, para el periodo de 2005-2006 estudiado, se encuentran en el intervalo de $9-10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de media anual.

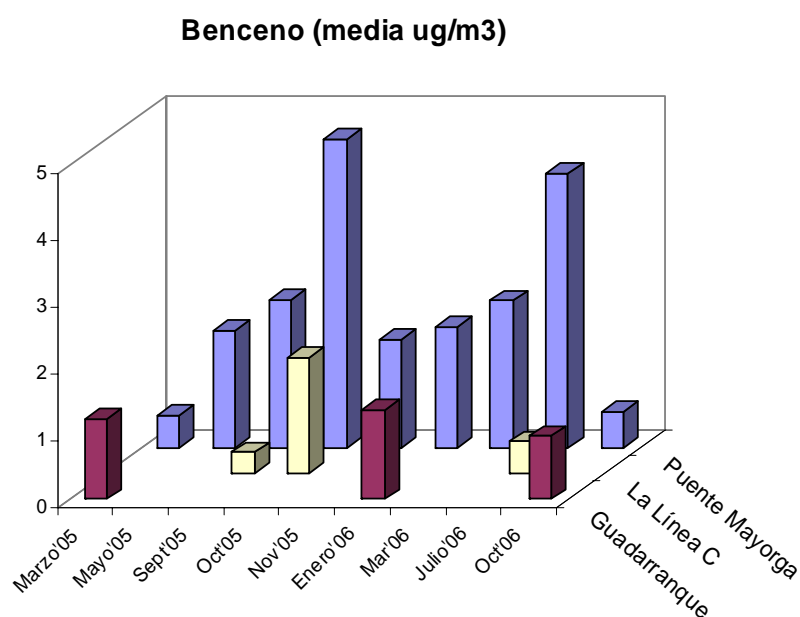


Figura 16: Valores medios de benceno en el Campo de Gibraltar para los diferentes periodos estudiados.

Tabla 15: Niveles medios (min.-max.) de benceno en condiciones normales en el aire del Campo de Gibraltar.

	Puente Mayorga (n = 165)	Guadarranque (n = 33)	La Línea de la Concepción (n = 36)
Benceno ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ c.n.) (min. – max.)	2,23±0,52 (0,02-66)	1,14±0,21 (0,05-5,18)	0,87±0,24 (0,08-7,13)

Si nos centramos en Puente Mayorga y analizamos los niveles de las muestras individuales, observamos que en nueve ocasiones se han superado los niveles máximos permitidos de $9-10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, y en veinte el valor límite de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ fijado para el año 2010 (Figura 17). En dieciocho casos, estas superaciones corresponden a situaciones de viento de poniente, mientras que en dos ocasiones estábamos en una situación de vientos cambiantes (SW-W). En la Línea de la Concepción se han detectado tres superaciones de las treinta y seis muestras analizadas, siempre en condiciones de vientos de poniente, mientras que en Guadarranque únicamente en una ocasión se superó el valor de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, en condiciones de vientos de levante. Todos estos resultados son consistentes con la influencia directa de las emisiones del polígono petroquímico en los niveles de este compuesto en la atmósfera. Hay que indicar que en el caso de este compuesto no está legislado el número máximo de superaciones que se pueden dar a lo largo de un año, por lo que estas situaciones puntuales no se consideran significativas desde el punto de vista legal.

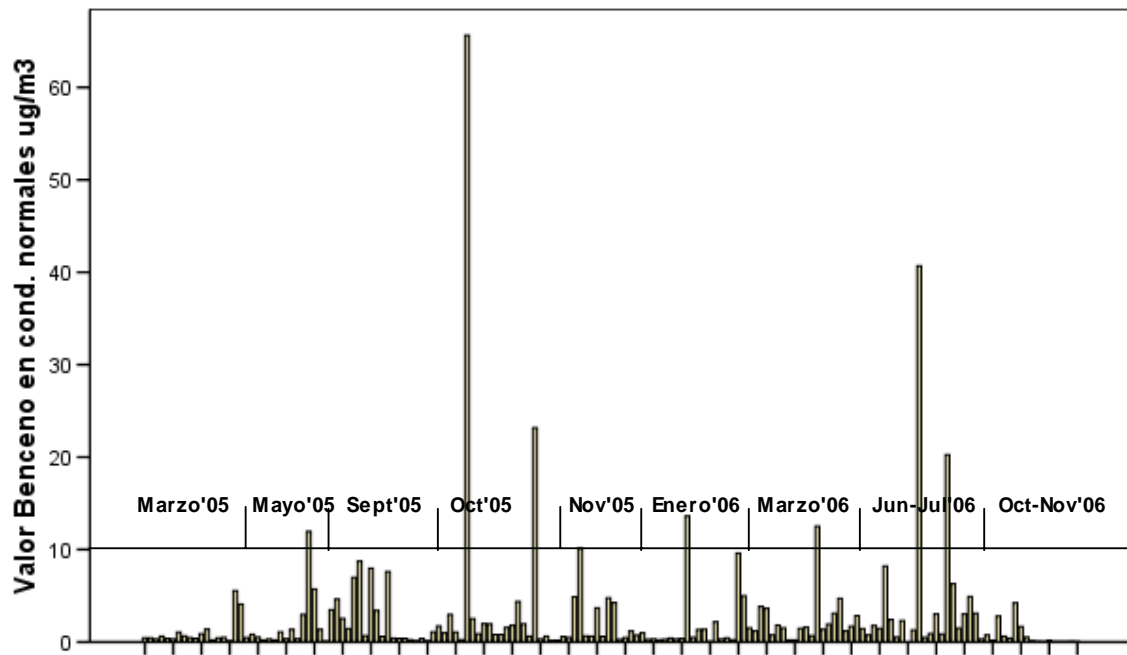


Figura 17: Niveles de benceno en condiciones normales para cada una de las muestras analizadas en Puente Mayorga.

Respecto a los niveles tan elevados que se midieron en Puente Mayorga en octubre de 2005, y julio de 2006, cabe señalar que en ambos casos se detectaron también valores máximos de benceno en La Línea de la Concepción para los mismos periodos del día.

ANEXO I

GRUPOS PARTICIPANTES

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Andrés Alastuey, Xavier Querol, Jorge Pey, Mar Viana. Instituto Jaume Almera, CSIC. C/ Luis Solé Sabaris, s/n. 08028 Barcelona. Tfno.: 93-4095410, fax: 93-4110012.

Pilar Fernández, Esther Marco, Roger Fonts, Joan Grimalt. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales, CSIC. C/ Jordi Girona, 18. 08034 Barcelona. Tfno.: 93-4006122, fax: 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, Y. González. Departamento de Geología. Campus Universitario La Rábida, s/n. E21819 La Rábida (Huelva). Tfno.: 959-017681, fax: 959-017664.

ANEXO II

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agrell C, Schure AFHT, Sveder J, Bokenstrand A, Larsson P, Zegers BN. 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) at a solid waste incineration plant I: atmospheric concentrations. *Atmospheric Environment* 38:5139-5148.
- Bergander L, Kierkegaard A, Sellström U, Wideqvist U, Wit Cd. 1995. Are brominated flame retardants present in ambient air? 17-20 September; Smygehuk.
- Covaci A, Voorspoels S, de Boer J. 2003. Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples--a review. *Environment International* 29:735-756.
- Directiva 1999/30/EC de 22 abril relativa a los valores límite de SO₂, NO₂, NO_x, 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.
- de Wit CA. 2000. Brominated Flame Retardants. Stockholm. Report nr 5065. 81.
- Dodder NG, Strandberg B, Hites RA. 2000. Concentrations and spatial variations in PBDEs in fish and air from North-eastern US. *Organohalogenated Compounds* 47:69-72.
- 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.
- Goel A, McConnell LL, Torrents A, Scudlark JR, Simonich S. 2006. Spray irrigation of treated municipal wastewater as a potential source of atmospheric PBDEs. *Environmental Science and Technology* 40:2142-2148.
- Gouin T, Thomas GO, Cousins I, Barber J, Mackay D, Jones KC. 2002. Air-surface exchange of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls. *Environmental Science and Technology* 36:1426-1434.
- Gouin T, Thomas GO, Chaemfa C, Harner T, Mackay D, Jones KC. 2006. Concentrations of decabromodiphenyls ether in air from Southern Ontario: Implications for particle-bound transport. *Chemosphere* 64:256-261.
- Hayakawa K, Takatsuki H, Watanabe I, Sakai S-i. 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans (PBDD/Fs) and monobromo-polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans (MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan. *Chemosphere* 57:343-356.

Hayakawa K, Takatsuki H, Watanabe I, Sakai SI. 2002. Organohalogen compounds 59:193-196.

Hoh E, Hites RA. 2005. Brominated flame retardants in the atmosphere of the East-Central United States. *Environmental Science and Technology* 39:7794-7802.

Ikonomou MG, Rayner S, Addison RF. 2002. Exponential increases of the brominated flame retardants, polybrominated diphenyl ethers, in the Canadian Arctic from 1981 to 2000. *Environmental Science and Technology* 36:1886-1892.

Kwon, J., C. P. Weisel, *et al.* 2006. "Source proximity and outdoor-residential VOC concentrations: results from the RIOPA study." *Environ. Sci. Technol.* 40: 4074-4082.

Lacorte S, Guillamón M, Martínez E, Viana P, Barceló D. 2003. Occurrence and specific congener profile of 40 polybrominated diphenyl ethers in river and coastal sediments from Portugal. *Environmental Science and Technology* 37:892-898.

Lee RGM, Thomas GO, Jones KC. 2002. Atmospheric concentrations of PBDEs in Western Europe. *Organohalogenated Compounds* 58:193-195.

Lee RGM, Thomas GO, Jones KC. 2004. PBDEs in the atmosphere of three locations in Western Europe. *Environmental Science and Technology* 38:699-706.

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.*

Ministerio de Medio Ambiente 2006. Niveles y composición de PM10 Y PM2,5 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, Rodríguez S, Artíñano B, Salvador P, García dos Santos S, Fernández Patier R, Ruiz C, de la Rosa J, Sánchez de la Campa A, Menéndez M,,Gil J.I. 2004. Speciation and origin of PM10 and PM2,5 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,

Sellstrom U, deWit CA, Lundgren N, Tysklind M. 2005. Effect of sewage-sludge application on concentrations of higher-brominated diphenyl ethers in soils and earthworms. *Environmental Science and Technology* 39:9064-9070.

Shoeib M, Harner T, Ikonomou M, Kannan K. 2004. Indoor and outdoor air concentrations and phase partitioning of perfluoroalkyl sulfonamides and polybrominated diphenyl ethers. *Environmental Science and Technology* 38:1313-1320.

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.

Sjödin A, Carlsson H, Thuresson K, Sjölin S, Bergman A, Östman C. 2001. *Environmental Science and Technology* 35:448-454.

Strandberg B, Dodder NG, Basu I, Hites RA. 2001. Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and other organohalogen compounds in Great Lakes air. *Environmental Science and Technology* 35:1078-1083.

Ter Schure AFH, Larsson P, Agrell C, Boon JP. 2004. Atmospheric transport of polybrominated diphenyls ethers and polychlorinated biphenyls to the Baltic Sea. *Environmental Science and Technology* 38:1282-1287.

Wang X-M, Ding X, Mai B-x, Xie Z-q, Xiang C-h, Sun L-g, Sheng G-y, Fu J-m, Zeng EY. 2005. Polybrominated diphenyl ethers in airborne particulates collected during a research expedition from the Bohai Sea to the Arctic. *Environmental Science and Technology* 39:7803-7809.

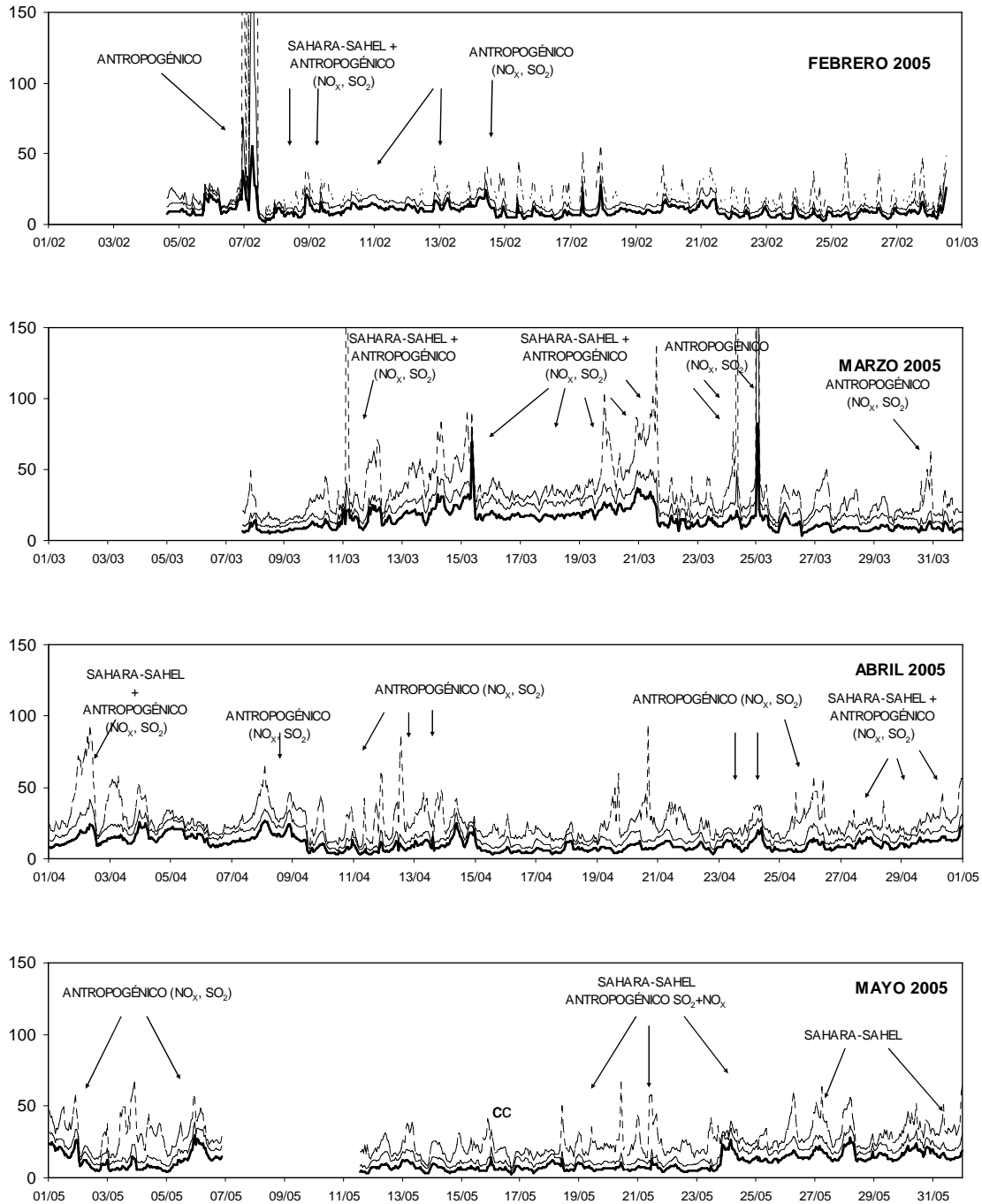
Watanabe I, Kawano M, Tatsukawa R. 1995. Polybrominated and mixed polybromo/chlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the Japanese environment. *Organohalogen Compounds* 24:337-340.

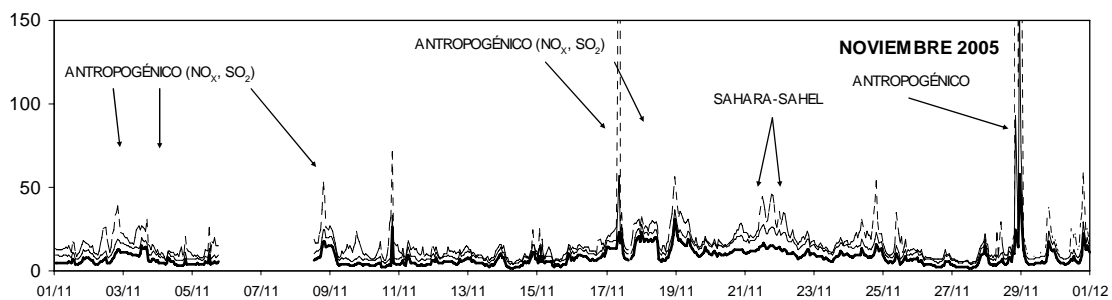
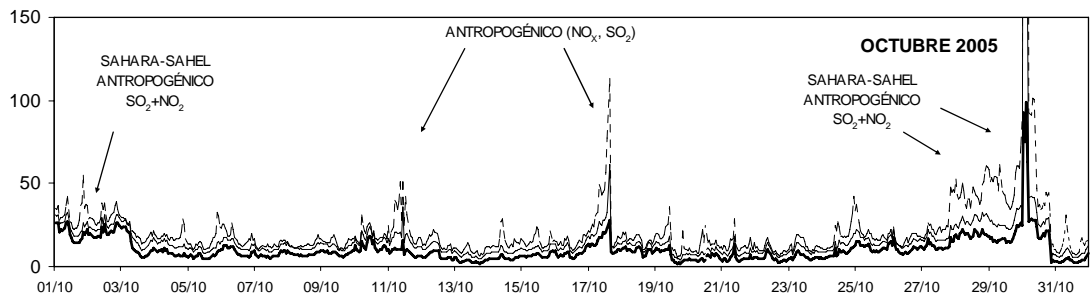
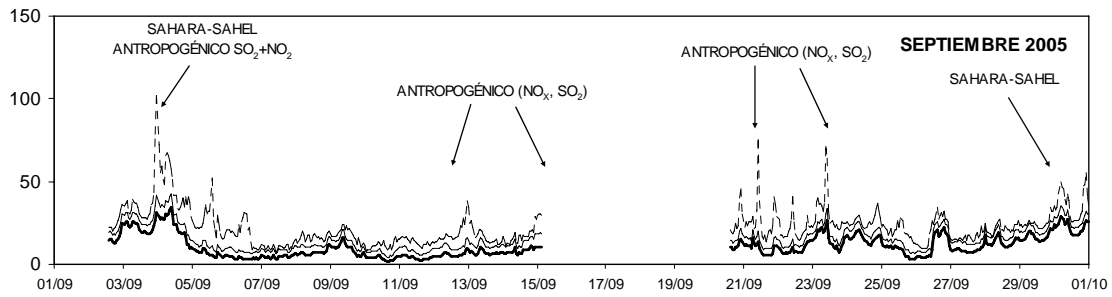
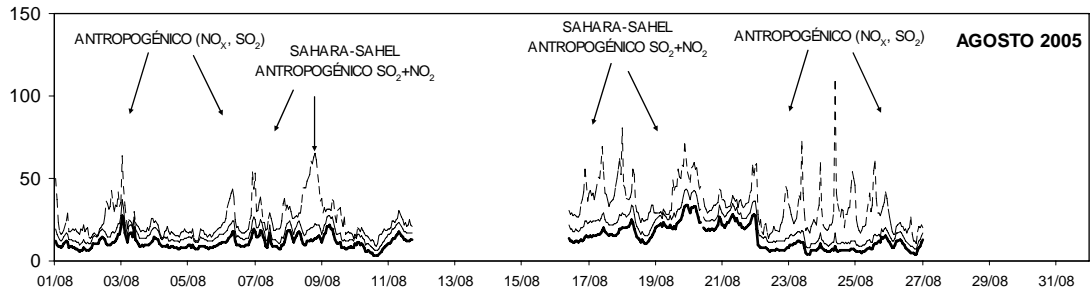
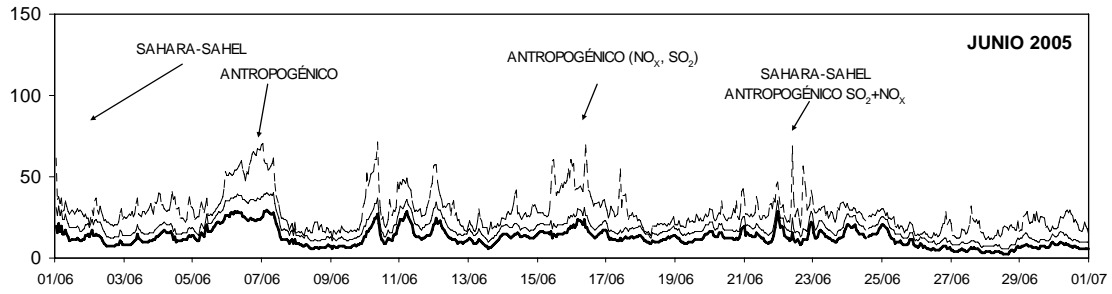
Watanabe I, Kawano M, Wang Y, Chen Y, Tatsukawa R. 1992. Polybrominated dibenzo-*p*-dioxins (PBDDs) and -dibenzofurans (PBDFs) in atmospheric air in Taiwan and Japan. *Organohalogenated Compounds* 9:309-312.

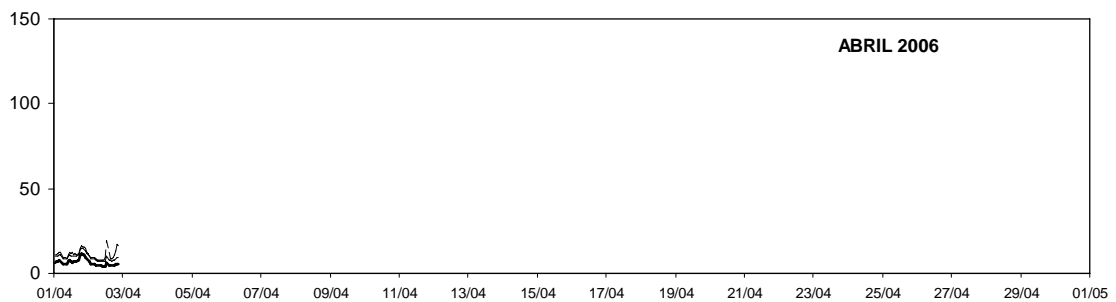
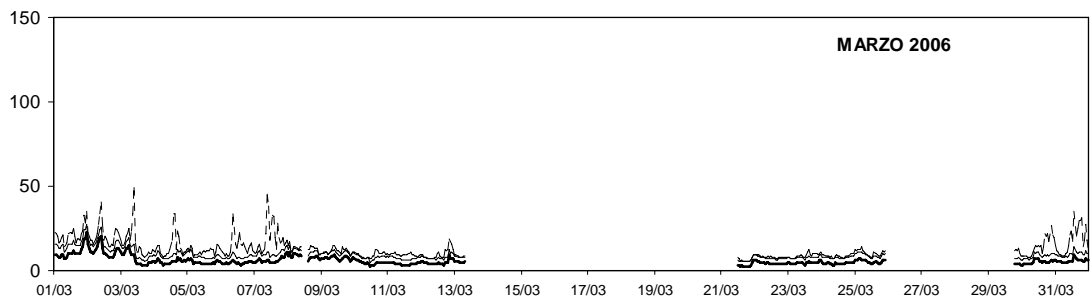
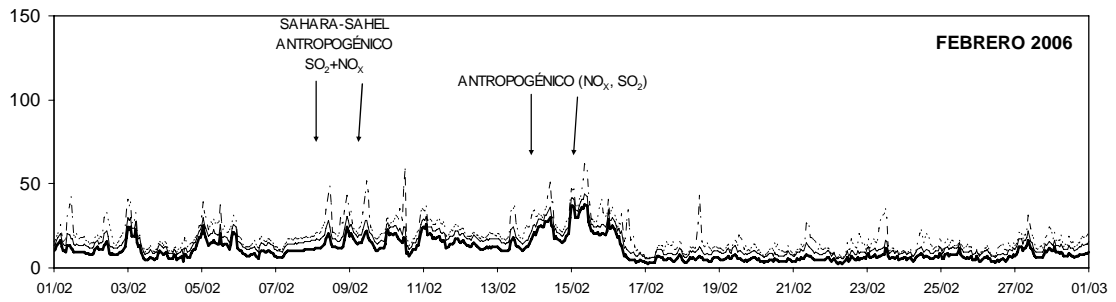
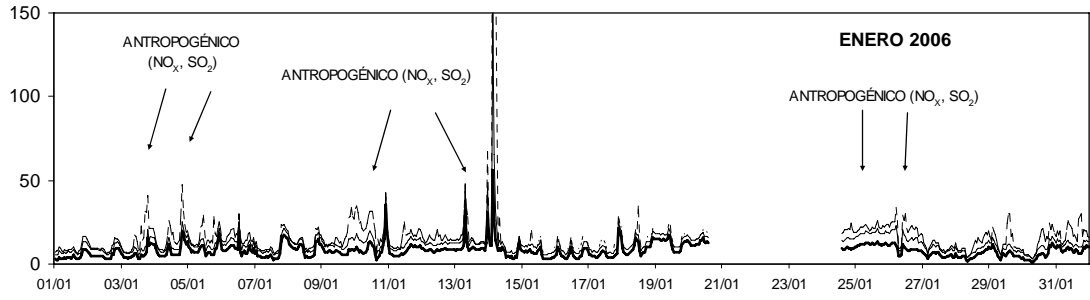
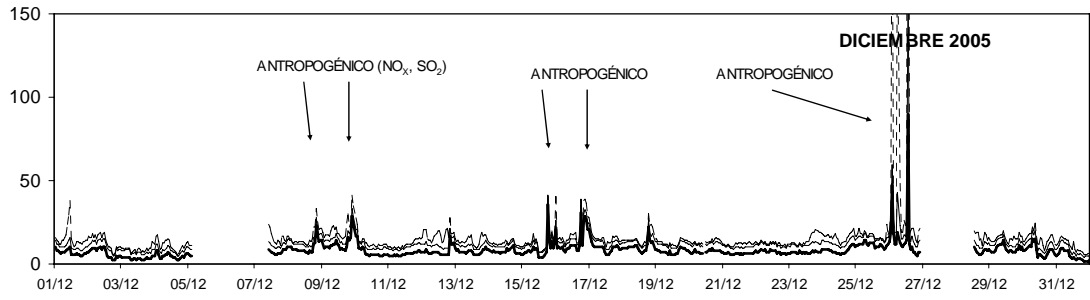
Wijesekera R, Halliwell C, Hunter S, Harrad S. 2002. A preliminary assessment of UK human exposure to PBDEs. *Organohalogenated Compounds* 55:239-242.

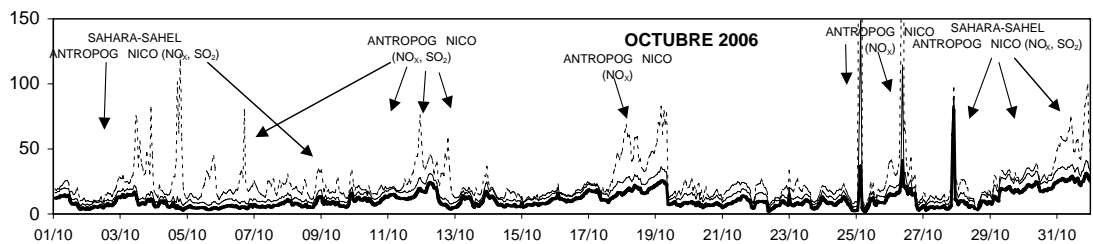
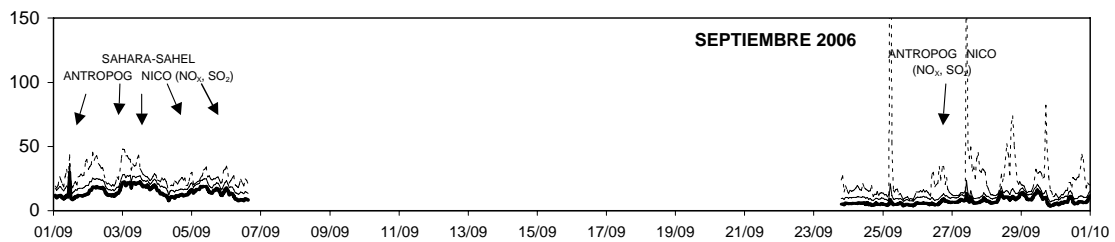
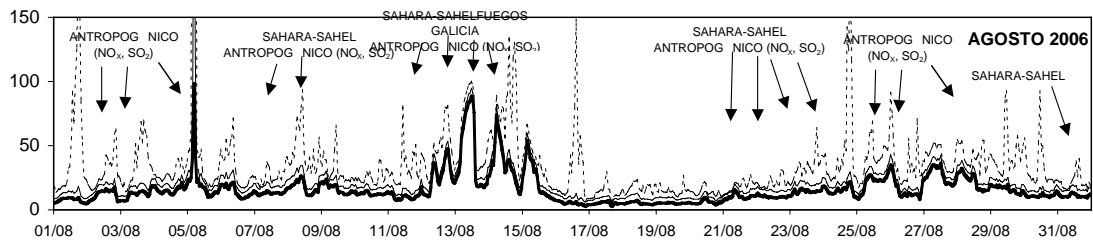
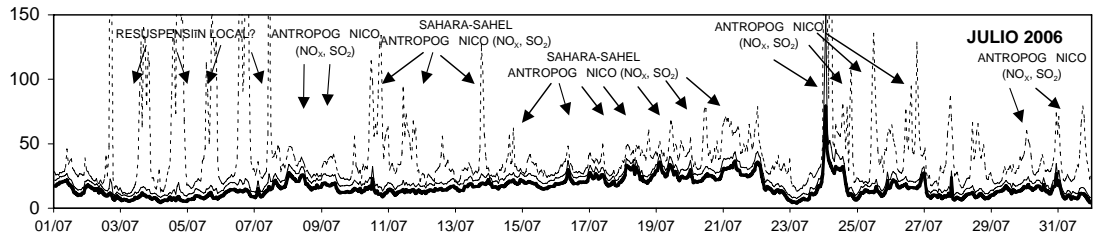
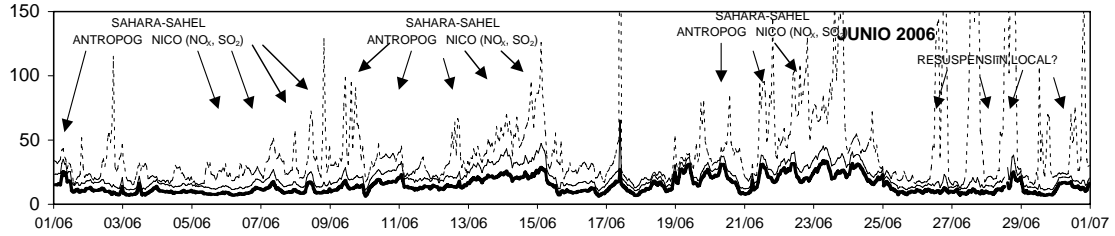
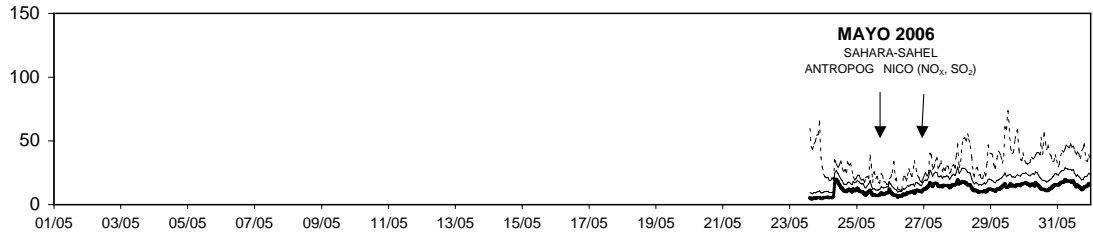
ANEXO III

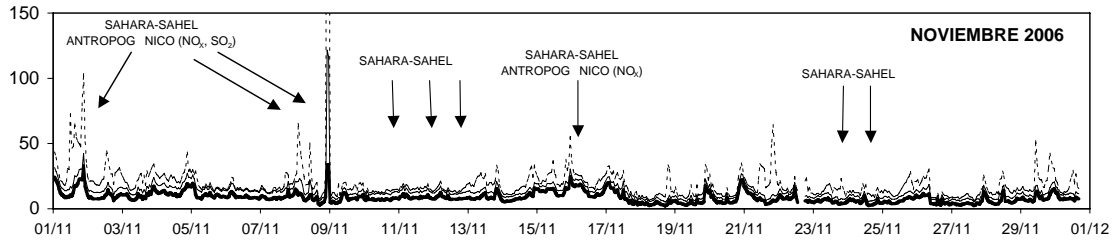
INTERPRETACIÓN DE SERIES TEMPORALES DE PM10, PM2,5 Y PM1 (UNIDADES EN $\mu\text{G PM}_{10}/\text{M}^3$) OBTENIDAS MEDIANTE UN EQUIPO GRIMM 1007, ENTRE FEBRERO DE 2005 Y MAYO DE 2006 EN LA CABINA DE CONTROL DE LA CALIDAD DEL AIRE DE LA JUNTA DE ANDALUCÍA DE LOS BARRIOS



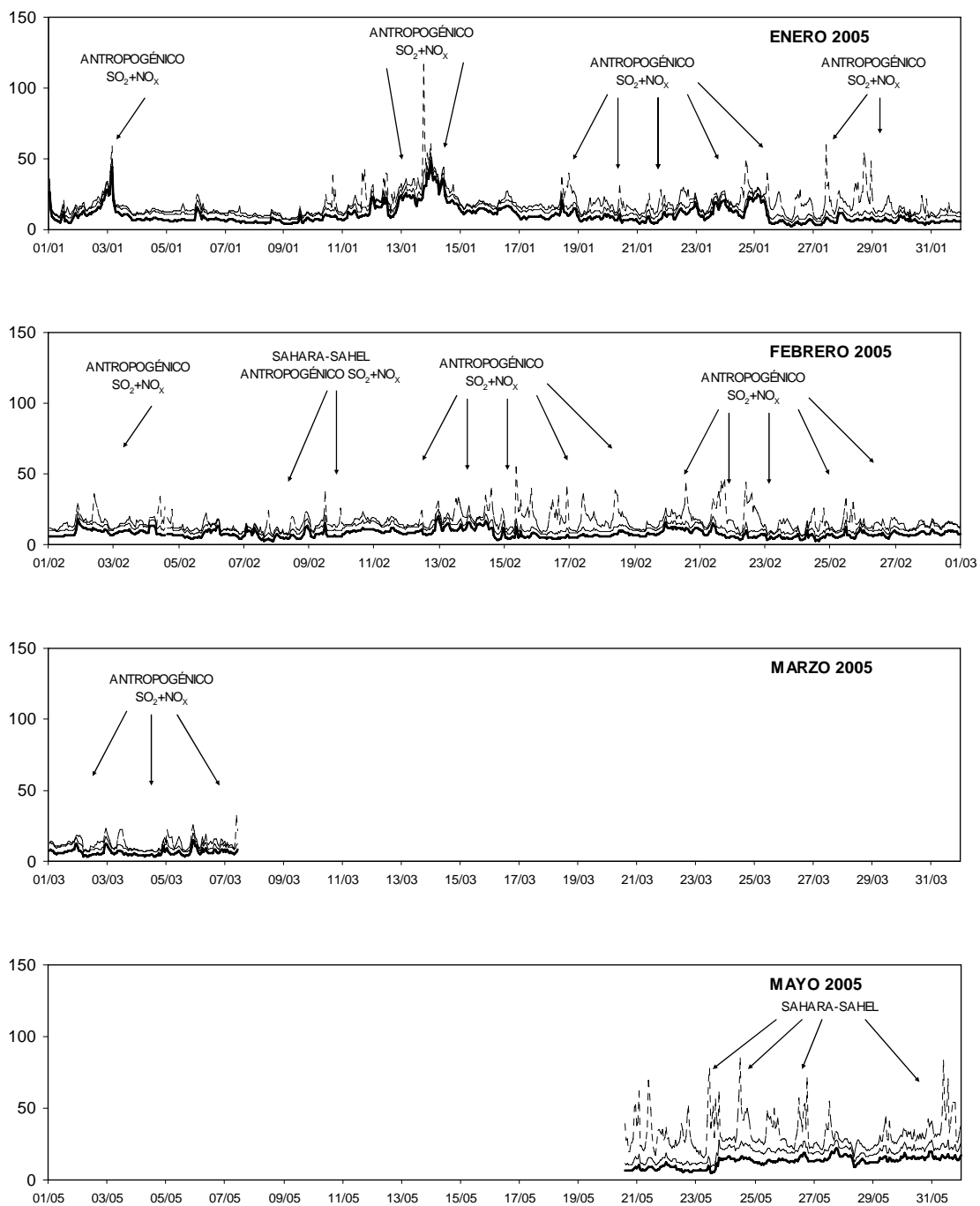


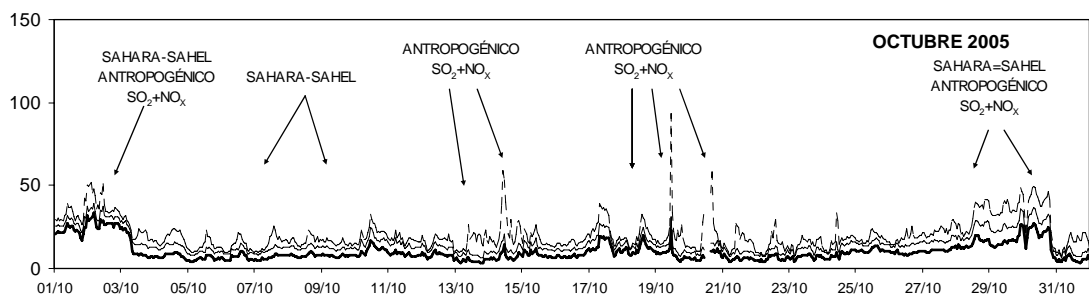
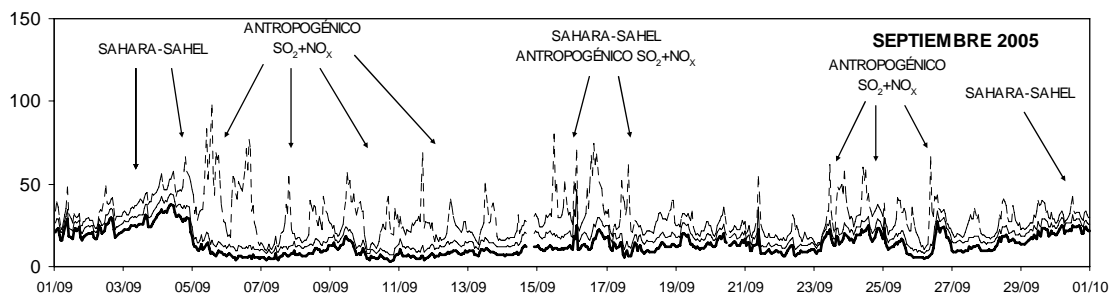
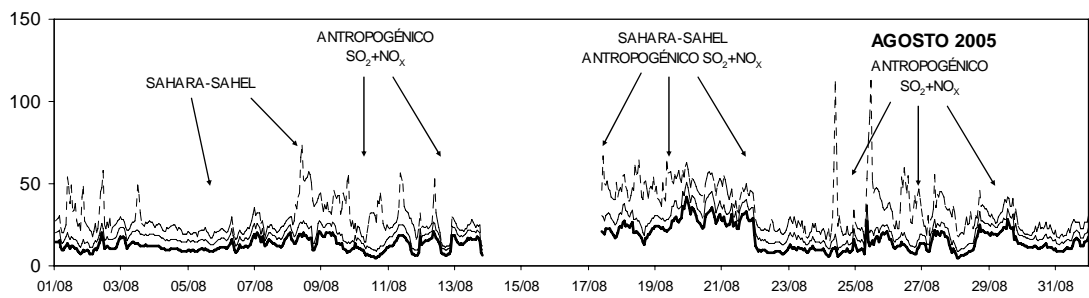
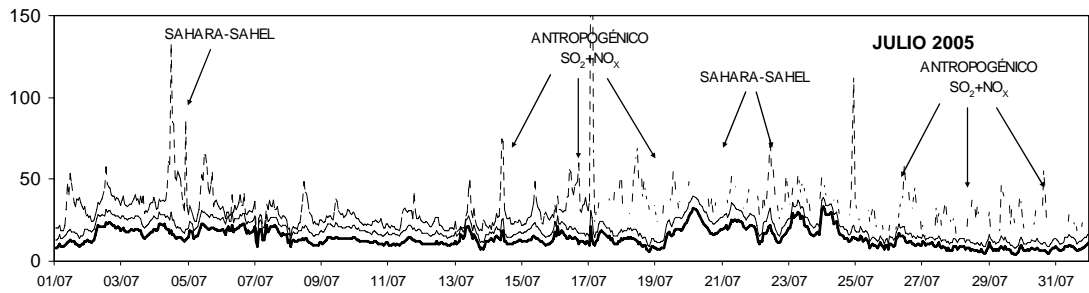
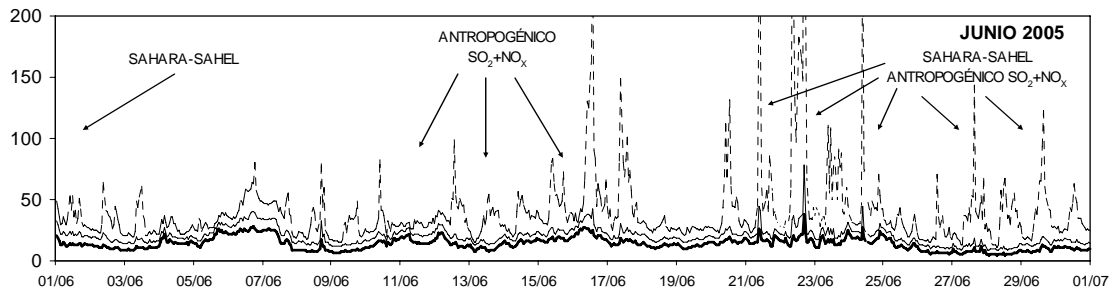


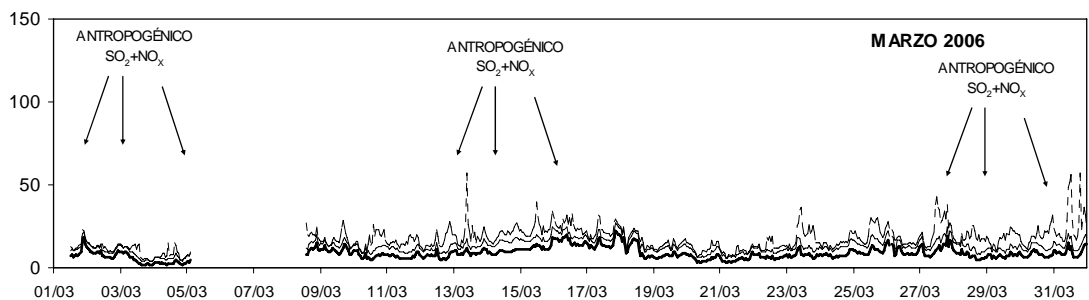
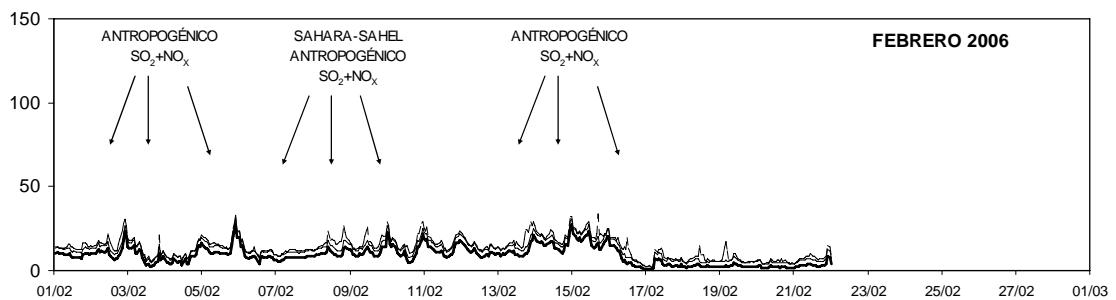
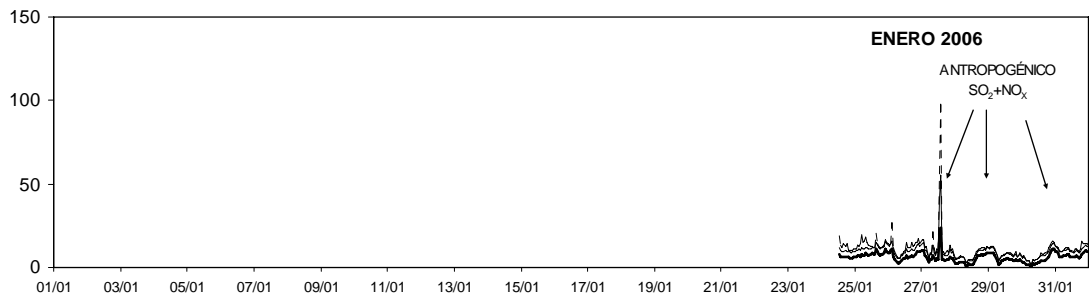
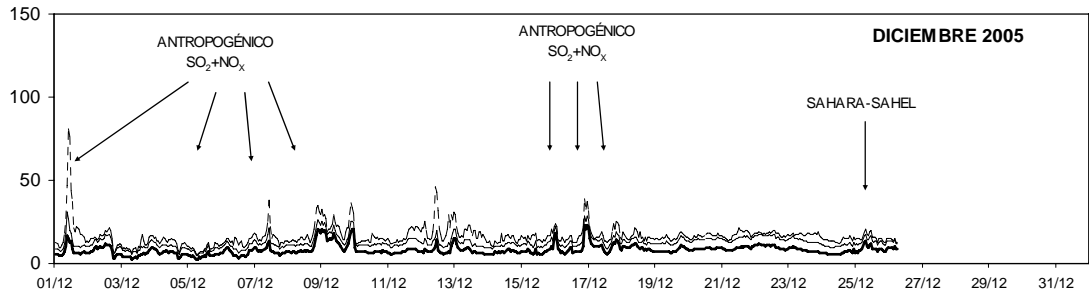
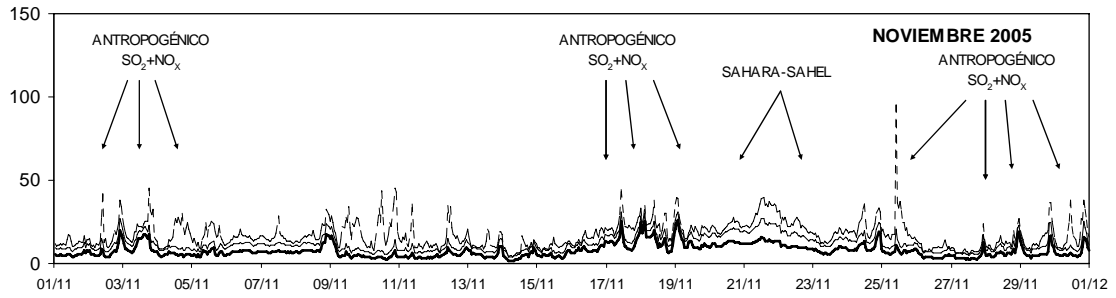


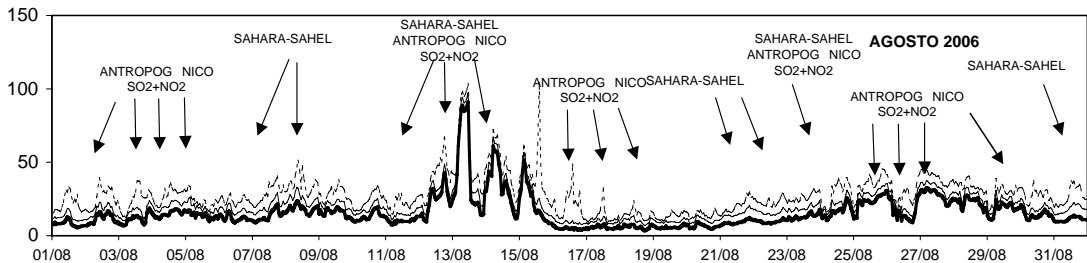
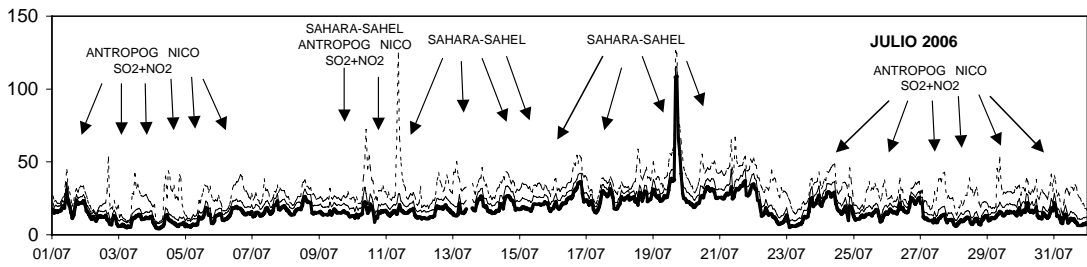
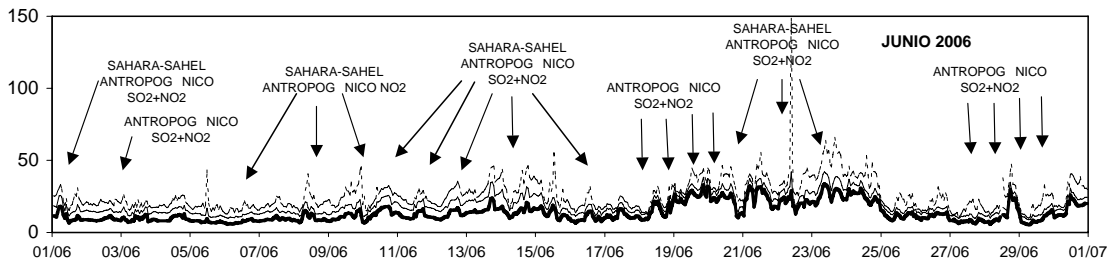
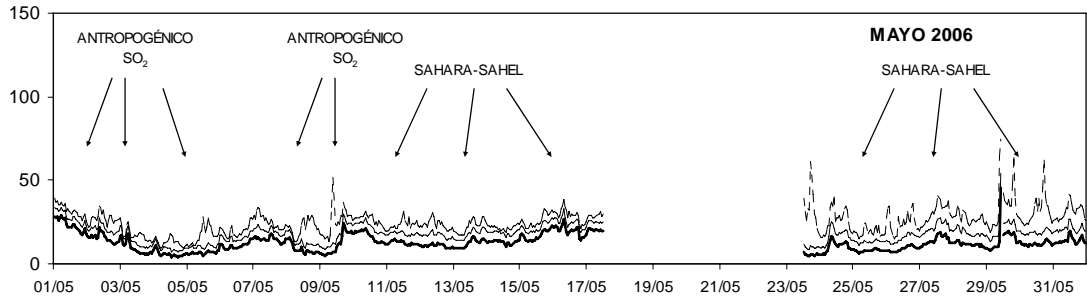
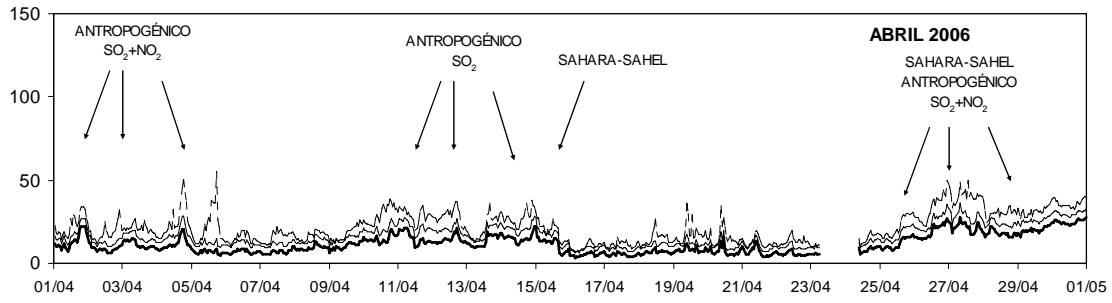


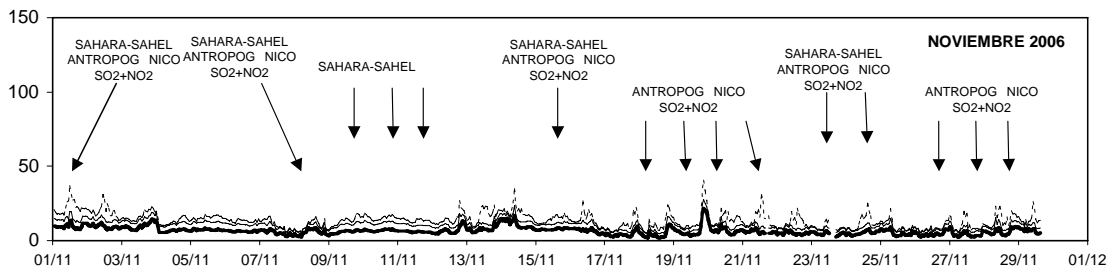
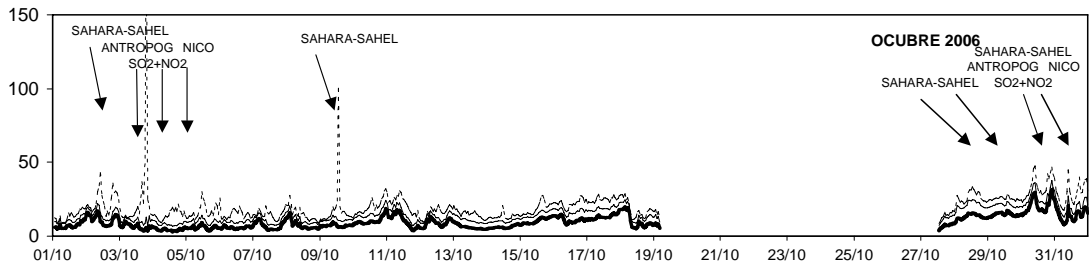
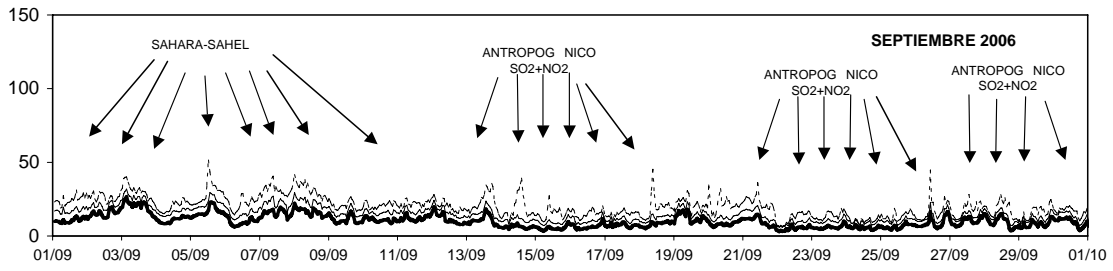
Anexo 2,- Interpretación se series temporales de PM10, PM2,5 y PM1 (unidades en $\mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$) obtenidas mediante un equipo GRIMM 1007, entre enero de 2005 y junio de 2006 en la Cabina de control de la Calidad del Aire de la junta de Andalucía de LA LÍNEA,





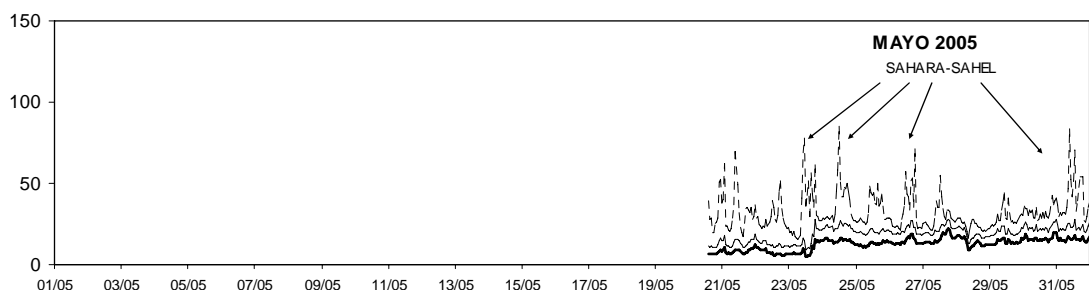
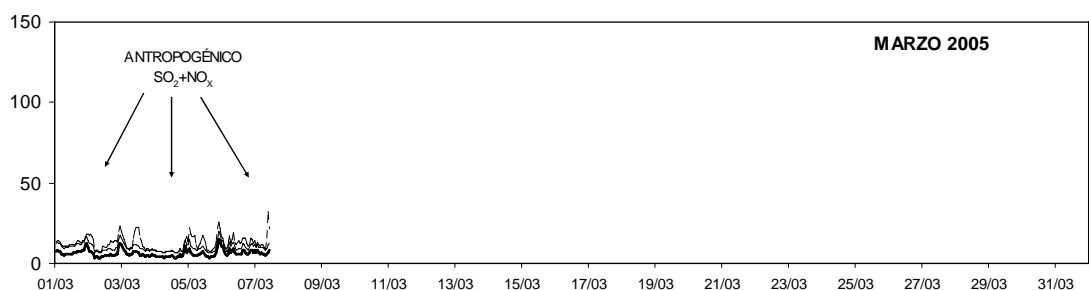
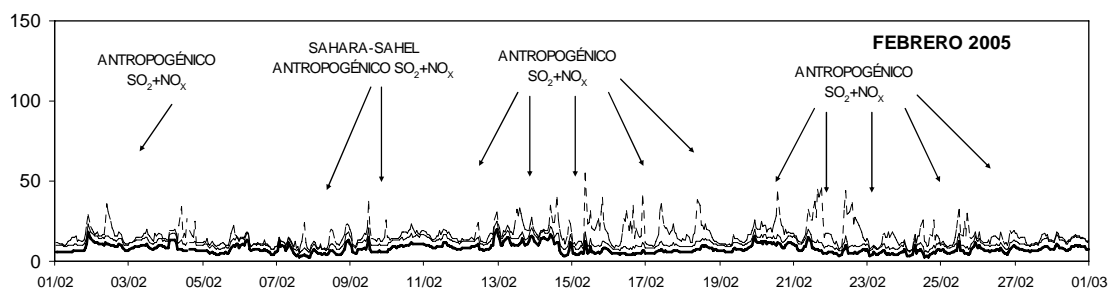
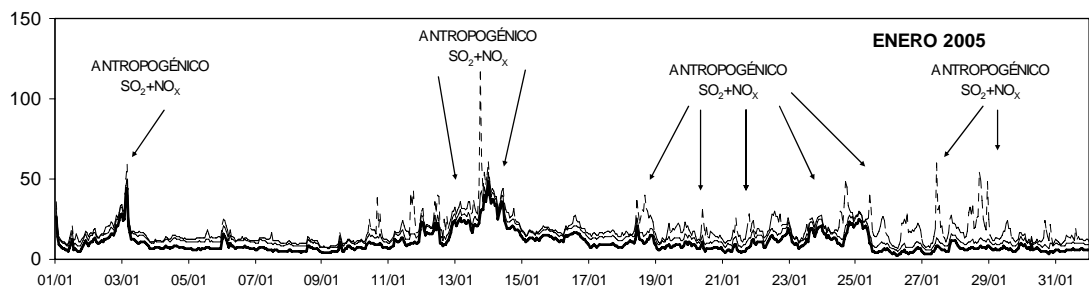


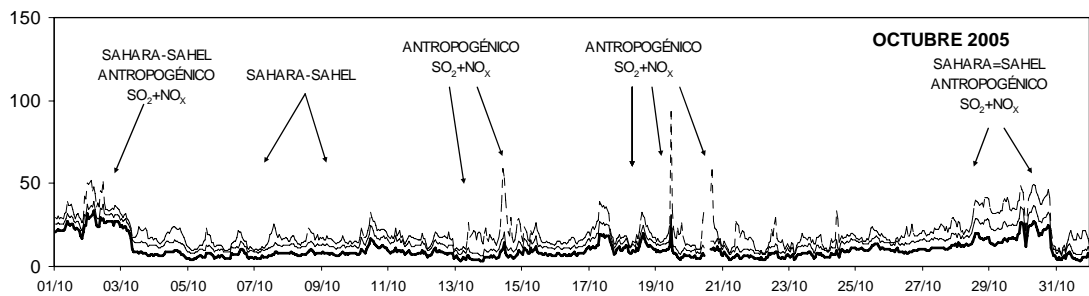
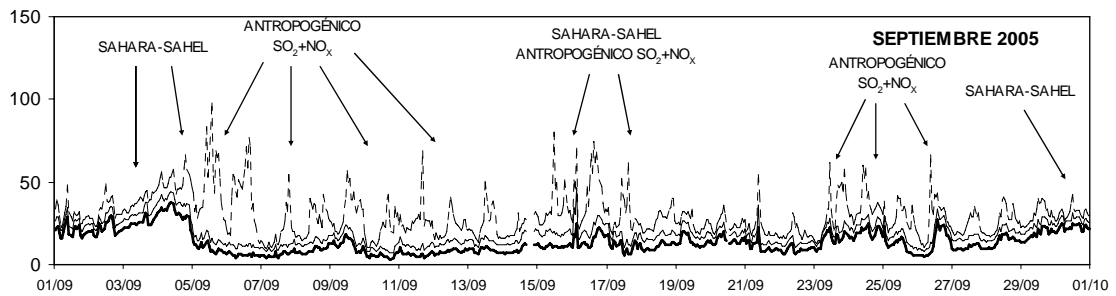
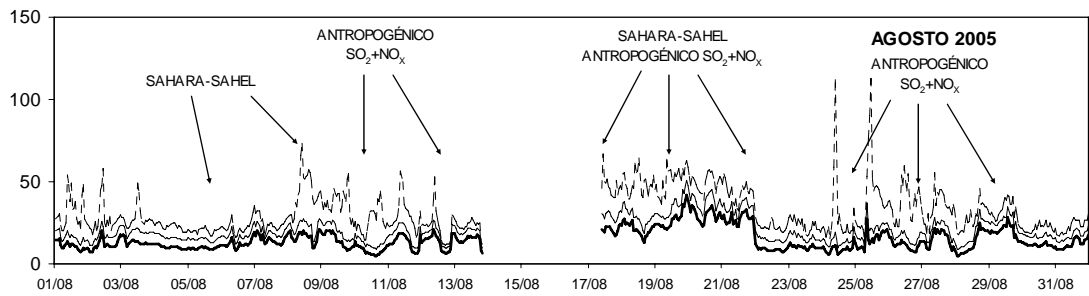
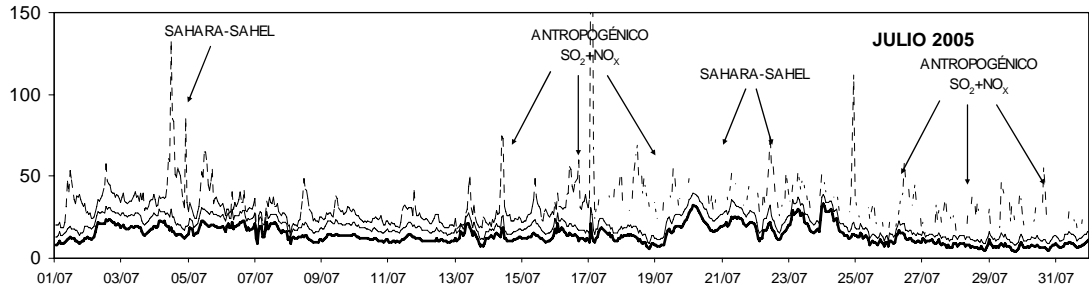
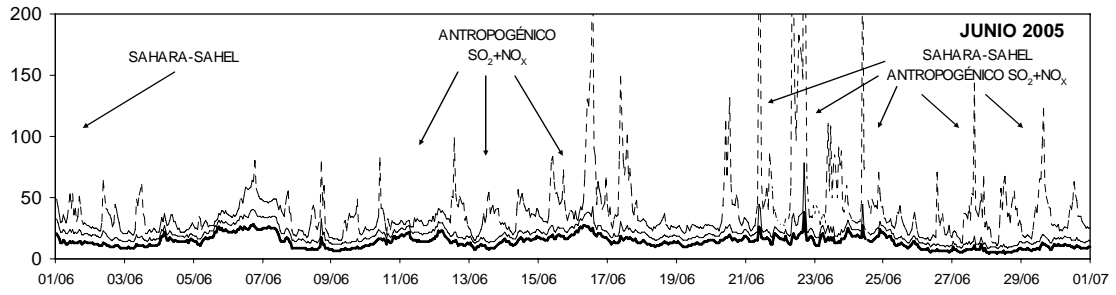


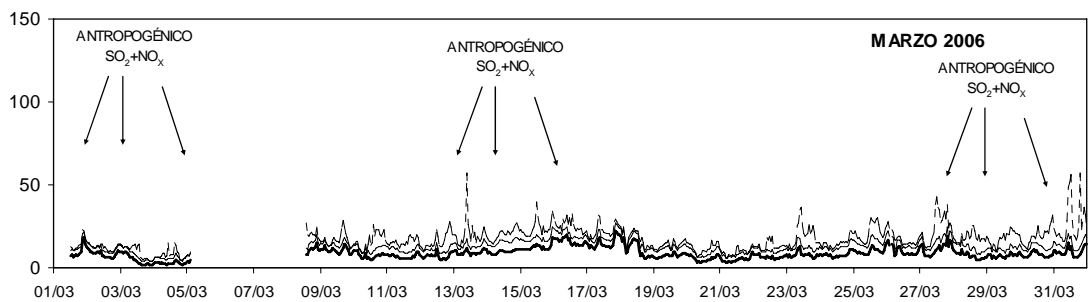
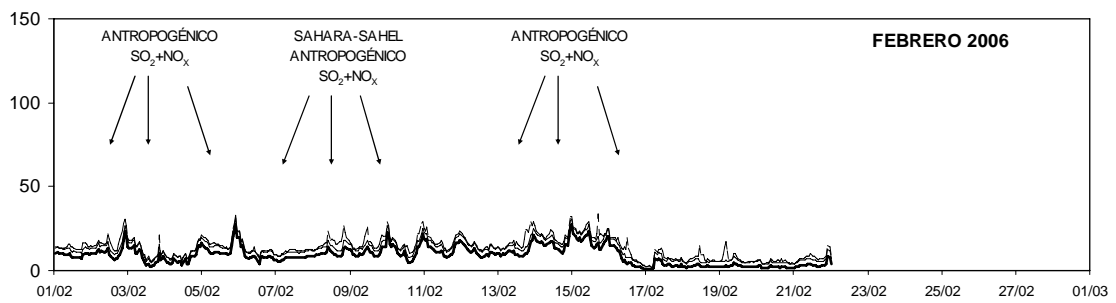
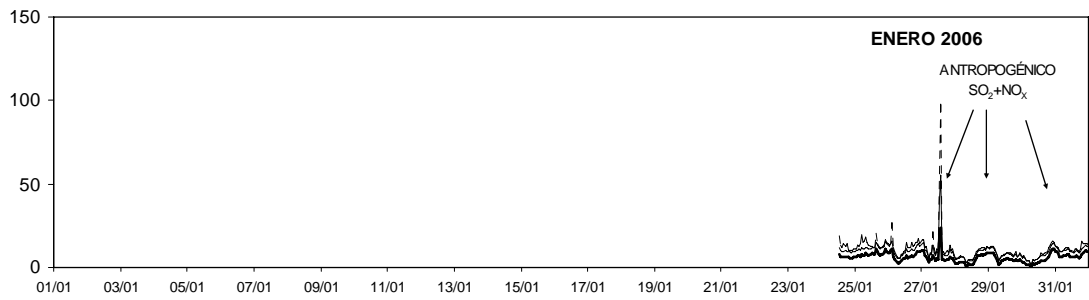
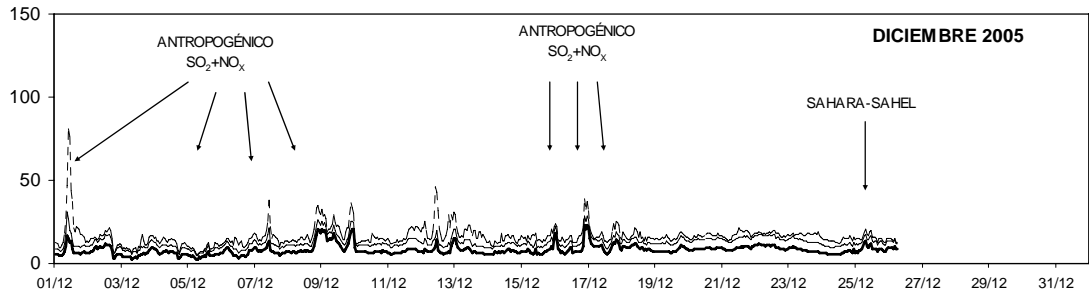
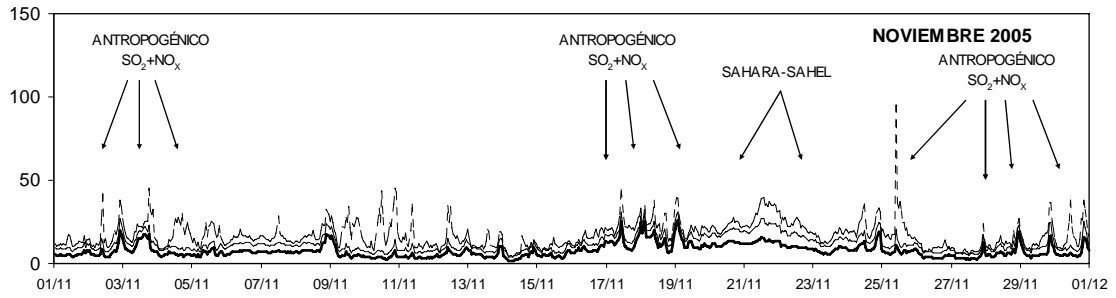


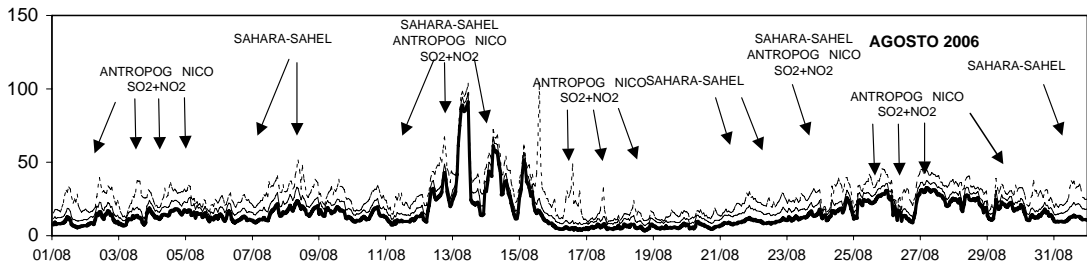
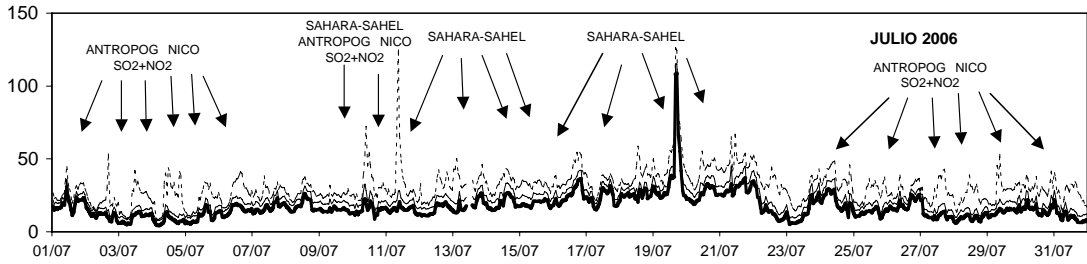
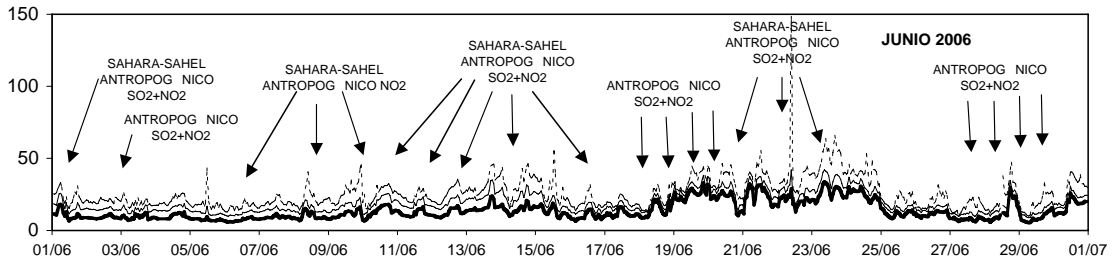
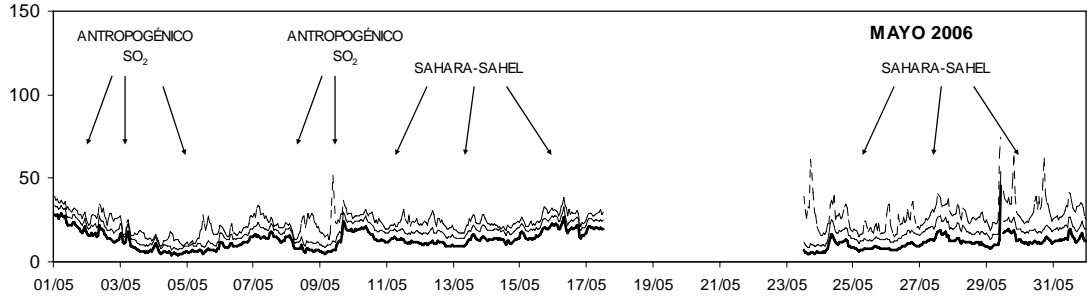
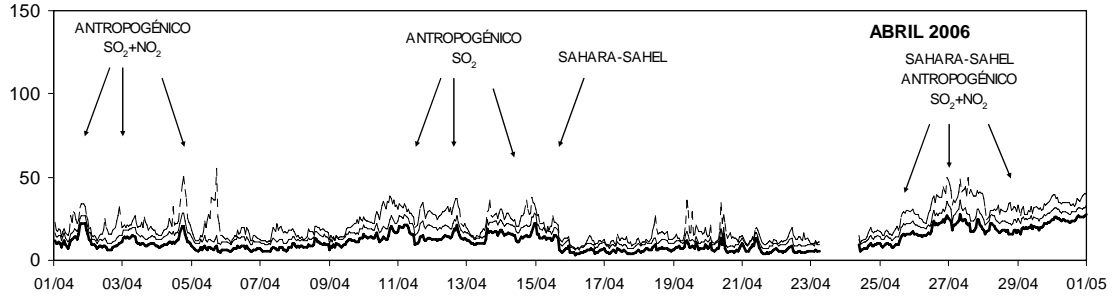
ANEXO IV

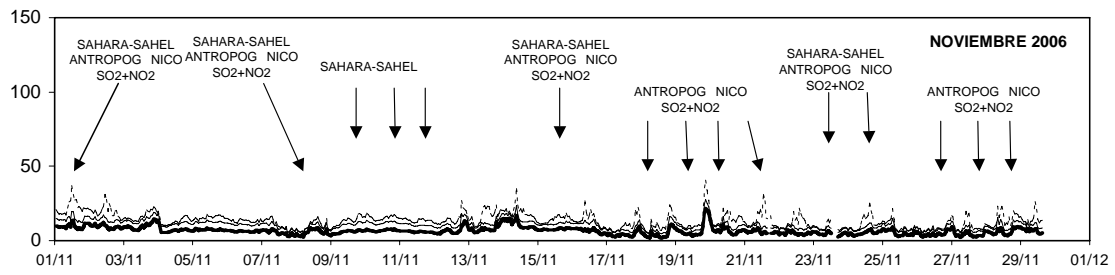
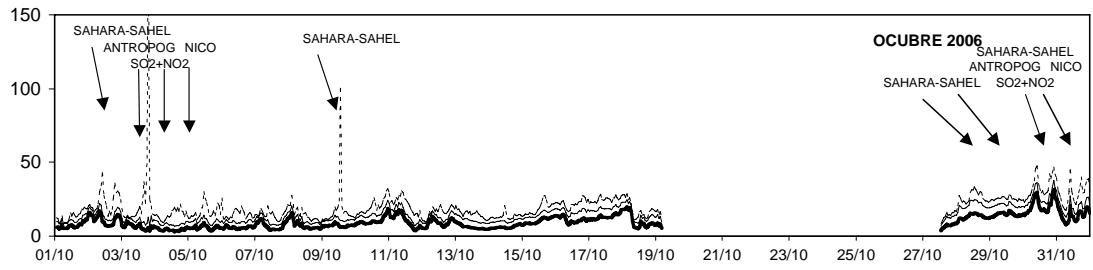
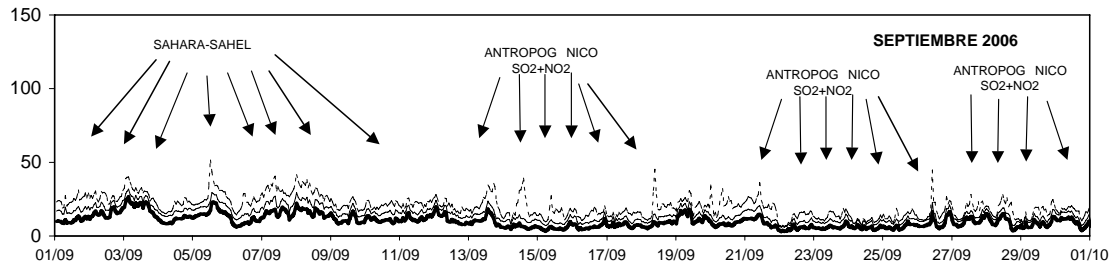
INTERPRETACIÓN DE SERIES TEMPORALES DE PM10, PM2,5 Y PM1 (UNIDADES EN $\mu\text{G PM}_{10}/\text{M}^3$) OBTENIDAS MEDIANTE UN EQUIPO GRIMM 1007, ENTRE ENERO DE 2005 Y JUNIO DE 2006 EN LA CABINA DE CONTROL DE LA CALIDAD DEL AIRE DE LA JUNTA DE ANDALUCÍA DE LA LÍNEA











ANEXO V

MUESTRAS DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN AIRE EN EL CAMPO DE GIBRALTAR

Tabla 1. Descripción punto de muestreo: Azotea de un colegio en Puente Mayorga aproximadamente a 5 m del nivel del suelo, junto a la refinera de CEPSA, zona de baja intensidad de tráfico, obras de construcción de una rotonda en la carretera de la Línea a Algeciras, aproximadamente a 500 m. Coordenadas 36° 10' 59'' N y 5° 23' 11,2'' W. Equipos funcionando durante 15 minutos sin filtro ni espumas antes del muestreo. Por la tarde del primer día comienza un incendio forestal bastante importante en las cercanías, que dura hasta la noche del segundo día. Durante el segundo día hubo un paso continuo de hidroaviones sobre el punto de muestreo. Viento de poniente (punto potencialmente muy afectado).

PUNTO DE MUESTREO: Puente Mayorga (PM)							
Código muestra	Fecha	Hora Inicio	Hora Final	Valor in. CAV (m ³)	Valor final CAV (m ³)	Vol. aire (m ³)	Incidencias/Comentarios
Blanco C 1	27/06/2006	12:30	13:00				Blanco previo al muestreo. Muestreador 1
PM-1	27/06/2006	13:25	15:25	12467	12507	40	Viento de Poniente, cae algo de lluvia al principio del muestreo. Muestreador 1
PM-2	27/06/2006	13:45	15:45	25092	25132	40	Muestreador 2, sin blanco previo. Idem PM-1
PM-3	27/06/2006	15:40	18:30	12507	12561	54	Viento poniente, fuerte olor a refinera. Incendio forestal en la zona.
PM-4	27/06/2006	16:10	19:10	25132	25191	58,6	Muestreador 2. Idem PM-3
Blanco C 2	27/06/2006	18:55	19:35				Blanco posterior muestreo. Muestreador 1
Blanco C 3	27/06/2006	19:34	20:07				Muestreador 2. Blanco posterior
Blanco C 4	28/06/2006	9:45	10:15				Muestreador 1. Blanco previo muestreo
Blanco C 5	28/06/2006	9:50	10:17				Muestreador 2. Blanco previo muestreo.
PM-5	28/06/2006	10:50	13:20	12561	12611	50	Muestreador 1
PM-6	28/06/2006	10:50	13:20	25191	25240	49,9	Muestreador 2

PM-7	28/06/2006	14:10	16:55	12611	12668	57	Muestreador 1
PM-8	28/06/2006	14:10	16:55	25240	25297	56,3	Muestreador 2
Blanco C 6	28/06/2006	17:35	18:05				Muestreador 1. Blanco posterior
Blanco C 7	28/06/2006	17:35	18:05				Muestreador 2. Blanco posterior

Tabla 2. Descripción punto de muestreo: Terreno descampado situado a unos 200 m de la carretera (poca densidad de tráfico) y a 300 m de viviendas situadas en una colina cercana. Viento moderado en dirección contraria a la carretera. Obras de construcción en las cercanías (aprox. 200-300). Coordenadas: 36° 25' 60'' N, 5° 26' 34,7'' O. Viento de poniente (punto remoto).

PUNTO DE MUESTREO: Jimena de la Frontera (JF)							
Código muestra	Fecha	Hora Inicio	Hora Final	Valor in. CAV (m ³)	Valor final CAV (m ³)	Vol. aire (m ³)*	Incidencias/Comentarios
Blanco C 1	29/06/2006	10:30	11:00				Ha pasado un coche relativamente cerca
JF-1	29/06/2006	11:15	13:45	12668	12728	60	Con generador, le costó algo arrancar
JF-2	29/06/2006	14:10	16:40	12728	12784	56	
Blanco C 2	29/06/2006	16:55	17:25				

No se tomaron muestras con el Muestreador 2 porque el generador no tenía capacidad para hacer funcionar los dos muestreadores a la vez.

Tabla 3. Descripción punto de muestreo: Sobre el techo de la cabina de control de la contaminación atmosférica situada en el recinto de radiotelevisión Los Barrios. Coordenadas: 36° 10' 28,3'' N, 5° 28' 53,1'' W. Viento de poniente (punto no afectado).

PUNTO DE MUESTREO: Los Barrios (LB)							
Código muestra	Fecha	Hora Inicio	Hora Final	Valor in. CAV (m ³)	Valor final CAV (m ³)	Vol. aire (m ³)*	Incidencias/Comentarios
Blanco C 1	30/06/2006	9:50	10:20				Muestreador 1
LB-1	30/06/2006	10:40	13:10	12784	12849	65	Muestreador 1 (con generador)
LB-2	30/06/2006	10:40	16:10	25297	25409	112	Muestreador 2 (conexión eléctrica)
LB-3	30/06/2006	13:30	16:00	12849	12911	62	Muestreador 1
Blanco C 2	30/06/2006	16:20	17:10				Muestreador 1

Tabla 4. Descripción punto de muestreo: Sobre la cabina de control de la contaminación atmosférica de la Junta de Andalucía. Zona de tráfico urbano, afectada por obras en las cercanías (3-5 m). Coordenadas: 36° 09' 21,6 "N, 5° 20' 51,3 " W. Viento de levante (punto no afectado).

PUNTO DE MUESTREO: La Línea de la Concepción (LC)							
Código muestra	Fecha	Hora Inicio	Hora Final	Valor in. CAV (m ³)	Valor final CAV (m ³)	Vol. aire (m ³)	Incidencias/Comentarios
Blanco C 1	02/07/2006	9:10	9:40				Muestreador 1
LC-1	02/07/2006	9:55	12:25	13034	13084	50	Muestreador 1
LC-2	02/07/2006	10:00	15:25	25409	25518	109,1	Muestreador 2
LC-3	02/07/2006	12:45	15:25	13084	13138	54	Muestreador 1
Blanco C 2	02/07/2006	15:45	16:15				Muestreador 1

Tabla 5. Descripción punto de muestreo: Zona más o menos aislada y elevada sobre el polígono industrial de Guadarranque, junto a una calle con poco tráfico, obras de construcción de viviendas en las cercanías. Coordenadas: 36° 11' 0,5" N, 5° 29' 35,4" W. Viento de levante (punto afectado, sobretudo por INTERQUISA y VORIDIAN)

PUNTO DE MUESTREO: Taraguilla (TA)							
Código muestra	Fecha	Hora Inicio	Hora Final	Valor in. CAV (m ³)	Valor final CAV (m ³)	Vol. aire (m ³)*	Incidencias/Comentarios
Blanco C 1	01/07/2006	11:30	12:00				Muestreador 1
TA-1	01/07/2006	12:15	14:45	12911	12975	64	Muestreador 1 con generador. Pasan un par de camiones debido a las obras.
TA-2	01/07/2006	15:10	17:40	12975	13034	59	Muestreador 1
Blanco C 2	01/07/2006	17:55	18:25				Muestreador 1

Tabla 6. Características de las muestras de aire tomadas en agosto de 2005.

Campaña Agosto de 2006							
Código muestra	Fecha	Hora Inicio	Hora Final	Valor in. CAV (m ³)	Valor fin. CAV (m ³)	Vol. aire (m ³)	Incidencias/Comentarios
CTLB 1	17/8/06	10:55	13:52	449129	449189	60	Viento del S al inicio, pero después básicamente del E. Temp. 31°C aprox.
Blanco Campo	17/8/06	14:00	14:30	---	---	---	
CTLB 2	18/8/06	10:40	13:40			60	Viento de poniente (T entre 29 y 36°C)
INTERQ	18/8/06	14:35	17:35	449868	44928	60	T 35°C, influencia penacho de INTERQUISA

Muestras tomadas por personal del IJA (CSIC) y la Universidad de Huelva, con un captador de alto volumen preparado para la toma de muestra para el análisis de dioxinas.

ANEXO VI

PUENTE MAYORGA. Características de las muestras de aire tomadas para el análisis de COVs. Campaña correspondiente al periodo de JUNIO-JULIO'06

Fecha	Hora inicio muestreo	Tiempo muestreo (h)	Volumen aire muestreado (L)	Temperatura (°C)	Presión atmos. (mbar)	% humedad relativa	Velocidad viento (km/h)	Dirección viento (grados)
28-jun-06	9:27	4,77	4,39	21,3	1012	60	15,5	279
28-jun-06	14:23 ^(b)	5,73	5,13	23,3	1010	52	17,6	280
28-jun-06	20:29	11,83	8,62	17,7	1010	80	18,1	301
29-jun-06	8:29	5,48	5,67	21,8	1012	61	18,2	297
29-jun-06	14:02	6,83	7,21	26,4	1009	43	15,9	296
29-jun-06	21:10 ^(b)	11,53	7,99	18,5	1010	79	12,2	307
30-jun-06	8:42	5,52	5,75	22,5	1012	61	9,08	288
30-jun-06	14:20	5,67	5,69	No hay datos	meteorológicos	disponibles		
30-jun-06	20:13 ^(b)	11,87	8,83	17,4	1011	90	4,94	313
01-jul-06	8:17	5,77	5,73	21,1	1012	65	6,77	175
<i>01-jul-06</i>	<i>14:11</i>	<i>5,82</i>	<i>6,00</i>	<i>23,7</i>	<i>1009</i>	<i>49</i>	<i>12,0</i>	<i>167</i>
01-jul-06	20:14	11,73	9,58	19,2	1009	75	13,6	304
02-jul-06	8:11	5,92	6,23	21,8	1010	63	16,2	304
02-jul-06	14:12	5,80	5,97	25,2	1008	45	17,9	288
02-jul-06	20:05	12,00	9,73	18,6	1009	80	19,9	302
03-jul-06	10:21	5,65	5,48	23,9	1009	60	17,0	300
<i>03-jul-06</i>	<i>14:00^(a)</i>	<i>6,23</i>	<i>5,65</i>	<i>30,4</i>	<i>1005</i>	<i>36</i>	<i>16,2</i>	<i>292</i>
03-jul-06	20:22	12,73	10,57	20,9	1006	71	14,5	301
04-jul-06	9:10	4,80	4,74	24,1	1008	59	15,8	296
<i>04-jul-06</i>	<i>14:00^(a)</i>	<i>5,60</i>	<i>5,22</i>	<i>27,6</i>	<i>1006</i>	<i>41</i>	<i>20,0</i>	<i>293</i>
04-jul-06	20:00	12,32	4,82	19,1	1008	79	14,4	300

Datos meteorológicos proporcionados por el Centro de Datos de Calidad Ambiental de la Junta de Andalucía correspondientes a la media de todo el periodo muestreado a partir de los valores registrados cada 30 min. en TM CEPSA (10 m), dirección del viento: media vectorial a partir de los datos de TM CEPSA (60 m).

^(a)Muestra tomada por duplicado. ^(b)Muestra control volumen de ruptura (dos cartuchos conectados en serie). En cursiva, muestras que llegaron abiertas y por lo tanto, contaminadas

LA LINEA DE LA CONCEPCION. Características de las muestras de aire tomadas para el análisis de COVs. Campaña correspondiente al periodo de JUNIO-JULIO'06

Fecha	Hora inicio muestreo	Tiempo muestreo (h)	Volumen aire muestreado (L)	Temperatura (°C)	Presión atmos. (mbar)	% humedad relativa	Velocidad viento (km/h)	Dirección viento (grados)
28-jun-06	8:56 ^(b)	12,1	7,57	23,3	1011	52	19,01	277
28-jun-06	21:17	11,7	7,54	19,3	1011	68	19,59	303
29-jun-06	9:08 ^(b)	12,4	8,19	25,4	1010	46	10,83	258
29-jun-06	21:40	11,5	7,8	20,0	1010	70	7,47	260
30-jun-06	9:20	11,6	8,10	25,7	1012	50	8,40	239
30-jun-06	21:59	11,9	8,08	20,1	1012	71	8,06	266
01-jul-06	9:05	11,5	7,72	25,0	1011	52	7,99	209
01-jul-06	20:43	11,8	8,07	20,9	1010	66	11,57	295
02-jul-06	8:42	11,7	7,89	25,2	1009	48	13,11	265
02-jul-06	20:31	12,1	7,72	20,0	1009	69	11,77	290
03-jul-06	8:50 ^(a)	11,9	11,17	26,5	1006	49	10,23	252
03-jul-06	21:00	12,6	7,99	22,0	1006	63	9,38	274
04-jul-06	9:42 ^(a)	10,8	9,69	26,7	1007	44	16,44	270
04-jul-06	20:40	12,3	8,84	20,6	1009	68	11,19	277

Datos meteorológicos proporcionados por el Centro de Datos de Calidad Ambiental de la Junta de Andalucía correspondientes a la media de todo el periodo muestreado a partir de los valores registrados cada 10 min. en La Línea de la Concepción, excepto presión barométrica calculada a partir de los valores registrados en CEPSA . Dirección del viento: medias vectoriales. ^(a) Muestra tomada por duplicado. ^(b) Muestra control del volumen de ruptura. En cursiva, muestras que llegaron abiertas y, por lo tanto contaminadas.

PUENTE MAYORGA. Características de las muestras de aire tomadas para el análisis de COVs. Campaña correspondiente al periodo de OCTUBRE-NOVIEMBRE'06

Fecha	Hora inicio muestreo	Tiempo muestreo (h)	Volumen aire muestreado (L)	Temperatura (°C)	Presión atmos. (mbar)	% humedad relativa	Velocidad viento (km/h)	Dirección de viento (grados)
30-oct-06	8:41	5,9	5,30	21,0	1011	90,9	6,00	117
30-oct-06	14:45 ^(a)	6,3	5,49	21,1	1010	90,9	6,00	171
30-oct-06	21:17	11,3	7,15	17,0	1011	93,5	6,00	8
31-oct-06	8:48	5,7	5,30	23,3	1011	60,5	6,00	103
31-oct-06	14:40 ^(a)	6,0	5,16	26,5	1010	57,7	6,00	192
31-oct-06	21:00	11,7	7,52	19,3	1011	86,5	10,79	340
1-nov-06	8:53	5,7	5,40	31,2	1011	60,7	8,17	292
1-nov-06	14:53	6,0	6,03	31,8	1011	50,0	10,92	299
1-nov-06	20:55	11,9	8,42	21,5	1010	79,3	9,04	323
9-nov-06	8:42	5,7	4,80	19,8	1018	87,5	6,00	85
9-nov-06	14:33	6,1	5,02	19,2	1016	88,0	6,00	85
9-nov-06	20:46	12,0	8,82	19,9	1021	86,3	6,00	64
10-nov-06	8:59	5,4	4,64	18,3	1044	85,0	6,00	92
10-nov-06	14:40	6,0	5,16	18,8	1024	92,8	6,00	75
10-nov-06	21:00 ^(b)	12,3	7,88	19,9	1049	92,8	6,00	68
11-nov-06	9:30	5,0	4,19	18,7	1048	83,5	6,00	74
11-nov-06	14:40	6,0	5,08	18,9	1048	88,4	6,00	63
11-nov-06	20:56 ^(b)	12,4	8,31	18,9	1049	96,1	6,00	77

Datos meteorológicos proporcionados por el Centro de Datos de Calidad Ambiental de la Junta de Andalucía correspondientes a la media de todo el periodo muestreado a partir de los valores registrados cada 30 min. en TM CEPSA (10 m), dirección del viento: media vectorial a partir de los datos de TM CEPSA (60 m). Datos de velocidad de viento no disponibles. ^(a)Muestra tomada por duplicado. ^(b)Muestra control volumen de ruptura (dos cartuchos conectados en serie). Entre el 2 y el 8 de noviembre no se tomaron muestras debido al mal tiempo.

GUADARRANQUE. Características de las muestras de aire tomadas para el análisis de COVs. Campaña correspondiente al periodo de OCTUBRE-NOVIEMBRE'06

Fecha	Hora inicio muestreo	Tiempo muestreo (h)	Volumen aire muestreado (L)	Temperatura (°C)	Presión atmos. (mbar)	% humedad relativa	Velocidad viento (km/h)	Dirección de viento (grados)
30-oct-06	9:03 ^(b)	12,6	7,70	21,8	1017	77,6	6,25	167
30-oct-06	21:48	11,3	6,96	16,9	1016	86,4	8,67	330
31-oct-06	9:17 ^(b)	12,1	7,11	23,3	1016	68,3	5,77	157
31-oct-06	21:40	11,5	6,80	17,6	1017	78,8	7,76	335
1-nov-06	9:17 ^(a)	11,9	7,81	25,1	1018	55,6	6,26	294
1-nov-06	21:36	11,8	7,09	22,2	1018	69,7	6,00	312
9-nov-06	9:02	12,2	7,36	22,4	1025	68,9	12,58	81
9-nov-06	21:24	11,9	7,11	20,1	1026	72,0	10,97	89
10-nov-06	9:26	12,0	7,35	21,5	1027	70,8	11,15	88
10-nov-06	21:34	12,2	7,49	20,0	1028	74,7	10,16	86
11-nov-06	9:57	11,3	6,74	21,7	1029	68,3	10,39	96
11-nov-06	21:33	12,5	7,47	19,9	1029	75,9	4,75	94

Datos meteorológicos proporcionados por el Centro de Datos de Calidad Ambiental de la Junta de Andalucía correspondientes a la media de todo el periodo muestreado a partir de los valores registrados cada 10 min. la TM CTLB (15 m). Dirección del viento: medias vectoriales.^(a) Muestra tomada por duplicado. ^(b) Muestra control del volumen de ruptura. Entre el 2 y el 8 de noviembre no se tomaron muestras debido al mal tiempo.

ANEXO VII

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 JUNIO-JULIO'06. 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	28-jun	29-jun	30-jun	01-jul*	02-jul	03-jul	04-jul	28-jun/4-jul
Isopentano	18,07	10,09	22,5	4,75	33,6	30,1	39,0	23,3
1-Penteno	0,19	0,20	0,18	0,13	0,36	0,50	0,51	0,30
<i>n</i> -Pentano	5,86	10,8	3,40	13,2	16,7	15,0	17,0	11,7
trans-2-Pentano	0,50	0,49	0,09	1,00	0,39	0,52	0,74	0,51
cis-2-penteno+isopreno**	0,21	0,34	0,38	0,22	0,26	0,57	0,29	0,33
<i>n</i> -Hexano	1,31	1,48	2,22	1,35	2,16	3,01	3,94	2,25
Ciclohexano	1,00	1,11	0,28	0,79	1,97	2,49	3,24	1,59
2,3-Dimetilpentano	0,39	0,36	0,05	0,29	0,79	0,97	1,32	0,61
Isooctano	0,82	0,62	0,58	0,86	0,68	1,20	1,74	0,93
<i>n</i> -Heptano	0,64	0,67	0,08	0,46	1,61	2,06	2,16	1,13
<i>n</i> -Octano	2,57	3,19	0,23	2,18	6,00	5,82	5,53	3,73
Benceno	1,38	2,80	1,43	13,7	1,37	6,85	3,48	4,12
Tolueno	3,92	6,27	1,04	6,04	9,22	17,8	17,9	9,06
Etilbenceno	1,65	2,12	0,39	1,47	3,20	4,75	4,31	2,62
<i>m/p</i> -Xileno**	2,91	3,91	0,88	2,90	5,45	7,81	7,39	4,56
<i>o</i> -Xileno	2,24	2,98	0,70	3,17	4,22	5,17	6,31	3,57
1,3,5-TMB	2,18	2,52	0,51	1,76	6,46	2,55	3,44	2,83
1,2,4-TMB	1,53	1,81	0,92	1,85	3,29	3,27	3,46	2,33
1,2,3-TMB	0,80	0,76	0,26	0,66	1,88	1,51	1,58	1,08
BTXs***	10,5	16,0	4,05	25,8	20,3	37,6	35,1	21,3

* Media correspondiente a 18 horas (de 8-14 h y de 20-8). **Analizados conjuntamente. ***Suma de benceno, tolueno, o/p/m-xileno. TMB, trimetilbenceno.

LA LINEA DE LA CONCEPCIÓN. Media diaria y semanal perteneciente a la campaña realizada en JUNIO-JULIO'06. 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	28-jun	29-jun	30-jun	01-jul*	02-jul*	03-jul*	04-jul	28-jun/4-jul
Isopentano	4,80	3,95	4,92	na	2,15	na	3,09	3,99
1-Penteno	0,13	0,10	0,11	na	0,05	na	0,06	0,09
<i>n</i> -Pentano	2,64	1,53	1,67	na	1,70	na	2,48	2,20
trans-2-Pentano	0,07	0,23	0,19	na	0,06	na	0,03	0,12
cis-2-penteno+isopreno**	0,12	0,23	0,22	na	0,03	na	0,11	0,15
<i>n</i> -Hexano	0,53	0,29	0,80	0,82	0,35	na	0,33	0,47
Ciclohexano	0,24	0,35	0,90	0,36	0,20	na	0,20	0,37
2,3-Dimetilpentano	0,04	0,08	0,24	0,10	0,04	na	0,07	0,09
Isooctano	0,17	0,43	0,40	0,34	0,10	0,29	0,17	0,27
<i>n</i> -Heptano	0,06	0,08	0,25	0,12	0,07	0,02	0,05	0,10
<i>n</i> -Octano	0,08	0,18	1,65	0,27	0,10	0,02	0,04	0,39
Benceno	0,58	0,53	0,68	1,18	0,43	0,32	0,25	0,48
Tolueno	0,58	1,26	1,44	1,61	0,74	0,28	0,72	0,92
Etilbenceno	0,36	0,44	0,48	0,37	0,15	0,19	0,17	0,31
<i>m/p</i> -Xileno**	0,80	0,86	1,01	0,83	0,26	0,04	0,30	0,64
<i>o</i> -Xileno	0,76	0,85	1,03	1,93	0,86	0,31	0,45	0,74
1,3,5-TMB	0,18	0,26	1,39	0,39	0,02	0,07	0,08	0,37
1,2,4-TMB	0,53	0,77	1,38	0,67	0,58	0,46	0,34	0,70
1,2,3-TMB	0,13	0,18	0,47	0,17	0,09	0,06	0,05	0,18
BTXs***	2,72	3,49	4,17	5,55	2,29	0,94	1,73	2,77

* Valores correspondientes a una sola muestra de 20-8 h (1 y 2 de julio) y de 8-20 h (el día 3) debido a la contaminación de los cartuchos durante su transporte al laboratorio de análisis. **Analizados conjuntamente. ***Suma de benceno, tolueno, *o/p/m*-xileno na, no analizado. TMB, trimetilbenceno.

PUENTE MAYORGA. Media diaria y semanal perteneciente a la campaña realizada en OCTUBRE-NOVIEMBRE'06. 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	30-oct	31-oct	01-nov	09-nov	10-nov	11-nov	30-oct/11-nov
Isopentano	2,20	4,18	5,29	0,96	5,79	0,48	3,15
1-Penteno	0,05	0,09	0,10	0,01	0,07	0,02	0,06
<i>n</i> -Pentano	0,49	1,42	2,44	0,17	0,33	0,14	0,83
trans-2-Pentano	0,15	0,09	0,77	0,01	0,04	0,02	0,18
cis-2-penteno+isopreno*	0,10	0,12	0,19	0,01	0,02	0,03	0,08
<i>n</i> -Hexano	3,71	0,22	0,81	0,03	0,02	0,04	0,80
Ciclohexano	0,24	0,41	0,49	0,02	0,02	0,13	0,22
2,3-Dimetilpentano	0,08	0,10	0,14	ND	ND	0,04	0,06
Isooctano	0,30	0,43	0,39	0,05	0,05	0,12	0,22
<i>n</i> -Heptano	0,05	0,06	0,17	ND	ND	0,03	0,05
<i>n</i> -Octano	0,07	0,25	0,89	0,03	0,04	0,02	0,22
Benceno	0,35	1,03	1,64	0,05	0,06	0,04	0,53
Tolueno	1,81	1,32	1,70	0,06	0,04	0,34	0,88
Etilbenceno	0,59	0,41	0,74	0,07	0,06	0,08	0,32
<i>m/p</i> -Xileno*	1,07	1,26	2,21	0,12	0,08	0,28	0,84
<i>o</i> -Xileno	0,58	2,13	4,59	0,06	0,04	0,11	1,25
1,3,5-TMB	0,27	0,60	0,87	0,09	0,03	0,05	0,32
1,2,4-TMB	0,74	0,86	0,96	0,10	0,10	0,18	0,49
1,2,3-TMB	0,09	0,26	0,27	0,01	0,01	0,05	0,12
BTXs**	3,81	5,73	10,14	0,29	0,22	0,77	3,49

*Analizados conjuntamente. **Suma de benceno, tolueno, o/p/m-xileno. TMB, trimetilbenceno. N.D., por debajo del límite de detección del método. Entre el 2 y el 8 de noviembre no se tomaron muestras debido a lluvias intensas, por la misma razón únicamente se han tomado muestras durante seis días.

GUADARRANQUE. Media diaria y semanal perteneciente a la campaña realizada en OCTUBRE-NOVIEMBRE'06. Salvo indicación expresa, los valores medios diarios corresponden a la media ponderada de dos muestras de 8-20 h (12 h) y 20-8 h (12 h) (n=2).

Compuesto	30-oct	31-oct	01-nov	09-nov	10-nov	11-nov	30-oct/11-nov
Isopentano	7,58	7,35	3,31	21,3	19,0	35,2	15,6
1-Penteno	0,08	0,08	0,04	0,30	0,21	0,06	0,13
<i>n</i> -Pentano	0,82	5,39	0,72	29,7	30,2	10,96	13,0
trans-2-Pentano	0,23	0,15	0,07	0,26	0,10	0,02	0,14
cis-2-penteno+isopreno*	0,06	0,07	0,03	0,07	0,04	0,03	0,05
<i>n</i> -Hexano	0,04	0,35	0,03	3,82	4,75	1,86	1,81
Ciclohexano	0,11	0,34	0,07	1,92	1,95	0,87	0,88
2,3-Dimetilpentano	0,06	0,06	0,01	0,42	0,38	0,08	0,17
Isooctano	0,19	0,16	0,13	0,36	0,16	0,10	0,18
<i>n</i> -Heptano	0,02	0,09	0,02	0,76	0,99	0,22	0,35
<i>n</i> -Octano	0,06	0,30	0,04	1,46	1,27	0,40	0,59
Benceno	0,13	2,11	0,27	1,46	1,25	0,47	0,95
Tolueno	0,48	1,11	0,63	1,60	1,38	0,41	0,93
Etilbenceno	0,14	0,36	0,17	0,68	0,54	0,25	0,36
<i>m/p</i> -Xileno*	0,62	1,52	0,67	1,48	0,96	0,51	0,96
<i>o</i> -Xileno	31,3	40,0	34,7	0,96	0,79	9,77	19,5
1,3,5-TMB	0,13	1,59	0,41	1,40	0,95	0,54	0,83
1,2,4-TMB	0,48	1,24	0,68	1,10	0,63	0,81	0,82
1,2,3-TMB	0,13	0,32	0,18	0,52	0,26	0,62	0,34
BTXs**	32,5	44,7	36,3	5,51	4,37	11,2	22,3

*Analizados conjuntamente. **Suma de benceno, tolueno, o/p/m-xileno. TMB, trimetilbenceno. Entre el 2 y el 8 de noviembre no se tomaron muestras debido lluvias intensas, por la misma razón únicamente se han tomado muestras durante seis días.