



Universidad de Oviedo

Programa de Doctorado en Ingeniería Química, Ambiental y Bioalimentaria

**MATERIAL PARTICULADO EN SUSPENSIÓN Y
DEPÓSITOS EN LA ZONA OESTE DE LA
AGLOMERACIÓN DE GIJÓN**



Rosa Lara Bueno

Gijón 2022



Universidad de Oviedo

Programa de Doctorado en Ingeniería Química, Ambiental y Bioalimentaria

**MATERIAL PARTICULADO EN SUSPENSIÓN Y DEPÓSITOS EN
LA ZONA OESTE DE LA AGLOMERACIÓN DE GIJÓN**

TESIS DOCTORAL

Rosa Lara Bueno

Gijón 2022

Directores:

Luis Negral Álvarez

Xavier Querol Carceller



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Material particulado en suspensión y depósitos en la zona oeste de la Aglomeración de Gijón	Inglés: Suspended and settleable particulate matter in the western area of the Conurbation of Gijón
2.- Autor	
Nombre: Rosa Lara Bueno	DNI/Pasaporte/NIE:
Programa de Doctorado: Ingeniería Química, Ambiental y Bioalimentaria	
Órgano responsable: Dpto. Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente	

RESUMEN (en español)

La contaminación atmosférica es una de las principales causas de muerte prematura en Europa. Asturias es una de las comunidades autónomas que más ha tardado en cumplir los valores límite de PM10 establecidos por la normativa estatal. Una de las áreas de preocupación es la zona oeste de la Aglomeración de Gijón, que destaca por la persistencia de altos niveles de material particulado en suspensión (PM) y depósitos atmosféricos. Se trata de una zona de alta actividad industrial, en la que coexisten una instalación siderúrgica integral, un puerto con el mayor tráfico de graneles sólidos a nivel nacional, parques de carbones y minerales, una cementera y una central térmica de carbón, entre otras. Los altos niveles de PM registrados en la zona, junto con la presencia de focos de emisión de PM fugitivo y la persistencia de altos niveles de depósitos atmosféricos en la zona ponen de manifiesto la necesidad de profundizar en la caracterización de estos contaminantes y la identificación y cuantificación de sus principales fuentes.

Para el estudio de PM se realizó una campaña de muestreo entre mayo de 2019 y septiembre de 2020 mediante un captador de alto volumen equipado con un cabezal selectivo de PM10, recogiendo 447 muestras con una resolución temporal de 24 h. Para su caracterización, una parte representativa de las muestras (32%) fue analizada químicamente. Para el estudio de depósitos atmosféricos, se realizó una campaña de muestreo entre diciembre de 2019 y junio de 2020 mediante un captador de diseño y construcción propio en cinco ubicaciones para obtener una muestra representativa que contemplase la variabilidad espacial en los niveles de deposición. Con el fin de realizar el muestreo en días propicios para la dispersión de partículas sedimentables, se limitó el muestreo a días en ausencia de precipitación, recogiendo 150 muestras (30 por ubicación) de depósitos atmosféricos secos (DSPM) con una resolución temporal de 24 h que fueron caracterizadas químicamente.

Las restricciones de movilidad ciudadana y actividad industrial derivadas de la pandemia COVID-19 durante ambas campañas de muestreo propiciaron una situación extraordinaria que permitió analizar su impacto en los niveles de PM10 y DSPM. Durante el confinamiento estricto, se produjo un incremento del 9.1% en la concentración de PM10, fundamentalmente debida al incremento de los aerosoles secundarios, favorecido por las condiciones meteorológicas. Por el contrario, los niveles de DSPM presentaron reducciones muy altas (>74%) en las estaciones más cercanas a la actividad industrial, aunque estas reducciones deben tomarse con precaución debido a la variación en las dinámicas eólicas de los periodos comparados.

El análisis de contribución de fuentes a PM10 y DSPM se llevó a cabo mediante el modelo receptor multivariante PMF. Se identificaron ocho fuentes de contribución a PM10: "Quema de biomasa", "Combustión siderúrgica", "Nitrato secundario", "Sulfato secundario", "Sínter", "Fugitivas de resuspensión siderúrgica", "Difusa local" (mezcla de resuspensión de productos de abrasión de frenos y ruedas, y de metales industriales depositados sobre el firme de rodadura) y "Aerosol marino". El análisis de contribución de fuentes a DSPM permitió la identificación de dos fuentes en las estaciones que presentaron mayores niveles de DSPM: "Sínter/Siderurgia" y "Resuspensión de crustal contaminado". Las otras dos estaciones



presentaron, además, un factor asociado al aerosol marino y, en la más rural, se detectó un factor asociado a la combustión de biomasa

Las políticas futuras de calidad del aire deben considerar medidas que propicien la reducción de las emisiones antropogénicas de PM₁₀ y DSPM para reducir su impacto en áreas urbanas/suburbanas industrializadas. Los resultados también muestran la necesidad de actuar sobre los gases precursores de PM secundario para reducir eficientemente los niveles de PM₁₀ y PM_{2.5}.

RESUMEN (en Inglés)

Air pollution is one of the leading causes of premature deaths in Europe. Above all autonomous communities in Spain, Asturias is one of the latest to comply with the PM₁₀ limit values established by state regulations. One of the areas of particular concern is identified in the western area of the conurbation of Gijón, which is noted for the persistence of significant levels of suspended and settleable particulate matter. This is an area of intense industrial activity, in which an integrated steel plant, a port with the state's largest bulk solid traffic, coal and mineral stockyards, a cement plant, and a coal-fired power plant exist, among others. The high levels of PM recorded in the area, together with the presence of sources of fugitive PM emissions and the persistence of high levels of atmospheric deposition in the area, highlight the need to deepen knowledge of the characterization of these pollutants, as well as the identification and quantification of their principal sources.

Regarding the study of PM, a sampling campaign was carried out between May 2019 and September 2020 employing a high-volume collector equipped with a selective PM₁₀ head. 447 24-h samples were collected. A representative part of the samples (32%) was chemically characterized. For the study of atmospheric deposition, a sampling campaign was carried out between December 2019 and June 2020, employing a self-designed and self-built collector located in five different sites to obtain representative samples attending to the spatial variability. Rainy days were avoided to collect the samples in the best conditions for the dispersion of settleable particulate matter. 150 24-h samples (30 per location) of dry atmospheric deposition (DSPM) were collected and chemically characterized.

Mobility and industrial activity restrictions, derived from the COVID-19 pandemic, occurred during both sampling campaigns, subsequently leading to the possibility of analysing their impact on PM₁₀ and DSPM levels. During strict confinement, there was an increase of 9.1% in the PM₁₀ concentration, mainly due to the increase in secondary inorganic aerosol, favoured by meteorological conditions. In DSPM, significant reductions (>74%) in sites closest to the industrial activity. However, these reductions should be taken with caution because of the variation in the wind dynamics of the compared periods.

The assessment of source apportionment for PM₁₀ and DSPM was carried out by using the PMF multivariate receptor model. Regarding PM₁₀, eight contribution sources were identified: "Biomass burning", "Iron and steel combustion", "Secondary nitrate", "Secondary sulfate", "Sinter", "Fugitive from iron and steel resuspension", "Local diffuse" (mixture of resuspension of abrasion products from brakes and wheels, and industrial metals deposited on the road surface) and "Marine aerosol". Regarding DSPM, two sources were identified in the stations that presented higher levels of DSPM: "Sinter/Steelmaking" and "Resuspension of contaminated crustal". The other two stations also presented a factor associated with marine aerosol and, in the more rural one, a factor associated with biomass burning was detected.

Future air quality policies should consider measures to reduce anthropogenic emissions of PM₁₀ and DSPM with the aim of reducing their impact in industrialized urban/suburban areas. The results also highlight the need to take environmental action on the secondary PM precursor gases to reduce PM₁₀ and PM_{2.5} levels efficiently.

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis doctoral se ha podido realizar gracias a la financiación de la Consejería de Infraestructuras, Medio Ambiente y Cambio Climático del Principado de Asturias y el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico del Gobierno de España a través de los siguientes proyectos:

- Estudio de la naturaleza, origen y comportamiento de las partículas sedimentables atmosféricas en la zona oeste de Gijón y este de Carreño [SV-PA-19-06]. Consejería de Infraestructuras, Medio Ambiente y Cambio Climático del Principado de Asturias. Gobierno del Principado de Asturias.
- Encargo al CSIC para la detección de episodios naturales de aportes transfronterizos de partículas y otras fuentes de contaminación de material particulado, y de formación de ozono troposférico (Expediente 17CAES010). Estudio de contribución de fuentes a PM10 en Gijón. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Gobierno de España.

Quisiera expresar mi agradecimiento a mis directores Luis Negral, de la Universidad de Oviedo, y Xavier Querol, del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), y por darme la oportunidad de comenzar este proyecto y por vuestra orientación y apoyo en este camino. Gracias por permitirme formarme con vosotros y transmitirme vuestro entusiasmo y compromiso con la investigación.

Gracias al grupo de investigación de Ingeniería Ambiental GIA de la Universidad de Oviedo. A Leonor Castrillón, por creer en mí y ayudarme siempre que lo he necesitado. A Beatriz Suárez-Peña, por introducirme en el mundo de la microscopía y la toxicología, a Yolanda Fernández, por estar siempre disponible para ayudarme y a Maria Antonia Diez (INCAR-CSIC), tutora de esta tesis doctoral. Gracias también a Miriam Díaz y Andrés Asla, junto a los que dí los primeros pasos del doctorado y, por supuesto, a Laura Megido porque, aunque físicamente hayamos coincidido muy poco tiempo, has sido una de mis compañeras de batalla.

Gracias al grupo de investigación EGAR del IDAEA-CSIC. A Fulvio Amato y Andrés Alastuey, por introducirme en la contribución de fuentes y por los consejos y soporte durante la investigación. A Barend van Drooge por su colaboración en la determinación

e interpretación de compuestos orgánicos. A Diana Blanco, por enseñarme con tanta paciencia los procedimientos del laboratorio y por tener siempre palabras de ánimo para todos. A Rafael Bartrolí, Mercé Cabañas, Mar Olmos y Anna Canals por su colaboración en los análisis de PM10. Gracias a todos los doctorandos y, en especial, a las chicas del 1505, por tantos buenos momentos y por el acompañamiento y las risas durante los no tan buenos.

Por último, a mis amigos y mi familia. No tengo palabras para expresar mi agradecimiento por todo el apoyo que me habéis dado. A mis padres, por vuestro soporte incondicional durante todos estos años. A Nacho y Rocío, un cachito de esta tesis también es vuestra.

En definitiva, gracias a todos los que, de una manera u otra, me habéis acompañado en esta etapa.

RESUMEN

La contaminación atmosférica es una de las principales causas de muerte prematura en Europa. Aunque la calidad del aire ha mejorado considerablemente en las últimas décadas en España, los niveles de contaminación superan los límites establecidos por la Organización Mundial de la Salud, por encima de los que existe evidencia científica de suponer un riesgo para la salud humana. Asturias es una de las comunidades autónomas que más ha tardado en cumplir los valores límite de PM₁₀ establecidos por la normativa estatal. Una de las áreas de preocupación es la zona oeste de la Aglomeración de Gijón, que destaca por la persistencia de altos niveles de material particulado en suspensión (PM) y depósitos atmosféricos. Se trata de una zona de alta actividad industrial, en la que coexisten una instalación siderúrgica integral, un puerto con el mayor tráfico de graneles sólidos a nivel nacional, parques de carbones y minerales, una cementera y una central térmica de carbón, entre otras. Los altos niveles de PM registrados en la zona, junto con la presencia de focos de emisión de PM fugitivo y la persistencia de altos niveles de depósitos atmosféricos en la zona ponen de manifiesto la necesidad de profundizar en la caracterización de estos contaminantes y la identificación y cuantificación de sus principales fuentes.

Los niveles de PM₁₀ en la última década han disminuido claramente, pero no tanto los de PM_{2.5}, lo cual indica que el descenso del primero se debe a la reducción de emisiones de PM primario, y que para continuar disminuyendo los niveles de PM es importante focalizarse en la reducción de gases precursores del PM secundario. Los niveles de NO_x también se han reducido marcadamente, mientras que los de O₃ han incrementado. Debido a que este incremento de O₃ no ha tenido lugar una estación con alta influencia del tráfico (O₃ más bajo), atribuimos el incremento de O₃, no a la menor titración por NO, sino al efecto de la reducción de NO_x en un ambiente urbano con la formación de O₃ limitada por los compuestos orgánicos volátiles.

Para el estudio de PM se realizó una campaña de muestreo entre mayo de 2019 y septiembre de 2020 mediante un captador de alto volumen equipado con un cabezal selectivo de PM₁₀, recogiendo 447 muestras con una resolución temporal de 24 h. Para su caracterización, una parte representativa de las muestras (32%) fue analizada

químicamente, obteniendo la composición de elementos inorgánicos mayoritarios y traza, especies inorgánicas solubles, EC y OC y compuestos orgánicos.

Para el estudio de depósitos atmosféricos, se realizó una campaña de muestreo entre diciembre de 2019 y junio de 2020 mediante un captador de diseño y construcción propio en cinco ubicaciones para obtener una muestra representativa que contemplase la variabilidad espacial en los niveles de deposición. Con el fin de realizar el muestreo en días propicios para la dispersión de partículas sedimentables, se limitó el muestreo a días en ausencia de precipitación, recogiendo 150 muestras (30 por ubicación) de depósitos atmosféricos secos (DSPM) con una resolución temporal de 24 h. Para su caracterización, se determinaron químicamente los elementos inorgánicos mayoritarios y traza. Además, se analizaron algunas muestras por microscopía electrónica de barrido para obtener información general sobre su micromorfología y composición.

La concentración promedio de PM₁₀ fue de $31 \pm 15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, manteniéndose por debajo del valor límite anual de la normativa, pero superando el valor anual guía de la OMS en sus nuevas guías de calidad del aire. La composición química de las muestras recogidas destaca por altos valores de concentración Fe, Mn, EC, As, Na y Cl⁻ respecto a otras estaciones urbanas españolas. Los niveles de DSPM presentaron una alta variabilidad espacial y temporal. Los valores más altos se dieron en *EMA* ($1529 \pm 1544 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), que es la estación más cercana a la actividad siderúrgica, mientras que los más bajos fueron registrados en *Tranqueru* ($17 \pm 13 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), que es la estación más alejada de la actividad industrial y el entorno urbano. Los análisis SEM a las muestras de DSPM exponen la presencia de numerosas partículas inferiores a 10 μm , y por tanto susceptibles de entrar en el sistema respiratorio en caso de resuspensión. Destacan las partículas enriquecidas en Fe asociadas a la actividad siderúrgica.

Las restricciones de movilidad ciudadana y actividad industrial derivadas de la pandemia COVID-19 durante ambas campañas de muestreo propiciaron una situación extraordinaria que permitió analizar su impacto en los niveles de PM₁₀ y DSPM. Durante el confinamiento estricto, se produjo un incremento del 9.1% en la concentración de PM₁₀, fundamentalmente debida al incremento de los aerosoles secundarios, favorecido por las condiciones meteorológicas. Estos resultados refuerzan lo anteriormente expuesto en cuanto a la necesidad de reducir las emisiones de gases

precursores de PM secundario para continuar reduciendo los niveles de PM, especialmente los de PM2.5. Por el contrario, los niveles de DSPM presentaron reducciones en las estaciones *EMA* (97%), *Lauredal* (74%), *Laboratory* (91%) y *Naval* (57%), pero no en *Tranqueru* (estación rural), aunque estas reducciones deben tomarse con precaución debido a la variación en las dinámicas eólicas de los periodos comparados.

El análisis de contribución de fuentes a PM10 y DSPM se llevó a cabo mediante el modelo receptor multivariante PMF mediante el software EPA PMF 5.0. Se identificaron ocho fuentes de contribución a PM10: “Quema de biomasa” (contribución del 7.4% respecto al PM10 medio), “Combustión siderúrgica” (7.8%), “Nitrato secundario” (15%), “Sulfato secundario” (6.0%), “Sínter” (4.5%), “Fugitivas de resuspensión siderúrgica” (28%), “Difusa local” (mezcla de resuspensión de productos de abrasión de frenos y ruedas, y de metales industriales depositados sobre el firme de rodadura) (12%) y “Aerosol marino” (16%). El análisis de contribución de fuentes a DSPM permitió la identificación de dos fuentes en las estaciones que presentaron mayores niveles de DSPM (*EMA*, *Lauredal* y *Laboratory*): “Sínter/Siderurgia” (contribuciones entre el 29 y el 41% a los DSPM) y “Resuspensión de crustal contaminado” (entre el 51 y 68%). En *Naval* se identificaron estas dos mismas fuentes, con contribuciones del 8.0 y 50%, respectivamente, junto con otra fuente marina responsable del 16% del DSPM. En *Tranqueru* se identificaron tres fuentes: “Resuspensión de crustal contaminado” (20%), “Industrial/Marino” (32%) y “Combustión de biomasa” (42%).

Los resultados presentados en esta tesis doctoral permiten identificar las principales fuentes de emisión de PM10 y DSPM en una zona caracterizada por su alta actividad industrial, principalmente siderúrgica, que supone la contribución en altas proporciones de gran variedad de especies. Las políticas futuras de calidad del aire deben considerar medidas que propicien la reducción de las emisiones antropogénicas de PM10 y DSPM para reducir su impacto en áreas urbanas/suburbanas industrializadas. Los resultados también muestran la necesidad de actuar sobre los gases precursores de PM secundario para reducir eficientemente los niveles de PM10 y PM2.5.

SUMMARY

Air pollution is one of the leading causes of premature deaths in Europe. Although air quality has improved noticeably in Spain during the last decades, pollution levels exceed the limits established by the World Health Organization (WHO), above which there is scientific evidence of posing a risk to human health. Above all autonomous communities in Spain, Asturias is one of the latest to comply with the PM₁₀ limit values established by state regulations. One of the areas of particular concern is identified in the western area of the conurbation of Gijón, which is noted for the persistence of significant levels of suspended and settleable particulate matter. This is an area of intense industrial activity, in which an integrated steel plant, a port with the state's largest bulk solid traffic, coal and mineral stockyards, a cement plant, and a coal-fired power plant exist, among others. The high levels of PM recorded in the area, together with the presence of sources of fugitive PM emissions and the persistence of high levels of atmospheric deposition in the area, highlight the need to deepen knowledge of the characterization of these pollutants, as well as the identification and quantification of their principal sources.

The PM₁₀ concentration has clearly decreased during the last decade, but not so much as those of PM_{2.5}, which indicates that the decrease of the former is due to the reduction of primary PM emissions. It is essential to focus on the reduction of secondary PM precursor gases to continue reducing PM levels. NO_x levels have also been markedly reduced, while O₃ levels have increased. Since this increase in O₃ has not taken place in a sampling site with high traffic influence (lower O₃), we attribute the rise in O₃, not to the lower titration by NO, but to the effect of NO_x reduction in an urban environment with the O₃ formation limited by volatile organic compounds.

Regarding the study of PM, a sampling campaign was carried out between May 2019 and September 2020 employing a high-volume collector equipped with a selective PM₁₀ head. 447 24-h samples were collected. Major and trace inorganic elements, together with soluble inorganic species, EC, OC and organic compounds, were determined by analyzing a representative part of the samples (32%).

For the study of atmospheric deposition, a sampling campaign was carried out between December 2019 and June 2020, employing a self-designed and self-built collector located in five different sites to obtain representative samples attending to the spatial variability. Rainy days were avoided to collect the samples in the best conditions for the dispersion of settleable particulate matter. 150 24-h samples (30 per location) of dry atmospheric deposition (DSPM) were collected. Chemical characterization included the determination of major and trace inorganic elements. In addition, some samples were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) to obtain general information about their micromorphology and composition.

The mean PM₁₀ was $31 \pm 15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, remaining below the regulations' annual limit value but exceeding the WHO's annual guideline value, as reported in its new air quality guidelines. Compared to other Spanish urban stations, the chemical composition of the collected samples stands out for the high concentration values of Fe, Mn, EC, As, Na, and Cl⁻. DSPM levels presented a noticeable spatial and temporal variability. The highest values were found in *EMA* ($1529 \pm 1544 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), which is the closest station to the steel industry. The lowest were recorded in *Tranqueru* ($17 \pm 13 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), the farthest station from industrial activities and urban environments. DSPM samples were analyzed with the SEM technique, revealing the presence of numerous particles smaller than 10 μm , and therefore likely to enter the respiratory system in the case of resuspension. Fe-enriched particles associated with iron and steel industry has received significant attention.

Mobility and industrial activity restrictions, derived from the COVID-19 pandemic, occurred during both sampling campaigns, subsequently leading to the possibility of analysing their impact on PM₁₀ and DSPM levels. During strict confinement, there was an increase of 9.1% in the PM₁₀ concentration, mainly due to the increase in secondary inorganic aerosol, favoured by meteorological conditions. These results reinforce what was previously stated regarding the need to reduce secondary PM precursor gases to further reduce PM levels, especially PM_{2.5}. In DSPM, significant reductions were detected at the *EMA* (97%), *Lauredal* (74%), *Laboratory* (91%), and *Naval* (57%) sites, but not at *Tranqueru* (rural station). However, these reductions should be taken with caution because of the variation in the wind dynamics of the compared periods.

The assessment of source apportionment for PM10 and DSPM was carried out by using the PMF multivariate receptor model employing EPA PMF 5.0 software. Regarding PM10, eight contribution sources were identified: "Biomass burning" (7.4% concerning the mean PM10 concentration), "Iron and steel combustion" (7.8%), "Secondary nitrate" (15%), "Secondary sulfate" (6.0%), "Sinter" (4.5%), "Fugitive from iron and steel resuspension" (28%), "Local diffuse" (mixture of resuspension of abrasion products from brakes and wheels, and industrial metals deposited on the road surface) (12%) and "Marine aerosol" (16%). Regarding DSPM, two sources were identified in the stations that presented higher levels of DSPM (*EMA*, *Lauredal* and *Laboratory*): "Sinter/Siderurgia" (between 29 and 41% to the DSPM) and "Resuspension of contaminated crustal" (between 51 and 68%). In the sampling site *Naval* these two sources were identified, with contributions of 8.0 and 50%, respectively, along with another marine source responsible for 16% of the DSPM. In the sampling site *Tranqueru*, three sources were identified: "Resuspension of contaminated crustal" (20%), "Industrial/Marine" (32%) and "Biomass combustion" (42%).

The results outlined in the present doctoral thesis, identify the principal sources of PM10 and DSPM emissions in an area significantly characterized by its intense steel industry processes, which contributes to high proportions for a great variety of species. Future air quality policies should consider measures to reduce anthropogenic emissions of PM10 and DSPM with the aim of reducing their impact in industrialized urban/suburban areas. The results also highlight the need to take environmental action on the secondary PM precursor gases to reduce PM10 and PM2.5 levels efficiently.

LISTA DE ABREVIATURAS

(NH₄)₂SO₄: sulfato de amonio
2MGA: ácido 2-metilglicérico
2MT1: 2-metiltreitol
2MT2: 2-metiltritol
3HGA: ácido 3-hidroxiglutámico
ABS: *dermal absorption factor* (factor de absorción dérmica)
AT: *average time* (tiempo promedio)
AVOCs: *anthropogenic volatile organic compounds* (compuestos orgánicos volátiles antrópicos)
AZE: ácido azeálico
BaA: benzo(a)antraceno
BaP: benzo(a)pireno
BC: *black carbon* (carbono negro)
BDL: below detection limit (por debajo del límite de detección)
BeP: benzo(e)pireno
BFL: benzo(b,j,k)fluoranteno
BgP: benzo(g,h,i)perileno
BS: *bootstrapping*
BS-DISP: *bootstrapping with displacement*
BVOCs: *biogenic volatile organic compounds* (compuestos orgánicos volátiles biogénicos)
BW: *body weight* (peso corporal promedio)
C: concentración de exposición al elemento potencialmente tóxico en depósitos atmosféricos secos
C₆H₆: benceno
CF: *conversion factor* (factor de conversión)
CH₄: metano
CHR: criseno
CO: monóxido de carbono
CO₂: dióxido de carbono
CO₃²⁻: carbonato
COGERSA: Compañía para la Gestión de los Residuos Sólidos de Asturias, Sociedad Anónima Unipersonal
CP: carbono pirolítico
CPA: ácido cis-pinónico
CR: *cancer risk* (riesgo cancerígeno)
CR_{der}: *dermal cancer risk* (riesgo cancerígeno vía dérmica)
CR_{ing}: *ingestion cancer risk* (riesgo cancerígeno vía ingestión)
CR_{inh}: *inhalation cancer risk* (riesgo cancerígeno vía inhalación)
D: dosis de depósitos atmosféricos secos recibida
D_{der}: dosis de depósitos atmosféricos secos recibida vía dérmica

D_{ing} : dosis de depósitos atmosféricos secos recibida vía ingestión
 D_{inh} : dosis de depósitos atmosféricos secos recibida vía inhalación
DISP: *displacement*
 D_{ref} : dosis de referencia
DSPM: depósitos atmosféricos secos
EC: *elemental carbon* (carbono elemental/carbono grafitico)
ED: *exposure duration* (duración de la exposición)
EDAR: estación depuradora de aguas residuales
EEA: *European Environmental Agency* (Agencia Europea de Medio Ambiente)
EF: *exposure frequency* (frecuencia de exposición)
EMA: Empresa Municipal de Aguas de Gijón
EMULSA: Empresa Municipal de Limpieza S.A.
EU-27: 27 estados miembros de la Unión Europea
GAL: galactosano
GC-MS: *Gas chromatography–mass spectrometry* (Cromatografía de Gases Acoplada a Espectrometría de Masas)
GLU: ácido glutámico
 H_2SO_4 : ácido sulfúrico
HCl: ácido clorhídrico
 $HClO_4$: ácido perclórico
HF: ácido fluorhídrico
HI: *no-carcinogenic hazard index* (índice de riesgo no cancerígeno)
 HNO_3 : ácido nítrico
HOP: 17a(H)21 β (H)-hopano
HQ: *hazard quotient* (cociente de riesgo)
 HQ_{der} : *dermal hazard quotient* (cociente de riesgo vía dérmica)
 HQ_{ing} : *ingestion hazard quotient* (cociente de riesgo vía ingestión)
 HQ_{inh} : *inhalation hazard quotient* (cociente de riesgo vía inhalación)
HYSPLIT: *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*
IARC: *International Agency for Research on Cancer* (Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer)
ICP-AES: *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry* (Espectrometría Atómica de Emisión con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente)
ICP-MS: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente)
IndenoP: indeno(1,2,3-c,d)pireno
 K_2SO_4 : sulfato de potasio
ktep: kilotonelada equivalente de petróleo
LEV: levoglucosano
MAL: ácido málico
MAN: manosano
MBTCA: ácido 3-metil-1,2,3-butanotricarboxílico

MgCl₂: cloruro de magnesio
MgSO₄: sulfato de magnesio
N₂O: óxido nitroso
Na₂SO₄: sulfato de sodio
NAAPS: *Navy Aerosol Analysis and Prediction System*
NaCl: cloruro de sodio
NaNO₃: nitrato de sodio
NH₃: amoníaco
NH₄⁺: amonio
NH₄NO₃: nitrato de amonio
NHOP: 17α(H)21β(H)-29-norhopano
NIST: National Institute of Standards and Technology
NMVOCs: *non-methane volatile organic compounds* (compuestos orgánicos volátiles distintos del metano)
NO₂: dióxido de nitrógeno
NO₃⁻: nitrato
NOAA: *National Oceanic and Atmospheric Administration*
NO_x: óxidos de nitrógeno
NRL: *Naval Research Laboratory*
O₂: oxígeno
O₃: ozono
OA: *organic aerosol* (aerosol orgánico)
OC: *organic carbon* (carbono orgánico)
OH: radical hidroxilo
OM: *organic matter* (materia orgánica)
OMS: Organización Mundial de la Salud
OVOCs: *oxygenated volatile organic compounds* (compuestos orgánicos volátiles oxigenados)
PAHs: *polycyclic aromatic hydrocarbons* (hidrocarburos aromáticos policíclicos)
PCA: *principal component analysis* (análisis de componentes principales)
PEF: *particle emission factor* (factor de emisión de partículas)
PET: tereftalato de polietileno
PFA: perfluoroalcoxilalcano
PHA: ácido ftálico
PM: material particulado atmosférico en suspensión
PM_{0.1}: material particulado atmosférico en suspensión con un diámetro aerodinámico inferior a 0.1 μm
PM₁₀: material particulado atmosférico en suspensión con un diámetro aerodinámico inferior a 10 μm
PM_{2.5}: material particulado atmosférico en suspensión con un diámetro aerodinámico inferior a 2.5 μm
PMF: *positive matrix factorization* (factorización matricial positiva)

PO₄³⁻: fosfato

POA: *primary organic aerosol* (aerosol orgánico primario)

PRTR: Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes

PST: partículas en suspensión totales

R_{ing}: ratio de ingestión

R_{inh}: ratio de inhalación

RISK: *global cancer risk* (riesgo cancerígeno global)

S/N: *signal to noise* (relación señal/ruido)

SA: *exposed skin area* (área de exposición dérmica)

SEM: *scanning electron microscope* (microscopio electrónico de barrido)

SEM-EDX: *scanning electron microscope - energy dispersive X-ray spectroscopy* (microscopio electrónico de barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva)

sf: *slope factor* (factor de pendiente)

SIA: *secondary inorganic aerosol* (aerosol inorgánico secundario)

SiO₂: óxido de silicio

SL: *skin adherence factor* (factor de adherencia dérmica)

SO₂: dióxido de azufre

SO₄²⁻: sulfato

SOA: *secondary organic aerosol* (aerosol orgánico secundario)

SO_x: óxidos de azufre

SUC: ácido succínico

UCL: *upper confidence limit* (límite superior del intervalo de confianza)

USEPA: *United States Environmental Protection Agency* (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos)

VL: valor límite

VLA: valor límite anual

VLD: valor límite diario

VLH: valor límite horario

VO: valor objetivo

VOCs: *volatile organic compounds* (compuestos orgánicos volátiles)

ÍNDICE DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	17
1.1.	Material particulado en suspensión y depósitos atmosféricos	20
1.1.1.	Material particulado en suspensión	20
1.1.2.	Depósitos atmosféricos.....	28
1.1.3.	Evaluación de riesgo para la salud del material particulado en suspensión y los depósitos atmosféricos.....	29
1.2.	Impacto de la pandemia COVID-19 en la contaminación atmosférica	32
1.3.	Herramientas para el análisis de contribución de fuentes al material particulado atmosférico.....	35
1.4.	Normativa y guías de calidad del aire	37
1.5.	Calidad del aire en Gijón y justificación del estudio	39
2.	OBJETIVOS	41
3.	ESTRUCTURA Y CONTENIDOS	43
4.	ÁREA DE ESTUDIO	45
4.1.	Clima y meteorología	45
4.2.	Población, industria y emisiones asociadas.....	51
4.2.1.	La población y emisiones asociadas	51
4.2.2.	Emisiones industriales.....	55
5.	METODOLOGÍA	65
5.1.	Evaluación de las tendencias temporales.....	65
5.2.	Muestreo, medida y análisis de PM10	67
5.2.1.	Ubicación de la estación de medida	67
5.2.2.	Muestreo.....	68
5.2.3.	Determinación gravimétrica y análisis químico.....	69
5.2.4.	Impacto de las restricciones derivadas de la pandemia COVID-19 en PM10 y evaluación de las condiciones meteorológicas.....	77
5.3.	Muestreo, medida y análisis de depósitos atmosféricos secos	78
5.3.1.	Ubicación de las estaciones de medida	78
5.3.2.	Muestreo.....	80
5.3.3.	Determinación gravimétrica y análisis químico	81

5.3.4.	Análisis micromorfométrico	82
5.3.5.	Impacto de las restricciones derivadas de la pandemia COVID-19 en los depósitos atmosféricos secos y evaluación de las condiciones meteorológicas ...	83
5.3.6.	Modelo de evaluación de riesgo del depósito atmosférico para la salud humana	84
5.4.	Contribución de fuentes a PM10 y DSPM	88
5.5.	Otras herramientas de tratamientos de datos	91
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	95
6.1.	Estado actual y tendencias de la calidad del aire en Gijón	95
6.1.1.	PM10.....	96
6.1.2.	PM2.5.....	97
6.1.3.	NO ₂	98
6.1.4.	SO ₂	100
6.1.5.	CO y O ₃	101
6.1.6.	As, Cd, Ni, Pb y BaP	106
6.1.7.	Conclusiones parciales	107
6.2.	Concentraciones, composición y contribución de fuentes a PM10.....	109
6.2.1.	Concentración de PM10.....	109
6.2.2.	Composición química	113
6.2.3.	Impacto en PM10 de las restricciones derivadas de la pandemia COVID-19 y evaluación de las condiciones meteorológicas.....	125
6.2.4.	Contribución de fuentes a PM10.....	128
6.2.5.	Conclusiones parciales	143
6.3.	Niveles, composición y contribución de fuentes a depósitos atmosféricos secos.....	146
6.3.1.	Niveles de depósitos atmosféricos secos	146
6.3.2.	Composición química	147
6.3.3.	Microscopía electrónica de barrido.....	153
6.3.4.	Impacto en depósitos atmosféricos secos de las restricciones derivadas de la pandemia COVID-19 y evaluación de las condiciones meteorológicas.....	158
6.3.5.	Evaluación del riesgo para la salud.....	165
6.3.6.	Contribución de fuentes.....	170

6.3.7. Conclusiones parciales	178
7. CONCLUSIONES GENERALES.....	185
8. TRABAJOS FUTUROS	189
REFERENCIAS.....	191

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Abundancia de elementos químicos en la corteza terrestre en porcentaje másico y ratio másica entre los diferentes elementos (X) y Al (Modificado de Lide, 2005).	24
Tabla 1.2. Composición del agua de mar ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) y ratio másica entre los diferentes iones (X) y Na^+ (Lide, 2005).	25
Tabla 1.3. Valores límite, valores objetivo y niveles críticos establecidos en el Real Decreto 102/2011 y guías establecidas por la OMS (2021).	38
Tabla 4.1. Carburantes utilizados en el parque de vehículos de Asturias en 2019 (DGT, 2020).	52
Tabla 4.2. Emisiones a la atmósfera ($\text{t}\cdot\text{año}^{-1}$) de instalaciones PRTR en el área de Gijón en el año 2019 (PRTR, 2020).	57
Tabla 5.1. Índices de diagnóstico utilizados en bibliografía para la identificación de fuentes de PAHs. Modificada de Tobiszewski y Namieśnik (2012).	76
Tabla 5.2. Resumen de valores aceptados en el diagnóstico de estimación de errores de la solución PMF.	90
Tabla 6.1. Número de superaciones anuales del VLD en PM10 en Gijón.	96
Tabla 6.2. Número de superaciones anuales del valor guía de O_3 troposférico recomendado por la OMS. Las superaciones del VO para la protección de la salud humana marcado por la normativa (Real Decreto 102/2011) están indicadas entre paréntesis (≤ 25 superaciones anuales para cumplir normativa).	104
Tabla 6.3. Descuentos de PM10 por episodios naturales de aportes transfronterizos de PM10 entre 28/05/2019 y 28/09/2020 en Niembro, Asturias (MITERD, 2021b). No aparecen en esta tabla los días de aportación nula.	111
Tabla 6.4. Concentración mínima, media, desviación estándar (SD) y máxima, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, de los componentes mayoritarios determinados en las muestras de PM10 en Gijón entre mayo de 2019 y septiembre de 2020.	113

Tabla 6.5. Concentración mínima, media, desviación estándar (SD) y máxima, en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, de elementos traza determinados en las muestras de PM10 en Gijón entre mayo de 2019 y septiembre de 2020.	114
Tabla 6.6. Concentración mínima, media, desviación estándar (SD) y máxima, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, de materia mineral, aerosol marino, materia orgánica (OM), carbono elemental (EC), aerosol inorgánico secundario (SIA), Fe industrial, K procedente de la quema de biomasa (Kbb), metales (Σ Elementos traza) y material indeterminado determinados indirectamente en PM10 en Gijón en el periodo de mayo de 2019 a septiembre de 2020.	114
Tabla 6.7. Concentración mínima, media, desviación estándar (SD) y máxima, en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, de compuestos orgánicos en PM10 en Gijón en el periodo de mayo de 2019 a septiembre de 2020.	120
Tabla 6.8. Datos de entrada para la realización del modelo PMF en PM10.	130
Tabla 6.9. Resumen de los resultados PMF en PM10 y los diagnósticos de la estimación de errores.	131
Tabla 6.10. Nivel mínimo, medio, desviación estándar (SD) y máximo de las especies determinadas en las muestras de DSPM recogidas en Gijón entre diciembre de 2019 y junio de 2020.	148
Tabla 6.11. Porcentaje másico de Fe, muestra determinada en DSPM en cada estación.	150
Tabla 6.12. Nivel mínimo, medio, desviación estándar (SD) y máximo de las muestras de DSPM, en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, en las estaciones de muestreo de DSPM antes y después de que se establecieran las restricciones derivadas de la pandemia COVID-19.	159
Tabla 6.13. Nivel medio y desviación estándar (SD) de DSPM, en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, de muestras clasificadas en 4 grupos en función de la dirección media de viento de cada muestra y muestras asociadas a cada grupo, en %, en las 5 estaciones de muestreo de DSPM.	163
Tabla 6.14. Concentración de exposición (C) de DSPM, dosis de referencia (D_{ref}) y factor de pendiente (sf). Datos de D_{ref} y sf de USEPA (2020), excepto para Pb (WHO, 2017).	167

Tabla 6.15. Resultados del cociente de riesgo (HQ) para las 3 vías de exposición (ingestión, inhalación y dérmica) y del índice de riesgo no cancerígeno (HI) en EMA y Naval para niños y adultos. HQ y HI >1.0 están señalados en rojo por superar el límite aceptable.....	168
Tabla 6.16. Resultados del riesgo cancerígeno (CR) para las 3 vías de exposición (ingestión, inhalación y dérmica) y del riesgo cancerígeno global (RISK) de las especies cancerígenas As y Ni en EMA y Naval para niños y adultos. CR y RISK >1.0·10 ⁻⁵ están señalados en rojo por superar el límite aceptable.....	169
Tabla 6.17. Datos de entrada para la realización del modelo PMF en los DSPM para cada estación.	171
Tabla 6.18. Resumen de los resultados PMF en DSPM y los diagnósticos de la estimación de errores.	171

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Distribuciones de tamaño típicas en función del número (línea rosa) y del volumen (línea morada) de partículas atmosféricas por centímetro cúbico en el aire, procesos de eliminación (flechas verdes), fuentes de partículas (elipses grises) y procesos de formación (rectángulos blancos y flechas). Modificado de Gieré y Querol (2010).	23
Figura 1.2. Aproximaciones para la estimación de la contribución de fuentes de contaminación atmosférica mediante modelos de receptor. Los modelos específicos están señalados en cursiva con flechas discontinuas (Viana et al., 2008).....	36
Figura 4.1. Temperatura media anual en Asturias en el periodo 2010-2020. Modificada de González y Anadón (2011).	46
Figura 4.2. Temperatura media mensual en el periodo 2010-2020 en base a datos AEMET estación Puerto-Gijón, 1208H.....	46
Figura 4.3. Radiación solar en Asturias (Sancho et al., 2012).....	47
Figura 4.4. Precipitación acumulada anual en Asturias en el periodo 2000-2009. Modificada de González y Anadón (2011).	48
Figura 4.5. Precipitación media acumulada mensual en el periodo 2010-2020 en base a datos AEMET estación Puerto-Gijón, 1208H.....	48
Figura 4.6. Humedad relativa media mensual en el periodo 2010-2020 en base a datos AEMET estación Puerto-Gijón, 1208H.....	49
Figura 4.7. Rosa de vientos anual (izda.) y estacional (dcha.) en el periodo 2013-2020 en base a los datos de AEMET estación Puerto-Gijón, 1208H.	49
Figura 4.8. Rosa de vientos general (izda.) y estacional (dcha.) entre el 17/05/2019 y el 30/07/2020 en base a los datos proporcionados por el Principado de Asturias de la unidad móvil de control de calidad del aire situada en el barrio de Jove.	50
Figura 4.9. Evolución de la población de Gijón. Datos de INE (2021).....	51
Figura 4.10. Parque de vehículos de Gijón en 2019 (DGT, 2020).	52

Figura 4.11. Sistema de calefacción disponible en viviendas en el Principado de Asturias. % sobre el total de viviendas (INE, 2008).....	53
Figura 4.12. Distribución de concentraciones de NH ₃ atmosférico promediada medida por el instrumento IASI e identificación de fuentes puntuales a nivel global. Modificado de (IASI, 2021).....	55
Figura 4.13. Ubicación de las estaciones de medida de PM10 y DSPM y de las principales actividades industriales de la zona oeste de la Aglomeración de Gijón. Modificado de Google Earth.....	56
Figura 5.1. Estaciones de la red de control de calidad del aire en el Principado de Asturias en la Aglomeración de Gijón. Modificado de Google Earth.	65
Figura 5.2. Localización de la unidad móvil de control de calidad del aire ubicada en el barrio de Jove, Gijón. Modificado de Google Earth.	67
Figura 5.3. Captador de alto volumen secuencial MCV CAV-A/MSb instalado en la unidad móvil de control de calidad del aire y detalle del cabezal de corte PM10.	68
Figura 5.4. Ubicación de las estaciones de muestreo de DSPM y las estaciones meteorológicas.	79
Figura 5.5. Captador de DSPM conformado por una bandeja cuadrada de metacrilato de 1 m ² con paredes laterales de 0.05 m de altura, separables de la base, que evitan la pérdida de muestra una vez depositada.....	81
Figura 5.6. Clasificación de los orígenes de las masas de aire en 7 sectores: Atlántico N, Europeo, Mediterráneo, Africano N, Atlántico SW, Atlántico NW-W y Regional.	92
Figura 5.7. Retrotrayectoria HYSPLIT de las masas de aire del día 28/05/2019.	92
Figura 5.8. Mapas de NAAPS (Navy Research Laboratory, Monterey, USA) de concentración en superficie de aerosol carbonoso (smoke), sulfato y de polvo mineral.	93
Figura 5.9. Mapas BSC de concentración de polvo mineral en superficie.....	93
Figura 6.1. Concentraciones medias anuales de PM10, PM2.5, NO ₂ , SO ₂ y CO registradas en las estaciones de la red de control de la calidad del aire de la Aglomeración de Gijón.	

La línea roja indica el VLA y la línea negra indica el nivel crítico establecidos en el Real Decreto 102/2011..... 95

Figura 6.2. Tendencia temporal de la concentración de PM10 en las estaciones Argentina, Castilla, Constitución, H. Felgueroso, Montevil y S. Bárbara de la Aglomeración de Gijón. Los puntos azules muestran la concentración media mensual. La línea sólida roja muestra la tendencia estimada y las líneas rojas discontinuas muestran los intervalos al 95% de confianza en la pendiente. '***', '**', '*', y '+' indican una significancia de la tendencia de 0.001, 0.01, 0.05 y 0.1, respectivamente..... 97

Figura 6.3. Tendencia temporal de la concentración de PM2.5 en las estaciones Constitución, Montevil y S. Bárbara de la Aglomeración de Gijón. Los puntos azules muestran la concentración media mensual. La línea sólida roja muestra la tendencia estimada y las líneas rojas discontinuas muestran los intervalos al 95% de confianza en la pendiente. '***', '**', '*', y '+' indican una significancia de la tendencia de 0.001, 0.01, 0.05 y 0.1, respectivamente..... 98

Figura 6.4. Tendencia temporal de la concentración de NO₂ en las estaciones Argentina, Castilla, Constitución, H. Felgueroso, Montevil y S. Bárbara de la Aglomeración de Gijón. Los puntos azules muestran la concentración media mensual. La línea sólida roja muestra la tendencia estimada y las líneas rojas discontinuas muestran los intervalos al 95% de confianza en la pendiente. '***', '**', '*', y '+' indican una significancia de la tendencia de 0.001, 0.01, 0.05 y 0.1, respectivamente. 99

Figura 6.5. Tendencia temporal de la concentración de SO₂ en las estaciones Argentina, Castilla, Constitución, H. Felgueroso y Montevil de la Aglomeración de Gijón. Los puntos azules muestran la concentración media mensual. La línea sólida roja muestra la tendencia estimada y las líneas rojas discontinuas muestran los intervalos al 95% de confianza en la pendiente. '***', '**', '*', y '+' indican una significancia de la tendencia de 0.001, 0.01, 0.05 y 0.1, respectivamente. 101

Figura 6.6. Concentraciones anuales máximas de CO y percentil 93.2 de O₃ calculadas a partir de las máximas diarias de las medias móviles octohorarias registradas en las estaciones de la red de control de la calidad del aire de la Aglomeración de Gijón. La

línea roja indica el VL y la línea negra indica el VO establecidos en el Real Decreto 102/2011.	102
Figura 6.7. Tendencia temporal de las máximas diarias de las medias móviles octohorarias de la concentración de CO en las estaciones Argentina, Castilla, Constitución, H. Felgueroso y S. Bárbara de la Aglomeración de Gijón. Los puntos azules muestran la concentración media mensual. La línea sólida roja muestra la tendencia estimada y las líneas rojas discontinuas muestran los intervalos al 95% de confianza en la pendiente. '****', '**', '*', y '+' indican una significancia de la tendencia de 0.001, 0.01, 0.05 y 0.1, respectivamente.....	103
Figura 6.8. Media de las concentraciones máximas diarias de las medias móviles octohorarias de O ₃ en temporada alta (6 meses consecutivos con mayor concentración media móvil de O ₃) registradas en las estaciones de la red de control de la calidad del aire de la Aglomeración de Gijón. La línea negra indica el VO establecido en el Real Decreto 102/2011.....	104
Figura 6.9. Tendencia temporal del percentil 93.2 anual de concentración de O ₃ en las estaciones Argentina, Castilla, Constitución, H. Felgueroso y Montevil de la Aglomeración de Gijón. Los puntos azules muestran la concentración media mensual. La línea sólida roja muestra la tendencia estimada y las líneas rojas discontinuas muestran los intervalos al 95% de confianza en la pendiente. '****', '**', '*', y '+' indican una significancia de la tendencia de 0.001, 0.01, 0.05 y 0.1, respectivamente.....	106
Figura 6.10. Concentraciones medias anuales de As, Cd, Ni, BaP y Pb en PM ₁₀ registradas en la estación Constitución de la red de control de la calidad del aire de la Aglomeración de Gijón. La línea roja indica el VLA y la línea negra indica el VOA establecidos en el Real Decreto 102/2011.....	107
Figura 6.11. Concentración diaria de PM ₁₀ en Gijón entre mayo de 2019 y septiembre de 2020.....	109
Figura 6.12. Concentración media en función del día de la semana e intervalos de confianza al 95% de PM ₁₀ (en µg·m ⁻³) entre mayo de 2019 y septiembre de 2020. ..	111
Figura 6.13. Concentración media mensual e intervalos de confianza al 95% de PM ₁₀ (en µg·m ⁻³) entre junio de 2019 y septiembre de 2020.....	112

Figura 6.14. Composición media de PM10 (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y %) en Gijón en el periodo de mayo de 2019 a septiembre de 2020: Materia Mineral/Crustal, Aerosol Marino, Materia Orgánica (OM), Carbono Elemental (EC), Aerosoles Inorgánicos Secundarios (SIA: SO_4^{2-} -no marino, NO_3^- y NH_4^+), Fe industrial, Elementos traza y fracción indeterminado.	116
Figura 6.15. Correlación entre las concentraciones de Fe industrial y Ca mineral.	117
Figura 6.16. Concentraciones medias en escala logarítmica de elementos mayores y traza determinadas en Gijón en PM10 en mayo 2019 a septiembre 2020 (punto azul) comparadas con rango de concentraciones (mínima, media y máxima, barra amarilla) medidas en estaciones de fondo urbano en España (MITERD-CSIC, datos no publicados de Bailén, Barcelona, Madrid-Vallecas, Madrid-E. Aguirre, Manlleu y Sagunto).....	118
Figura 6.17. Concentraciones medias en escala logarítmica de aerosol marino, materia mineral, Fe industrial, EC, OC, SIA y Traza en PM10 en Gijón entre mayo de 2019 y septiembre de 2020 (punto azul) comparadas con rango de concentraciones (mínima, media y máxima, barra amarilla) medidas en estaciones de fondo urbano en España (MITERD-CSIC, datos no publicados de Bailén, Barcelona, Madrid-Vallecas, Madrid-E. Aguirre, Manlleu y Sagunto).	119
Figura 6.18. Correlación entre las concentraciones de benzo(a)pireno (BaP), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (CHR), benzo(b,j,k)fluoranteno (BFL), benzo(e)pireno (BeP), indeno(1,2,3-c,d)pireno (indenoP) y benzo(g,h,i)perileno (BgP).	121
Figura 6.19. Índices de diagnóstico de PAHs: BaP/BgP, BaA/(BaA+CHR), indenoP/iIndenoP+BgP), BaP/(BaP+CHR).	122
Figura 6.20. Correlación entre las concentraciones de 17a(H)21 β (H)-29-norhopano (NHOP) y 17a(H)21 β (H)-hopano (HOP).....	124
Figura 6.21. Correlación entre las concentraciones de levoglucosano (LEV), galactosano (GAL) y manosano (MAN).	124
Figura 6.22. Correlación entre las concentraciones de benzo(a)pireno (BaP), 17a(H)21 β (H)-29-norhopano (NHOP) y levoglucosano (LEV).....	125
Figura 6.23. Diagramas de cajas de las concentraciones de PM10, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, comparando los periodos A (01/03/2020 – 14/03/2020 vs. 15/03/2020 -28/03/2020) y B (28/05/2019	

– 21/06/2019 vs. 28/05/2020 – 21/06/2020), representando la mediana (línea horizontal en la caja), la media (cuadrado negro), los cuartiles Q1 y Q3 (límites inferior y superior de la caja), los máximos y mínimos no atípicos (bigotes o líneas verticales) y valores atípicos (puntos grises). Se consideran atípicos los valores $<(Q1-1.5 \cdot IQR)$ o $>(Q3+1.5 \cdot IQR)$, donde IQR es el rango intercuartílico. Rosas de viento de los periodos correspondientes (dcha.). Los círculos concéntricos representan la frecuencia por dirección de viento en %. Los colores y el ancho de las paletas indican la velocidad del viento. 'mean' indica la velocidad media del viento y 'calm' es el porcentaje de casos en los que la velocidad del viento se registró como cero. 126

Figura 6.24. Diagramas de cajas de la composición de PM10, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, comparando el periodo de antes (01/03/2020 – 14/03/2020) y durante (15/03/2020 - 28/03/2020) el confinamiento estricto, representando la mediana (línea horizontal en la caja), la media (cuadrado negro), los cuartiles Q1 y Q3 (límites inferior y superior de la caja), los máximos y mínimos no atípicos (bigotes o líneas verticales) y valores atípicos (puntos grises). Se consideran atípicos los valores $<(Q1-1.5 \cdot IQR)$ o $>(Q3+1.5 \cdot IQR)$, donde IQR es el rango intercuartílico..... 128

Figura 6.25. Concentración de PM10 de las muestras caracterizadas químicamente. 129

Figura 6.26. Concentración media de polvo en superficie ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) pronosticada por WMO SDS-WAS para el 28/02/2020. 129

Figura 6.27. Contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de PM10 en Gijón, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y %. 131

Figura 6.28. Perfiles de concentración (columnas azules, eje izdo.) y de variación explicada (círculos rojos, eje dcho.) de la ejecución base de PMF para los factores identificados que contribuyen al PM10 en Gijón. Los intervalos DISP obtenidos en la estimación de errores están superpuestos (promedio como círculos abiertos y valores mínimos y máximos como barras de error, eje izdo.). 132

Figura 6.29. Evolución temporal de la contribución de los factores identificados que contribuyen al PM10 en Gijón, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, entre mayo de 2019 y septiembre de 2020. 133

Figura 6.30. Gráfico polar de concentración del factor 1 “Quema de biomasa”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	135
Figura 6.31. Gráfico polar de concentración del factor 2 “Combustión siderúrgica”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	136
Figura 6.32. Gráfico polar de concentración del factor 3 “Nitrato secundario”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	136
Figura 6.33. Mapas NAAPs (Navy Research Laboratory, USA) de concentración en superficie de SO_4^{2-} que llega a Gijón los días 24/07/2019,26/08/2019, 26/04/2020 y 17/07/2020 a las 12:00 UTC.....	137
Figura 6.34. Gráfico polar de concentración del factor 4 “Sulfato secundario”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	138
Figura 6.35. Gráfico polar de concentración del factor 5 “Sínter”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	139
Figura 6.36. Gráfico polar de concentración del factor 6 “Emisiones fugitivas de resuspensión procedentes de la industria siderúrgica”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	140
Figura 6.37. Gráfico polar de concentración del factor 7 “Fuente difusa local”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	141
Figura 6.38. Gráfico polar de concentración del factor 8 “Aerosol marino”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	142
Figura 6.39. Localización de la unidad móvil de control de calidad del aire (estación de medida de PM10) respecto a la ría de Avilés y el Mar Cantábrico.	142
Figura 6.40. Diagrama de cajas en escala logarítmica de los niveles de DSPM total, Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn y Na, en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, de muestras DSPM recogidas en las estaciones EMA, Laboratory, Lauredal, Naval y Tranqueru (n = 30 muestras en cada estación) desde diciembre de 2019 hasta junio de 2020, representando la mediana (línea horizontal en la caja), la media (cuadrado negro), los cuartiles Q1 y Q3 (límites inferior y superior de la caja), los máximos y mínimos no atípicos (bigotes o líneas verticales) y valores atípicos	

(puntos grises). Se consideran atípicos los valores $<(Q1-1.5 \cdot IQR)$ o $>(Q3+1.5 \cdot IQR)$, donde IQR es el rango intercuartílico.	147
Figura 6.41. Correlación de Spearman entre los niveles de los 7 elementos mayoritarios y la masa total de DSPM para las 5 estaciones.	152
Figura 6.42. Micrografía SEM de partículas esféricas enriquecidas en Fe en muestras de DSPM recogidas en Lauredal (a) y Naval (b).	154
Figura 6.43. Micrografía SEM de partículas con morfología angular enriquecidas en Fe en muestras de DSPM recogidas en Lauredal (a) y Laboratory (b).....	154
Figura 6.44. Micrografía SEM de partículas de $CaCO_3$ en muestras de DSPM recogidas en Naval (a) y EMA (b).	155
Figura 6.45. Micrografía SEM de la recristalización del NaCl en muestra de DSPM recogida en Lauredal.	155
Figura 6.46. Micrografía SEM de partículas de origen orgánico en muestras de DSPM recogidas en Naval.....	156
Figura 6.47. Micrografías SEM de la muestra de DSPM recogida en Tranqueru el 23/06/2020.....	157
Figura 6.48. Diagrama de cajas en escala logarítmica de los niveles de DSPM y los elementos mayoritarios analizados, expresados en $mg \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$, en muestras recogidas en las 5 estaciones antes ($n = 21$ muestras en cada estación) y durante las restricciones ($n = 19$ muestras en cada estación) desde diciembre de 2019 hasta junio de 2020, representando la mediana (línea horizontal en la caja), la media (cuadrado negro), los cuartiles Q1 y Q3 (límites inferior y superior de la caja), los máximos y mínimos no atípicos (bigotes o líneas verticales) y valores atípicos (puntos grises). Se consideran atípicos los valores $<(Q1-1.5 \cdot IQR)$ o $>(Q3+1.5 \cdot IQR)$, donde IQR es el rango intercuartílico.	161
Figura 6.49. Rosas de viento en las estaciones meteorológicas MS1, MS2, MS3 y MS4 considerando todo el período de muestreo (izda.) y antes y durante las restricciones (dcha.). Los círculos concéntricos representan la frecuencia por dirección de viento en %. Los colores y el ancho de las paletas indican la velocidad del viento. 'mean' indica la	

velocidad media del viento y 'calm' es el porcentaje de casos en los que la velocidad del viento se registró como cero. 163

Figura 6.50. Diagrama de cajas de los niveles de DSPM, expresados en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, en función de la dirección de viento media a la que se asocia cada muestra (W, N, E y S) para las 5 estaciones de muestreo, representando la mediana (línea horizontal en la caja), la media (cuadrado negro), los cuartiles Q1 y Q3 (límites inferior y superior de la caja), los máximos y mínimos no atípicos (bigotes o líneas verticales) y valores atípicos (puntos grises). Se consideran atípicos los valores $<(\text{Q1}-1.5\cdot\text{IQR})$ o $>(\text{Q3}+1.5\cdot\text{IQR})$, donde IQR es el rango intercuartílico. 164

Figura 6.51. Diagrama de cajas de la concentración (C) de Al, As, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb y Sr, expresada en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, en muestras de DSPM recogidas en las estaciones EMA y Naval (N = 30 muestras en cada estación) desde diciembre de 2019 hasta junio de 2020, representando la mediana (línea horizontal en la caja), la media (cuadrado negro), los cuartiles Q1 y Q3 (límites inferior y superior de la caja), los máximos y mínimos no atípicos (bigotes o líneas verticales) y valores atípicos (puntos grises). Se consideran atípicos los valores $<(\text{Q1}-1.5\cdot\text{IQR})$ o $>(\text{Q3}+1.5\cdot\text{IQR})$, donde IQR es el rango intercuartílico. 166

Figura 6.52. Perfiles de concentración (columnas azules, eje izdo.) y de variación explicada (círculos rojos, eje dcho.) de la ejecución base de PMF para los factores identificados que contribuyen a los DSPM en EMA, Lauredal y Laboratory. Los intervalos DISP obtenidos en la estimación de errores están superpuestos (promedio como círculos abiertos y valores mínimos y máximos como barras de error, eje izdo.). Los gráficos circulares indican la contribución de cada factor a DSPM, en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ y en %. 172

Figura 6.53. Perfiles de concentración (columnas azules, eje izdo.) y de variación explicada (círculos rojos, eje dcho.) de la ejecución base de PMF para los factores identificados que contribuyen a los DSPM en Naval y Tranqueru. Los intervalos DISP obtenidos en la estimación de errores están superpuestos (promedio como círculos abiertos y valores mínimos y máximos como barras de error, eje izdo.). Los gráficos circulares indican la contribución de cada factor a DSPM, en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ y en %. 173

Figura 6.54. Evolución temporal de la contribución de los factores identificados que contribuyen a los DSPM en Gijón, en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, entre diciembre de 2019 y junio de 2020..... 174

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica se define como la presencia de contaminantes, sustancias contaminantes o formas de energía que puedan afectar o suponer un riesgo para la salud o el bienestar humano, los ecosistemas o bienes de cualquier naturaleza (EEA, 2020). Actualmente es una de las principales causas ambientales de muerte prematura en la población europea. Según el estudio global impulsado por la Organización Mundial de la Salud (OMS), sobre las causas de mortalidad y enfermedad (Vos et al., 2020), el agravamiento de enfermedades cardiovasculares, accidentes cerebrovasculares, enfermedades pulmonares y cáncer de pulmón es la razón más común de muerte prematura atribuible a la contaminación atmosférica. Este estudio señala la contaminación atmosférica como el cuarto factor de riesgo en cuanto a mortalidad a nivel global. A pesar de las importantes mejoras en la calidad del aire en las 2 últimas décadas en España (MITERD, 2021a; Querol et al., 2014), durante el año 2019 se estimaron 11 761 muertes prematuras asociadas a la contaminación atmosférica: 4485 por enfermedades respiratorias crónicas, 4298 por enfermedades cardiovasculares, 1529 por neoplasias, 869 por diabetes y enfermedades renales y 580 por infecciones respiratorias (The Lancet, 2020).

Atendiendo al riesgo para la salud humana, según la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA, *European Environmental Agency*), los contaminantes más importantes en Europa son el material particulado atmosférico en suspensión (PM), el dióxido de nitrógeno (NO₂) y ozono troposférico (O₃) (EEA, 2020). La exposición a altas concentraciones de PM con un diámetro aerodinámico inferior a 10 y 2.5 µm (PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente) y el aumento de la mortalidad diaria, a corto y largo plazo, han sido estrechamente relacionados y se han detectado efectos sanitarios adversos incluso en muy bajas concentraciones (OMS, 2021). El PM puede ser inhalado y penetrar en el sistema respiratorio, llegando incluso a los alveolos pulmonares, en el caso de PM_{2.5}, o incluso al sistema circulatorio, en el caso de PM_{0.1} (PM con un diámetro aerodinámico inferior a 0.1 µm), e introducir sustancias nocivas que pueden agravar patologías previas. Se estima que, en los 27 estados miembros de la Unión Europea (EU-27), se produjeron 307 000 muertes prematuras en 2019 debido a la exposición prolongada a

PM2.5, lo que supone una reducción del 33% en respecto a los datos registrados en 2005 (EEA, 2021a). La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, *International Agency for Research on Cancer*) ha clasificado la contaminación del aire en general y PM como cancerígenos (IARC, 2013).

La exposición a NO₂ puede producir efectos adversos en la salud como la inflamación de las vías aéreas, afecciones de órganos, como hígado o bazo, o de sistemas, como el sistema circulatorio o el inmunitario, que propician a su vez infecciones pulmonares e insuficiencias respiratorias (OMS, 2021). Durante el año 2019, 40400 muertes prematuras en EU-27 se asociaron a la exposición a NO₂, lo que supone una reducción del 66% respecto a los datos registrados en 2005 (EEA, 2021a, 2021b).

La exposición a elevados niveles de O₃ troposférico puede originar problemas respiratorios sobre la salud humana (irritación, inflamación, insuficiencias respiratorias, asma) y puede contribuir a incrementar la mortalidad prematura. Las 16800 muertes prematuras en Europa atribuidas a la exposición prolongada a O₃ en 2019 suponen un incremento del 4% respecto a los datos registrados en 2005 (EEA, 2021a, 2021b).

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs, *polycyclic aromatic hydrocarbons*), entre los que se encuentra el benzo(a)pireno (BaP), también son importantes en el control de la contaminación atmosférica por su carácter bioacumulativo y cancerígeno (IARC, 2012a). El BaP se utiliza como indicador de la presencia de PAHs.

La contaminación atmosférica tiene también un importante impacto ambiental, afectando directamente a la flora, la fauna y la calidad del agua y el suelo y, consecuentemente, a todo el ecosistema. Los contaminantes con mayor impacto ambiental actualmente en Europa son O₃ (produce daños a cultivos y otra vegetación, perjudica su crecimiento y afecta a la biodiversidad), amoníaco (NH₃) y óxidos de nitrógeno (NO_x). La deposición de compuestos nitrogenados causa eutrofización, provocando un aporte en exceso de nutrientes que puede acarrear cambios en la diversidad e invasiones de nuevas especies en los ecosistemas acuáticos (EEA, 2020).

La fracción sedimentable del material particulado atmosférico (también denominada depósitos o deposición atmosférica) tiene menos efecto sobre la salud humana por vía inhalatoria debido al mayor tamaño de las partículas que lo componen. No obstante,

perjudica el bienestar de la población causando daños a los bienes e intereses civiles e, incluso, puede tener efectos perjudiciales en la salud humana por otras vías de exposición como la vía por ingestión o la vía dérmica. Tiende a depositarse en las proximidades de las fuentes que la generan y puede causar ensuciamiento en entornos residenciales y urbanos, degradación de materiales que perjudica el uso y disfrute de la propiedad y alteración de las actividades normales de la sociedad (Machado et al., 2018). El depósito de estas partículas sobre la vegetación provoca la variación de las propiedades ópticas de las hojas, con la consecuente disminución de la actividad fotosintética y la decoloración y descomposición de los materiales, entre otros efectos (Mohapatra y Biswal, 2014). En relación con su composición, la emisión de material particulado sedimentable puede incrementar la concentración de metales pesados en los suelos y ser causa de la eutrofización, acidificación y nitrificación. A nivel estatal no existe normativa regulatoria desde 2002 tras la derogación del Decreto 833/1975, de 6 de febrero, que establecía $300 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ como nivel máximo de partículas sedimentables. No obstante, a nivel autonómico sí hay algunas comunidades que han desarrollado normativa al respecto.

1.1. Material particulado en suspensión y depósitos atmosféricos

Un indicador representativo común de la contaminación atmosférica es el PM, formado por una mezcla heterogénea de partículas sólidas y líquidas de sustancias orgánicas e inorgánicas suspendidas en el aire, que varía continuamente sus niveles y características en el espacio y en el tiempo (OMS, 2013). La suspensión del PM en la atmósfera conforma el aerosol atmosférico.

1.1.1. Material particulado en suspensión

La clasificación de los componentes del PM se puede realizar en función de su mecanismo de formación, tamaño, propiedades fisicoquímicas, origen o potenciales efectos en la salud y el medio ambiente.

1.1.1.1. Mecanismos de formación

El PM puede ser emitido por gran variedad de fuentes antropogénicas estacionarias y móviles, así como por fuentes naturales, aunque una gran proporción se puede formar en la propia atmósfera a partir de gases precursores. Se clasifican como partículas primarias o secundarias en función de su mecanismo de formación.

Las partículas emitidas directamente a la atmósfera como sólidos o líquidos desde la fuente de emisión se denominan partículas primarias (PM primario). Las partículas secundarias (PM secundario) se forman en la atmósfera como resultado de procesos de nucleación y condensación a partir de especies gaseosas precursoras (Heal et al., 2012). El PM secundario domina la composición del PM_{2.5} urbano y regional, llegando a contribuir un 70% en varias ciudades europeas (Amato et al., 2016). Además, el PM secundario presenta gradientes espaciales de concentración más suaves que el PM primario, ya que los procesos de formación no se producen de forma instantánea y por tanto los gases precursores ya se han dispersado (Diamantopoulou et al., 2016). Las reacciones químicas y procesos físicos que generan PM secundario involucran NO_x, óxidos de azufre (SO_x), NH₃ y un gran número de componentes orgánicos volátiles (VOCs, *volatile organic compounds*), que se oxidan formando aerosol inorgánico secundario

(SIA, *secondary inorganic aerosol*) y aerosol orgánico secundario (SOA, *secondary organic aerosol*) (Squizzato et al., 2013).

1.1.1.2. Tamaño de partícula

Aunque no todas las partículas son esféricas, la clasificación por tamaños se realiza en función de su diámetro aerodinámico equivalente. A grandes rasgos, el material particulado en suspensión se clasifica en partículas gruesas (diámetro $>2.5 \mu\text{m}$) y finas (diámetro $<2.5 \mu\text{m}$), dentro de las que se distinguen las ultrafinas (diámetro inferior a $0.1 \mu\text{m}$).

La normativa y los métodos de muestreo del PM atmosférico se centran en el tamaño de las partículas, ya que es el principal factor limitante para la mayor o menor penetración en las vías respiratorias (OMS, 2013). Las redes de control de calidad del aire llevan a cabo, generalmente, la determinación de PM₁₀, que son las que presentan una mayor capacidad de acceso a las vías respiratorias y por lo tanto mayor afección a las mismas. Dentro de esta fracción, también se realiza la determinación de PM_{2.5}, que, debido a su pequeño tamaño, pueden depositarse en los alvéolos, la parte más profunda del sistema respiratorio, quedando atrapadas y pudiendo generar efectos más severos sobre la salud. El PM_{0.1} no está regulado en la legislación, pero una proporción de este no solo llega a los alveolos pulmonares, sino que de allí es capaz de alcanzar el sistema circulatorio (Cassee et al., 2019).

Dependiendo de su tamaño, las partículas se comportan de manera distinta en la atmósfera: las más pequeñas se pueden mantener suspendidas durante largos periodos y viajar hasta miles de kilómetros, mientras que las partículas más grandes no se sostienen en el aire mucho tiempo y tienden a depositarse más cerca de su lugar de emisión.

La Figura 1.1 presenta la clasificación en 4 categorías del PM en función de su diámetro aerodinámico: Nucleación, Aitken, Acumulación y Gruesa/Mecánica. La distribución del PM por su número está dominada por las modas de Nucleación y Aitken, mientras que por su volumen o masa está dominada por la moda de Acumulación y Gruesa/Mecánica (Gieré y Querol, 2010; Seinfeld y Pandis, 2016):

- Moda de Nucleación (<0.01 μm): partículas resultantes de la nucleación, o formación de nuevas partículas a partir de gases precursores. Una vez formadas, crecen por condensación y aglomeración. Debido a la baja ratio masa/carga estas partículas se aglomeran rápidamente y su tiempo de residencia por ello (y por el crecimiento a más de 10 nm por procesos de condensación) es corto (horas) (Kulmala et al., 2012). La nucleación solo se puede dar en condiciones de baja concentración de aerosoles (donde se favorece la generación de nuevas partículas y no la condensación), y generalmente en condiciones de alta radiación solar (Kulmala et al., 2013).
- Moda Aitken (0.01 – 0.10 μm): partículas resultantes de procesos rápidos de coagulación de partículas de la moda de Nucleación o de procesos de condensación sobre estas mientras están en suspensión. Los principales mecanismos de transferencia de partículas de la moda Aitken a la moda de Acumulación son la coagulación y el crecimiento por condensación de vapores formados por reacciones químicas sobre partículas existentes (Kulmala et al., 2012).
- Moda de Acumulación (0.10 – 2.5 μm): partículas generalmente procedentes de emisiones primarias y de la condensación secundaria de SOA y SIA sobre partículas ya presentes en la atmósfera o de la coagulación de partículas ultrafinas. La eliminación de partículas de la moda de Acumulación se realiza por deposición húmeda, en la que las partículas son arrastradas por las precipitaciones, o incorporación de las partículas a las gotas de las nubes que caen en forma de lluvia (Kulmala et al., 2012).
- Moda Gruesa o Mecánica (2.5 - 50 μm): partículas, generalmente primarias, resultantes de procesos mecánicos (abrasión, fragmentación y erupciones, entre otras), y precipitación (sal marina) y emisiones biogénicas (polen, esporas, fragmentos vegetales y de insectos, entre otros). La coagulación entre partículas en moda de Acumulación es un proceso lento y no transfiere partículas de manera efectiva a la moda Gruesa. La eliminación de estas partículas de la atmósfera se produce también por deposición húmeda, pero además por sedimentación o deposición seca (por acción de la gravedad y/o por impacto con superficies debido a movimientos turbulentos) (USEPA, 2009). Debido a su volumen y masa, la

velocidad de sedimentación es alta y, por tanto, los tiempos de residencia en la atmósfera son relativamente cortos.

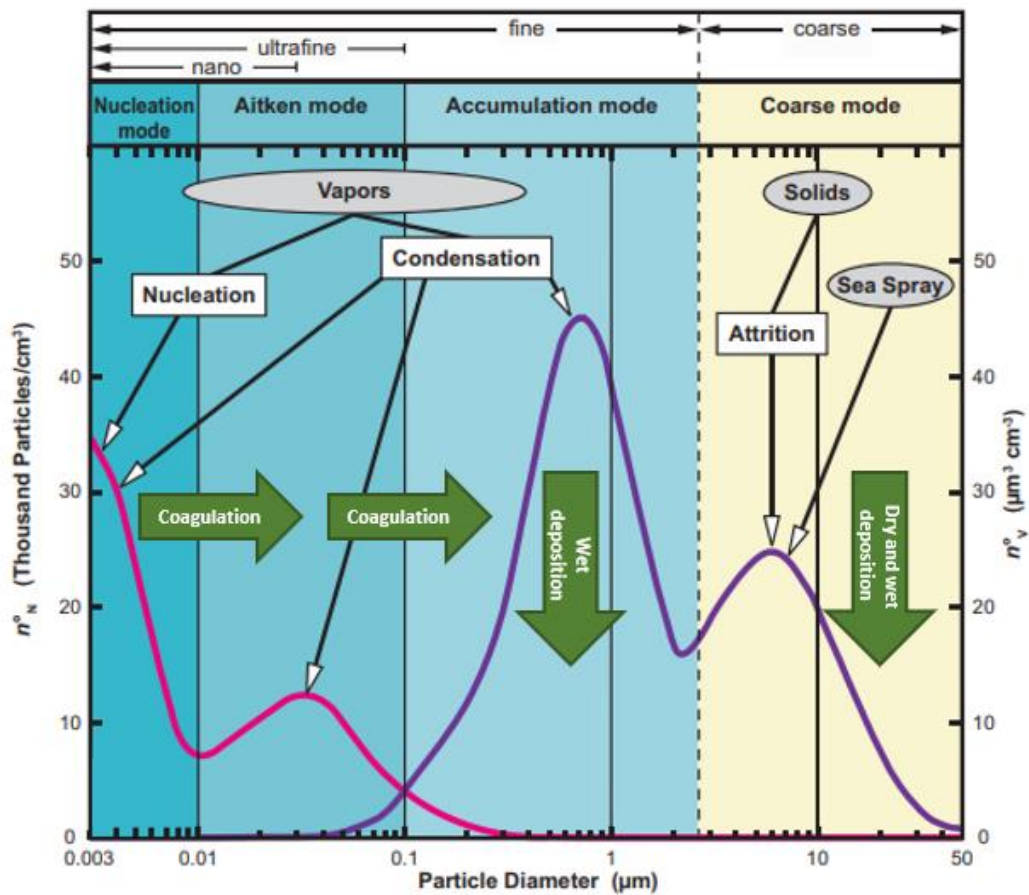


Figura 1.1. Distribuciones de tamaño típicas en función del número (línea rosa) y del volumen (línea morada) de partículas atmosféricas por centímetro cúbico en el aire, procesos de eliminación (flechas verdes), fuentes de partículas (elipses grises) y procesos de formación (rectángulos blancos y flechas). Modificado de Gieré y Querol (2010).

Las partículas ultrafinas constituyen la mayor parte de la concentración total de aerosoles en número, mientras que las partículas finas y gruesas aportan la mayor contribución de aerosoles en volumen y masa (Figura 1.1). Las partículas finas son menos susceptibles de sedimentar, lo que implica que los tiempos de residencia en la atmósfera varíen entre días y semanas, pudiendo ser transportados a largas distancias (Slezakova et al., 2013).

1.1.1.3. Composición química

Debido al amplio rango de fuentes y procesos de formación de PM, su composición química es compleja y varía marcadamente en tiempo y espacio. Generalmente, los principales constituyentes son material mineral o crustal, sal marina, carbono inquemado, especies orgánicas e inorgánicas secundarias, elementos traza y agua.

Materia mineral o crustal

La materia mineral es una de las principales fuentes naturales de PM a escala global. Sin embargo, a escala local, la contribución de materia mineral a PM depende en gran medida de la región bajo estudio, ya que se afecta por el tipo de emisiones y el clima (Viana et al., 2014). El PM mineral procede principalmente de la erosión de la corteza terrestre, la resuspensión de polvo depositado sobre las urbes por la acción del viento o el tráfico, el transporte desde regiones áridas, las actividades agrícolas, de construcción u otros procesos industriales (minería, cemento o cerámica, entre otros).

La composición de la materia mineral del aerosol varía dependiendo de las características climáticas, geológicas y de las actividades antropogénicas que se llevan a cabo en una región concreta. Los principales constituyentes de la corteza terrestre son cuarzo, carbonatos (CO_3^{2-}), arcillas, feldspatos, sulfatos (SO_4^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}) y óxidos de Fe. La Tabla 1.1 presenta los contenidos medios de estos elementos minerales en la corteza terrestre (Lide, 2005).

Tabla 1.1. Abundancia de elementos químicos en la corteza terrestre en porcentaje másico y ratio másico entre los diferentes elementos (X) y Al (Modificado de Lide, 2005).

Elemento	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	Mg	K	Ti	P
% w	46	28	8.2	5.6	4.2	2.4	2.3	2.1	0.56	0.11
X/Al	5.6	3.4	1	0.68	0.51	0.29	0.28	0.26	0.07	0.01

El PM mineral está formado principalmente por partículas de moda Gruesa, aunque también afecta a la moda de Acumulación en mucha menor medida. Por su tamaño

grueso, su tiempo de permanencia en la atmósfera varía entre un día y una semana (Seinfeld y Pandis, 2016).

Aerosol marino

El aerosol marino se origina en las superficies de los mares y océanos cuando, por la acción del viento y las olas, se produce ruptura de burbujas de aire que alcanzan la superficie, resultando en la emisión de partículas a la atmósfera por la agitación de dichas superficies (Soares et al., 2016). La velocidad del viento es directamente proporcional al número de partículas de espray marino generadas (Pósfai y Molnár, 2000).

La sal marina está constituida principalmente por cloruro de sodio (NaCl), con menores contribuciones de otras sales como cloruro de magnesio (MgCl₂), sulfato de magnesio, potasio y sodio (MgSO₄, K₂SO₄ y Na₂SO₄, respectivamente) (Mészáros, 1999). En aerosoles marinos envejecidos, la interacción del NaCl con ácido nítrico (HNO₃) y/o ácido sulfúrico (H₂SO₄), provoca la formación de ácido clorhídrico (HCl) y generación de nitrato y/o sulfato de sodio (NaNO₃ y Na₂SO₄, respectivamente) particulados, lo que conlleva una disminución de la concentración de Cl⁻ en la composición del aerosol marino (White, 2008). La Tabla 1.2 muestra la concentración másica de los principales componentes del agua marina, y la ratio másica respecto al Na⁺ (Lide, 2005).

Tabla 1.2. Composición del agua de mar (mg·kg⁻¹) y ratio másica entre los diferentes iones (X) y Na⁺ (Lide, 2005).

iones	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Mg ⁺	Ca ⁺	K ⁺
mg/kg	10800	19400	2712	1290	412	399
X/Na	1	1.8	0.25	0.12	0.04	0.04

Las partículas que conforman el aerosol marino pertenecen a la moda Gruesa y, en mucha menor medida, de Acumulación, y de manera similar a lo descrito para el PM mineral, debido a esto su residencia en la atmósfera es corta comparada con la de otros componentes del PM (Seinfeld y Pandis, 2016).

Aerosol inorgánico secundario (SIA)

Los principales componentes del SIA en PM son sulfatos (SO_4^{2-}), nitratos (NO_3^-) y amonio (NH_4^+), que se presentan generalmente como sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) y nitrato de amonio (NH_4NO_3) (Stockwell et al., 2003). Se originan por la neutralización del H_2SO_4 y HNO_3 , los cuales provienen de la oxidación atmosférica de dióxido de azufre (SO_2) y NO_x , respectivamente, con NH_3 , principalmente emitido por la agricultura y la ganadería, pero con contribuciones relevantes industriales, del tráfico y de la gestión de residuos (Seinfeld y Pandis, 2016).

Las fuentes emisoras de SO_x , NO_x y NH_3 pueden ser locales o lejanas, ya que la escasez de lluvia favorece su permanencia en la atmósfera y la dinámica atmosférica posibilita su tránsito a distancias considerables (Diamantopoulou et al., 2016). Los SO_x proceden principalmente de procesos de combustión de carbón y fueloil y de erupciones volcánicas. Los NO_x proceden principalmente del tráfico, las emisiones industriales, generación eléctrica y emisiones domésticas y residenciales.

La neutralización del H_2SO_4 generalmente prevalece sobre la del HNO_3 , aunque la producción de sulfatos y nitratos secundarios depende en gran medida de numerosos factores meteorológicos (como la radiación solar, la temperatura y la humedad) y químicos (como la concentración de precursores en la atmósfera y la concentración de oxidantes como O_3 y radical hidroxilo (OH)) (Squizzato et al., 2013).

Aerosol orgánico (OA) y PM carbonoso

Los compuestos orgánicos constituyen una gran fracción del PM fino (20-90% del $\text{PM}_{2.5}$ de entornos remotos, rurales y urbanos) (Jimenez et al., 2009). El aerosol orgánico (OA, *organic aerosol*) está formado por compuestos orgánicos como PAHs, alcanos, alquenos, celulosa y ácidos carboxílicos, entre los dominantes (Seinfeld y Pandis, 2016). Sin embargo, sólo una pequeña parte de esta compleja mezcla (entre el 10 y el 40%) se suele analizar en estudios de caracterización del PM (Levin y Cotton, 2009).

La oxidación atmosférica de VOCs, tanto antrópicos (AVOCs) como biogénicos (BVOCs), respectivamente, da lugar a VOCs oxigenados (OVOCs) y a SOA. El PM orgánico emitido directamente como partículas se conoce como aerosol orgánico primario (POA, *primary organic aerosol*) (Seinfeld y Pandis, 2016). Aunque inicialmente se consideraba que el

POA de emisión de combustión (hollín) permanecía en forma de partículas y servía simplemente como núcleos inertes en los que se condensaban los SOA, se ha demostrado que la mayor parte de este POA de combustión es suficientemente volátil como para evaporarse después de la emisión y generar OVOCs que a su vez producen grandes cantidades de SOA en la proximidad de la emisión del propio POA (Robinson et al., 2007; Weitkamp et al., 2007). Este ciclo de evaporación-reacción-recondensación conduce a cambios significativos en la naturaleza química del OA y es una de las razones por las que el OA en las grandes áreas urbanas con considerables emisiones de partículas orgánicas está dominado por SOA en lugar de POA.

La mayor parte del SOA se genera a partir de VOCs (AVOCs y BVOCs) en procesos de oxidación fotoquímica. Los principales oxidantes atmosféricos son los radicales NO_3 y OH y el O_3 (Seinfeld y Pandis, 2016). Entre los AVOCs con más capacidad de generación de SOA por esta vía se incluyen casi todos los aromáticos (tolueno, benceno, xileno, entre otros), mientras que en los BVOCs (emitidos por vegetación) son pineno, limoneno e isopreno (isoprenoides), entre otros (Derwent et al., 2010).

Además del POA de combustión, una fracción importante del POA puede originarse también de la emisión de partículas del desgaste de ruedas, superficies pintadas, emisiones industriales, fragmentos vegetales y de insectos, granos de polen, esporas, bacterias y virus.

En promedio, los OAs residen en la atmósfera durante una semana o más (Seinfeld y Pandis, 2016), dependiendo de su tamaño (superior en POA e inferior en SOA).

En estudios de calidad del aire se utiliza también el término PM carbonoso, para referirse a la suma de masa de partículas con un predominio composicional de C. Aunque el PM carbonoso puede incluir el carbonato (CO_3^{2-}) del PM mineral (calcita y dolomita), generalmente está dominado por el PM orgánico (equivalente al OA y a OM, materia orgánica) y por el carbono elemental (EC, *elemental carbon*, o carbono grafitico, resultante generalmente de combustiones incompletas). Nos referimos como carbono orgánico (OC, *organic carbon*) a la concentración del C asociado al PM orgánico u OA.

El EC y el OC se analizan por métodos termo-ópticos en los que se calienta progresivamente la muestra en atmósferas controladas y el C volatilizado en esta

primera fase (OC) representa el C volatilizado del OA. Posteriormente se sube drásticamente la temperatura y la concentración de oxígeno (O₂), y se oxida el C refractario dando lugar a la medida de C en forma de EC (Cavalli et al., 2010). El EC es equivalente al C negro (BC, *black carbon*). El acrónimo BC se suele utilizar cuando la determinación se realiza por métodos ópticos (atenuación de la luz). El BC o EC se produce durante procesos de combustión de combustibles fósiles y biocombustibles (Gieré y Querol, 2010).

1.1.2. Depósitos atmosféricos

La deposición atmosférica es la vía final de eliminación de la contaminación atmosférica (Figura 1.1). La deposición húmeda es el proceso mediante el cual las especies gaseosas y particuladas se depositan en la superficie de la tierra principalmente en forma de lluvia, nieve o niebla, y es generalmente medida con colectores diseñados específicamente para excluir la deposición seca y exponer la superficie de recogida sólo durante los períodos de precipitación. La deposición seca se define como el transporte de especies gaseosas y particuladas de la atmósfera a las superficies en ausencia de precipitación (Dolske y Gatz, 1985). La deposición seca se produce por difusión browniana, transferencia gravitacional, intercepción e impacto (Castillo et al., 2017; Farmer et al., 2020). En esta tesis doctoral nos referiremos, en adelante, a los depósitos atmosféricos secos (es decir, a los depósitos de PM depositados por deposición seca) como DSPM.

La contribución relativa de estos procesos a los depósitos atmosféricos varía con el tamaño de partícula y el tipo de superficie (Farmer et al., 2020). La mayor parte de los depósitos atmosféricos en Europa se atribuyen a la deposición húmeda, aunque en las regiones del sur la contribución de la deposición seca puede incluso igualar a la deposición húmeda (Castillo et al., 2017), variando en función de distintos factores como la concentración de la especie en la atmósfera, la solubilidad de la especie en el agua, el clima y la superficie sobre la que se depositan (Seinfeld y Pandis, 2016). El tiempo de residencia en suspensión atmosférica medio del PM que genera el sedimentable es del orden de horas, frente a los días o incluso meses del PM fino en suspensión. El 80% del

PM sedimentable tiene un diámetro equivalente entre 2 y 50 μm y el 20% restante se distribuye equitativamente entre tamaños superiores e inferiores a estos (Cao et al., 2011).

Los procesos de deposición difieren según el clima, las emisiones, la forma física y química de los contaminantes y las características de la superficie receptora (Giardina et al., 2019). La solubilidad y la reactividad química de los gases pueden afectar la absorción en la superficie (Seinfeld y Pandis, 2016). El tamaño, la densidad y la forma de las partículas pueden determinar si se produce la captura por la superficie (Seinfeld y Pandis, 2016). Una superficie no reactiva puede no permitir la absorción o adsorción de ciertos gases y una superficie lisa puede provocar el rebote de partículas. Las superficies naturales, como la vegetación, aunque son muy variables y a menudo difíciles de describir teóricamente, en general promueven la deposición seca (Seinfeld y Pandis, 2016).

Las mediciones de deposición seca se pueden dividir en dos categorías generales: directas e indirectas. En los métodos directos, se realiza una determinación explícita del flujo de material a la superficie, ya sea recogiendo los DSPM en la propia superficie sobre la que se han depositado o midiendo el flujo vertical de deposición en el aire cerca de la superficie. Los métodos indirectos obtienen valores de flujo midiendo cantidades secundarias, como la concentración media o gradientes verticales de la concentración media del material depositado, y relacionando estas cantidades con el flujo. Los métodos directos requieren menos suposiciones al analizar los datos, pero generalmente exigen un esfuerzo considerablemente mayor e instrumentación más compleja (Seinfeld y Pandis, 2016).

1.1.3. Evaluación de riesgo para la salud del material particulado en suspensión y los depósitos atmosféricos.

La evaluación de riesgos para la salud humana consiste en la estimación de la naturaleza y probabilidad de efectos adversos para la salud en humanos expuestos a sustancias potencialmente tóxicas en ambientes contaminados, ahora o en el futuro. Para ello, se

tienen en cuenta las características tanto de la población objetivo como del contaminante estudiado y su concentración en el medio (USEPA, 2022).

El PM ha sido relacionado con efectos adversos a corto y largo plazo en la salud humana. Además, existe evidencia epidemiológica que respalda su relación con una mayor morbilidad y mortalidad diaria (Huang et al., 2019). Algunos sectores de la población están más expuestos y/o son más vulnerables a este contaminante dependiendo de su estilo de vida, condiciones de salud previas o edad. El sistema respiratorio, inmunológico, reproductivo, nervioso central y digestivo de los niños aún no se ha desarrollado por completo y, por lo tanto, las mismas condiciones ambientales pueden tener un mayor impacto en ellos que en los adultos (Oliveira et al., 2019).

Es mucho menos probable que las partículas gruesas (PM_{2.5-10}) se inhalen por la boca y la nariz que las partículas finas (PM_{2.5}). Sin embargo, la ingestión y el contacto dérmico también son vías importantes de exposición a PM₁₀ y PM_{2.5} (Rani et al., 2019) y los posibles efectos sobre la salud humana pueden ser relevantes. De hecho, Sobhanardakani (2018) detectó que la ingestión de polvo atmosférico era la principal vía de exposición a metales pesados en Hamedan (Irán). Los metales pesados son sustancias no biodegradables y ambientalmente persistentes (Raja et al., 2016; Sobhanardakani et al., 2018). En humanos, pueden acumularse en varios órganos (riñón, hígado, pulmones y cerebro, entre otros) dando lugar a enfermedades graves (cáncer, demencia, disfunción orgánica, hemorragia, parálisis y bronquitis, entre otros) (Briffa et al., 2020).

La deposición atmosférica por vía seca es uno de los principales procesos por los que los metales pesados se transfieren a la capa superior del suelo en las zonas urbanas (Wang et al., 2012). A pesar de su importancia y como señaló Sobhanardakani (2019), pocos estudios en la literatura evalúan el riesgo humano que representan los metales pesados en esta fracción. En la evaluación de riesgos preliminar, Negral et al. (2021) determinaron que los niveles DSPM podrían ser potencialmente peligrosos para la salud de los residentes en Gijón. Ese estudio se centró en los niveles, la composición química y la morfología de las partículas. La evaluación de riesgos para la salud humana consideró dos vías de exposición: ingestión y contacto dérmico. Los indicadores de riesgo de As, Sb y Pb en los DSPM destacaron por sus elevados valores frente al resto de elementos analizados.

La IARC ha clasificado más de mil agentes (entre los que se consideran elementos y compuestos químicos, mezclas complejas, exposiciones laborales, agentes físicos y biológicos, productos farmacéuticos y otros factores) en 4 categorías en función de la evidencia científica que respalda su carcinogenicidad en humanos: Grupo 1 (agente cancerígeno), Grupo 2A (agente probablemente cancerígeno), Grupo 2B (agente posiblemente cancerígeno) y Grupo 3 (agente no clasificable como cancerígeno) (IARC, 2012a). La contaminación atmosférica y el PM están clasificados en el Grupo 1, junto con el As y sus compuestos inorgánicos, el Be y sus compuestos, el Cd y sus compuestos, los compuestos del Ni, el Cr (IV) y el BaP, entre otros (IARC, 2016). También se encuentran dentro de este grupo otros agentes relacionados con la contaminación atmosférica como el polvo de sílice, la producción de coque, los gases emitidos por los motores diésel y, asociados a la exposición laboral, los procesos de fundición de Fe y acero y de producción de Al (IARC, 2016). En el Grupo 2 (A y B) se encuentran el Pb y sus compuestos, el Ni metálico, el Sb (III) (IARC, 2016).

1.2. Impacto de la pandemia COVID-19 en la contaminación atmosférica

El primer caso de COVID-19 se notificó en la región de Wuhan en Hubei (China) a finales de 2019 y se propagó rápidamente a otros países del mundo (Sohrabi et al., 2020). En consecuencia, la OMS caracterizó la COVID-19 como pandemia el 11/03/2020 (OMS, 2020). Esta pandemia ha provocado enormes desafíos en países de todo el mundo en los campos social, económico, ambiental y de salud, entre otros (Gautam y Hens, 2020; Khalifa et al., 2021). En España, el Gobierno declaró el estado de alarma desde el 14/03/2020 hasta el 21/06/2020 (Real Decreto 463/2020), por el que se limitó la libertad de circulación de personas, implicando severas restricciones que afectaron a las actividades industriales, el tráfico y la movilidad urbana (Querol et al., 2021). La desescalada gradual de las restricciones impuestas se hizo por fases, que fueron implementadas por territorios en función de su situación y de la evolución local de la pandemia. En Gijón, las fases 0 y 1, en las que la mayoría de las restricciones continuaron vigentes, se instauraron el 04/05/2020 y el 11/05/2020, respectivamente; y las fases 2 y 3, en las que se flexibilizaron las restricciones con la reapertura parcial de actividades con limitaciones de aforo y la reducción de las limitaciones de movilidad, se instauraron el 25/05/2020 y el 08/06/2020, respectivamente. La fase 3 finalizó el 21/06/2020, coincidiendo con el fin del estado de alarma y el comienzo de una etapa denominada nueva normalidad que supuso el fin de las restricciones (GPA, 2020).

Diferentes autores han estudiado la influencia de la pandemia en la calidad del aire. Un estudio comparativo de la concentración de PM_{2.5} en las 50 capitales más contaminadas del mundo fue realizado por Rodríguez-Urrego y Rodríguez-Urrego (2020). Este estudio comparó la contaminación durante un periodo de movilidad normal y durante el confinamiento, encontrando una reducción del 12% en promedio para PM_{2.5}. Briz-Redón et al. (2021, 2022) investigaron el impacto durante el periodo más estricto de confinamiento (del 15 de marzo al 12 de abril de 2020) sobre los contaminantes atmosféricos en varias ciudades españolas representativas, encontrando reducciones en los niveles de NO₂, monóxido de carbono (CO), SO₂ y PM₁₀. Sin embargo, encontraron una tendencia creciente de los niveles de PM_{2.5} en los primeros días de confinamiento (del 15 de marzo de 2020 al 29 de marzo de 2020) y los niveles de O₃ en todo el período. Tobías et al. (2020) estudiaron la influencia de la pandemia en PM₁₀,

NO₂, SO₂, O₃ y BC y detectaron que, después de dos semanas de confinamiento, la contaminación del aire urbano disminuyó, pero con diferencias sustanciales entre los contaminantes. La reducción más significativa se midió para BC y NO₂ (45-51%). Se observó una reducción menor para PM₁₀ (28-31%). Por el contrario, los niveles de O₃ aumentaron (33-57%). En Reino Unido, Jephcote et al. (2021) analizaron las mediciones diarias de contaminantes de NO₂, O₃ y PM_{2.5} durante el período comprendido entre el 30 de marzo de 2020 y el 5 de mayo de 2020 en todo el Reino Unido y las compararon con las mediciones durante el mismo período durante 2017-2019. Estos autores identificaron reducciones medias de NO₂ del 38% y de PM_{2.5} del 16%, mientras que las concentraciones de O₃ aumentaron un 8%, en promedio. Shehzad et al. (2020) estudiaron la influencia de la pandemia en la concentración de NO₂ en Mumbai y Delhi, dos de las ciudades más pobladas de India. Se observó una disminución sustancial de NO₂ (40-50%) en comparación con el mismo período del año anterior. Kumari y Toshniwal (2020) analizaron las diferencias entre las concentraciones mensuales de contaminantes atmosféricos en marzo, abril y mayo de 2020 con las de los mismos meses de 2019 en 12 ciudades importantes del mundo. La concentración de PM_{2.5}, PM₁₀ y NO₂ se redujo un 20-34 %, 24-47 % y 32-64 %, respectivamente. Sin embargo, se observó una menor reducción de SO₂ y aumentaron los niveles de O₃. En un área urbana de Graz, Austria, Lovric et al. (2021) analizaron la influencia del confinamiento en la concentración de NO₂, PM₁₀ y O₃, encontrando que las reducciones en la concentración promedio para el período de confinamiento fueron: 37-42% y 7-14% para NO₂ y PM₁₀, respectivamente. En concordancia con los resultados de otros autores, el aumento de la concentración de O₃ fue del 12-34%.

Querol et al. (2021) evaluaron los cambios en la calidad del aire de 11 áreas metropolitanas españolas. El CO presentó reducciones del 5 – 23% en 7 de estas áreas, mientras que las otras 4 presentaron aumentos del 2 – 40%. El SO₂ presentó reducciones generalizadas, del 4 -35%. El O₃ (evaluado en los meses de junio y julio, que son los de mayor concentración en España) presentó reducciones (principalmente en las ubicaciones rurales o suburbanas) del 7 – 17% en 8 áreas metropolitanas, pero reducciones no significativas o aumentos de hasta el 2% en las 3 áreas restantes. El PM_{2.5} presentó reducciones del 31-47%, excepto en 3 áreas que se observaron

reducciones/incrementos del 0-9%. El PM10 (tras los descuentos de contribuciones de polvo africano), presentó una reducción del 31-47%, excepto en 3 ciudades que la reducción fue del 0 - 9%. El PM2.5 (tras descuentos de contribuciones de polvo africano) presentó reducciones del 3 – 25%, excepto en un área que se registró un incremento del 3%.

En resumen, estudios recientes en zonas urbanas han puesto de manifiesto el efecto del confinamiento en principalmente cuatro contaminantes (PM10, PM2.5, NO₂ y O₃). En general, se registraron reducciones en la concentración de NO₂ y, en menor medida, de PM10 y PM2.5, mientras que la respuesta del O₃ ha sido variable dependiendo de la región y el periodo evaluado (Querol et al., 2021; Sokhi et al., 2022).

La influencia del confinamiento sobre los DSPM aún no ha sido analizada. Esto puede deberse a la escasez de legislación (y por tanto de medidas) para este contaminante en muchos países del mundo.

1.3. Herramientas para el análisis de contribución de fuentes al material particulado atmosférico

Los modelos de contribución de fuentes relacionan las emisiones procedentes de fuentes de contaminación con las concentraciones de dichos contaminantes en el aire ambiente. Sus principales aplicaciones son: determinar las causas por las que los niveles de contaminación superan los niveles legislados, apoyar el diseño de planes de calidad del aire y planes de acción y evaluar la efectividad de las estrategias de reducción de emisiones, refinar los inventarios de emisiones, cuantificar la contribución de diferentes áreas dentro de un país, cuantificar la contaminación transfronteriza o cuantificar la contribución de fuentes naturales (Belis et al., 2020). Además, una vez obtenidas las contribuciones de fuentes se pueden realizar análisis epidemiológicos con ellas para identificar las fuentes que causan más impacto en mortalidad y morbilidad (Ostro et al., 2011).

Las técnicas utilizadas para la aplicación de estos modelos al PM se dividen en los siguientes tres grandes grupos (Viana et al., 2008):

- Métodos basados en la evaluación de datos monitorizados mediante tratamiento numérico básico: correlación del viento con los niveles de PM medidos para determinar ubicación de las fuentes, correlación entre contaminantes gaseosos y niveles de PM para identificar asociación de fuentes y comparación de niveles de PM registrados en estaciones de fondo regional con los niveles de PM medidos para cuantificar contribuciones naturales durante episodios africanos (Escudero et al., 2007).
- Métodos basados en modelos con módulos de inventarios de emisión, meteorología y reacciones químicas. Este tipo de modelos precisan la disponibilidad y exactitud de los inventarios de emisión, y se suelen usar para evaluar el impacto de las estrategias de reducción de emisiones (Pay et al., 2019).
- Modelos receptores basados en la evaluación estadística de la caracterización química del PM muestreado en una o varias ubicaciones, denominados modelos de receptor. Estos modelos, utilizados para identificar y cuantificar la contribución de fuentes contaminantes en la atmósfera, se basan en la asunción del principio de

conservación de la masa. El conjunto de datos utilizado para el modelado consiste en la determinación de la concentración de un elevado número de componentes químicos para un conjunto de muestras (Amato et al., 2016). Los modelos de receptor son aproximaciones matemáticas que permiten la cuantificación de la contribución de fuentes a muestras cuya composición o especiación ha sido determinada utilizando medios apropiados, siendo necesario para ello la determinación de las especies claves o trazadores para cada fuente (Hopke, 2016).

La diferencia principal entre la amplia variedad de modelos de receptor reside en los requerimientos de conocimiento de las principales fuentes contaminantes para su aplicación (Viana et al., 2008), que varía desde el balance químico de masa, donde se requiere un conocimiento detallado del perfil de las fuentes de emisión relevantes, hasta los modelos multivariantes, donde se necesita conocimiento de las variables de las muestras recogidas en el receptor y el conocimiento requerido de las fuentes emisoras es mínimo (Figura 1.2).

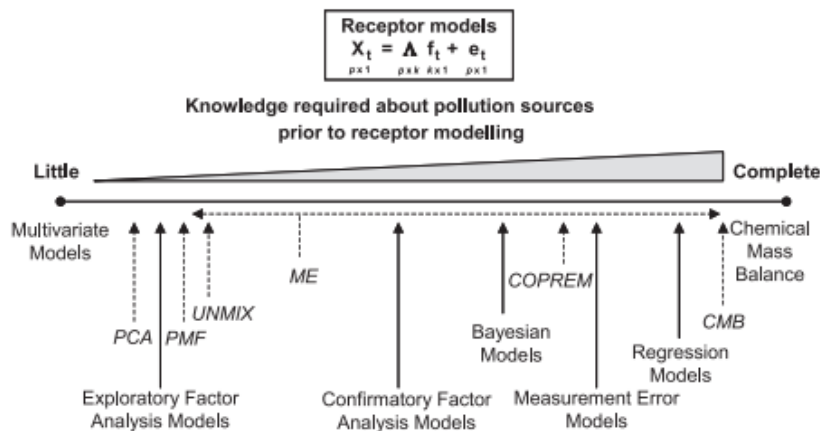


Figura 1.2. Aproximaciones para la estimación de la contribución de fuentes de contaminación atmosférica mediante modelos de receptor. Los modelos específicos están señalados en cursiva con flechas discontinuas (Viana et al., 2008).

Complementariamente, se pueden utilizar métodos como la microscopía electrónica automatizada o la espectrometría de masas para caracterizar la composición y el tamaño de las partículas.

1.4. Normativa y guías de calidad del aire

El Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire, se aprobó con la finalidad de evitar, prevenir y reducir los efectos nocivos de la contaminación ambiental sobre la salud humana, el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza. Mediante este Real Decreto, se incorporó al derecho nacional la Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa y la Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa a As, Cd, Hg, Ni y PAHs en el aire ambiente. Este Real Decreto define y establece valores límite (VL) anuales (VLA), diarios (VLD) y horarios (VLH), y valores objetivo (VO) anuales o trienales de concentración de PM₁₀, PM_{2.5}, NO₂ y NO_x, benceno (C₆H₆), Pb, CO, O₃, As, Cd, Ni y BaP en el aire ambiente.

En 2021, la OMS actualizó las guías mundiales de calidad del aire (OMS, 2021), indicando los niveles guía de algunos de estos contaminantes (PM₁₀, PM_{2.5}, O₃, NO₂, SO₂ y CO) a partir de los que existe evidencia científica de ser perjudiciales para la salud. Los niveles recomendados en estas guías, considerablemente inferiores a los legislados, deben ser orientativos para plantear nuevos objetivos y conseguir de esta manera reducir la morbilidad asociada con la exposición a la contaminación del aire.

La Tabla 1.3 presenta un resumen de los valores límite y objetivo establecidos por el Real Decreto 102/2011, junto con las guías establecidas por la OMS (2021).

No existe normativa regulatoria vigente para los depósitos atmosféricos o partículas sedimentables a nivel estatal, pero algunas comunidades como Andalucía, Cantabria, Cataluña, Madrid y Murcia desarrollaron normativa al respecto en la que se define el nivel máximo en 300 mg·m⁻²·d⁻¹, manteniendo el límite de la normativa estatal derogada en 2002 (Decreto 833/1975, de 6 de febrero, que establecía 300 mg·m⁻²·d⁻¹ como nivel máximo de partículas sedimentables).

Tabla 1.3. Valores límite, valores objetivo y niveles críticos establecidos en el Real Decreto 102/2011 y guías establecidas por la OMS (2021).

Contaminante	Periodo	Real Decreto 102/2011	Guías OMS
PM10	24 h	VLD: 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (≤ 35 superaciones por año)	45 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ⁽¹⁾
	1 año	VLA: 40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	15 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
PM2.5	24 h	-	15 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ⁽¹⁾
	1 año	VLA: 25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
NO ₂	1 h	VLH: 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (≤ 18 superaciones por año)	200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
	24 h	-	25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ⁽¹⁾
	1 año	VLA: 40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
		Nivel crítico: 30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ NO _x expresado como NO ₂	
SO ₂	1h	VLH: 350 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (≤ 24 superaciones por año)	-
	24 h	VLD: 125 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (≤ 3 superaciones por año)	40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ⁽¹⁾
	1 año	Nivel crítico ⁽²⁾ : 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
CO	1 h	-	35 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ⁽¹⁾
	8 h	Valor límite: 10 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ⁽³⁾	10 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ⁽¹⁾
	24 h	-	4 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ⁽¹⁾
O ₃	1 h	VO protección de la vegetación: AOT40 (de mayo a julio): 18000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ de promedio en 5 años	
O ₃	8 h	VO protección de la salud humana: 120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (≤ 25 superaciones por año) en 3 años ⁽³⁾	100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ⁽³⁾
O ₃			60 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ⁽⁴⁾
C ₆ H ₆	1 año	VLA: 5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	-
Pb	1 año	VLA: 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	-
As	1 año	VO: 6 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	-
Cd	1 año	VO: 5 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	-
Ni	1 año	VO: 20 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	-
BaP	1 año	VO: 1 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	-

⁽¹⁾ Percentil 99 ($\leq 3-4$ superaciones por año). ⁽²⁾ Año civil e invierno (del 1 de octubre al 31 de marzo). ⁽³⁾ Máxima diaria de las medias móviles octohorarias. ⁽⁴⁾ Media de la máxima diaria de las medias móviles octohorarias en los 6 meses consecutivos con la concentración media móvil más alta.

1.5. Calidad del aire en Gijón y justificación del estudio

Asturias es una de las 3 comunidades autónomas, junto con Andalucía y Cataluña, que más ha tardado en cumplir los valores límite de PM10 establecidos por la Directiva 2008/50/EC y el Real Decreto 102/2011 (MITERD, 2021a).

De acuerdo con la normativa, la evaluación y gestión de la calidad del aire se realiza por zonas definidas por la administración competente. En Asturias, durante la última década los incumplimientos se produjeron en las zonas de “Asturias Central”/“Avilés” (zona equivalente a “Asturias Central” tras el cambio de zonificación en 2017) y “Gijón”, ambas con un marcado carácter industrial. En “Asturias Central”/“Avilés” se registraron superaciones del VLD de forma continuada entre 2010 y 2020, y del VLA entre 2010 y 2017. En la zona “Gijón” se produjo el incumplimiento del VLD entre los años 2010 y 2013, aunque desde 2014 no se han superado las limitaciones impuestas por la normativa. En ese año la Consejería de Infraestructuras, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente del Principado de Asturias elaboró un Plan de Mejora de Calidad del Aire para cada una de las zonas mencionadas (GPA, 2014). Entre otras medidas, en el Plan se estableció la necesidad de llevar a cabo estudios que permitieran identificar y cuantificar las fuentes con impacto en los niveles de PM10 en la zona. En 2015, se realizó un estudio de contribución de fuentes a PM10 en la estación *Argentina*, que es la estación de la red de control de calidad del aire en el Principado de Asturias en la Aglomeración de Gijón situada en la zona oeste de Gijón. En este estudio se identificó la actividad industrial como principal fuente de contribución a PM10, destacando las emisiones asociadas a la industria siderúrgica (GPA, 2017). A pesar de la mejora en los niveles de contaminación por partículas que supuso este plan, en su revisión de 2017 se destacó la persistencia los altos niveles de partículas, tanto en suspensión como sedimentables, en la zona oeste de Gijón, recalando la necesidad de mayor profundización en el conocimiento de la contribución de fuentes de ambos tipos de partículas (GPA, 2017).

Actualmente, la concentración de PM10 cumple con la normativa en todas las estaciones de la red de control de calidad del aire la Aglomeración de Gijón. No obstante, la distancia a los valores guía recomendados por la OMS (2021), la inminente reducción de los valores límite derivados de la actual revisión de la directiva europea de calidad

del aire, y las campañas realizadas en la zona que constatan la existencia de una problemática específica en la zona oeste del municipio (GPA, 2021) apoyan la necesidad de hacer estudios sobre composición y origen de PM10 en Gijón para dar información útil para la toma de decisiones y continuar mejorando la calidad del aire.

Por otra parte, aunque a nivel estatal no existe normativa vigente que los regule, el impacto local de la deposición atmosférica, presentando niveles especialmente altos en DSPM (Negral et al., 2021), también supone una fuente de PM por resuspensión, además de causar malestar en la población en esta zona que se ve afectada, entre otras, por la intensa actividad industrial siderúrgica, la producción energética por combustión de carbón, la fabricación de cementos o la actividad portuaria en el puerto con mayor tráfico de graneles del Estado (MFOM, 2019).

Debido a la problemática situación planteada, se realiza esta tesis doctoral con el fin de analizar la situación actual e identificar y cuantificar las principales fuentes de emisión de PM10 y DSPM en la zona oeste de la Aglomeración de Gijón.

2. OBJETIVOS

A pesar del actual cumplimiento de la normativa vigente de calidad del aire en la zona oeste de Gijón, la distancia entre los niveles guía de PM10 recomendados por la OMS y los registros actuales, así como la inminente reducción de los valores límite y objetivo de la directiva de calidad del aire europea (actualmente en revisión), ponen de manifiesto la necesidad de analizar la variabilidad y contribuciones de fuentes de los niveles de PM10 para obtener resultados que apoyen la toma de decisiones para continuar reduciendo los niveles de contaminación.

Además, la presencia de focos de emisión de PM fugitivo (no canalizado) y la persistencia de altos niveles de partículas sedimentables en la zona oeste de Gijón descritos en el Plan de Mejora de Calidad del Aire de la Aglomeración área de Gijón 2017 (GPA, 2017) apoyan la necesidad de realizar estudios sobre niveles, concentración y origen de partículas sedimentables que suponen una fuente de suciedad y una importante molestia para la población. Para realizar la recogida de muestras en días propicios para la dispersión de partículas sedimentables, se decide medir en ausencia de precipitaciones (DSPM).

A continuación, se describen los objetivos concretos definidos para este fin:

- Analizar la evolución y tendencias de la calidad del aire durante la última década en la Aglomeración de Gijón.
- Determinar los niveles de PM10 y su composición química medidos en una estación móvil de control de la calidad del aire ubicada en la zona oeste de la Aglomeración de Gijón.
- Determinar los niveles de DSPM y su composición química medidos simultáneamente en 5 ubicaciones de la zona oeste de la Aglomeración de Gijón.
- Recopilar información meteorológica y mapas de concentración de aerosoles durante el periodo de muestreo para su interpretación en relación con los resultados de la composición química.
- Identificar y cuantificar las contribuciones de los diferentes focos de emisión a los niveles de PM10 y DSPM, aplicando herramientas estadísticas a las bases de datos

experimentales de composición química basadas en factorización matricial positiva (PMF, *positive matrix factorization*).

- Evaluar el impacto de las restricciones derivadas de la pandemia COVID-19 en los niveles de PM10 y DSPM, considerando la influencia de la meteorología en las variaciones encontradas.
- Profundizar en el conocimiento de potencial toxicidad que suponen los metales/metaloideos en los DSPM en entornos industriales.

3. ESTRUCTURA Y CONTENIDOS

A continuación, se resume la estructura y contenidos de la presente tesis doctoral.

El **capítulo 1** es una introducción en la que se informa brevemente de los efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud y el ecosistema, se define y describe la clasificación del PM y DSPM, las herramientas disponibles para el análisis de contribución de fuentes y se plantea el problema de calidad del aire que presenta la zona abordada y se justifica la necesidad de la realización del estudio.

El **capítulo 2** define los objetivos específicos planteados para la realización del estudio.

El **capítulo 3** resume la estructura y contenidos de la tesis.

El **capítulo 4** profundiza en la descripción de la zona de estudio, analizando su clima y meteorología, población, industria y emisiones asociadas y la evolución temporal de la calidad del aire considerando la normativa vigente.

El **capítulo 5** expone la metodología utilizada en la tesis, describiendo en detalle los puntos de muestreo y los equipos utilizados para ello. Además, se explican las técnicas analíticas utilizadas para la especiación de las muestras, los protocolos aplicados en el análisis de contribución de fuentes y los análisis de toxicidad.

El **capítulo 6** presenta los resultados obtenidos y su discusión, estructurados en tres subcapítulos (“Estado actual y evolución de las tendencias temporales”, “Concentraciones, composición y contribución de fuentes a PM₁₀” y “Niveles, composición y contribución de fuentes a depósitos atmosféricos secos”). En el primero se describe la evolución temporal de las concentraciones de PM₁₀, PM_{2.5}, NO₂, SO₂, CO y O₃ desde el año 2010 a partir de los datos de las estaciones de la red de control de calidad del aire de la Aglomeración de Gijón, analizando si existen superaciones de los valores límite y valores guía de la OMS (2021), así como la existencia de tendencias monótonas significativas. En el segundo, se describe la concentración de PM₁₀ y su composición química, el impacto de las restricciones derivadas de la pandemia COVID-19 y los resultados del análisis de contribución de fuentes. El tercer subcapítulo sigue una estructura similar al anterior para DSPM, incluyendo también un análisis micromorfométrico de las muestras y la evaluación toxicológica de algunos de los

elementos detectados potencialmente peligrosos. Al final de cada subcapítulo se desarrollan las conclusiones específicas.

El **capítulo 7** presenta un resumen de las conclusiones generales obtenidas durante el desarrollo de la tesis doctoral.

Finalmente, el **capítulo 8** lista una serie de posibles investigaciones futuras a realizar en la zona de estudio, que en base a los resultados de la tesis doctoral se consideran de interés para continuar apoyando la toma de decisiones en la mejora de calidad del aire.

4. ÁREA DE ESTUDIO

4.1. Clima y meteorología

Para la caracterización del clima asturiano es necesario analizar las condiciones atmosféricas derivadas de su posición en el hemisferio norte y norte peninsular, localización costera en el Cantábrico y su orografía.

Asturias está situada entre los paralelos 42 y 44 en el hemisferio norte, zona templada o de latitudes medias en la que se forma una línea de contacto entre el aire frío de origen ártico y el cálido de origen subtropical (Anadón y Roqueñí, 2009). Esta frontera, denominada frente polar, es muy dinámica, ya que las dos masas de aire con características muy diferentes tienden a interpenetrarse formando grandes vórtices que originan borrascas que se desplazan de oeste a este. Las masas de aire interactúan entre sí, pero mantienen sus características individuales originando no sólo un desplazamiento horizontal, sino una elevación del aire cálido sobre el frío, y formando frentes en las zonas de contacto que pueden ser fríos o cálidos en función de la posición de cada masa. Estos movimientos ascensionales producen fenómenos de especial interés como son las precipitaciones por efecto orográfico o de ladera y por convección (Felicísimo, 1981).

La situación costera y el carácter montañoso de Asturias se manifiestan como factores muy importantes del clima regional, al introducir dos tipos de efectos distintos pero interrelacionados. En primer lugar, los derivados de la interferencia del relieve y del litoral con la circulación atmosférica, especialmente en el caso de las situaciones sinópticas borrascosas. En segundo, los resultantes de los vientos y desplazamientos verticales de aire, que derivan principalmente en condiciones anticiclónicas, de las variaciones locales del balance energético y del contraste entre el mar y la tierra firme (Muñoz Jiménez, 1982).

La temperatura media anual en las cotas más bajas de la región asturiana se mantiene entre 13 y 14°C (Figura 4.1). El gradiente térmico es de 0.5°C cada 100 m de altitud. La temperatura disminuye progresivamente hasta las cumbres más elevadas hasta 0°C (Anadón y Roqueñí, 2009).

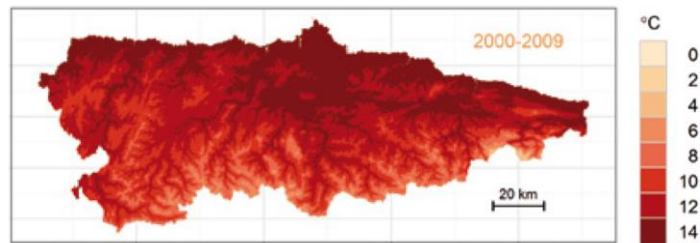


Figura 4.1. Temperatura media anual en Asturias en el periodo 2010-2020. Modificada de González y Anadón (2011).

La última década (2010-2020) ha sido la más calurosa registrada en Asturias desde 1950 (GPA, 2019). Tanto los valores promedios anuales de temperaturas mínimas, media y máximas, como los propios estacionales en dicha década han sido los más elevados registrados desde 1950. El aumento de temperatura media desde ese año se ha mantenido cerca de 0.2°C por década, siendo ligeramente inferior en el límite occidental. En general, las temperaturas máximas presentan una tendencia de aumento mayor que las medias o las mínimas (GPA, 2019).

En la Figura 4.2 se presentan las temperaturas mensuales medias entre los años 2010 y 2020 en la ciudad de Gijón según datos de la estación meteorológica de la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) 1208H, Puerto. Febrero es el mes más frío, con una temperatura media de 10.6°C, y agosto el más cálido, con 20.7°C.

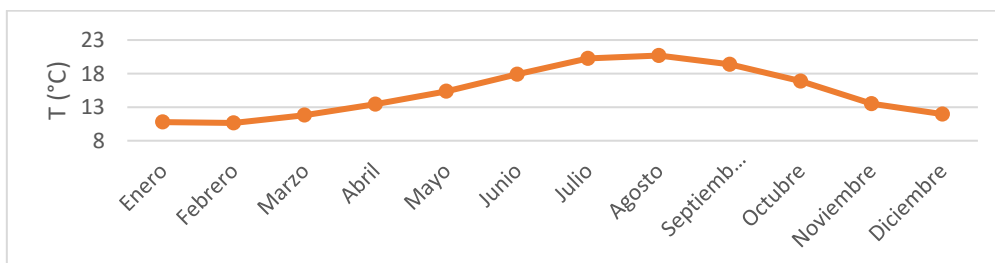


Figura 4.2. Temperatura media mensual en el periodo 2010-2020 en base a datos AEMET estación Puerto-Gijón, 1208H.

Los valores máximos de radiación solar global en Asturias, con un valor medio anual de $3.6 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, se dan en los meses de julio y agosto, y los mínimos en diciembre (Sancho et al., 2012) (Figura 4.3). El porcentaje de irradiación directa se mantiene en torno al 54% durante todo el año.

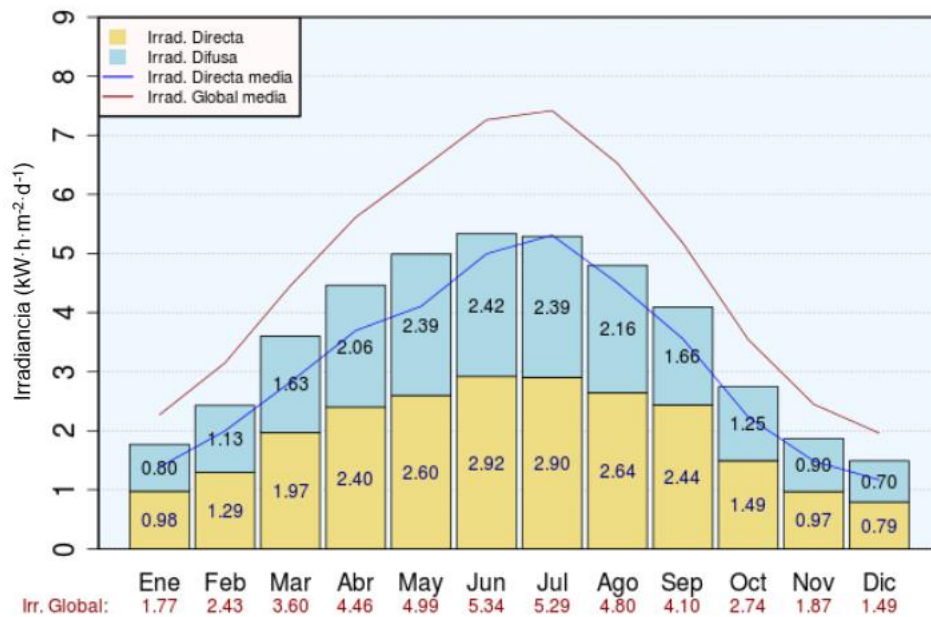


Figura 4.3. Radiación solar en Asturias (Sancho et al., 2012).

En general, las precipitaciones en Asturias aumentan desde la costa hacia el interior (Figura 4.4) y se dan a lo largo de todo el año (Felicísimo, 1981). Las precipitaciones estivales aumentan gradualmente desde el oeste hacia el este en toda el área cantábrica, por lo que la frecuencia y persistencia de la sequía es diferente a lo largo del litoral cantábrico (Felicísimo, 1981). El máximo invernal en zonas costeras es aproximadamente el triple del valor del mínimo.

No se han observado tendencias significativas en los valores de precipitación acumulada anual. Sin embargo, sí se ha observado una reducción significativa en las precipitaciones acumuladas en invierno (GPA, 2019).

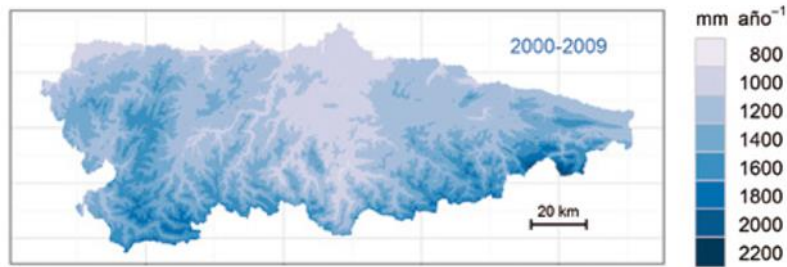


Figura 4.4. Precipitación acumulada anual en Asturias en el periodo 2000-2009. Modificada de González y Anadón (2011).

La Figura 4.5 presenta la precipitación acumulada mensual para el periodo 2010-2020 en Gijón según los datos de AEMET de la estación Puerto-Gijón 1208H, con máximos a finales de otoño o a principios de invierno y un mínimo en verano, que suele establecerse en el mes de julio y se mantiene, normalmente, >30 mm de media mensual. La precipitación media anual alcanza los 1300 mm·año⁻¹, la cual puede considerarse elevada con respecto a muchas otras regiones de España, como la costa mediterránea con <600 mm·año⁻¹.

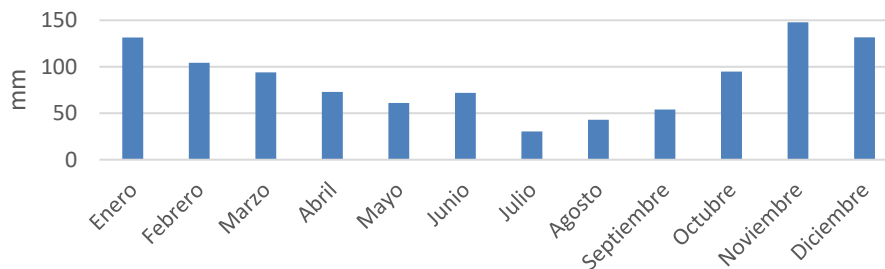


Figura 4.5. Precipitación media acumulada mensual en el periodo 2010-2020 en base a datos AEMET estación Puerto-Gijón, 1208H.

La humedad relativa en Gijón (Figura 4.6) se mantiene en torno al 75% según los datos de la citada estación AEMET (datos calculados a partir de medias diarias), con mínimos en los meses de diciembre y febrero y máximos en el periodo estival. Las medias mensuales están calculadas a partir de datos horarios.

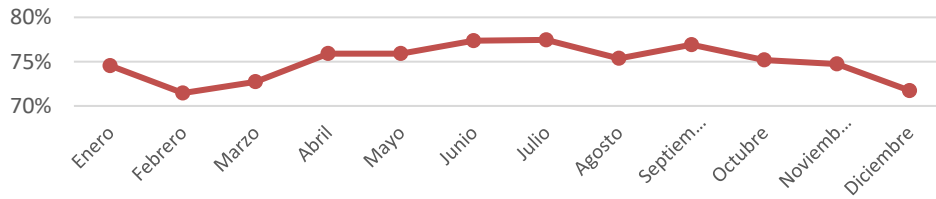


Figura 4.6. Humedad relativa media mensual en el periodo 2010-2020 en base a datos AEMET estación Puerto-Gijón, 1208H.

El régimen de vientos en la estación Puerto-Gijón (1208H) es constante y suave, con predominancia de vientos dirección sureste y velocidad media del viento $1.9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 4.7, calculados a partir de valores diezminutales). Se observan diferencias en función de la estación del año: en otoño e invierno predominan claramente vientos de dirección sureste, mientras que en primavera y verano la dirección del viento es más variable (predominante en el primer y segundo cuadrante, debido al mayor desarrollo de brisas marinas y de ladera). La velocidad media de viento alcanza valores máximos en primavera. El viento de esta estación meteorológica adolecería de cierto sesgo para la zona oeste, debido al apantallamiento parcial producido por la Campa Torres (línea de relieve que bordea el puerto de El Musel por el oeste).

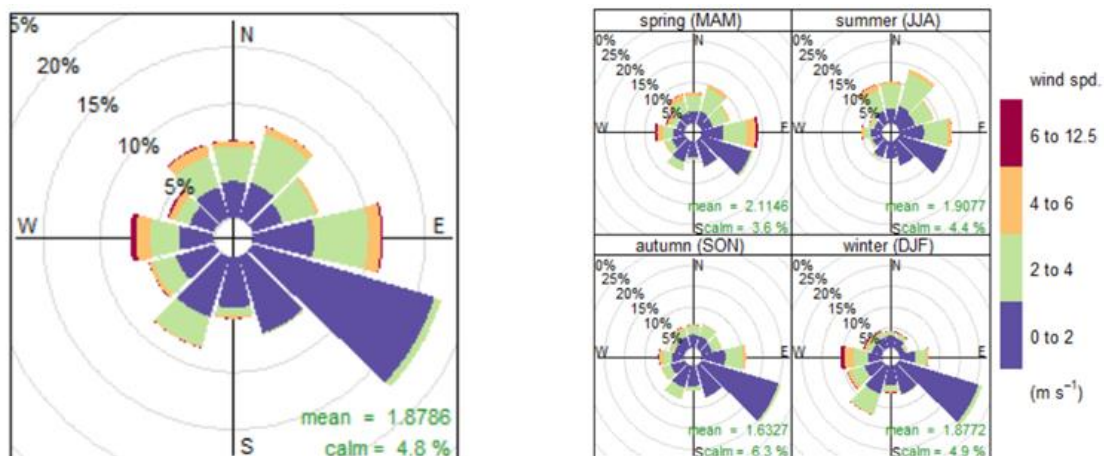


Figura 4.7. Rosa de vientos anual (izda.) y estacional (dcha.) en el periodo 2013-2020 en base a los datos de AEMET estación Puerto-Gijón, 1208H.

Para conocer el perfil de viento esperable en el área estudiada, se utilizan los datos de viento disponibles de una unidad móvil de control de calidad del aire situada en el barrio de Jove, ubicado en el centro del área de estudio, entre 17/05/2019 y 30/09/2020. En la Figura 4.8 se observan claramente las diferencias entre el perfil de viento obtenido en esta ubicación y en la anterior (Figura 4.7). En esta zona, el viento predominante es SW en otoño e invierno y NE y SW en primavera y verano.

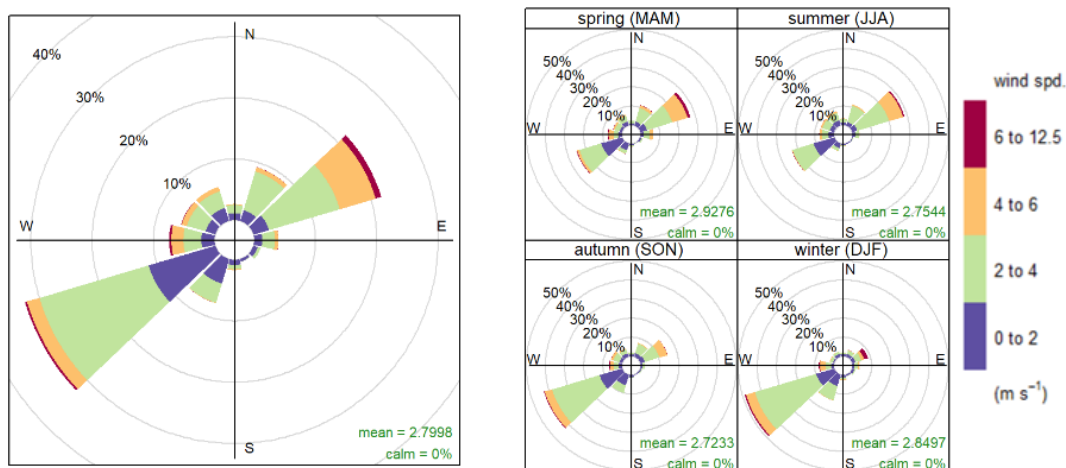


Figura 4.8. Rosa de vientos general (izda.) y estacional (dcha.) entre el 17/05/2019 y el 30/07/2020 en base a los datos proporcionados por el Principado de Asturias de la unidad móvil de control de calidad del aire situada en el barrio de Jove.

En resumen, Gijón presenta un clima húmedo (con precipitación incluso en las estaciones generalmente más secas en la Península Ibérica), con inviernos y veranos templados, y alta influencia de brisas marinas y de laderas en primavera y otoño. Según la clasificación climática de Köppen-Geiger es Cfb (Marítimo de costa occidental, oceánico, clima templado de veranos frescos, con precipitaciones abundantes y bien repartidas durante todo el año) (Kottek et al., 2006).

4.2. Población, industria y emisiones asociadas

4.2.1. La población y emisiones asociadas

La población de Asturias alcanza 1 018 784 habitantes (INE, 2021), y actualmente el área central del Principado acoge a los tres municipios más poblados que concentran aproximadamente la mitad de su población (55.7%, por orden Gijón, Oviedo y Avilés), en una superficie que suma apenas el 4% del territorio (IDEPA, 2021). Según el INE (2021), la población de Gijón creció marcadamente entre 1998 y 2009 (266 000 a 278 000 habitantes) y ha decrecido considerablemente en la última década (278 000 a 272 000, Figura 4.9). De los 271 717 habitantes de Gijón (año 2020), el casco urbano concentra aproximadamente un 90%. El distrito oeste del municipio, que engloba los barrios de Jove, La Calzada, El Natahoyo y Tremañes, concentra el 18% de la población (Ayuntamiento de Gijón, 2015).

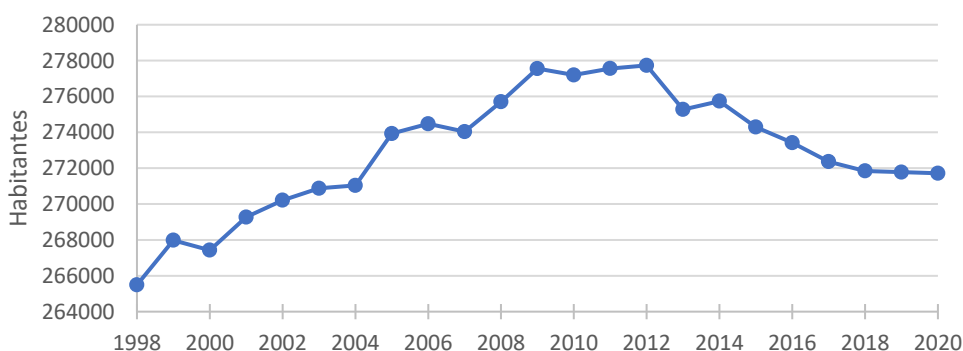


Figura 4.9. Evolución de la población de Gijón. Datos de INE (2021).

La Ruta de la Plata (A-66) y el Eje Cantábrico (A-8) son las principales vías terrestres de comunicación de Gijón a nivel nacional. Las autovías AS-I (Gijón-Mieres) y AS-II (Gijón-Oviedo) conforman la red autonómica de carreteras de alta capacidad que conectan Gijón con el resto de municipios del Principado de Asturias (GPA, 2021).

Según la DGT (2020), el parque de vehículos de Gijón (Figura 4.10) contaba en 2019 con 161 691 vehículos registrados, de los que el 76% eran turismos.

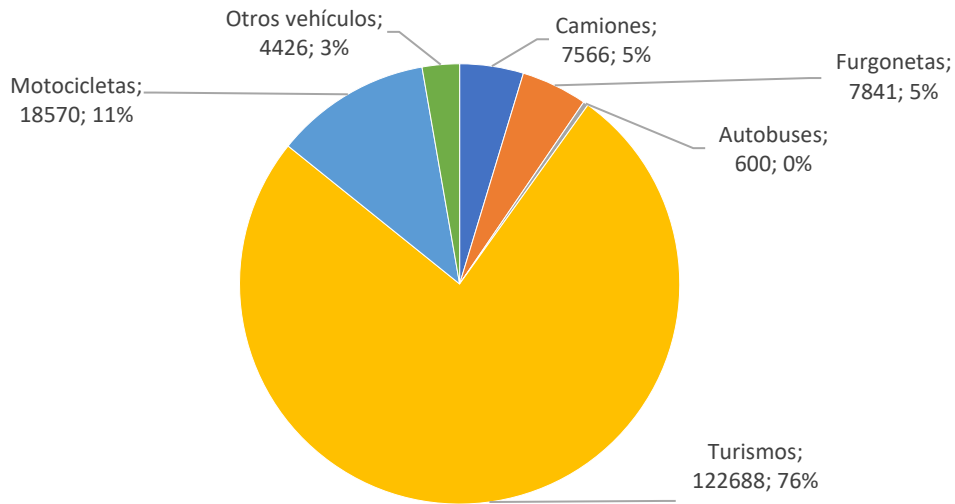


Figura 4.10. Parque de vehículos de Gijón en 2019 (DGT, 2020).

De acuerdo con las estadísticas realizadas en la DGT (2020) para la comunidad de Asturias en 2019 (Tabla 4.1), el 40% de los turismos y prácticamente el 100% de las motocicletas utilizan gasolina como carburante. En furgonetas, camiones y autobuses el carburante utilizado en más del 80% de los casos es el gasóleo.

Tabla 4.1. Carburantes utilizados en el parque de vehículos de Asturias en 2019 (DGT, 2020).

	Turismos	Motocicletas	Furgonetas	Camiones	Autobuses
Gasolina	40%	98%	17%	1.9%	0.4%
Gasóleo	60%	0.30%	82%	98%	98%
Otros	0.20%	0.70%	0.30%	0.50%	1.1%

Los principales sistemas de calefacción disponibles en las viviendas asturianas se muestran en la Figura 4.11. El combustible más utilizado en calefacción doméstica en Asturias es el gas natural (presente en el 50.4 % de los 454 300 hogares), seguido de la calefacción eléctrica (17.6%) y la calefacción por gasóleo (12.7%). Entre los sistemas de calefacción minoritarios, destaca la calefacción mediante carbón y madera presentes en el 1.4% de los hogares asturianos (INE, 2008). Aún existen 74 000 hogares con calefacción centralizada.

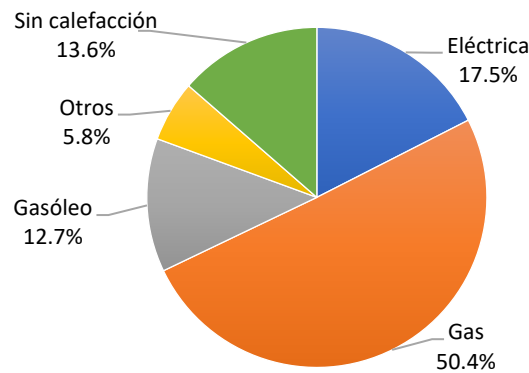


Figura 4.11. Sistema de calefacción disponible en viviendas en el Principado de Asturias. % sobre el total de viviendas (INE, 2008).

El uso de la biomasa ha aumentado paulatinamente en los últimos años, incrementándose su aportación a la estructura energética regional. En 2018 la biomasa representó el 41.1% de la producción de energía primaria en Asturias (350 ktep), lo que supone un incremento del 3.9% respecto al año anterior (FAEN, 2019).

En cuanto a las instalaciones para el aprovechamiento energético de estos recursos que existen actualmente en Gijón, se pueden destacar las instalaciones de la Compañía para la Gestión de los Residuos Sólidos de Asturias, Sociedad Anónima Unipersonal (COGERSA) (CCOO, 2019):

- Plantas de producción de biogás: Vertedero Central de Asturias en Gijón. Residuos tratados: 511 658 t·año⁻¹ (2014) de residuos municipales y otros residuos no peligrosos (incluyendo fracción orgánica y no orgánica).
- Planta de biometanización asociada al Vertedero Central de Asturias con capacidad para el tratamiento de 30 000 t·año⁻¹ de residuos en Gijón. Residuos tratados: 14 349 t año⁻¹ (2014) de lodos procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). Volumen de biogás generado: Incluido en la cifra anterior (2982 t de digestato en 2014).
- Planta de generación eléctrica de 9 MW en el Vertedero Central de Asturias en Gijón, con una generación eléctrica en torno a los 40 000 MWh·año⁻¹, en su mayor

parte destinados a la venta. El combustible es biogás generado por los residuos orgánicos del vertedero y los digeridos en la planta de biometanización.

La parte más significativa del consumo de biomasa para fines térmicos en Asturias se realiza en instalaciones industriales mediante el aprovechamiento térmico dentro de las propias plantas que generan los residuos o subproductos de biomasa, y en la cementera. En 2016 existían al menos 8 instalaciones de calderas industriales (principalmente en la transformación de la madera: aserraderos y carpinterías), que sumaban una potencia total cercana a los 11 MW, y que consumieron 173 ktep en 2017 (FAEN, 2019).

El aprovechamiento térmico en el sector residencial (comunidades de propietarios y particulares) e institucional está teniendo una progresión significativa. En 2016 existían al menos 649 calderas domésticas (principalmente de pellets), que sumaban una potencia total de 50 MW, y que consumieron 5.2 ktep en 2017 (FAEN, 2019).

La quema de biomasa agrícola es frecuente en el Principado, pero no hemos obtenido estimaciones de sus emisiones de material particulado y otros contaminantes.

El NH_3 es emitido a la atmósfera principalmente por actividades relacionadas con la agricultura (uso de fertilizantes nitrogenados) y por la degradación de residuos animales en ganadería (92% de las emisiones de EU-27) (EEA, 2020). A nivel industrial, los focos de contaminación más significativos tienen lugar en los procesos de fabricación y tratamiento de textiles, plásticos, explosivos, pulpa y papel, alimentos y bebidas, productos de limpieza doméstica, refrigerantes y otros productos (PRTR, 2020). De acuerdo con la Figura 4.12, en la que se muestra el mapa con la distribución de concentración de NH_3 atmosférico promediada durante 10 años, no se aprecian emisiones importantes en Asturias, en comparación con otras regiones españolas, ni se han detectado fuentes puntuales relevantes (Clarisse et al., 2019). Aun así, el NH_3 de agricultura y ganadería puede ser relevante a la hora de formar aerosoles secundarios inorgánicos.

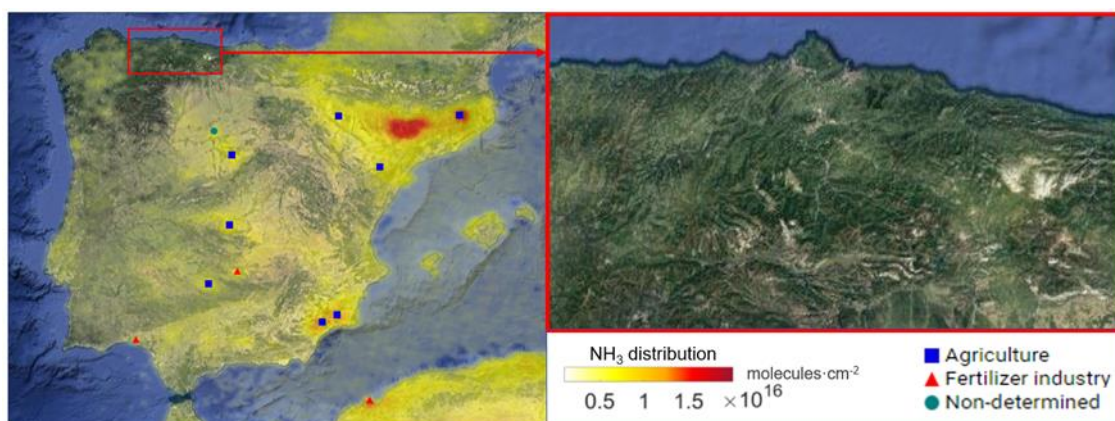


Figura 4.12. Distribución de la concentración de NH_3 atmosférico promediada medida por el instrumento IASI e identificación de fuentes puntuales a nivel global. Modificado de IASI (2021).

4.2.2. Emisiones industriales

En el año 2019 el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR) tenía registrados 69 complejos industriales del Principado de Asturias con emisiones a la atmósfera de sustancias contaminantes (PRTR, 2020).

La zona oeste de Gijón alberga grandes instalaciones industriales, siendo el sector del metal de especial importancia estratégica para Gijón y representando un 37% del total del sector industrial en Asturias (GPA, 2021).

La Tabla 4.2 presenta los valores de PM_{10} , NO_x/NO_2 , SO_x/SO_2 , C_6H_6 , suma de compuestos orgánicos volátiles distintos del metano (NMVOCs, *non-methane volatile organic compounds*), metano (CH_4), NH_3 , óxido nitroso (N_2O), CO , dióxido de carbono (CO_2) y partículas en suspensión totales (PST) registrados en los complejos industriales del área de Gijón en 2019 (PRTR, 2020). La empresa que presentó mayores valores de emisión de PM_{10} en 2019 fue ArcelorMittal, cuya emisión anual alcanzó las 544 toneladas. Siguieron la lista la Central Térmica de Aboño ($93 \text{ t}\cdot\text{año}^{-1}$, lo que supone una reducción del 83% respecto al dato anterior), Tudela Veguín ($36 \text{ t}\cdot\text{año}^{-1}$) y Mecalux S.A. ($8.0 \text{ t}\cdot\text{año}^{-1}$). La Figura 4.13 muestra la localización de las principales actividades industriales de la zona y en los alrededores de Gijón y la ubicación de las estaciones de PM_{10} y DSPM respecto a éstas.

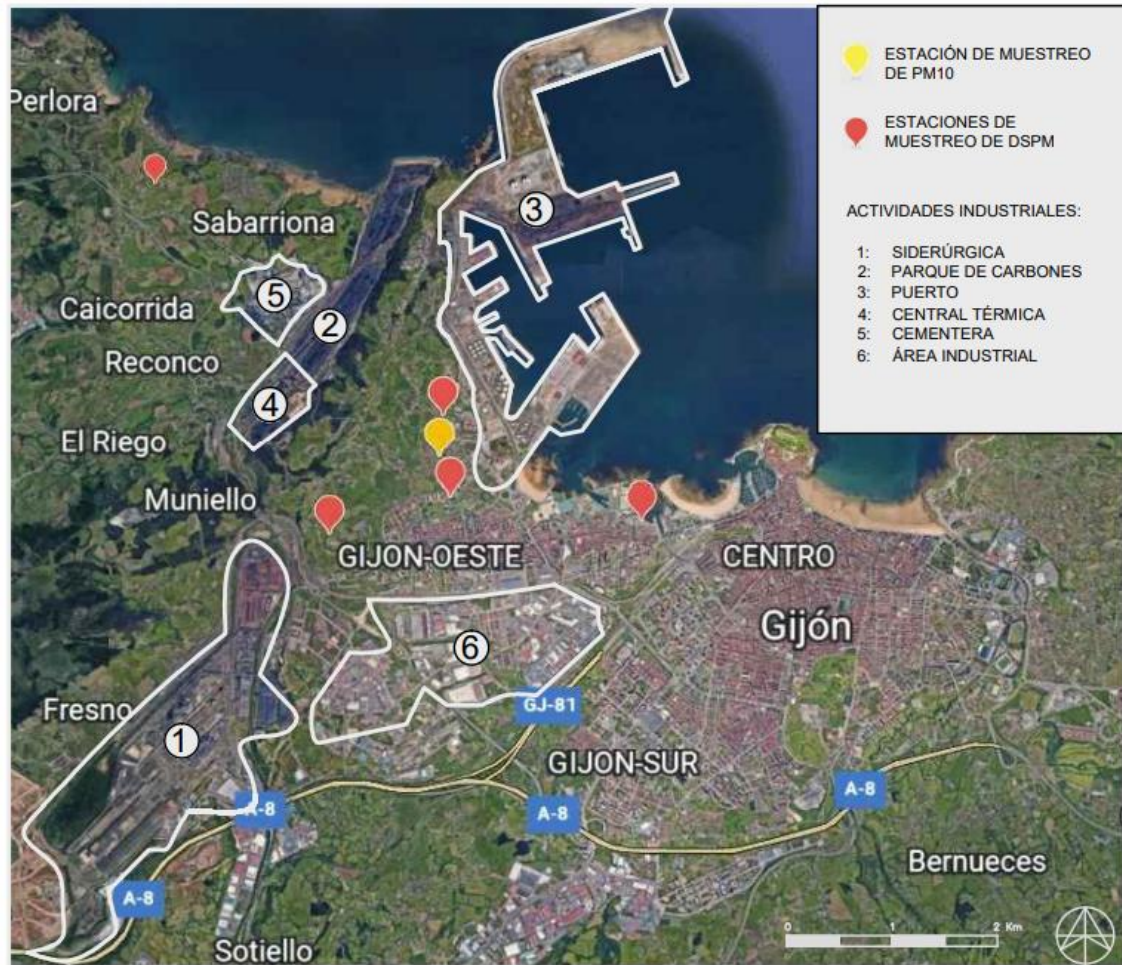


Figura 4.13. Ubicación de las estaciones de medida de PM10 y DSPM y de las principales actividades industriales de la zona oeste de la Aglomeración de Gijón. Modificado de Google Earth.

Tabla 4.2. Emisiones a la atmósfera (t·año⁻¹) de instalaciones PRTR en el área de Gijón en el año 2019 (PRTR, 2020).

Nombre del complejo	PM10	NO _x /NO ₂	SO _x /SO ₂	Benceno	NMCOV	CH ₄	NH ₃	N ₂ O	CO	CO ₂	PST
ArcelorMittal España - Planta Siderúrgica de Avilés y Gijón	544	5730	6690	7.7	67	765	0.1		1.0·10 ⁵	5.1·10 ⁶	815
Astilleros Armon Gijón S.A.		0.02			25				0.02	41	
Calderys Iberia Refractarios S.A.	0.18		<0.01		0.02					403	
Central Térmica de Aboño	93	3220	1490			23		17	19	4.9·10 ⁶	
Centro de reciclaje de residuos siderúrgicos FERROSADIM Asturias						0		0		183	0.3
Daniel González Riestra, S.L.	0.39									1020	0.7
EDAR La Reguerona					7.8					31	
ESNOVA RACKS		2			0.03				0.54	2910	0.4
Mecalux S.A.	8	3.8			12				35	3844	
Moreda-Riviere Trefilerías	0.34	5.8			1.8				23	9.0·10 ⁴	
Proteínas y Grasas del Principado, S.A.U. (PROYGRASA)	0.04	0.34	11						30	6930	
Tudela Veguín - Fábrica de Cementos de Aboño	36	613	9.7	0.13	56		34		901	5.4·10 ⁵	40
VAUSTE SPAIN		2			5.6				12	349	2.9

A continuación, se describen las principales fuentes de emisión industrial de contaminantes atmosféricos.

4.2.2.1. Siderurgia integral, ArcelorMittal

En la Factoría de Gijón de la empresa siderúrgica ArcelorMittal (#1 en Figura 4.13) se produce acero a través del sistema integral (emplea mineral de Fe como materia prima básica). Sus instalaciones principales son dos plantas de sinterización, baterías de coque, dos altos hornos y la acería. Además, la empresa cuenta con otras instalaciones como los parques de minerales y de carbones.

El proceso siderúrgico integral consta de 4 etapas principales: preparación de materias primas, obtención del arrabio, transformación del arrabio en acero y laminación del acero. El mayor emisor de partículas de toda la factoría es el proceso de sinterización, concretamente en los focos de captación primaria. Durante 2019, en los focos de emisión primarios se registraron concentraciones medias de PST de 29 mg·Nm⁻³ (sinter A) y 28 mg·Nm⁻³ (sinter B), alcanzando en conjunto las 439 t·año⁻¹. En los focos de emisión secundarios se registraron concentraciones medias de 4.0 y 17 mg·Nm⁻³ (sinter A y B respectivamente), alcanzando en conjunto 59 t·año⁻¹ (GPA, 2021).

Preparación de las materias primas (parque de carbones, parque de minerales, sinterización y obtención de coque)

Las materias primas del proceso siderúrgico son: minerales de Fe, carbón, fundentes, chatarras, agua y gases.

En el parque de carbones de Aboño (#2 en Figura 4.13) se recibe y almacena el carbón procedente del puerto de El Musel (#3 en Figura 4.13), conectado a la factoría por una red de cintas transportadoras cubiertas, ferrocarril y camiones. Estos carbones, almacenados en pilas, son conducidos a la estación de molienda y cribado, donde mediante una batería de molinos son molidos a distintas granulometrías. El siguiente paso es la formación de parvas de homogeneización, donde a partir de distintos tipos de carbón se consiguen mezclas homogéneas con las características necesarias para su empleo en las baterías de coque o en los altos hornos (AAI ArcelorMittal, 2008, 2014).

En el parque de minerales se realiza el acondicionamiento de los minerales de Fe (principalmente hematites y magnetita, procedentes del puerto de El Musel o del reciclado de materiales recuperados en otras partes del proceso). Son apilados según su procedencia y granulometría: los materiales finos son enviados a tolvas de pre-homogeneización y los gruesos y pellets directamente a los hornos altos.

La planta cuenta con 2 instalaciones de sinterización (sínter A y B). La mayor parte del Fe apto para empleo siderúrgico tiene una granulometría demasiado fina (<10 mm) para ser cargado al alto horno directamente, ya que provocaría dificultades de permeabilidad de los gases en la cuba del alto horno. Durante la sinterización, se procesa el mineral de Fe junto con fundentes (caliza y cal viva) y combustible (coque) para obtener las características químicas y mecánicas necesarias. Estos componentes son almacenados y mezclados en una tolva para su posterior humectación y granulación.

La mezcla resultante se deposita sobre la “parrilla” (cinta transportadora metálica con orificios) en una capa de espesor constante. Los materiales depositados pasan por un horno de ignición donde se efectúa el encendido del coque (o antracita en el sínter B), a la vez que comienza un aspirado continuo a través de los orificios de la parrilla. El fuego va profundizando en la capa hasta que, al final del recorrido de la cinta, los materiales se aglomeran y transforman en una torta de materiales sinterizados. El material sinterizado se enfría para ser finalmente triturado y tamizado, obteniendo un material con la granulometría deseada. Los materiales finos son reciclados y el producto final es enviado a los altos hornos.

El proceso de sinterización cuenta con dos sistemas de captación y depuración: primario (gases de combustión que se producen en el sínter) y secundario (polvo producido en el trasiego de materiales a sinterizar, trituración, molienda de coque, tolvas dosificadoras y cribado (AAI ArcelorMittal, 2008, 2014)). Las emisiones generadas en el proceso de combustión (gases de combustión y partículas) son conducidas por colectores hasta un filtro electrostático, y de éste a la chimenea.

Las baterías de coque son un grupo de hornos dispuestos paralelamente y separados por cámaras de combustión, en los que se produce coque (material duro, poroso y con un contenido en carbono >90 %) por la acción del calor sobre una mezcla de hullas en

ausencia de aire. En estas condiciones la pasta de hullas sufre una serie de transformaciones, entre las que destaca el desprendimiento de los volátiles (desigual a lo largo de todo el proceso) (AAI ArcelorMittal, 2008, 2014). El gas desprendido durante el proceso de coquización se recoge a través de tubos montantes, que desembocan en el barrilete, que recorre longitudinalmente todas las baterías y conducen el gas hasta la planta de subproductos (GPA, 2021). En situaciones en las que el gas no pueda fluir a través del circuito habitual, se conduce a antorchas que hacen que el gas procedente de la coquización del carbón sea quemado (AAI ArcelorMittal, 2008, 2014).

Obtención del arrabio (horno alto)

En los altos hornos el mineral de Fe mezclado con coque se somete a una corriente de gases calientes y se reduce a Fe por la acción de estos gases y por la del propio coque, que actúa como combustible y como reductor. El producto obtenido es arrabio, es un material con una riqueza en Fe cercana al 95 % y alrededor del 4 % de carbono (además de otros elementos como silicio, manganeso, azufre y fósforo). Los fundentes añadidos (caliza, cuarzo y dolomía) se encargan de formar la escoria, subproducto que atrapa las impurezas del mineral de Fe, como son el silicio, el manganeso, el azufre y el fósforo.

La corriente gaseosa que sale del alto horno se somete a una depuración por vía seca (proceso de desaceleración y expansión por el que se recupera el polvo de botellón) y a continuación son tratados en una torre de lavado "Bischoff". Una vez lavados los gases, constituyen un combustible que se emplea en la propia instalación. Tras este proceso son empleados como subproductos o como combustible en la propia instalación.

Transformación del arrabio en acero (acería)

El arrabio se transforma en acero mediante el proceso de conversión, en que se elimina el exceso de carbono e impurezas por oxidación mediante soplado de oxígeno a través de una lanza. Para facilitar su oxidación se somete simultáneamente a otro soplado desde el fondo del convertidor mediante un gas inerte que agita el baño. Simultáneamente se introducen desde unas tolvas los fundentes (generalmente cal, dolomía y escoria reciclada) y otras adiciones necesarias para la composición deseada con el acero. Los gases generados durante el soplado son captados por captación primaria, tratados y evacuados a la atmósfera desde las chimeneas.

En la metalurgia secundaria se ajusta más detalladamente la composición del acero haciéndolo pasar por uno o varios de los tratamientos siguientes: ajuste de composición, desulfuración, desgasificación y calentamiento.

Una vez obtenidas las características deseadas, se trasvasa el acero líquido a un molde para solidificarlo en productos sólidos planos de sección uniforme (AAI ArcelorMittal, 2008, 2014). Este proceso se denomina colada continua y tiene como instalación auxiliar el sistema de tratamiento de aguas del circuito de lavado de gases de acería.

Laminación del acero

En las instalaciones de laminación se obtienen las características necesarias de los productos obtenidos en la acería. En las instalaciones de Gijón se fabrican productos planos (chapa gruesa) y largos (carril y alambrón) por procesos de laminación en caliente.

4.2.2.2. Central Térmica de Aboño

La Central Térmica de Aboño, ubicada en la margen derecha de la ría de Aboño (#4 en Figura 4.13), cuenta con dos unidades 342 MW (Grupo 1) y 536 MW (Grupo 2) de potencia, en las que la energía que posee el combustible se transforma en energía calorífica en la caldera, mecánica en la turbina y eléctrica en el generador (EDP, 2022). Según los datos del PRTR (2020) en 2019 se emitieron 22 t·año⁻¹ de PST en el Grupo 1 y 79 t·año⁻¹ en el Grupo 2.

El combustible utilizado es carbón (hullas nacionales e importadas), fueloil y excedentes de gases siderúrgicos de alto horno y de baterías de coque de la factoría de ArcelorMittal (AAI Térmica de Aboño 2008, 2019; EDP, 2022). También cuenta con un pequeño parque de carbones, a partir de los que se pueden producir emisiones difusas de partículas arrastradas por el viento.

El carbón se reduce a polvo fino en los molinos y se envía a la caldera por aire caliente a presión. La combustión de la mezcla aire-carbón tiene lugar en los quemadores de bajo NO_x, para minimizar las emisiones contaminantes. Los ventiladores de tiro forzado aportan el aire necesario para completar la combustión. En quemadores independientes se inyectan los gases. La energía liberada hace vaporizarse el agua en los tubos de la

caldera, produciendo vapor que se sobrecalienta para obtener el mayor rendimiento posible. Este vapor, a elevada presión y temperatura, se dirige a través de un sistema de tuberías hacia la turbina, haciéndola girar y generando energía mecánica que se transforma en energía eléctrica en el alternador y posteriormente se entrega a la red eléctrica.

El vapor, con el calor residual no aprovechable, pasa de la turbina al condensador donde, a muy baja presión y temperatura se transforma en agua, que se bombea de nuevo a la caldera para reiniciar el ciclo productivo. El calor latente de condensación del vapor es absorbido por el agua de circulación o de refrigeración en circuito abierto con agua de mar, retornando la misma a la ría de Aboño.

Los gases procedentes de la combustión pasan a través del precipitador electrostático, donde se recogen las partículas de ceniza, y se envían a la planta de desulfuración, donde se recogen los óxidos de azufre que se transforman en yeso. La energía eléctrica generada en el alternador se transforma para ser entregada a la red eléctrica.

4.2.2.3. Cementera, Tudela Veguín

La fábrica de Cementos Tudela Veguín, situada al oeste de la ría de Aboño (#5 en Figura 4.13), dispone de 3 hornos por el sistema de vía húmeda (parados desde el año 2008) y un horno por vía seca con una capacidad de producción de $2600 \text{ t}\cdot\text{día}^{-1}$ (Cementos Tudela Veguín, 2022). Su principal actividad es la producción de clínquer (producto intermedio) y cemento gris. De acuerdo con los datos registrados del PRTR (2020), las mayores fuentes de emisión de partículas de la cementera son, por orden decreciente el horno 4, el molino 7, el enfriador H4 y el molino 5, con emisiones anuales registradas en 2019 de 9.0, 12, 6.1 y $5.5 \text{ t}\cdot\text{año}^{-1}$ respectivamente (GPA, 2021).

Las materias primas para la fabricación del clínquer provienen de la cantera de El Percil, situada a unos 4 km de la fábrica, donde se pasa por una quebrantadora y se envía a fábrica a través de cintas transportadoras. Tras su llegada se realiza el control de la composición química en una torre de muestras y se almacena en una nave. El producto formado alimenta al molino de crudo, donde se produce el secado (mediante gases

calientes que salen de un intercambiador) y molienda hasta un tamaño de partícula que permita la consecución de las reacciones en fase sólida.

El producto de la molienda (harina) es almacenado en silos de homogeneización desde los que se alimenta a una torre intercambiadora en la que se encuentra en contracorriente con gases que salen del horno, produciéndose su descarbonatación. Una vez descarbonatada, y a una temperatura de 1000°C, la harina entra en el horno rotativo en el que suceden el resto de reacciones químicas que dan lugar al clínquer.

El aporte de combustible al horno se realiza por el quemador principal, situado en el cabezal del horno, y por el precalcinador, situado éste en el encuentro del horno con la torre intercambiadora. El combustible que se emplea en los quemadores es coque de petróleo, y actualmente se están valorizando energéticamente por el precalcinador neumáticos fuera de uso y madera triturada.

A la salida del horno, el clínquer cae en un enfriador de parrilla para evitar las fases cristalinas y facilitar su transporte en cintas hasta un almacén cubierto, desde donde se pueden alimentar los molinos de cemento y cargar los camiones. Para el proceso de molienda de cemento se dispone de 5 molinos de bolas, donde es molido junto con sulfato cálcico (yeso, que actúa de regulador de fraguado) y otras adiciones en función del tipo de cemento deseado (cenizas volantes y escorias de central térmica, escoria granulada de horno alto, caliza, puzolanas o humo de sílice entre otras). Una vez formado, el procesado se almacena en silos, se ensaca o se despacha a granel por carretera, ferrocarril e incluso barco (cinta transportadora desde la fábrica al puerto).

4.2.2.4. Puerto, El Musel

El puerto de El Musel (#3 en Figura 4.13) dispone de 415 ha de superficie terrestre y 7000 m lineales de muelle, estructurados en distintas zonas según el tráfico al que están destinadas (graneles sólidos, líquidos, contenedores e instalaciones polivalentes). Los principales graneles almacenados son carbón, mineral de Fe y cemento que, al ser manipulados y almacenados al aire libre, pueden dar lugar a emisiones difusas significativas de partículas por acción del viento (APG, 2020).

Durante el año 2019 el puerto de Gijón atendió a 1187 buques mercantes, 786 embarcaciones de recreo y 77 embarcaciones de otros tipos. El movimiento total de mercancías (embarcadas y desembarcadas) en ese año fue de 1 585 865 t (APG, 2020):

- Graneles líquidos (butano y propano, gasolina, gasóleo, betún de petróleo y productos asfálticos y fueloil): 654 911 t.
- Graneles sólidos (coque, cemento y clínquer, carbones y mineral de Fe): 862 979 t.
- Mercancía general (maderas, calderería pesada, productos químicos, productos siderúrgicos, alambrón, vehículos, piensos y forrajes, chatarra, chapa de acero, resto de minerales, plataformas y abonos): 67 975 t.

4.2.2.5. Polígono industrial

El área industrial de Tremañes (#6 en Figura 4.13) está repartida en 12 polígonos y es colindante a los terrenos de ArcelorMittal. Más de la mitad de las empresas del sector del metal de Gijón están ubicadas en esta zona, entre las que destacan Mecalux, Fundiciones Infiesta y Moreda Riviere Trefilerías.

5. METODOLOGÍA

5.1. Evaluación de las tendencias temporales

El Principado de Asturias cumple con los requisitos en cuanto a evaluación de la calidad del aire ambiente fijados en el Real Decreto 102/2011 a través de su red de control de la calidad del aire, constituida por 23 estaciones automáticas de inmisión. 6 de ellas están situadas en la Aglomeración de Gijón (Figura 5.1), que comprende toda la superficie de Gijón y parte del municipio de Carreño. Las estaciones *Argentina*, *Castilla*, *Constitución* y *Hermanos Felgueroso* (en adelante *H. Felgueroso*) son urbanas de tráfico, *Montevil* es urbana de fondo y *Santa Bárbara* (en adelante *S. Bárbara*) es suburbana de fondo.



Figura 5.1. Estaciones de la red de control de calidad del aire en el Principado de Asturias en la Aglomeración de Gijón. Modificado de Google Earth.

Con el objetivo de evaluar la situación precedente de la calidad del aire en la Aglomeración de Gijón, se analizaron los datos de concentración de PM₁₀, PM_{2.5}, NO₂, SO₂, CO y O₃ de estas estaciones desde el año 2010, evaluando los casos en los que se

produjeron superaciones de los límites establecidos y analizando las tendencias temporales de estos contaminantes mediante el test Mann-Kendall. Se realizó el mismo análisis para las concentraciones de As, Cd, Ni, Pb y BaP registradas desde 2013 en *Constitución*. Los gráficos de evolución temporal y el test Mann-Kendall se llevaron a cabo mediante los paquetes “ggplot2” (Wickham, 2016) y “openair” (Carslaw y Ropkins, 2012) de R versión 4.1.2.

El test Mann-Kendall es un test no paramétrico que evalúa si existe una tendencia monótona creciente o decreciente de la variable estudiada a lo largo del tiempo (Gilbert, 1987; Kendall, 1975; Mann, 1945). El parámetro estadístico S se calcula con la Ecuación 1, donde n es el número de datos, x_i y x_j son valores de concentración de la serie temporal ($i < j$), y la función signo se define en la Ecuación 2. Si S es distinto de cero y existe significación estadística ($p < 0.05$), la variable x presenta una tendencia monótona creciente ($S > 0$) o decreciente ($S < 0$).

$$S = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \text{signo}(x_j - x_i) \tag{Ecuación 1}$$

$$\text{signo}(x_j - x_i) = \begin{cases} -1, & \text{si } (x_j - x_i) < 0 \\ 0, & \text{si } (x_j - x_i) = 0 \\ +1, & \text{si } (x_j - x_i) > 0 \end{cases} \tag{Ecuación 2}$$

En los casos en los que existe una tendencia significativa, se cuantifica su magnitud mediante la pendiente de Theil-Sen (Ecuación 3), dada por la mediana entre todas las posibles pendientes entre pares de datos (Sen, 1968; Theil, 1992):

$$m = \left\{ \frac{x_j - x_i}{j - i} \right\} \tag{Ecuación 3}$$

5.2. Muestreo, medida y análisis de PM10

5.2.1. Ubicación de la estación de medida

En los últimos años, la zona oeste de Gijón ha sido objeto de múltiples quejas relacionadas con la calidad del aire. Es una zona que alterna múltiples ambientes por su grado de antropización: desde polígonos industriales con industria pesada, barrios con alta densidad de población con bloques de viviendas en altura, áreas con viviendas unifamiliares e, incluso, pradería. Con el objetivo de profundizar en el estudio de la calidad del aire de la zona, la Consejería de Infraestructuras, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente del Principado de Asturias instaló una unidad móvil de control de calidad del aire en el barrio de Jove con un ambiente suburbano ($43^{\circ}32'47.8''N$ $5^{\circ}42'14.4''W$, 13 m sobre el nivel del mar; Figura 5.2), en la que se realizó el muestreo de PM10. La localización de esta estación respecto a las actividades industriales de la zona puede consultarse en la Figura 4.13.



Figura 5.2. Localización de la unidad móvil de control de calidad del aire ubicada en el barrio de Jove, Gijón. Modificado de Google Earth.

5.2.2. Muestreo

Para caracterizar el PM10 se realizó una campaña de muestreo diario entre mayo de 2019 y septiembre de 2020. El equipo utilizado para este fin fue un captador de alto volumen secuencial con control másico de caudal CAV-A/MSb, equipado con un cabezal selectivo de PM10 (Figura 5.3). Este captador permite secuenciar el muestreo diario de filtros de 15 cm de diámetro y operó con un caudal de aspiración de $30 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. El captador fue calibrado previamente a su instalación en las instalaciones de MCV S.A.



Figura 5.3. Captador de alto volumen secuencial MCV CAV-A/MSb instalado en la unidad móvil de control de calidad del aire y detalle del cabezal de corte PM10.

Las muestras se tomaron diariamente (resolución temporal de 24 h, comenzando a las 00:00), utilizando filtros de microfibras de vidrio (MCV GF1-150) y filtros de microfibras de cuarzo (Tissuquartz TM2500 AT-UP Ref.pall56xp). La recogida de muestras junto con la limpieza y el mantenimiento del equipo se realizó semanalmente.

Se recogieron 447 muestras válidas (filtros) de PM10, 304 en filtros de microfibras de vidrio (2 de cada 3 días, comenzando el 11/06/2019 y finalizando el 26/09/2020) y 143 en filtros de microfibras de cuarzo (1 de cada 3 días, comenzando el 28/05/2019 y finalizando el 26/09/2020).

5.2.3. Determinación gravimétrica y análisis químico

Todos los filtros utilizados se sometieron a un pretratamiento térmico para volatilizar las especies orgánicas semivolátiles que pudieran estar en el filtro y facilitar la estabilización del peso del filtro. La determinación de la concentración de PM₁₀ para cada muestra i se realizó dividiendo el incremento de masa en el filtro, medidas previa ($m_{0,i}$) y posterior ($m_{f,i}$) al muestreo, entre el volumen de aire muestreado (V_i). Para ello se utilizó, en condiciones normalizadas (acondicionamiento del filtro durante 48h a temperatura y humedad relativa controladas: 20°C y 50%), una microbalanza Mettler Toledo XA105 Dual Range con una resolución de 0.00001 g en los filtros de microfibra de vidrio, y una microbalanza Mettler Toledo XP105DR, con una resolución de 0.00001 g para medidas <31 g y de 0.0001 g para medidas superiores en los filtros de microfibra de cuarzo.

La caracterización química se realizó en las muestras tomadas en los filtros de microfibra de cuarzo, debido a su mayor pureza, en base a los procedimientos propuestos por Querol et al. (2001) y van Drooge et al. (2012a, 2012b). El filtro se dividió en 4 secciones: para la determinación de la concentración de elementos mayoritarios y traza; especies inorgánicas solubles; OC y EC; y, finalmente, compuestos orgánicos. Para el cálculo de estas concentraciones se realizó la sustracción del valor del blanco analítico correspondiente a cada muestra. Se describen a continuación los pocedimientos seguidos para la caracterización química de las muestras.

5.2.3.1. Determinación de concentración de elementos mayores y traza

El procedimiento de análisis se basa en la metodología establecida por Querol et al. (2001) para la caracterización química de filtros de PM. Con tal fin, 1/4 de cada filtro se introduce en una bomba de perfluoroalcoxilalcano (PFA) de 60 ml (75 psi) junto con 1.3 ml HNO₃ 65% (MERCK EMSURE) y 2.5 ml de ácido fluorhídrico (HF) 40% (MERCK EMSURE). Las bombas se introducen cerradas a 90°C un mínimo de 4 h. Tras dejarlas enfriar, se añade 1.3 ml de ácido perclórico (HClO₄) 70% (MERCK EMSURE) y se colocan sobre una placa calefactora a 235°C hasta obtener un residuo seco. Una vez obtenido el residuo seco, este se disuelve por adición de 1.3 ml de HNO₃ 65% (MERCK EMSURE), se añade agua bidestilada (grado MilliQ) y se enrasa a 25 ml en un matraz aforado para

obtener soluciones finales del 5% HNO₃ 65% (MERCK EMSURE), que son posteriormente analizadas.

En cada tanda de digestión ácida se incluye la digestión de sus 2 blancos correspondientes, siguiendo los mismos procedimientos. Para asegurar la calidad del procedimiento analítico, junto con uno de ellos se adicionan 10 mg de material estándar de referencia del National Institute of Standards and Technology (NIST, 1633b). El error relativo permaneció <10%.

Las concentraciones de los elementos de interés en las soluciones resultantes de la digestión ácida de los filtros se analizan mediante Espectrometría Atómica de Emisión con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-AES, IRIS Advantage TJA Solutions, THERMO) para la determinación de las concentraciones de 8 elementos mayoritarios (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P y S); y mediante Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-MS, X Series II, THERMO) para la determinación de las concentraciones de 49 elementos traza (Li, Be, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U, Zr, Hf).

5.2.3.2. Determinación de concentración de especies inorgánicas solubles

Para las determinaciones de las especies inorgánicas solubles (NH₄⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻) se realiza el lixiviado con agua de una fracción del filtro (1/4 de filtro o de un punch de 45 mm de diámetro). La fracción de filtro se pone en contacto con 30 ml de agua bidestilada (grado MilliQ) a 90°C en bombas cerradas de PFA durante 12 h. Una vez obtenidos los lixiviados, éstos se centrifugan y se analizan las soluciones obtenidas (30 ml).

Como en el caso de las digestiones ácidas, por cada tanda de 30 filtros se lixivia una fracción equivalente de 2 filtros blancos del lote correspondiente. Las concentraciones obtenidas al filtro blanco se sustraen de las concentraciones determinadas en los filtros muestreados.

La medida de las concentraciones de Cl⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻ a partir de la solución obtenida se lleva a cabo con un cromatógrafo iónico (WATERS IC-pak™ anion column and WATERS

431 conductivity detector). Las concentraciones de NH_4^+ se miden mediante un electrodo selectivo (Thermo Scientific Model 710 +, THERMO Orion).

5.2.3.3. Determinación de concentración de carbono orgánico y elemental

La determinación de los niveles de concentración de EC y OC en filtros de PM10 se lleva a cabo con un analizador termo-óptico (OCEC Sunset Laboratory Inc. Model 5L, límite de detección (LD)= $0.10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) utilizando el procedimiento UNE-EN 16909 para análisis de EC y OC en PM.

El método se basa en la volatilización y la oxidación de los componentes de PM que contienen C, la cuantificación del C liberado, con la corrección óptica para el CP (carbono pirolítico). Por ello, se coloca una sección de filtro (1 cm^2) en el horno del instrumento y se purga con He para eliminar el aire ambiente. En un primer modo 1 (gas portador inerte), la temperatura del horno se aumenta volatilizando OC. Después se cambia el gas portador a 2% de O_2 en He y se inicia una segunda rampa de temperatura.

5.2.3.4. Determinaciones indirectas

Las concentraciones de algunos componentes de PM10 fueron estimadas indirectamente.

Materia mineral/crustal

La concentración de PM10 asociado a materia mineral/crustal (Ecuación 4) se determinó mediante la suma de todos los componentes minerales expresados como óxidos, realizando la conversión de su forma elemental a óxido mediante sus masas moleculares, junto con el C mineral.

$$\begin{aligned}
 \text{Materia mineral} &= Al_2O_3 + P_2O_5 + TiO_2 + SiO_2 + Fe_2O_{3\text{mineral}} \\
 &+ Na_2O_{\text{mineral}} + K_2O_{\text{mineral}} + CaO_{\text{mineral}} \\
 &+ MgO_{\text{mineral}} + CO_{2\text{mineral}} \\
 &= 1.9 \cdot Al + 2.3 \cdot P + 1.7 \cdot Ti + 5.7 \cdot Al + 1.4 \\
 &\cdot Fe_{\text{mineral}} + 1.3 \cdot Na_{\text{mineral}} + 1.2 \cdot K_{\text{mineral}} + 1.4 \\
 &\cdot Ca_{\text{mineral}} + 1.7 \cdot Mg_{\text{mineral}} + (0.78 \cdot CaO_{\text{mineral}} \\
 &+ 1.1 \cdot MgO_{\text{mineral}})
 \end{aligned}$$

Ecuación 4

Se consideró que todo el Al, P y Ti correspondía a la materia mineral. Debido a la naturaleza de los filtros empleados no se pudo analizar el contenido en Si, por lo que la concentración de óxido de silicio (SiO₂) se determinó a partir de un factor empírico (Ecuación 5) utilizado por otros autores (Amato et al., 2010b; Querol et al., 2001):

$$SiO_2 = 3 \cdot Al_2O_3 = 3 \cdot 1.9 \cdot Al = 5.7 \cdot Al$$

Ecuación 5

Las concentraciones de Fe, Na y K minerales (Ecuaciones 6, 7 y 8) se estimaron a partir de su ratio medio respecto del Al en la corteza terrestre, de acuerdo con Tabla 1.1 (Lide, 2005).

$$Fe_{\text{mineral}} = 0.68 \cdot Al$$

Ecuación 6

$$Na_{\text{mineral}} = 0.29 \cdot Al$$

Ecuación 7

$$K_{\text{mineral}} = 0.26 \cdot Al$$

Ecuación 8

Las concentraciones de Ca y Mg asociadas a la materia mineral (Ecuaciones 9 y 10) se estimaron mediante la diferencia entre la concentración total del elemento y su fracción marina, cuyo cálculo se describe más adelante.

$$Ca_{\text{mineral}} = Ca - Ca_{\text{marino}}$$

Ecuación 9

$$Mg_{\text{mineral}} = Mg - Mg_{\text{marino}}$$

Ecuación 10

El C mineral, presente en forma de CO₃²⁻, se determinó indirectamente a partir de las concentraciones de Ca y Mg mineral, mediante la estequiometría (CaCO₃ → CaO_{mineral} + CO₂, MgCO₃ → MgO_{mineral} + CO₂) (Ecuación 11).

$$\begin{aligned}
 CO_2 &= CaO_{\text{mineral}} \frac{1 \text{ mol } CaO_{\text{mineral}}}{56 \text{ g } CaO_{\text{mineral}}} \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } CaO_{\text{mineral}}} \frac{44 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} \\
 &+ MgO_{\text{mineral}} \frac{1 \text{ mol } CaO_{\text{mineral}}}{40 \text{ g } MgO_{\text{mineral}}} \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } MgO_{\text{mineral}}} \frac{44 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} \\
 &= 0.78 \cdot CaO_{\text{mineral}} + 1.1 \cdot MgO_{\text{mineral}}
 \end{aligned}$$

Ecuación 11

Aerosol marino

La concentración de PM10 asociado a la fracción marina fue determinada indirectamente mediante la suma de los componentes principales del agua marina (Ecuación 12).

$$\begin{aligned}
 \text{Aerosol marino} &= Cl^- + Na_{\text{marino}} + Ca_{\text{marino}} + Mg_{\text{marino}} \\
 &+ K_{\text{marino}} + SO_4^{2-}{}_{\text{marino}}
 \end{aligned}$$

Ecuación 12

El Na marino (Ecuación 13) se estimó por la diferencia entre el Na total detectado en las muestras y el Na asociado a la materia mineral.

$$Na_{\text{marino}} = Na - Na_{\text{mineral}}$$

Ecuación 13

Considerando que el aerosol marino tiene la misma composición media del agua marina (Cardoso et al., 2018), las concentraciones de Ca, Mg, K y SO_4^{2-} marinos (Ecuaciones 14, 15, 16 y 17) se estimaron a partir de su ratio media respecto al Na en el agua marina (Lide, 2005), de acuerdo con la Tabla 1.2.

$$Ca_{\text{marino}} = 0.04 \cdot Na_{\text{marino}}$$

Ecuación 14

$$Mg_{\text{marino}} = 0.12 \cdot Na_{\text{marino}}$$

Ecuación 15

$$K_{\text{marino}} = 0.04 \cdot Na_{\text{marino}}$$

Ecuación 16

$$SO_4^{2-}{}_{\text{marino}} = 0.25 \cdot Na_{\text{marino}}$$

Ecuación 17

Fe industrial

Debido a las altas concentraciones de Fe detectadas, se estimaron las concentraciones de Fe industrial (Ecuación 18):

$$Fe_{industrial} = Fe - Fe_{mineral} \quad \text{Ecuación 18}$$

K asociado a la quema de biomasa

Además de la fracción de K asociada a la materia mineral y al aerosol marino, se estima su fracción asociada a las emisiones de combustión de biomasa (K_{bb}) (Ecuación 19), que puede ser importante en algunas zonas.

$$K_{bb} = K - K_{marino} - K_{mineral} \quad \text{Ecuación 19}$$

SIA

La contribución del SIA (Ecuación 20), se estimó mediante la suma de NO_3^- , NH_4^+ y SO_4^{2-} no marino (Ecuación 21).

$$SIA = NO_3^- + NH_4^+ + SO_4^{2-} \text{ no marino} \quad \text{Ecuación 20}$$

$$SO_4^{2-} \text{ no marino} = SO_4^{2-} - SO_4^{2-} \text{ marino} \quad \text{Ecuación 21}$$

OM

La estimación de la OM a partir del OC se realiza mediante la aplicación de un factor para incluir heteroátomos presentes en la OM, además del C, como H, N y O (Turpin y Lim, 2001). Turpin y Lim (2001) recomendaron la aplicación de 1.6 ± 0.2 y 2.1 ± 0.2 para aerosoles urbanos y no urbanos, respectivamente; Canagaratna et al. (2015) determinaron valores de 1.3-1.5 para OA primario, presente principalmente en ambientes urbanos, y 1.8-2.2 para OA secundario, predominante en ambientes no urbanos; Minguillón et al. (2011) determinaron una ratio OM/OC de 1.6 para una estación urbana y 2.0 para una estación rural; Poulain et al. (2020) determinaron ratios OM/OC entre 1.6 y 2.1 en una estación de fondo. Dado que el estudio de PM10 se llevó a cabo en una localización suburbana, se decidió aplicar un factor de 1.8 ($OM = 1.8 \cdot OC$).

5.2.3.5. Determinación de concentración de compuestos orgánicos

La determinación de los niveles de concentración de componentes orgánicos en PM10 se realizó siguiendo la metodología de van Drooge et al. (2012b). Los compuestos analizados fueron:

- *Ácidos dicarboxílicos: ácido succínico (SUC), ácido glutárico (GLU), ácido azeálico (AZE) y ácido ftálico (PHA). Relacionados con la formación de SOA (Heald et al., 2010; Sato et al., 2021), son indicadores de la alteración fotoquímica de VOCs (van Drooge et al., 2012a).*
- *Aerosol orgánico secundario: ácido cis-pinónico (CPA) y ácido málico (MAL), ácido 3-hidroxiglutarico (3HGA), ácido 3-metil-1,2,3-butanotricarboxílico (MBTCA), ácido 2-metilglucérico (2MGA), 2-metiltreitol (2MT1) y 2-metilritol (2MT2). Son compuestos derivados del α -pineno (CPA, 3HGA, MBTCA) y del isopreno (2MGA, 2MT1 y 2MT2), que forman parte del SOA (Pun et al., 2002).*
- *Anhidrosacáridos: galactosano (GAL), manosano (MAN) y levoglucosano (LEV). Son indicadores de alteración térmica de la celulosa, y por tanto de la quema de biomasa (Caseiro et al., 2009; van den Heuvel et al., 2018).*
- *Monosacáridos primarios y polialcoholes: α -glucosa, β -glucosa y manitol. Tejido vegetal y microorganismos, se asocian con el contenido en suelos y la resuspensión de polvo biológico (Martins et al., 2016; Simoneit, 2002).*
- *PAHs: benzo(a)antraceno (BaA), criseno (CHR), benzo(b,j,k)fluoranteno (BFL), benzo(e)pireno (BeP), benzo(a)pireno (BaP), indeno(1,2,3-c,d)pireno (indenoP), benzo(g,h,i)perileno (BgP). Son trazadores de combustiones incompletas de materia orgánica (biomasa o combustibles fósiles) (van Drooge et al., 2012a).*
- *Hopanos: 17a(H)21 β (H)-29-norhopano (NHOP) y 17a(H)21 β (H)-hopano (HOP). Son componentes de aceites lubricantes, por lo que se utilizan como trazadores de tráfico (van Drooge et al., 2012a) y combustión de carbón (Křůmal et al., 2013).*

Para el análisis de compuestos orgánicos se realiza la extracción de una fracción de 1/8 de filtro PM10 mediante la adición de un extractor de disolventes acelerado (metanol con diclorometano), después de añadir los patrones internos deuterados (ácido succínico-D4, levoglucosano-D7, PAH-D mix). Los extractos se filtran mediante microfiltros de membrana (25 μ m de poro) y se concentran por roto-evaporación (34°C y 80 mbar) a un volumen de 0.5 ml. En unas alícuotas de estos extractos (25 μ l) se derivatizan los azúcares y ácidos a silicatos. La resta del extracto (en metanol) se extrae con hexano y se separan en las fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos. El análisis cuantitativo se realiza mediante Cromatografía de Gases acoplada a

Espectrometría de Masas (GC-MS, *gas chromatography-mass spectrometry*, Thermo Trace GC Ultra - DSQ II), equipada con una columna capilar fundida de 60 m (RXi® 5Si MS 0.25 mm × 0.25 µm de espesor de película). Se utilizó ionización por impacto de electrones (70 eV) y el MS se hizo funcionar en modo de exploración completa.

Mediante índices de diagnóstico, se realizó una identificación orientativa de las principales fuentes de emisión de los PAHs (Tabla 5.1). Tobiszewski y Namieśnik (2012) evaluaron el uso de estos índices para la identificación de fuentes de emisión de PAHs, basándose en sus características fisicoquímicas. Los índices de diagnóstico facilitan, entre otros, la distinción entre la contaminación generada por fuentes petrogénicas (originadas a partir del petróleo o productos del petróleo en procesos que no involucren altas temperaturas) o pirogénicas (combustión incompleta de OM); o entre la contaminación derivada o no del tráfico.

Tabla 5.1. Índices de diagnóstico utilizados en bibliografía para la identificación de fuentes de PAHs. Modificada de Tobiszewski y Namieśnik (2012).

Índice de diagnóstico	Valor	Fuente	Bibliografía
BaA/(BaA+CHR)	<0.2	Petrogénicas	Yunker et al. (2002)
	0.2-0.35	Mixtas	
	>0.35	Pirogénicas	
indenoP/(indenoP+BgP)	<0.2	Petrogénicas	Yunker et al. (2002)
	0.2-0.5	Pirogénicas (combustión petróleo y derivados)	
	>0.5	Pirogénicas (combustión biomasa y carbón)	
BaP/BgP	<0.6	Tráfico	Katsoyiannis et al. (2007)
	>0.6	No tráfico	
BaP/(BaP+CHR)	<0.5	Combustión diésel	Teixera et al. (2012)
	>0.5	Combustión gasolina	
BaP/(BaP+BeP)	~0.5	Partículas frescas	Oliveira et al. (2011)
	<0.5	Fotólisis (partículas envejecidas)	

No obstante, el solapamiento entre fuentes que contribuyen a las muestras, la sensibilidad de estos índices a la degradación fotoquímica y la reactividad de estos compuestos en la atmósfera hacen que los resultados deban interpretarse con cautela.

5.2.4. Impacto de las restricciones derivadas de la pandemia COVID-19 en PM10 y evaluación de las condiciones meteorológicas

Para evaluar el impacto en los niveles de concentración de PM10 de las restricciones derivadas de la pandemia COVID-19, se compararon los registros antes y durante las restricciones.

Por una parte, se realizó la comparación entre los niveles de las 2 semanas posteriores al inicio de la pandemia y las 2 semanas previas. Adicionalmente, se realizó la comparación entre los niveles registrados durante las restricciones respecto al mismo periodo en el año previo. Esta comparación se vio limitada por la fecha de inicio del muestreo (28/05/2019), por lo que el periodo comparado respecto al año anterior fue 28/05/2020 – 21/06/2020, durante el que las restricciones eran leves (fase 2 y 3) (GPA, 2020).

La distribución de los datos recogidos fue analizada por la prueba de normalidad de Shapiro-Wilk (Shapiro and Wilk, 1965), confirmando una distribución normal en las concentraciones de PM10 para los periodos estudiados. Se utilizó la prueba t para determinar si existían diferencias significativas en los niveles medios de partículas en los periodos comparados. El análisis estadístico se realizó mediante los paquetes “stats” y “car” (Fox y Weisberg, 2019) de R versión 4.1.2. Un valor de $p < 0.05$ se consideró estadísticamente significativo.

Para analizar la influencia de las dinámicas eólicas en estas variaciones se realizaron rosas de vientos correspondientes a los periodos analizados mediante el paquete “openair” (Carslaw y Ropkins, 2012) de R versión 4.1.2. La velocidad y dirección de viento horarias se obtuvieron de la estación meteorológica ubicada en la unidad móvil de control de la contaminación atmosférica, junto al captador de PM10. Se consideraron 8 direcciones de viento, cada una de ellas representada por un sector circular cuyo límite correspondía al valor del ángulo central $\pm 22.5^\circ$.

5.3. Muestreo, medida y análisis de depósitos atmosféricos secos

5.3.1. Ubicación de las estaciones de medida

Debido a la menor permanencia en la atmósfera del PM de tamaño grueso por su tendencia a depositarse más rápido, la variabilidad espacial en los niveles y composición de partículas sedimentables o depósitos (incluyendo DSPM) respecto a la localización de la estación de muestreo es mayor que en PM₁₀. Por esta razón, su muestreo se realizó simultáneamente en 5 emplazamientos en la zona oeste de la Aglomeración de Gijón, 4 de ellos en la zona oeste de la ciudad de Gijón y 1 en la zona este del municipio Carreño. Todos los emplazamientos se situaron en un radio <4 km respecto a la posición de la unidad móvil de control de calidad del aire, en la que se realizó la medición de PM₁₀.

Se describen a continuación las ubicaciones y el entorno de las 5 estaciones de muestreo, cuya localización se presenta en la Figura 5.4 junto con la de las estaciones meteorológicas a las que se asociaron. La localización de las estaciones de muestreo de DSPM respecto a las actividades industriales de la zona puede consultarse en la Figura 4.13.

- *EMA*: 43°32'24.2"N 5°43'01.3"W, 60 m sobre nivel del mar. Estación suburbana ubicada en las instalaciones del depósito de aguas de la Empresa Municipal de Aguas de Gijón (EMA), en el barrio de Cerillero, a 500 m en línea recta de las instalaciones de ArcelorMittal.
- *Lauredal*: 43°32'35.5"N 5°42'09.7"W, 33 m sobre nivel del mar. Estación urbana ubicada en las instalaciones de Empresa Municipal de Limpieza S.A. (EMULSA) en el Parque de El Lauredal.
- *Laboratory*: 43°33'00.7"N 5°42'12.8"W, 20 m sobre nivel del mar. Estación urbana ubicada en el Laboratorio de Sanidad y Producción Animal del Gobierno del Principado de Asturias.
- *Naval*: 43°32'28.3"N 5°40'48.6"W, 3 m sobre nivel del mar. Estación urbana, muy próxima al mar (< 50 m), ubicada en los antiguos astilleros de Naval-Gijón S.A. en el barrio de Natahoyo.

- *Tranqueru*: 43°34'12.4"N 5°44'15.3"W, 122 m sobre nivel del mar. Estación rural, ubicada en un entorno rural muy próximo a la costa (500 m) al NW de Gijón, en la zona este del municipio de Carreño, donde los campos agrícolas coexisten junto con las actividades industriales. Desde este punto se divisaban las chimeneas de la Cementera de Tudela Veguín Aboño, de la Central Térmica de Aboño y de las parvas de graneles del puerto de El Musel, con los correspondientes parques de minerales de las entidades arriba citadas.

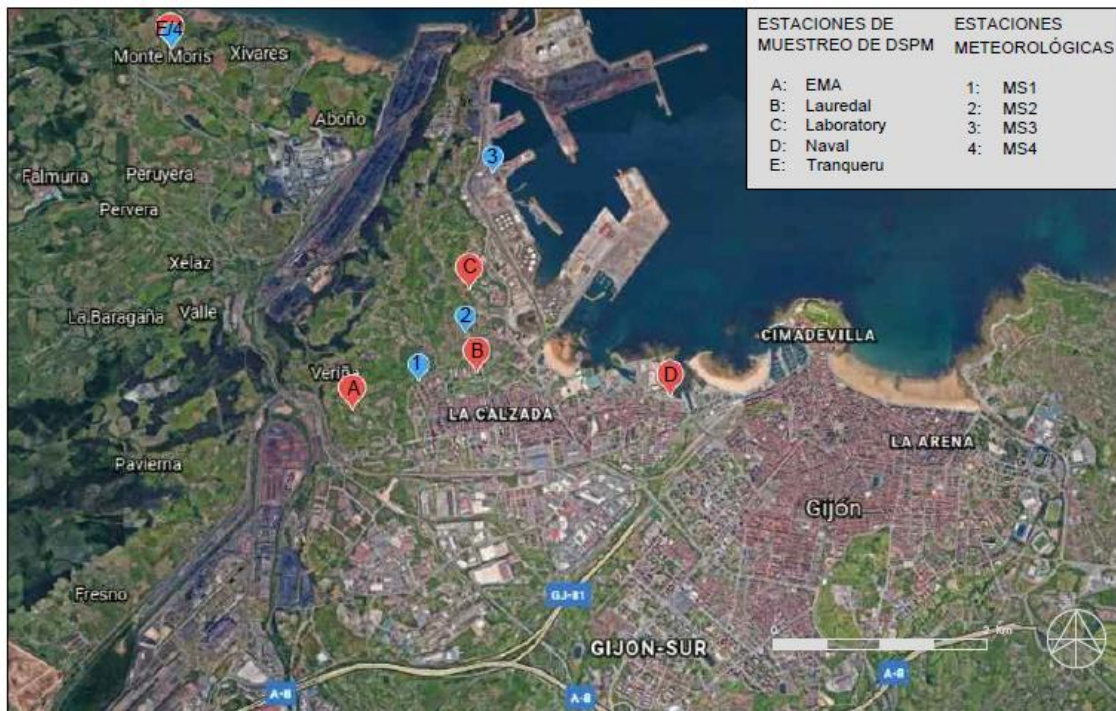


Figura 5.4. Ubicación de las estaciones de muestreo de DSPM y las estaciones meteorológicas.

Se utilizaron los datos de cuatro estaciones meteorológicas:

- *MS1*: 43°32'33.2" N 5°42'34.0"W, 20 m sobre nivel del mar. Ubicada en una unidad móvil de control de la calidad del aire perteneciente al Ayuntamiento de Gijón.
- *MS2*: 43°32'47.9" N 5°42'14.5"W, 13 m sobre nivel del mar. Ubicada en la estación móvil de control de la calidad del aire perteneciente al Principado de Asturias, en la que se sitúa también el captador de PM10.

- *MS3*: 43°33'36.0"N 5°42'03.0"W, 4 m sobre nivel del mar. Estación meteorológica de la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET), ubicada en el puerto de El Musel, Gijón.
- *MS4*: 43°34'12.4"N 5°44'15.8"W, 122 m sobre nivel del mar. Estación meteorológica perteneciente a la empresa EDP y ubicada en el municipio de Carreño, en la que se sitúa también el captador de *Tranqueru*.

Atendiendo a su ubicación y a la dinámica eólica en función de las características topográficas de la zona, se asignó a cada estación de muestreo la información de una estación meteorológica (Figura 5.4). *EMA* y *Lauredal*, se asociaron con *MS1*, *Laboratory* con *MS2*, *Naval* con *MS3* (ambas se ubican prácticamente en la línea de costa y el viento desde el mar no se ve afectado por accidentes geográficos relevantes o edificaciones) y *Tranqueru* con *MS4* (dado que estas dos estaciones comparten ubicación).

5.3.2. Muestreo

Con el fin de evaluar los niveles y composición de los DSPM, se utilizó el captador de diseño y construcción propios que se muestra en la Figura 5.5. El captador está conformado por una bandeja cuadrada de metacrilato de 1 m² (para favorecer la obtención de cantidad suficiente de muestra para su posterior análisis), con paredes laterales de 0.05 m de altura, separables de la base, que evitan la pérdida de muestra una vez depositada. Para unir dichas paredes a la base se utiliza un sistema de fijación. Los captadores se colocan sobre un palé de madera. Para cada emplazamiento se tomaron 30 muestras de DSPM. Al objeto de permitir el estudio de contribución de fuentes y debido a la pluviometría de la zona de estudio, se optó por la selección de muestras con una resolución temporal de 24 h, fijando como criterio que en ese periodo no se produjeran precipitaciones.



Figura 5.5. Captador de DSPM conformado por una bandeja cuadrada de metacrilato de 1 m² con paredes laterales de 0.05 m de altura, separables de la base, que evitan la pérdida de muestra una vez depositada.

Se describe a continuación el procedimiento seguido para la toma de muestras. Al comienzo del muestreo se limpia la superficie captadora con agua ultrapura (MilliQ) y papel secante, logrando una superficie limpia y seca. Este procedimiento debe repetirse antes del inicio de cada muestreo para asegurarse de que el captador comenzara a operar en condiciones controladas. La recogida de muestras se realiza mediante una rasqueta de goma fina, que permite concentrar toda la muestra en un punto y arrastrarla hasta un recipiente portamuestras de tereftalato de polietileno (PET). Dado que estos captadores son experimentales, en estudios anteriores se evaluó la recuperación de muestra realizando ensayos de dispersión de distintos materiales con masas y granulometrías conocidas. Se realizaron ensayos con antracita, sílice y glucosa en polvo sobre la superficie recolectora y luego se recuperó con una rasqueta. El porcentaje recuperado fue en todos los casos >98% (Negral et al., 2021).

5.3.3. Determinación gravimétrica y análisis químico

La cuantificación del nivel de DSPM, expresado en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, se determina por gravimetría (diferencia de pesada del recipiente antes y después de la recogida de la

muestra) mediante una microbalanza Mettler Toledo AT261DeltaRange con una resolución de 0.00001 g para medidas <62 g y 0.0001 g para medidas superiores.

La determinación de concentración total de elementos mayores y traza se realizó siguiendo el procedimiento descrito para PM10 (apartado 5.2.3). La masa de muestra a analizar dependió de la cantidad de muestra disponible, utilizando siempre que fue posible entre 15 y 20 mg. Una vez acondicionadas las muestras y realizada la digestión ácida con HNO₃ 65%, HF 40% y HClO₄ 70% (MERCK Suprapur), se realizó el análisis químico mediante Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-MS, Agilent 7700X) determinando 41 elementos (metales y metaloides) en cada muestra: Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cs, Cu, Fe, Ga, Hf, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, Sb, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn y Zr. Para asegurar la calidad del procedimiento analítico, en cada tanda se hizo paralelamente la digestión ácida de 10 mg de material estándar de referencia para PM urbano (NIST 1648a). Los errores permanecieron por debajo del 10%, excepto para Rb (11%), W (12%), Ni y Sb (<16%) y Se (<40%).

5.3.4. Análisis micromorfométrico

Para la determinación del tamaño, la morfología y el análisis elemental de las partículas individuales de DSPM se recogieron muestras en las cinco estaciones de muestreo los días 04/12/2010, 16/02/2020 y 23/06/2020 mediante sustratos de PET recubiertos con óxidos de In y Sn de 0.01 m de ancho, adheridos a un soporte metálico con cinta de doble faz. Los sustratos se colocaron junto a los captador de DSPM y el muestreo se realizó simultáneamente (resolución temporal de 24 h). La conductividad eléctrica de las muestras se mejoró proyectando sobre su superficie una capa de oro mediante un equipo de pulverización catódica Bal-Tec, modelo SCD 005 (40 mA, 360 s).

El análisis del tamaño, la morfología y la composición elemental de las partículas individuales se llevó a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM, *scanning electron microscope*) JEOL JSM 5600, equipado con un microanalizador de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX) Oxford Inca Energy 200. El voltaje de aceleración utilizado fue de 20 kV, la distancia de trabajo de 15 mm.

Dado que el SEM utilizado dispone de sistemas de detección que permiten diferenciar entre la señal producida por los electrones secundarios y la generada por los electrones retrodispersados, se utilizaron ambos modos de operación. Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de las partículas de apariencia tridimensional y se observa mejor la morfología, mientras que la intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, por lo que los átomos más pesados, como el Fe, producen mayor cantidad de estos electrones.

5.3.5. Impacto de las restricciones derivadas de la pandemia COVID-19 en los depósitos atmosféricos secos y evaluación de las condiciones meteorológicas

Las restricciones de movilidad ciudadana y actividad industrial impuestas a consecuencia de la pandemia COVID-19 dieron lugar a la reducción de emisiones atmosféricas. Para evaluar la variación en los niveles y composición de DSPM en la zona de estudio durante dichas restricciones, y determinar en qué medida se vieron influidas por ellas, se compararon los registros de DSPM antes y durante las restricciones (que comenzaron el 15/03/2020) en las 5 estaciones. Para ello, además del nivel de DSPM, se analizó la variación de los niveles de los elementos mayoritarios detectados en esta fracción: Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn y Na.

La distribución de los datos recogidos fue analizada por la prueba de normalidad de Shapiro-Wilk, llegándose a la conclusión de que ninguna de las variables estudiadas presentó una distribución normal. Se utilizó la prueba de Kruskal-Wallis (Kruskal and Wallis, 1952; Mann, 1945) para determinar si existían diferencias significativas en los niveles medios de partículas y elementos metálicos en DSPM entre las estaciones de muestreo. Como se encontraron diferencias significativas, se realizaron las siguientes pruebas de forma independiente para cada estación.

Para determinar la variación de las dinámicas eólicas en estos periodos, y por tanto su influencia en las variaciones observadas, se realizaron rosas de vientos correspondientes

a los periodos analizados mediante el paquete “openair” (Carslaw y Ropkins, 2012) de R versión 4.1.2, a partir de los registros horarios de velocidad y dirección de viento de las estaciones meteorológicas correspondientes. La estación meteorológica *MS1* se asignó a *EMA* y *Lauredal*, *MS2* a *Laboratory*, *MS3* a *Naval* y *MS4* a *Tranqueru* (en concordancia con lo expuesto en la sección 5.3.1.). Se consideraron ocho direcciones de viento, cada una de ellas representada por un sector circular cuyo límite correspondía al valor del ángulo central $\pm 22.5^\circ$.

También se utilizó la prueba de Kruskal-Wallis para evaluar diferencias significativas en función de la dirección media del viento de cada muestra recogida. Debido al pequeño tamaño de la muestra, se consideraron cuatro direcciones (N, E, S y W, cada una de ellas representada por un sector circular cuyo límite correspondía al valor del ángulo central $\pm 45^\circ$). Se utilizó la prueba U de Mann-Whitney (Fagerland y Sandvik, 2009) para determinar si existían diferencias significativas entre las medias de las muestras recogidas antes y después de las restricciones. Estas pruebas estadísticas han sido utilizadas por otros autores para evaluar los cambios en la contaminación del aire durante las restricciones (Silva et al., 2022). El análisis estadístico se realizó mediante los paquetes “stats” y “car” (Fox y Weisberg, 2019) de R versión 4.1.2. Un valor de $p < 0.05$ se consideró estadísticamente significativo.

5.3.6. Modelo de evaluación de riesgo del depósito atmosférico para la salud humana

El proceso para la evaluación incluye los siguientes 4 pasos: identificación del riesgo, evaluación de la relación dosis-respuesta, evaluación de la exposición y caracterización del riesgo (USEPA, 2022). La identificación del riesgo consiste en detectar los problemas causados por el contaminante de estudio; la evaluación de la relación dosis-respuesta analiza los problemas de salud a los que se ve sometida una población para distintos niveles de exposición; la evaluación de la exposición determina el nivel de exposición al que ha estado sometida la población de estudio durante un periodo de tiempo concreto; y la caracterización del riesgo consiste en determinar el riesgo extra de problemas de

salud en la población de estudio. Las principales vías de exposición son ingestión, inhalación y dérmica (Luo et al., 2012).

El modelo mediante el que se evaluó el riesgo para la salud humana de determinados elementos analizados en las muestras de DSPM fue desarrollado por USEPA (2022). La relación entre exposición, dosis y efectos adversos fue estudiada en la evaluación de riesgos. Las dosis recibidas por las tres vías estudiadas: ingestión, inhalación y dérmica (Ecuaciones 22, 23 y 24).

$$D_{ing} = C \cdot \frac{R_{ing} \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \cdot CF \quad \text{Ecuación 22}$$

$$D_{inh} = C \cdot \frac{R_{inh} \cdot EF \cdot ED}{PEF \cdot BW \cdot AT} \quad \text{Ecuación 23}$$

$$D_{der} = C \cdot \frac{SA \cdot SL \cdot ABS \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \cdot CF \quad \text{Ecuación 24}$$

donde,

- D ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$): dosis de DSPM recibida vía ingestión (D_{ing}), inhalación (D_{inh}) y contacto dérmico (D_{der}).
- C ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$): concentración de exposición al elemento potencialmente tóxico en DSPM. Se calculó mediante el límite superior del intervalo de confianza del 95% (95% UCL) de la concentración del elemento en las muestras de DSPM, asumiendo la exposición máxima esperable.
- R_{ing} : ratio de ingestión. Se asumió el mismo que para suelos: $200 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$ para niños y $100 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$ para adultos (USEPA, 2014a).
- R_{inh} : ratio de inhalación. $7.6 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ para niños y $20 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ para adultos (Sobhanardakani, 2018, 2019).
- EF: *exposure frequency* (frecuencia de exposición). $350 \text{ d} \cdot \text{año}^{-1}$ para residentes locales (USEPA, 2014a).
- ED: *exposure duration* (duración de la exposición). 6 años para niños y 20 años para adultos (USEPA, 2014a).
- BW: *body weight* (peso corporal promedio). 15 kg para niños y 80 kg para adultos (USEPA, 2014a).
- AT (d): *average time* (tiempo promedio). (ED·365) para no cancerígenos y (70·365) para cancerígenos (USEPA, 2014a).

- CF: *conversion factor* (factor de conversión) ($10^{-6} \text{ kg}\cdot\text{mg}^{-1}$).
- PEF: *particle emission factor* (factor de emisión de partículas), $1.36\cdot 10^9 \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ (USEPA, 2020).
- SA: *exposed skin area* (área de exposición dérmica), 2373 cm^2 para niños y 6032 cm^2 para adultos (USEPA, 2020).
- SL: *skin adherence factor* (factor de adherencia dérmica), $0.20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para niños y $0.07 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para adultos (USEPA, 2020).
- ABS (adimensional): *dermal absorption factor* (factor de absorción dérmica), 0.001 para Al, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb y Sr y 0.03 para As (USEPA, 2020).

De acuerdo con USEPA (1989, 2004), el riesgo no cancerígeno fue evaluado por el cociente de riesgo (HQ, *hazard quotient*), mediante la D calculada para cada elemento y ruta de exposición por la correspondiente dosis de referencia (D_{Ref}) (Ecuación 25). D_{Ref} es una estimación de la exposición diaria que es probable que no presente un riesgo para la salud.

$$HQ = \frac{D}{D_{\text{ref}}} \quad \text{Ecuación 25}$$

La suma de los HQ vía ingestión (HQ_{ing}), inhalación (HQ_{inh}) y dérmica (HQ_{der}) calculadas para cada elemento indican el índice de riesgo no cancerígeno (HI, *no-carcinogenic hazard index*) (Ecuación 26), que se corresponde con el riesgo no cancerígeno (USEPA, 1989). El valor considerado aceptable para evaluar el riesgo no cancerígeno (HQ para cada vía de exposición y HI) es 1 (USEPA, 2009).

$$HI = HQ_{\text{ing}} + HQ_{\text{inh}} + HQ_{\text{der}} \quad \text{Ecuación 26}$$

El riesgo cancerígeno (CR, *cancer risk*) es la probabilidad incremental del desarrollo de cáncer en un individuo a lo largo de su vida como resultado de la exposición a un agente cancerígeno potencial (USEPA, 1991). Se calcula multiplicando las dosis por su factor de pendiente (*sf*, *slope factor*) correspondiente para cada vía de exposición (Ecuación 27). *sf* es una estimación del límite superior del exceso de riesgo de cáncer a lo largo de la vida por dosis unitaria o exposición a un agente cancerígeno.

$$CR = D \cdot sf \quad \text{Ecuación 27}$$

El riesgo cancerígeno global (*RISK*, *global cancer risk*) se calcula mediante los riesgos individuales de las rutas de exposición (Ecuación 28) (USEPA, 1989). El valor considerado aceptable para evaluar el riesgo cancerígeno (CR para cada vía de exposición y *RISK*) es $1 \cdot 10^{-5}$ (USEPA, 2009).

$$RISK = CR_{ing} + CR_{inh} + CR_{der}$$

Ecuación 28

5.4. Contribución de fuentes a PM10 y DSPM

Con el objetivo de identificar las principales fuentes de PM10 y DSPM en el área de estudio se aplicó el modelo receptor multivariante PMF (*positive matrix factorization*, factorización matricial positiva) mediante el software EPA PMF5.0. Actualmente PMF es uno de los métodos más utilizados de contribución de fuentes en calidad del aire debido a que se requiere un conocimiento cualitativo de las fuentes emisoras presentes en el área de estudio. La mayor parte de los estudios están realizados en PM10 y PM2.5 (Hopke et al., 2020), aunque algunos autores lo han aplicado también a los depósitos atmosféricos secos y húmedos (Cerro et al., 2020; Santos et al., 2017; Ye et al., 2018).

El objetivo de los modelos de receptor multivariantes, como PMF, es identificar el número de factores o fuentes (p), su perfil químico y su contribución a la masa total, mediante la resolución de un balance químico de masa. Para ello se consideran los datos de especiación como una matriz x de dimensiones número de muestras (n) por número de especies químicas (m). Esta matriz se descompone en 2: contribución (g) y perfil químico (f) de cada factor, con un residuo (e) (USEPA, 2014b) (Ecuación 29).

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik}f_{kj} + e_{ij} \quad \text{Ecuación 29}$$

donde:

- x_{ij} : Concentración de la especie j en la muestra i .
- g_{ik} : Contribución del factor k a la muestra i .
- f_{kj} : Concentración de la especie j en la fuente k .
- e_{ij} : Residuo de la especie j en la muestra i .

En PMF, los resultados se obtienen forzando el modelo para que ninguna muestra tenga contribuciones de fuente significativamente negativas (Brown et al., 2015). Este modelo permite ponderar individualmente cada dato de entrada x_{ij} en función de la confianza en la medida a través de su incertidumbre asociada (σ_{ij}) (Brown et al., 2015). La incertidumbre asociada a cada x_{ij} (Ecuación 30) se calcula mediante el procedimiento

descrito por Amato et al. (2009), aplicando la ley de propagación. Su cálculo contempla un término de incertidumbre de determinación analítica (σ_A) y un término de incertidumbre extra, que se estima aplicando un coeficiente β (0.10) que pretende incluir cualquier fuente adicional de incertidumbre.

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_A}{V_i}\right)^2 + (\beta \cdot x_{ij})^2} \quad \text{Ecuación 30}$$

La σ_A (Ecuación 31) incluye la incertidumbre asociada al proceso analítico (σ_a) y la asociada a los blancos (σ_{BLK}). La σ_{BLK} , causada por la sustracción de filtros blancos distintos de los muestreados en la determinación analítica, se calcula mediante la desviación estándar del conjunto de blancos utilizados. La σ_a se calcula mediante la Ecuación 32, donde m es la masa del analito en el filtro y σ_0 y α son parámetros de ajuste.

$$\sigma_A^2 = \sigma_a^2 + \sigma_{BLK}^2 \quad \text{Ecuación 31}$$

$$\sigma_a^2 = \sigma_0^2 + (\alpha \cdot m)^2 \quad \text{Ecuación 32}$$

Además, las especies deben categorizarse como fuertes, débiles o malas, en base a los valores de la relación señal/ruido (S/N , *signal to noise ratio*) y el porcentaje de muestras por debajo del límite de detección (%BLD, % *below detection limit*), junto con el conocimiento de las fuentes, el proceso de muestreo y las limitaciones analíticas. Las variables categorizadas como débiles triplican el valor de incertidumbre indicada, mientras que las malas son excluidas del ajuste.

La mejor solución se identificará mediante la obtención de un mínimo global de la función objetivo Q , donde σ_{ij} es la incertidumbre de la especie j en la muestra i (Ecuación 33). El porcentaje de variación de Q (%d Q) entre la solución seleccionada y el resto de las ejecuciones debe ser <1% (USEPA, 2014b).

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj}}{\sigma_{ij}} \right]^2$$

Ecuación 33

Los perfiles de los factores deben ser interpretados para identificar los tipos de fuentes que pueden estar contribuyendo a la muestra, basándose en el perfil de la fuente y en los inventarios de emisiones en el caso de disponer de ellos (Paatero y Tapper, 1994).

La estimación de los errores se realiza mediante 3 métodos complementarios que ayudan a conocer la incertidumbre de la solución (USEPA, 2014b): bootstrapping (BS), displacement (DISP) y bootstrapping-displacement (BS-DISP). BS permite detectar efectos aleatorios y, sólo de forma parcial, si existe ambigüedad rotacional. Evalúa la reproducibilidad de la solución. DISP evalúa la estabilidad de la solución. Incluye efectos de ambigüedad rotacional, pero no los errores aleatorios. Una mala determinación de la incertidumbre tiene un impacto directo sobre los intervalos DISP. BS-DISP combina ambos métodos, incluyendo efectos aleatorios y ambigüedad rotacional. La Tabla 5.2 presenta un resumen general de los resultados esperados en el diagnóstico de estimación de errores (USEPA, 2014b).

Tabla 5.2. Resumen de valores aceptados en el diagnóstico de estimación de errores de la solución PMF.

Parámetro	Valor aceptado
$Q_{robust}/Q_{expected}$	<2
%dQ DISP	<1%
DISP swaps	No debe haber intercambios entre factores, al menos para la menor dQ^{max} indicada ($dQ^{max}=4$)
Mapeo de factores BS a factores base	>80% en cada factor
BS-DISP % swaps	La presencia de intercambios entre factores, al menos para la menor dQ^{max} indicada ($dQ^{max}=0.5$) debe ser evaluada

La representación de los resultados de este apartado se ha realizado mediante los paquetes “ggplot2” (Wickham, 2016) y “openair” (Carslaw y Ropkins, 2012) de R versión 4.1.2.

5.5. Otras herramientas de tratamientos de datos

Para ayudar con la interpretación de los resultados y con el fin de trazar el origen de los contaminantes analizados se obtuvieron las retrotrayectorias de las masas de aire y los mapas de aerosoles en superficie de los días muestreados.

Para identificar el origen de las masas de aire a larga distancia, se calcularon las retrotrayectorias de velocidad vertical de las masas de aire para las 120 h (5 d) previas a las 12:00 UTC del día de la muestra de PM₁₀. El modelo utilizado fue HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) desarrollado por la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Air Resources Laboratory (Stein et al., 2015). El modelo se aplicó en la ubicación de la estación de muestreo de PM₁₀ (43°31'23.1"N 5°37'16.2"W) y a las alturas 750, 1500 y 2500 metros por encima del nivel del mar. Las masas de aire se clasificaron en función de su origen predominante en 7 sectores: Atlántico N, Europeo, Mediterráneo, Norte Africano, Atlántico SW, Atlántico NW-W y Regional (Figura 5.6). La Figura 5.7 muestra un ejemplo de la retrotrayectoria calculada el día 28/05/2019, que se asociaría al sector Atlántico N.

Los mapas de concentración de aerosoles se obtuvieron de NAAPS (Navy Aerosol Analysis and Prediction System) Global Aerosol Model, administrado por el Naval Research Laboratory (NRL) (NAAPS, 2020). Estos mapas se utilizaron para obtener las predicciones de las concentraciones en superficie de sulfatos, polvo mineral y aerosoles enriquecidos en C a las 12:00 UTC del día de la muestra de PM₁₀ (Figura 5.8).

También se obtuvieron mapas de concentración de polvo en superficie (Figura 5.9) proporcionados por Barcelona Dust Forecast Center (BSC, 2020).



Figura 5.6. Clasificación de los orígenes de las masas de aire en 7 sectores: Atlántico N, Europeo, Mediterráneo, Africano N, Atlántico SW, Atlántico NW-W y Regional.

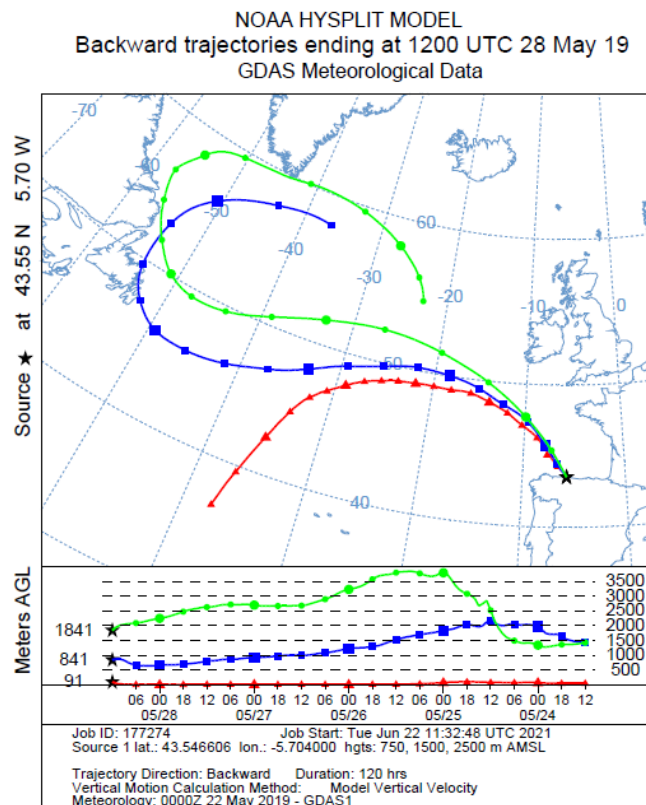


Figura 5.7. Retrotrayectoria HYSPLIT de las masas de aire del día 28/05/2019.

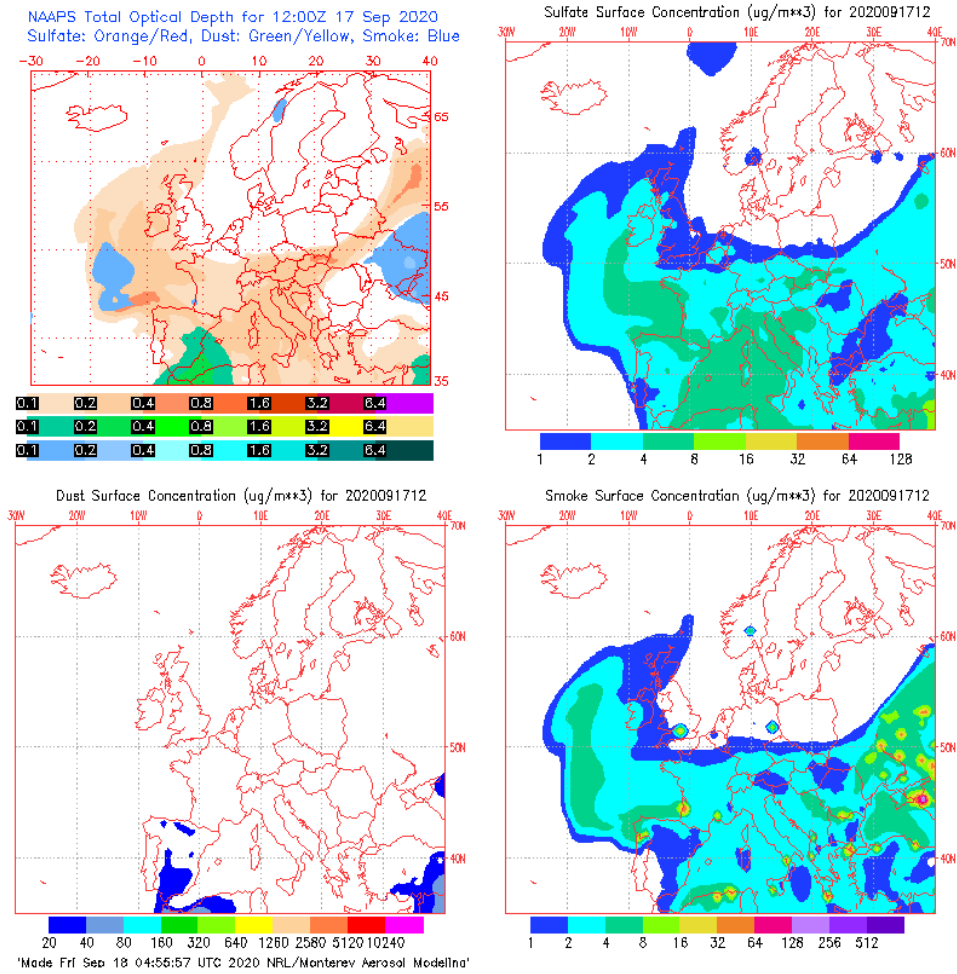


Figura 5.8. Mapas de NAAPS (Navy Research Laboratory, Monterey, USA) de concentración en superficie de aerosol carbonoso (smoke), sulfato y de polvo mineral.

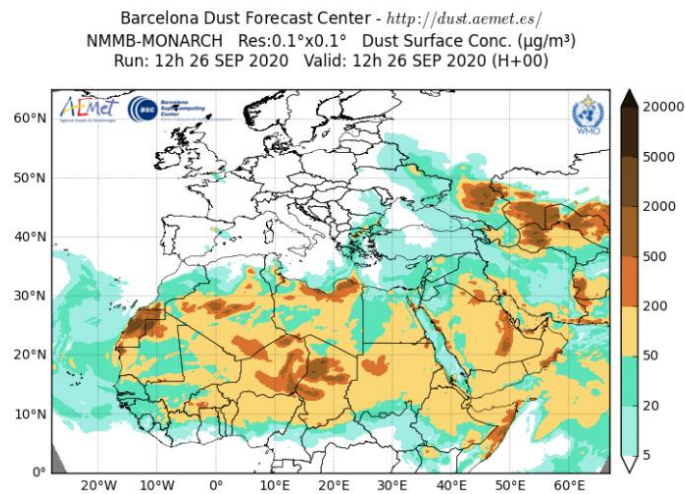


Figura 5.9. Mapas BSC de concentración de polvo mineral en superficie.

Los datos de concentración obtenidos y los resultados del PMF se han tratado con métodos estadísticos como el paquete openair versión 1.8-2 del software R (Carslaw y Ropkins, 2012). Para completar el estudio de contribución de fuentes se realizaron gráficos polares que relacionan la velocidad y dirección del viento con la contribución del factor al PM10. Los datos de viento para cada muestra se determinaron a partir de medias vectoriales.

Los mapas que presentan las ubicaciones de las estaciones de muestreo, estaciones meteorológicas y actividades industriales se obtuvieron de Google Earth y modificaron mediante el software Autodesk AutoCAD 2015.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Estado actual y tendencias de la calidad del aire en Gijón

En esta sección se describe la evolución temporal de las concentraciones de PM10, PM2.5, NO₂, SO₂, CO, O₃, As, Cd, Ni, Pb y BaP desde el año 2010 a partir de los datos de las estaciones de la red de control de la calidad del aire de la Aglomeración de Gijón pertenecientes al Principado de Asturias (*Argentina, Castilla, Constitución, H. Felgueroso, Montevil y S. Bárbara*, Figura 5.1).

La Figura 6.1 presenta las concentraciones anuales medias de PM10, PM2.5, NO₂ y SO₂ registradas entre los años 2010 y 2019 en las estaciones de la red de control de la calidad del aire, en la que se indican también los valores anuales marcados por la legislación vigente (Real Decreto 102/2011).



Figura 6.1. Concentraciones medias anuales de PM10, PM2.5, NO₂, SO₂ y CO registradas en las estaciones de la red de control de la calidad del aire de la Aglomeración de Gijón. La línea roja indica el VLA y la línea negra indica el nivel crítico establecidos en el Real Decreto 102/2011.

6.1.1. PM10

La concentración media anual de PM10 no superó el VLA ($40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) desde 2010. La estación *Argentina* presenta las concentraciones de PM10 más elevadas, con un valor medio en 2019 de $28 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Durante ese año, la concentración inferior se registró en *S. Bárbara* ($16 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). El número de superaciones anuales del VLD de PM10 ($50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en de 35 ocasiones por año civil) se incumplió en *Argentina* hasta el año 2013 (Tabla 6.1). Debido a los descuentos de episodios naturales de aportes transfronterizos, no se considera que en 2014 se incumpliera este valor normativo. Se ha de resaltar que la reducción en el número de superaciones anuales del VLD a partir de 2014 coincide con la puesta en marcha del Plan de Mejora de Calidad del Aire en la Aglomeración de Gijón.

Tabla 6.1. Número de superaciones anuales del VLD en PM10 en Gijón.

Estación	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Constitución	17	18	16	8	11	8	0	0	0	0
Argentina	41	63	44	41	36	21	6	14	16	11
H. Felgueroso	11	20	4	6	13	1	3	8	6	5
Castilla	22	14	2	6	9	-	0	5	13	6
Montevil	7	16	12	5	10	8	0	1	1	3
S. Bárbara	-	-	-	-	-	-	3	7	0	1

No obstante, los incumplimientos de las guías de la OMS fueron mucho más frecuentes (OMS, 2021). La concentración media anual de PM10 superó durante todo el periodo estudiado y en todas las estaciones el valor guía anual ($15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Atendiendo a las medias diarias, sólo se cumplieron las guías ($45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 4 ocasiones por año) en *Castilla* (años 2012 y 2016), *Constitución* (años 2016, 2017 y 2019), *H. Felgueroso* (año 2015) y *S. Bárbara* (años 2016, 2018 y 2019).

En *Argentina*, *Constitución* y *H. Felgueroso* se detecta una tendencia temporal negativa significativa ($p < 0.001$), presentando reducciones medias anuales de la concentración de PM10 de 0.90, 0.91 y $0.69 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$, respectivamente (Figura 6.2). También presentan reducciones significativas ($p < 0.05$) *Castilla* ($0.49 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$) y, destacando sobre las anteriores, *S. Bárbara* ($1.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$), aunque en el último caso sólo se cuenta con valores desde 2016.

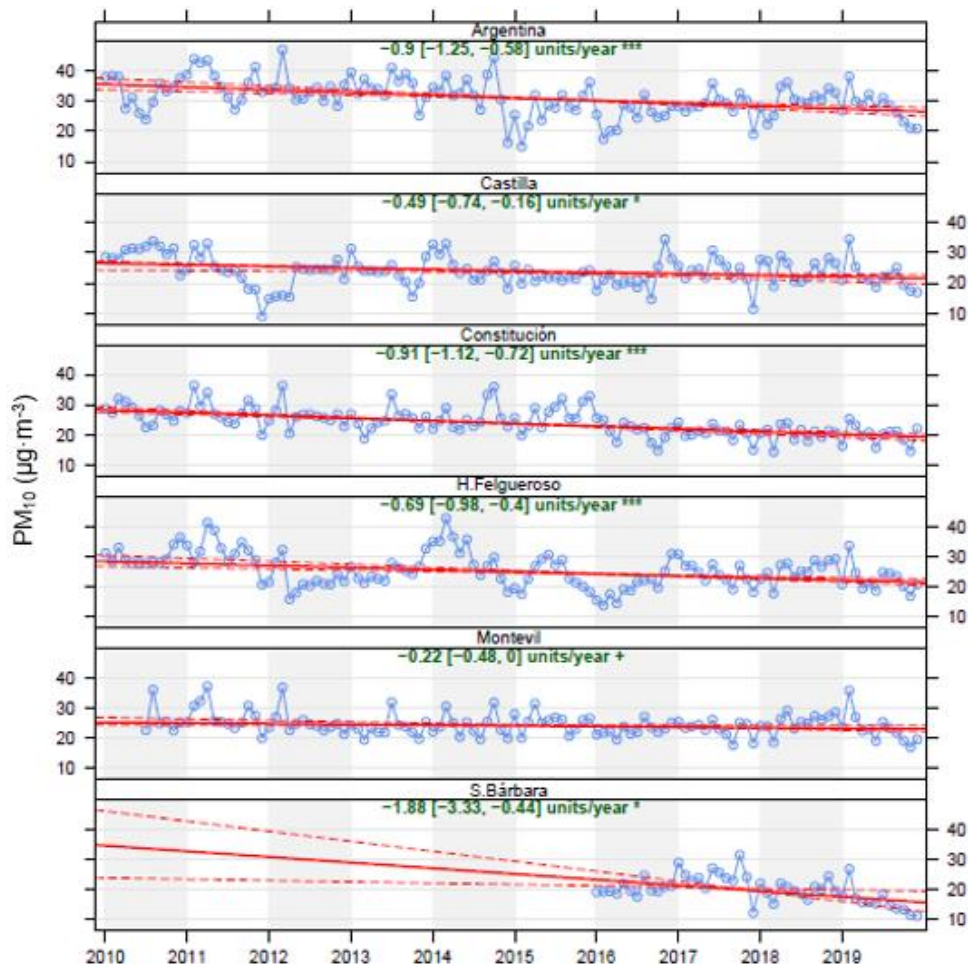


Figura 6.2. Tendencia temporal de la concentración de PM₁₀ en las estaciones Argentina, Castilla, Constitución, H. Felgueroso, Montevil y S. Bárbara de la Aglomeración de Gijón. Los puntos azules muestran la concentración media mensual. La línea sólida roja muestra la tendencia estimada y las líneas rojas discontinuas muestran los intervalos al 95% de confianza en la pendiente. '***', '**', '*', y '+' indican una significancia de 0.001, 0.01, 0.05 y 0.1, respectivamente.

6.1.2. PM_{2.5}

La medición de PM_{2.5} sólo se llevó a cabo en *Constitución*, *Montevil* y, desde 2016, *S. Bárbara*. En estas estaciones y durante todo el periodo estudiado, la concentración media anual de PM_{2.5} fue inferior al VLA (25 µg·m⁻³) establecido por normativa y superior al valor guía anual (5 µg·m⁻³) establecido por la OMS (2021). En 2019 la concentración anual de las 3 estaciones se mantuvo en el intervalo de 10-12 µg·m⁻³. Respecto a los valores diarios, no se cumplieron las guías (15 µg·m⁻³ en 4 ocasiones por año) en ninguna estación durante todo el periodo estudiado. La normativa no contempla VLD para PM_{2.5}.

Sólo en *Constitución* se observa una reducción muy suave en los niveles de concentración entre 2010 y 2019 ($0.13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$, $p < 0.05$) (Figura 6.3). Los niveles permanecen prácticamente constantes en las 3 estaciones de las que se dispone de datos. Según Amato et al. (2016), más del 70% del PM_{2.5} está formado por aerosol secundario (SIA y SOA). Por tanto, la estanqueidad en las concentraciones de PM_{2.5} junto con las reducciones observadas en PM₁₀ demuestra que la reducción de este último se ha producido a base de la reducción de las emisiones de PM primario, y resaltan la necesidad de la focalización en medidas para la reducción de gases precursores del PM secundario.

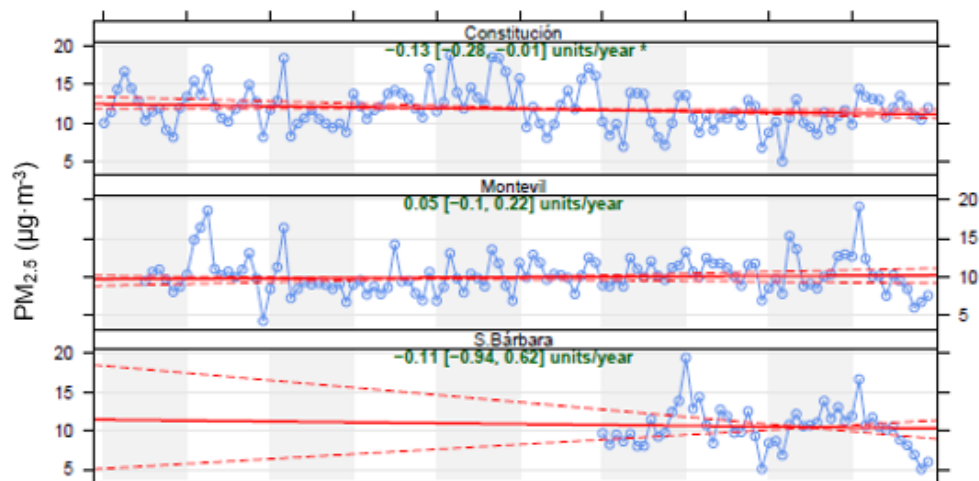


Figura 6.3. Tendencia temporal de la concentración de PM_{2.5} en las estaciones Constitución, Montevil y S. Bárbara de la Aglomeración de Gijón. Los puntos azules muestran la concentración media mensual. La línea sólida roja muestra la tendencia estimada y las líneas rojas discontinuas muestran los intervalos al 95% de confianza en la pendiente. '***', '**', '*', y '+' indican una significancia de la tendencia de 0.001, 0.01, 0.05 y 0.1, respectivamente.

6.1.3. NO₂

La concentración media anual de NO₂ no superó el VLA ($40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) desde 2010. En 2019, estos valores variaron entre $17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (S. Bárbara) y $28 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (en Constitución y H. Felgueroso). Tampoco se produjo incumplimiento del VLH ($200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 18 ocasiones por año civil) durante el periodo estudiado. Sin embargo, las superaciones de las guías de la OMS (2021) de concentración anual de NO₂ ($10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se produjeron de

manera continua en todas las estaciones, excepto en *Montevil* en 2016. Tampoco se cumplieron las guías en cuanto a valores diarios ($25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 4 ocasiones) en ningún caso. El valor horario marcado por la guía ($200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), que no contempla número límite de superaciones, se superó en 2012 en *H. Felgueroso* en una ocasión, y en dos ocasiones en 2017 en *Constitución*.

Se detectaron tendencias significativas ($p < 0.001$) en todas las estaciones, con una reducción anual de la concentración de NO_2 entre $0.57 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$ (*Argentina*) y $1.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$ (*H. Felgueroso*) (Figura 6.4). Estas reducciones, más marcadas que en PM_{10} , se deben con mucha probabilidad a la reducción de las emisiones asociadas al tráfico, tal como ha ocurrido de forma general para las ciudades españolas (Pandolfi et al., 2016).

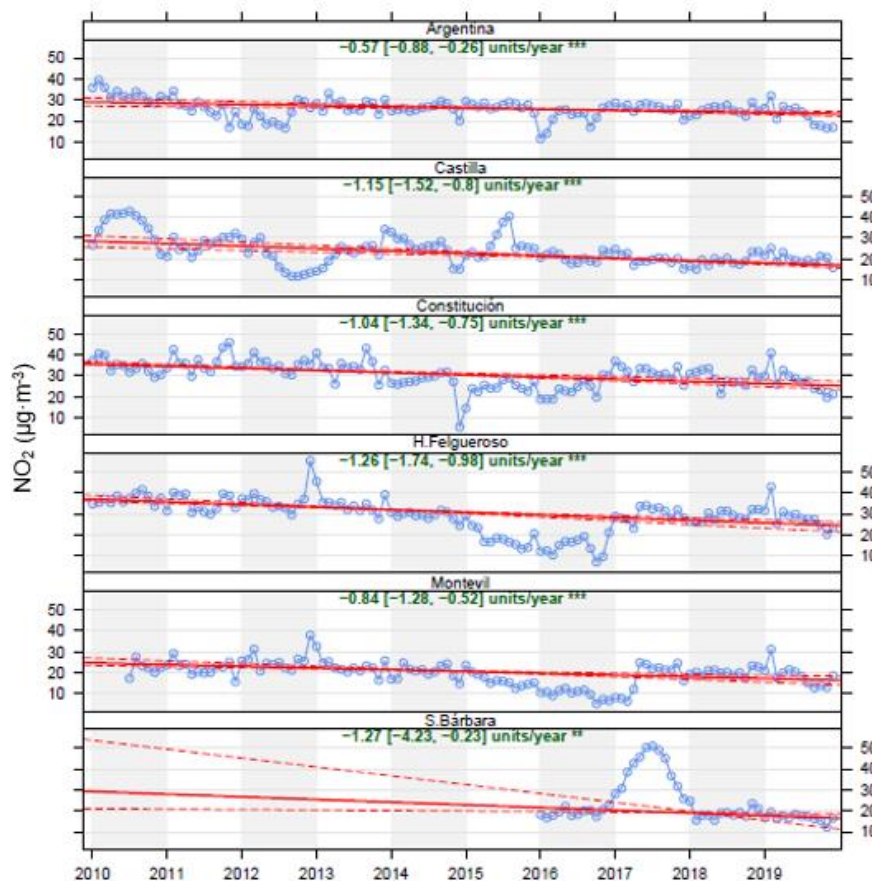


Figura 6.4. Tendencia temporal de la concentración de NO_2 en las estaciones *Argentina*, *Castilla*, *Constitución*, *H. Felgueroso*, *Montevil* y *S. Bárbara* de la Aglomeración de Gijón. Los puntos azules muestran la concentración media mensual. La línea sólida roja muestra la tendencia estimada y las líneas rojas discontinuas muestran los intervalos al 95% de confianza en la pendiente. '***', '**', '*' y '+' indican una significancia de la tendencia de 0.001, 0.01, 0.05 y 0.1, respectivamente.

6.1.4. SO₂

La normativa vigente no contempla un valor límite anual para el SO₂. Sin embargo, sí estipula 20 µg·m⁻³ como nivel crítico (por encima del cual pueden producirse efectos nocivos para algunos receptores como plantas, árboles o ecosistemas naturales, pero no para el hombre) por año civil e invierno, que no se superó en ningún caso. De hecho, las concentraciones medias anuales de SO₂ no superaron los 10 µg·m⁻³, con valores máximos en 2019 de 5 µg·m⁻³ (en *Argentina* y *Montevil*). Tampoco se incumplieron el VLD (125 µg·m⁻³ en 3 ocasiones por año civil) y el VLH (350 µg·m⁻³ en 24 ocasiones por año civil). Así mismo, tampoco se produjeron superaciones de las guías marcadas por la OMS (20 µg·m⁻³ de media anual y 40 µg·m⁻³ de media diaria en máximo 4 ocasiones por año).

El SO₂ se asocia a la combustión de combustibles fósiles, principalmente carbón y diésel. En el análisis de tendencias temporales, únicamente se encontró una tendencia temporal significativa ($p < 0.001$) en *Argentina* con una reducción media de 0.33 µg·m⁻³·año⁻¹ (Figura 6.5). El hecho de que las reducciones se den en la estación urbana de tráfico más cercana al área industrial puede indicar una reducción del uso de carbón en calefacciones domésticas.

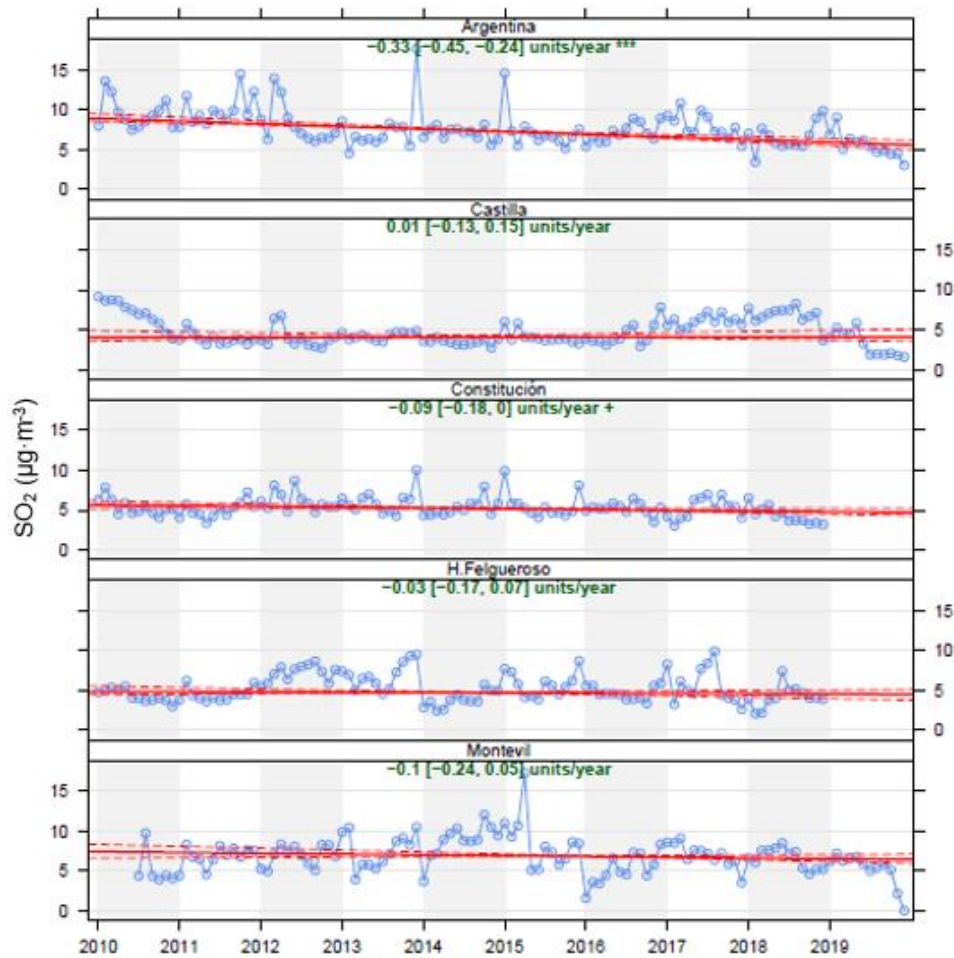


Figura 6.5. Tendencia temporal de la concentración de SO_2 en las estaciones Argentina, Castilla, Constitución, H. Felgueroso y Montevil de la Aglomeración de Gijón. Los puntos azules muestran la concentración media mensual. La línea sólida roja muestra la tendencia estimada y las líneas rojas discontinuas muestran los intervalos al 95% de confianza en la pendiente. '***', '**', '*', y '+' indican una significancia de 0.001, 0.01, 0.05 y 0.1, respectivamente.

6.1.5. CO y O_3

Las concentraciones CO y O_3 se expresan habitualmente como máximas diarias de medias móviles octohorarias, en vez de promedios diarios, debido a la fuerte variación de los niveles de concentración durante el día (OMS, 2021). La Figura 6.6 presenta las máximas anuales de CO y el percentil 90.3 de O_3 , calculados a partir de las máximas diarias de las medias móviles octohorarias.

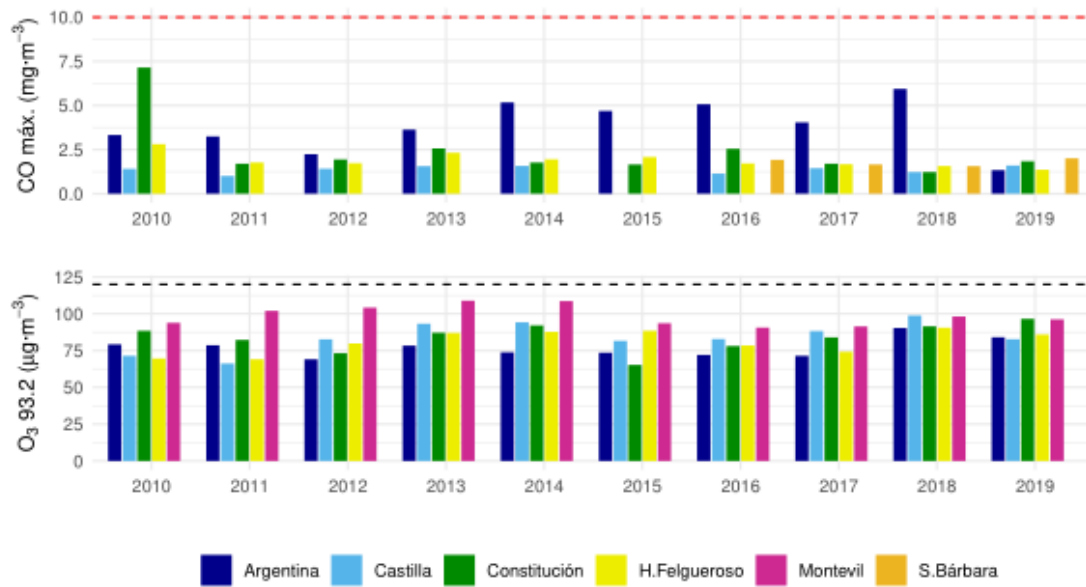


Figura 6.6. Concentraciones anuales máximas de CO y percentil 93.2 de O₃ calculadas a partir de las máximas diarias de las medias móviles octohorarias registradas en las estaciones de la red de control de la calidad del aire de la Aglomeración de Gijón. La línea roja indica el VL y la línea negra indica el VO establecidos en el Real Decreto 102/2011.

Las concentraciones de CO cumplen en todo el periodo estudiado el VLD marcado por normativa (10 mg·m⁻³ como máxima diaria de las medias móviles octohorarias). Excepto en 2010 y 2019, los valores máximos se dieron en *Argentina*. La concentración de CO también ha cumplido durante todo el periodo las guías de la OMS (4 mg·m⁻³ de media diaria, 10 mg·m⁻³ de media octohoraria y 35 mg·m⁻³ de media horaria, que no deben superarse en más de 4 ocasiones al año). Desde 2010, la concentración de CO ha sido variable en las 5 estaciones. Aún siendo las variaciones ligeras (≤ 0.03 mg·m⁻³·año⁻¹), en 4 de ellas incrementa y en 1 disminuye (Figura 6.7). Se ha descrito que el incremento de CO en zonas urbanas se puede deber al uso de biomasa en calefacciones domésticas, mientras que su disminución se atribuye a la modernización del parque de vehículos circulantes (Querol et al., 2021).

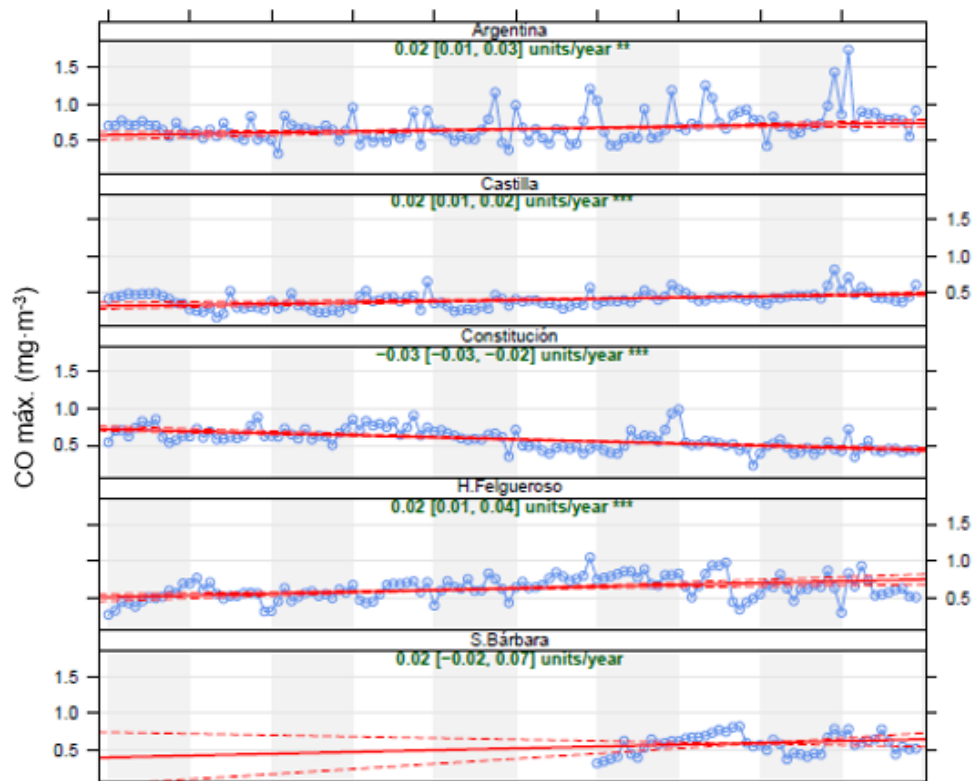


Figura 6.7. Tendencia temporal de las máximas diarias de las medias móviles octohorarias de la concentración de CO en las estaciones Argentina, Castilla, Constitución, H. Felgueroso y S. Bárbara de la Aglomeración de Gijón. Los puntos azules muestran la concentración media mensual. La línea sólida roja muestra la tendencia estimada y las líneas rojas discontinuas muestran los intervalos al 95% de confianza en la pendiente. '***', '**', '*', y '+' indican una significancia de la tendencia de 0.001, 0.01, 0.05 y 0.1, respectivamente.

El O₃ cumple, para todo el periodo estudiado, el VO para la protección de la salud humana que marca la normativa: la concentración máxima diaria de las medias móviles octohorarias no debe superar los 120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en más de 25 ocasiones (es decir, el percentil 93.2 debe ser inferior a este valor). No obstante, se producen superaciones recurrentes de las guías de la OMS (2021) para las máximas diarias de las medias móviles octohorarias (100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en ≤ 4 ocasiones), principalmente en *Montevil* (Tabla 6.2). En 2019 se registraron máximas diarias $>100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en *Constitución* (21 superaciones), *Montevil* (14 superaciones) y *Castilla* (3 superaciones).

Tabla 6.2. Número de superaciones anuales del valor guía de O₃ troposférico recomendado por la OMS. Las superaciones del VO para la protección de la salud humana marcado por la normativa (Real Decreto 102/2011) están indicadas entre paréntesis (≤25 superaciones anuales para cumplir normativa).

Estación	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Argentina	0	2 (1)	0	0	0	0	0	0	7	0
Castilla	0	1	4	8	12	0	1	2	24 (1)	3
Constitución	5	2 (1)	0	2	11	0	0	7	9	21 (2)
H. Felgueroso	0	0	1	1	7	2	1	0	6	0
Montevil	6	32 (5)	34 (5)	55 (5)	45 (7)	7	8	12	19 (1)	14

La OMS (2021) también contempla un valor guía de 60 µg·m⁻³ para la temporada alta de concentración de O₃, calculada como la media de las máximas diarias de las medias móviles octohorarias en los seis meses consecutivos con mayor concentración. En el periodo estudiado, esta temporada se da de forma variable entre febrero y octubre (20% entre febrero y julio, 44% entre marzo y agosto, 30% entre abril y septiembre y 6.0% entre mayo y octubre) y el valor guía es superado en la mayoría de los casos (Figura 6.8).

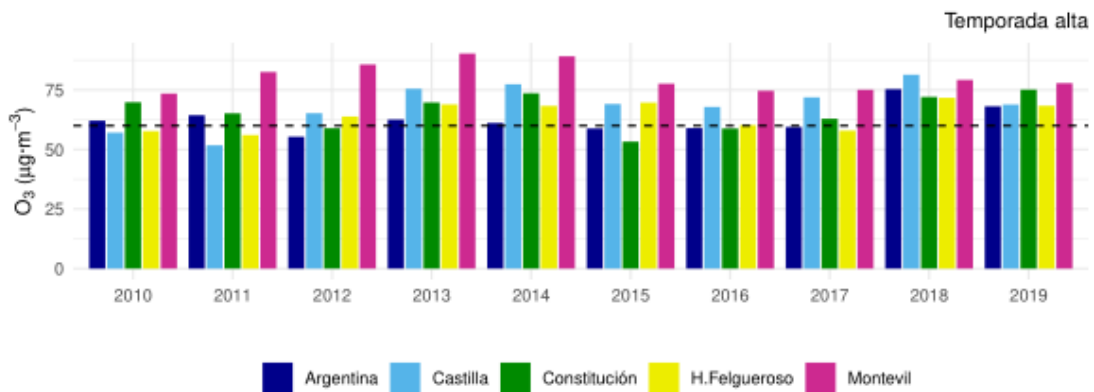


Figura 6.8. Media de las concentraciones máximas diarias de las medias móviles octohorarias de O₃ en temporada alta (6 meses consecutivos con mayor concentración media móvil de O₃) registradas en las estaciones de la red de control de la calidad del aire de la Aglomeración de Gijón. La línea negra indica el VO establecido en el Real Decreto 102/2011.

Se detectaron tendencias significativas (p<0.001) ascendentes en la concentración de O₃ en Castilla, Constitución y H. Felgueroso (2.3, 1.1 y 1.2 µg·m⁻³·año⁻¹, respectivamente) y descendentes en Montevil (0.91 µg·m⁻³·año⁻¹) (Figura 6.9). Estas tendencias fueron calculadas a partir del percentil 93.2 anual de concentración de O₃. Este incremento de

O₃ se da en otras zonas urbanas de Europa y se atribuye a dos causas principales que pueden concurrir o no (Monks et al., 2015; Sokhi et al. 2022):

- Por un lado, en entornos urbanos con la formación de O₃ limitada por los VOCs (debido a las altas concentraciones de NO_x urbano), un descenso de los niveles de NO_x puede causar un incremento de O₃.
- Por otro lado, al reducirse los niveles de NO_x urbanos, se reducen los niveles de NO. Al reducirse el NO se reduce la titración (consumo) de O₃ por éste, y ello causa un incremento de O₃.

Si en Gijón la causa del incremento de O₃ fuera la disminución de titración, los mayores incrementos de O₃ se producirían en las estaciones con mayor influencia del tráfico. Sin embargo, una de ellas (*Argentina*) es la que registra un incremento menos marcado de las concentraciones de O₃. Es por ello que atribuimos el incremento de O₃ observado a la primera de las causas (disminución de NO_x en un ambiente con formación de O₃ limitado por los VOCs).

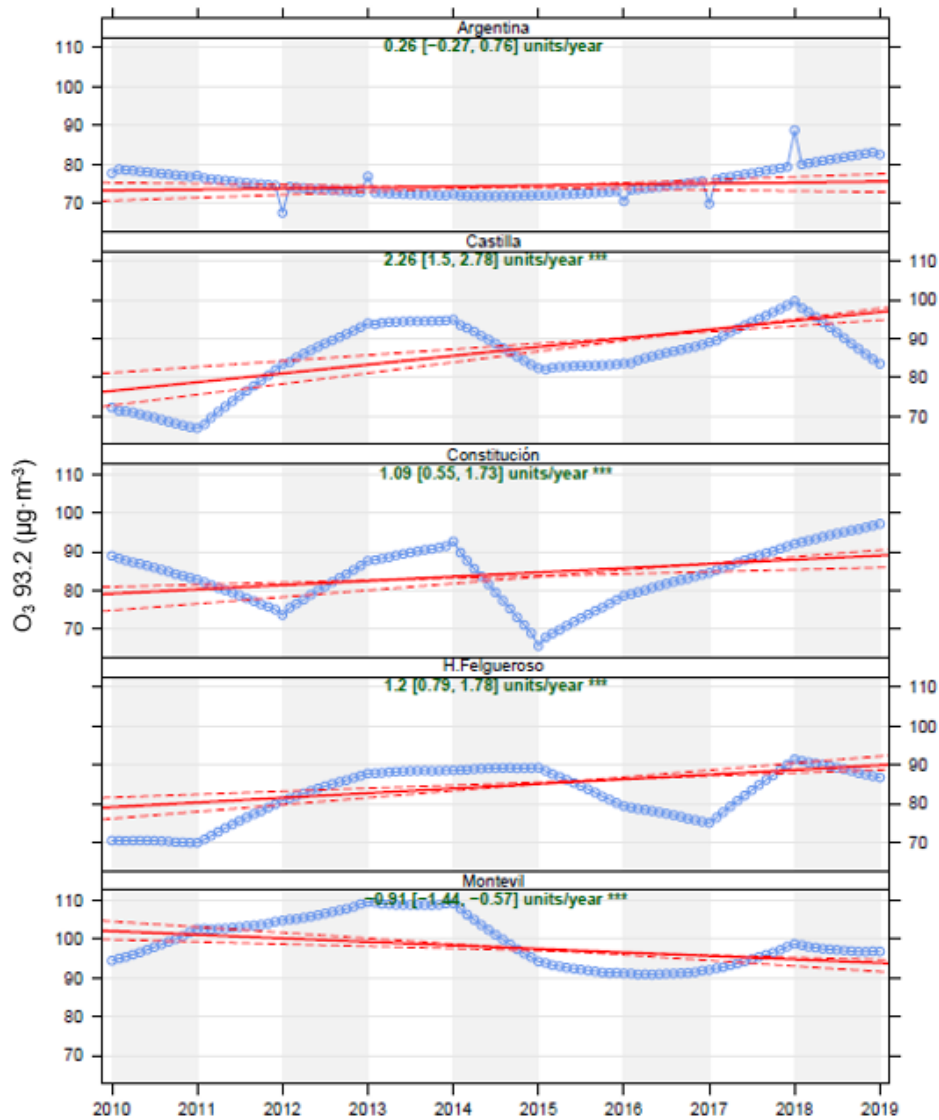


Figura 6.9. Tendencia temporal del percentil 93.2 anual de concentración de O_3 en las estaciones Argentina, Castilla, Constitución, H. Felgueroso y Montevil de la Aglomeración de Gijón. Los puntos azules muestran la concentración media mensual. La línea sólida roja muestra la tendencia estimada y las líneas rojas discontinuas muestran los intervalos al 95% de confianza en la pendiente. '***', '**', '*', y '+' indican una significancia de la tendencia de 0.001, 0.01, 0.05 y 0.1, respectivamente.

6.1.6. As, Cd, Ni, Pb y BaP

Las concentraciones medias anuales de As, Cd, Ni, Pb y BaP en PM10 registradas en *Constitución* (Figura 6.10) están muy por debajo de los VLA y VOA que marca la normativa vigente. No se detectan tendencias temporales significativas ($p < 0.05$) para

estos elementos en los datos registrados, excepto la reducción evidente en los niveles de Pb (principalmente entre 2013 y 2016).

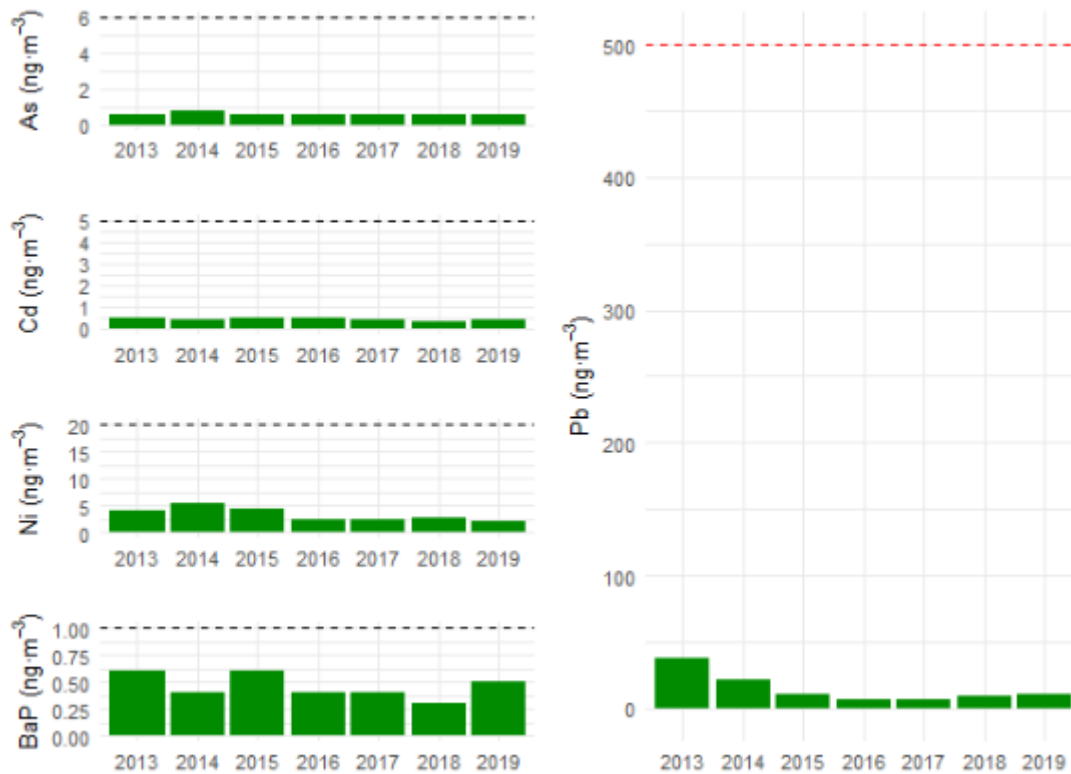


Figura 6.10. Concentraciones medias anuales de As, Cd, Ni, BaP y Pb en PM10 registradas en la estación Constitución de la red de control de la calidad del aire de la Aglomeración de Gijón. La línea roja indica el VLA y la línea negra indica el VOA establecidos en el Real Decreto 102/2011.

6.1.7. Conclusiones parciales

A pesar de que desde el año 2010 no se registraron superaciones en los VLA para ninguno de estos contaminantes, aunque sí se incumplió el VLD de PM10 hasta el año 2014, las superaciones de los valores guía marcados por la OMS (2021) se produjeron de manera recurrente para todos los contaminantes excepto SO_2 y CO.

Argentina, que es la estación urbana de tráfico situada en la zona oeste, destaca por presentar los mayores valores de concentración media anual de PM10. Además, es la única que presentó incumplimientos en la normativa en el periodo estudiado.

Los niveles de PM₁₀ en la última década han disminuido claramente debido a las medidas europeas, regionales y locales. Sin embargo, esto no ha ocurrido con las concentraciones de PM_{2.5}, lo cual indica que el descenso del primero se debe a la reducción de emisiones de PM primario, y que para continuar disminuyendo los niveles de PM es importante focalizarse en la reducción de gases precursores del PM secundario.

Los niveles de NO_x también se han reducido marcadamente, probablemente por la reducción de emisiones asociadas al tráfico rodado, mientras que los de O₃, en general, han incrementado. Dado que este incremento de O₃ no ha tenido lugar en una estación con alta influencia del tráfico (O₃ más bajo), atribuimos el incremento de O₃, no a la menor titración por NO, sino al efecto de la reducción de NO_x en un ambiente urbano con la formación de O₃ limitada por los VOCs.

Las concentraciones de CO experimentaron variaciones muy débiles, incrementando en 4 de las 5 estaciones. El incremento se asocia al uso de biomasa en calefacciones domésticas, mientras que su disminución se atribuye a la renovación del parque de vehículos.

No se detectan tendencias temporales claras para As, Cd, Ni ni BaP, pero sí se encuentra una tendencia decreciente para Pb, con un descenso más marcado entre 2013 y 2016.

6.2. Concentraciones, composición y contribución de fuentes a PM10

6.2.1. Concentración de PM10

La Figura 6.11 presenta las concentraciones de PM10 de los 447 días en los que se realizó la determinación gravimétrica de PM10 (filtros de microfibras de vidrio y microfibras de cuarzo). La concentración promedio fue $31 \pm 15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y, considerando un periodo de un año natural (del 28/05/2019 al 28/05/2020), $33 \pm 17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

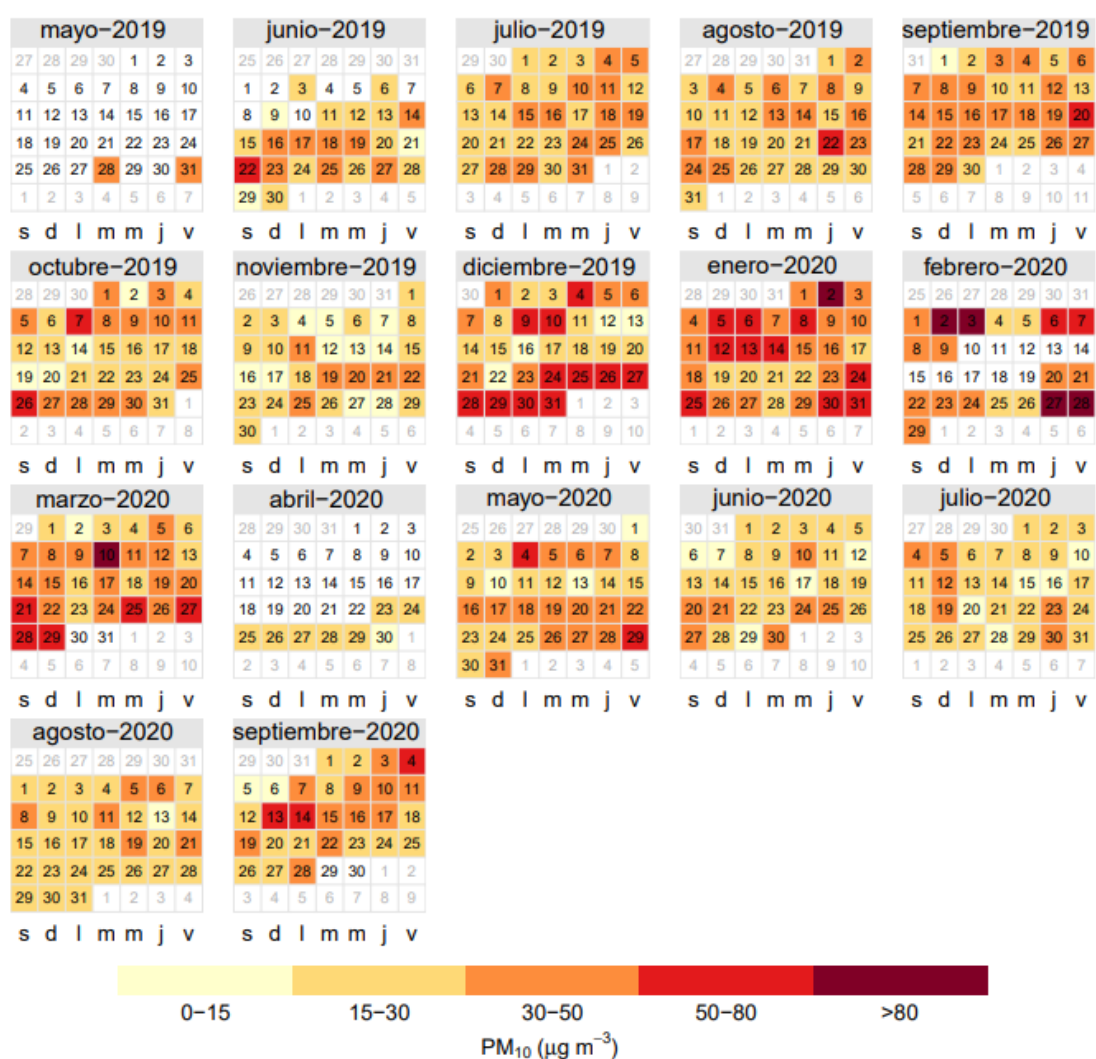


Figura 6.11. Concentración diaria de PM10 en Gijón entre mayo de 2019 y septiembre de 2020.

El VLD ($50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, no superables en más de 35 ocasiones por año) se superó en 44 ocasiones, lo que supone el 9.8% de los días muestreados. Considerando un periodo de un año natural (del 28/05/2019 al 28/05/2020) el VLD se superó 40 veces, superando en ambos casos el valor normativo. El percentil 90.4 (correspondiente a 35 superaciones por año) fue de $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para todo el periodo estudiado y de $52 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para el mismo periodo anual.

Sin embargo, la Directiva 2008/50/CE, y por tanto su transposición al Real Decreto 102/2011, indica que cuando las superaciones del valor límite establecido se deban a contribuciones naturales se podrán sustraer para la evaluación del cumplimiento de la normativa. El descuento de episodios naturales de aportes transfronterizos de PM10 (Tabla 6.3) se realizó en base a los datos relativos a la estación ubicada en Niembro (Asturias) aportados por MITERD (2021b). Tras el descuento, el promedio PM10 durante el tiempo total de muestreo es de $30 \pm 14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. El número de superaciones de PM10 en este periodo es 35 (7.8% de los días). El percentil 90.4 fue de $49 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, por lo que no se supera el límite marcado por la normativa ($50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), aun estando muy próximo a alcanzarlo.

La concentración de PM10 presenta importantes superaciones del valor guía diario de la OMS (2021) ($45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ no superables en más de 4 ocasiones por año). Este valor se supera en 66 ocasiones considerando el periodo completo y en 59 considerando un año natural, con percentil 99 (correspondiente a 4 ocasiones por año) de 82 y $90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente.

Independientemente del periodo analizado (periodo completo o año natural), la concentración media de PM10 (31 ± 15 y $33 \pm 17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente) se mantuvo por debajo del VLA del Real Decreto 102/2011 ($40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Sin embargo, dobló la concentración media de $15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, valor guía anual marcado por la OMS (2021).

Tabla 6.3. Descuentos de PM10 por episodios naturales de aportes transfronterizos de PM10 entre 28/05/2019 y 28/09/2020 en Niembro, Asturias (MITERD, 2021b). No aparecen en esta tabla los días de aportación nula.

Fecha	PM10 _{desc} ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Fecha	PM10 _{desc} ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Fecha	PM10 _{desc} ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Fecha	PM10 _{desc} ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
02/07/2019	7	02/02/2020	28	25/06/2020	7	06/08/2020	52
03/07/2019	8	03/02/2020	29	07/07/2020	15	07/08/2020	9
04/07/2019	13	27/02/2020	44	08/07/2020	12	08/08/2020	17
28/10/2019	12	28/02/2020	64	09/07/2020	3	09/08/2020	7
14/01/2020	13	01/03/2020	7	12/07/2020	10	10/08/2020	8
15/01/2020	5	04/05/2020	13	13/07/2020	10	11/08/2020	9
16/01/2020	6	06/05/2020	2	21/07/2020	5	14/09/2020	21
23/01/2020	18	07/05/2020	1	22/07/2020	3	16/09/2020	12
24/01/2020	18	01/06/2020	5	23/07/2020	3	17/09/2020	12
25/01/2020	7	02/06/2020	10	30/07/2020	8		
02/02/2020	28	03/06/2020	4	31/07/2020	1		

No se observan variaciones importantes en las concentraciones de PM10 en función del día de la semana (Figura 6.12). Tampoco entre los días laborables ($32 \pm 16 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $n = 318$) y los fines de semana ($31 \pm 14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $n = 159$).

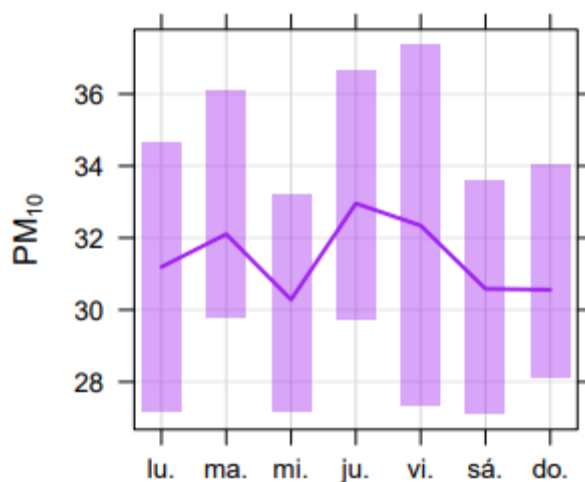


Figura 6.12. Concentración media en función del día de la semana e intervalos de confianza al 95% de PM10 (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) entre mayo de 2019 y septiembre de 2020.

La concentración media mensual de PM10 se presenta en la Figura 6.13. Los niveles máximos de PM10 se alcanzan en los meses de invierno, entre diciembre de 2019 y febrero de 2020, mientras que los mínimos se dan en noviembre de 2019 y en abril de

2020. Las constantes precipitaciones que tuvieron lugar en el mes de noviembre pueden explicar en parte estos niveles tan bajos, que contrastan con las elevadas concentraciones de los meses posteriores. En el estudio realizado por Zhou et al. (2020), relacionaron las precipitaciones $>1 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ con la disminución de la concentración de PM10. La concentración media correspondiente al mes de abril debe tomarse con precaución dado que, debido a las restricciones de movilidad impuestas por la COVID-19, sólo se pudo muestrear entre el 23 y el 30 de este mes (días en los que la concentración media diaria permaneció $<30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). La comparación de la concentración de PM10 entre los meses coincidentes en los 2 años del muestreo, de junio a septiembre en 2019 y 2020, muestra valores inferiores en 2020. Aunque durante la mayor parte de este periodo ya no existían restricciones de movilidad, aún no se había alcanzado la normalidad en los patrones de movilidad y actividad, tanto antrópica como industrial.

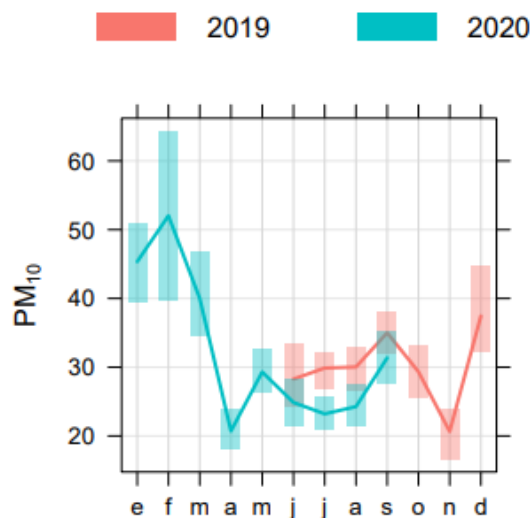


Figura 6.13. Concentración media mensual e intervalos de confianza al 95% de PM10 (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) entre junio de 2019 y septiembre de 2020.

6.2.2. Composición química

Se ha realizado la caracterización analítica de 143 filtros de PM10, y 11 filtros blancos, recogidos entre el 28/05/2019 y el 26/09/2020 con una frecuencia de muestreo de un filtro durante 24 h cada 3 días. Considerando sólo los filtros de microfibra de cuarzo (n=143), que son los caracterizados químicamente, el valor promedio fue de $31 \pm 17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. El valor promedio para el conjunto total de filtros (N=447) fue $31 \pm 15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, por lo que la selección de filtros determinados químicamente se considera representativa del conjunto.

En la Tabla 6.4 se presentan los valores de concentración mínima, media y máxima de componentes mayoritarios calculados de acuerdo con el procedimiento descrito en metodología.

En la Tabla 6.5 los valores de concentración mínima, media y máxima de elementos traza. Las concentraciones medias de Pb ($9.4 \pm 8.0 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) son claramente inferiores al VLA ($500 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) y las concentraciones de As, Cd y Ni (0.92 ± 0.67 , 0.19 ± 0.12 y $1.7 \pm 1.2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente) son inferiores a los VOA (6, 5 y $20 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente).

La Tabla 6.6 presenta las concentraciones de las principales fracciones que componen el PM10, determinados a partir métodos indirectos.

Tabla 6.4. Concentración mínima, media, desviación estándar (SD) y máxima, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, de los componentes mayoritarios determinados en las muestras de PM10 en Gijón entre mayo de 2019 y septiembre de 2020.

Componente	Mín.	Media \pm SD	Máx.	Componente	Mín.	Media \pm SD	Máx.
SiO ₂	<0.01	1.7 \pm 2.4	27	Na _{marino}	<0.01	1.2 \pm 0.81	5.0
Al ₂ O ₃	<0.01	0.57 \pm 0.80	9.1	Ca _{marino}	<0.01	0.04 \pm 0.03	0.19
Fe ₂ O ₃ mineral	<0.01	0.30 \pm 0.42	4.7	Mg _{marino}	<0.01	0.14 \pm 0.10	0.60
Na ₂ O mineral	<0.01	0.12 \pm 0.16	1.9	K _{marino}	<0.01	0.04 \pm 0.03	0.19
K ₂ O mineral	<0.01	0.09 \pm 0.13	1.5	SO ₄ ²⁻ marino	<0.01	0.29 \pm 0.20	1.3
CaO mineral	0.09	2.7 \pm 2.5	13	Cl ⁻	0.04	1.5 \pm 1.2	7.8
MgO mineral	<0.01	0.23 \pm 0.26	2.5	SO ₄ ²⁻ no marino	0.26	2.1 \pm 1.3	6.8
P ₂ O ₅	0.01	0.06 \pm 0.03	0.33	NO ₃ ⁻	0.13	1.6 \pm 1.1	7.0
TiO ₂	<0.01	0.04 \pm 0.04	0.49	NH ₄ ⁺	<0.02	0.22 \pm 0.45	3.2
CO ₂	0.14	2.4 \pm 2.2	13	Fe ₂ O ₃ industrial	<0.01	5.1 \pm 4.9	28

Tabla 6.5. Concentración mínima, media, desviación estándar (SD) y máxima, en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, de elementos traza determinados en las muestras de PM10 en Gijón entre mayo de 2019 y septiembre de 2020.

Elemento	Mín.	Media \pm SD	Máx.	Elemento	Mín.	Media \pm SD	Máx.
Li	<0.01	0.26 \pm 0.25	2.8	Ba	0.13	8.1 \pm 7.2	47
Be	<0.01	0.01 \pm 0.02	0.15	La	<0.01	0.33 \pm 0.33	3.4
B	<0.01	1.1 \pm 1.5	3.7	Ce	0.02	0.51 \pm 0.57	6.2
Sc	0.01	0.09 \pm 0.09	0.95	Pr	<0.01	0.05 \pm 0.07	0.75
V	0.14	2.3 \pm 2.0	17	Nd	<0.01	0.18 \pm 0.25	2.7
Cr	<0.01	3.2 \pm 2.3	14	Sm	<0.01	0.03 \pm 0.05	0.52
Mn	0.95	33 \pm 27	184	Eu	<0.01	0.02 \pm 0.02	0.12
Co	0.02	0.21 \pm 0.17	1.5	Gd	<0.01	0.01 \pm 0.04	0.36
Ni	<0.01	1.7 \pm 1.2	7.8	Tb	<0.01	<0.01	0.05
Cu	<0.01	9.2 \pm 11	98	Dy	<0.01	<0.01	0.34
Zn	3.7	54 \pm 52	394	Ho	<0.01	<0.01	0.07
Ga	<0.01	0.12 \pm 0.16	1.5	Er	<0.01	<0.01	0.16
Ge	<0.01	0.13 \pm 0.26	1.0	Tm	<0.01	<0.01	0.06
As	0.07	0.92 \pm 0.67	3.5	Yb	<0.01	<0.01	0.16
Se	<0.01	0.31 \pm 0.33	2.1	Lu	<0.01	<0.01	0.03
Rb	0.09	1.1 \pm 1.0	8.3	Ta	<0.01	<0.01	0.05
Sr	0.89	6.3 \pm 5.7	35	W	<0.01	0.09 \pm 0.06	0.35
Y	<0.01	0.09 \pm 0.22	1.7	Tl	<0.01	0.13 \pm 0.12	0.52
Nb	<0.01	0.16 \pm 0.13	1.3	Pb	0.25	9.4 \pm 8.0	45
Mo	<0.02	2.1 \pm 4.8	11	Bi	<0.01	0.14 \pm 0.15	0.77
Cd	<0.01	0.19 \pm 0.12	0.51	Th	<0.01	0.10 \pm 0.17	0.78
Sn	0.06	1.0 \pm 1.0	7.8	U	<0.01	0.12 \pm 0.08	0.31
Sb	<0.01	0.76 \pm 0.55	3.5	Zr	<0.01	4.1 \pm 1.9	9.3
Cs	<0.01	0.21 \pm 0.19	0.96	Hf	<0.01	0.19 \pm 0.07	0.35

Tabla 6.6. Concentración mínima, media, desviación estándar (SD) y máxima, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, de materia mineral, aerosol marino, materia orgánica (OM), carbono elemental (EC), aerosol inorgánico secundario (SIA), Fe industrial, K procedente de la quema de biomasa (Kbb), metales (Σ Elementos traza) y material indeterminado determinados indirectamente en PM10 en Gijón en el periodo de mayo de 2019 a septiembre de 2020.

Componente	Mín.	Media \pm SD	Máx.
Materia mineral	0.26	8.2 \pm 8.0	74
Aerosol marino	0.31	3.1 \pm 2.3	145
OM	1.1	6.0 \pm 3.7	20
EC	<0.19	1.9 \pm 1.6	7.1
SIA	0.48	3.9 \pm 2.4	14
Fe ₂ O ₃ industrial	0.01	5.1 \pm 4.9	28
K ₂ O _{bb}	<0.01	0.12 \pm 0.10	0.49
Metales	0.02	0.14 \pm 0.10	0.70
Indeterminado	<0.01	2.6 \pm 3.1	8.4
PM10	7.1	31 \pm 17	132

En base a los resultados expuestos en la Tabla 6.6, se calculó el porcentaje de cada fracción respecto al PM10 (Figura 6.14).

El componente mayoritario en PM10, en el periodo considerado, es la materia mineral, que supone el $27 \pm 10\%$ de la masa en PM10 ($8.2 \pm 8.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), seguido de la materia orgánica ($6.0 \pm 3.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), que supone el $19 \pm 6.8\%$ de la masa de PM10.

El siguiente componente en cuanto a la contribución a PM10 es el Fe_2O_3 industrial, que supone el $16 \pm 8.2\%$ de la masa con una contribución media de $5.1 \pm 4.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (equivalente a $3.6 \pm 3.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de Fe, que supone el $12 \pm 5.7\%$ de la masa de PM10) y concentraciones diarias de hasta $28 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (equivalente a $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de Fe). De media, el $94 \pm 16\%$ del Fe detectado se asocia a un origen industrial. En otros estudios de PM10 analizados en la Aglomeración de Gijón se encontraron cantidades mucho más bajas de Fe. En la zona este, se encontraron concentraciones medias de Fe de $0.47 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Megido et al., 2016a) y en la zona sur de $0.80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Izquierdo, 2017), suponiendo el 2.4 y 2.9% de la masa de PM10, respectivamente. Además, Almeida et al. (2015), en su estudio para la caracterización química en las inmediaciones de la industria siderúrgica de Gijón, obtuvieron concentraciones medias de Fe de $2.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, lo que supone el 4.8% de la masa total de PM10 ($59 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

El SIA supone el $13 \pm 7.8\%$ de la masa de PM10. En este grupo está incluido el SO_4^{2-} no marino ($2.1 \pm 1.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $7.0 \pm 4.6\%$), el NO_3^- ($1.6 \pm 1.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $5.0 \pm 3.3\%$) y el NH_4^+ ($0.22 \pm 0.45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.70 \pm 1.6\%$).

El aerosol marino supone el $10 \pm 11\%$ del PM10 ($3.1 \pm 2.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); el EC el $6.0 \pm 3.6\%$ ($1.9 \pm 1.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y la suma de elementos traza es $<1\%$ ($0.14 \pm 0.10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.46 \pm 0.17\%$).

La fracción indeterminada supone el $8.0 \pm 14\%$ de la masa en PM10 y está relacionada con el agua de humedad, cristalización y composición de especies inorgánicas y los heteroátomos asociados a los componentes orgánicos.

La concentración media estimada para el K_2O asociado a fuentes minerales o crustales ($0.09 \pm 0.13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) es ligeramente inferior a la relacionada con la quema de biomasa ($0.12 \pm 0.10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Además, la concentración media del K total de las muestras de Gijón es relativamente baja en comparación con otras estaciones urbanas analizadas en España (Figura 6.16). Esto puede interpretarse como un indicador de la presencia de una

fuelle de combustión de biomasa en los niveles registrados de PM10 con contribuciones no muy altas.

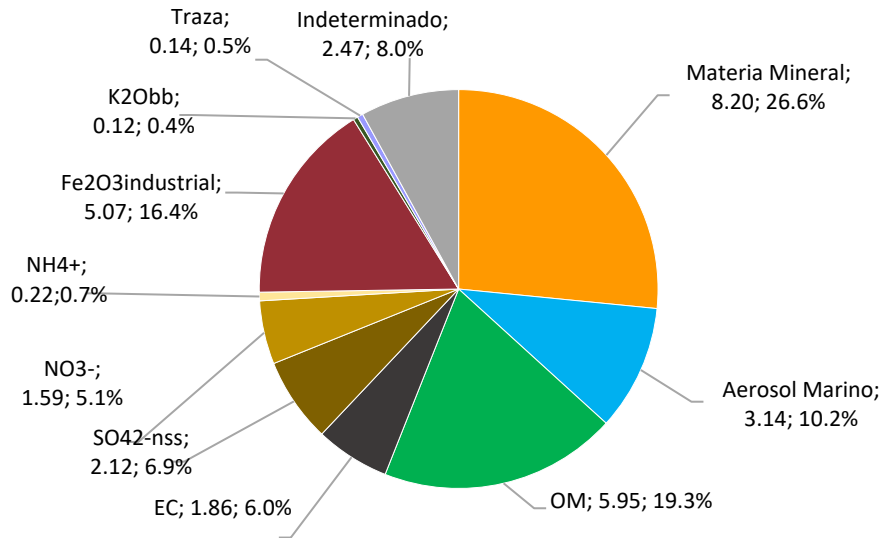


Figura 6.14. Composición media de PM10 (en µg·m⁻³ y %) en Gijón en el periodo de mayo de 2019 a septiembre de 2020: Materia Mineral/Crustal, Aerosol Marino, Materia Orgánica (OM), Carbono Elemental (EC), Aerosoles Inorgánicos Secundarios (SIA: SO₄²⁻ no marino, NO₃⁻ y NH₄⁺), Fe₂O₃ industrial, Elementos traza y fracción indeterminada.

La alta correlación entre las concentraciones de Fe industrial y Ca mineral (Figura 6.15) apunta a una fuente común para ambos elementos que podría proceder del proceso siderúrgico, especialmente de emisiones fugitivas.

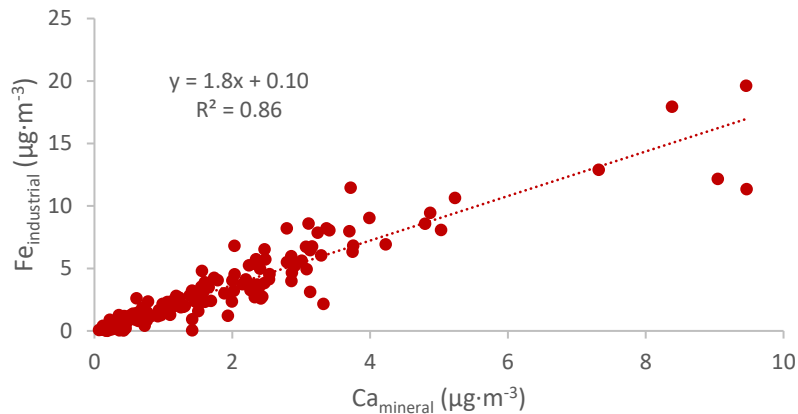


Figura 6.15. Correlación entre las concentraciones de Fe industrial y Ca mineral.

Los valores medios de concentración obtenidos en PM₁₀, en el periodo analizado, se han comparado con el rango de concentraciones anuales (mínimo, mediana y máximo) determinado para 6 estaciones de fondo urbano de España (Figura 6.16). Los rangos de concentración de fondo urbano se han determinado para muestras caracterizadas entre 2018 y 2020 (MITERD-CSIC, datos no publicados de Bailén, Barcelona, Madrid-Vallecas, Madrid-E. Aguirre, Manlleu y Sagunto). El PM₁₀ de Gijón destaca por sus elevadas concentraciones de Fe, junto con Mn, EC, As, Na y Cl, claramente superiores al rango usual de concentraciones determinado en PM₁₀ para estaciones de fondo urbano de España. También se observan concentraciones relativamente elevadas de Zn, Cd, Cs, Tl y Pb (concentraciones superiores a 1.5 veces el valor de la mediana de las 6 estaciones urbanas españolas).

La Figura 6.17 compara los valores medios anuales de las fracciones determinadas en Gijón con las correspondientes a las 6 estaciones de fondo urbano de España calculadas por el mismo procedimiento. Las concentraciones de aerosol marino, Fe industrial y EC se encuentran por encima de los máximos registrados en otras estaciones. La proximidad del punto de muestreo al mar (<1 km en línea recta) explica los elevados valores de contribución de aerosol marino estimados.

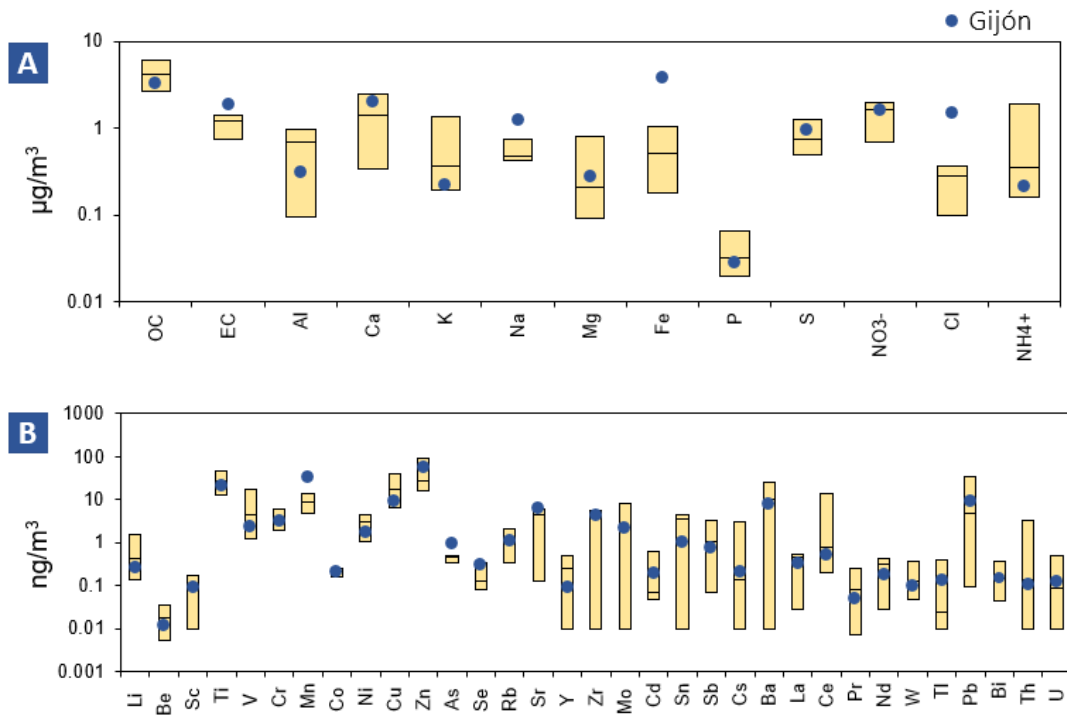


Figura 6.16. Concentraciones medias en escala logarítmica de elementos mayores y traza determinadas en Gijón en PM10 en mayo 2019 a septiembre 2020 (punto azul) comparadas con rango de concentraciones (mínima, media y máxima, barra amarilla) medidas en estaciones de fondo urbano en España (MITERD-CSIC, datos no publicados de Bailén, Barcelona, Madrid-Vallecas, Madrid-E. Aguirre, Manlleu y Sagunto).

La elevada concentración de Fe industrial, junto con otros elementos como Mn, Zn, Cd y Pb (Figura 6.16) sugieren contribuciones importantes de fuentes relacionadas con la industria siderúrgica.

Las altas concentraciones de EC y As (Figura 6.16) sugieren la presencia de una fuente con carbón, que podría asociarse al movimiento de graneles de carbón del puerto, los parques de carbón o al uso de carbón o derivados (coque de carbón) como combustible. Tanto As como Se, se suelen asociar a estas fuentes (Nriagu, 1989; Xie et al., 2006).

Las características climáticas de Gijón (clima húmedo con precipitaciones frecuentes durante todo el año), junto con la predominancia de zonas muy verdes con mucha vegetación y la ausencia de zonas áridas (Figura 5.2), hacen que la concentración media de la materia mineral o crustal obtenida en este estudio sea destacablemente mayor a la esperable, aunque se encuentre dentro del rango de las otras estaciones urbanas analizadas (con clima mucho menos húmedo y por tanto alta resuspensión de polvo

mineral). Estos valores de concentración, muy superiores a los esperados, sugieren la presencia de una fuente adicional con altas concentraciones de materia mineral o cristal.

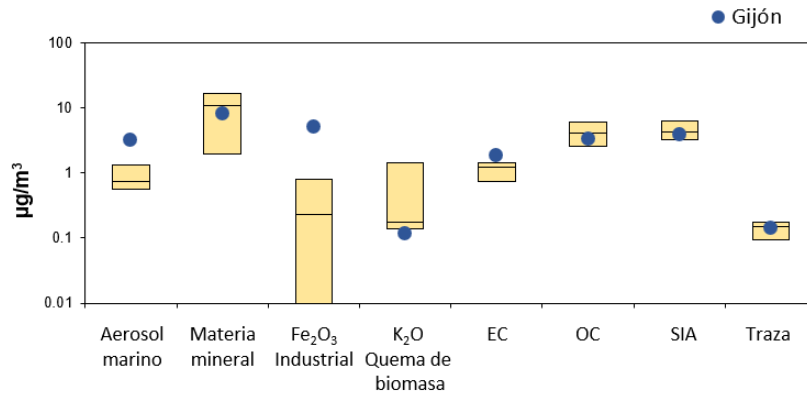


Figura 6.17. Concentraciones medias en escala logarítmica de aerosol marino, materia mineral, Fe industrial, EC, OC, SIA y Traza en PM10 en Gijón entre mayo de 2019 y septiembre de 2020 (punto azul) comparadas con rango de concentraciones (mínima, media y máxima, barra amarilla) medidas en estaciones de fondo urbano en España (MITERD-CSIC, datos no publicados de Bailén, Barcelona, Madrid-Vallecas, Madrid-E. Aguirre, Manlleu y Sagunto).

En la Tabla 6.7 se presentan las concentraciones de los compuestos orgánicos polares determinados en las muestras de PM10 en Gijón entre mayo de 2019 y septiembre de 2020.

El único PAH regulado a nivel estatal en calidad del aire es el BaP, con un VOA de $1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. La media en este estudio alcanza $0.73 \pm 1.3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, inferior al VOA pero por encima del umbral superior de evaluación ($0.60 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) marcado por normativa (Real Decreto 102/2011), que en 2019 fue superado sólo en 4 estaciones ubicadas en Manlleu (Barcelona), A Coruña (A Coruña), Villanueva del Arzobispo (Jaén) y Avilés (Asturias) (MITERD, 2020). Estos valores más elevados pueden deberse no sólo a las emisiones de tráfico, sino también a la quema de biomasa de la calefacción doméstica y de la eliminación de desechos vegetales agrícolas (Jaén et al., 2021), entre otros.

Tabla 6.7. Concentración mínima, media, desviación estándar (SD) y máxima, en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, de compuestos orgánicos en PM_{10} en Gijón en el periodo de mayo de 2019 a septiembre de 2020.

Compuesto	Mín.	Media \pm SD	Máx.	Compuesto	Mín.	Media \pm SD	Máx.
SUC	1.3	7.9 \pm 7.2	37	a-glucosa	0.45	42 \pm 38	262
GLU	0.14	2.1 \pm 2.1	14	b-glucosa	0.45	45 \pm 41	261
AZE	0.03	3.3 \pm 5.8	40	manitol	1.5	43 \pm 43	220
PHA	0.10	2.5 \pm 5.1	58	BaA	<0.01	0.80 \pm 1.6	15
CPA	0.09	2.2 \pm 3.3	25	CHR	0.02	1.4 \pm 2.6	23
MAL	0.18	6.3 \pm 8.2	48	BFL	0.03	3.2 \pm 4.6	34
3HGA	0.04	1.9 \pm 3.3	29	BeP	0.01	1.2 \pm 1.7	12
MBTCA	0.01	1.4 \pm 2.5	19	BaP	<0.01	0.73 \pm 1.3	8.1
2MGA	0.18	12 \pm 24	152	indenoP	<0.01	0.66 \pm 0.90	4.6
2MT1	0.05	7.7 \pm 13	106	BgP	<0.01	0.80 \pm 1.1	6.3
2MT2	0.11	22 \pm 41	373	GAL	0.09	8.7 \pm 15	82
NHOP	0.03	0.30 \pm 0.30	1.8	MAN	0.09	11 \pm 18	107
HOP	0.03	0.30 \pm 0.26	1.5	LEV	1.2	161 \pm 271	1594

Las concentraciones determinadas de los PAHs están muy relacionadas entre sí. La Figura 6.18 presenta las correlaciones del BaP con el resto de PAHs. Se observan correlaciones especialmente altas con BFL, que es el compuesto de este grupo que alcanzó mayores concentraciones. El análisis de contribución de fuentes se centró en BaP como indicador de la presencia de PAHs, ya que es el que está regulado por la normativa.

Los PAHs son contaminantes ambientales ubicuos generados principalmente por actividades pirogénicas y petrogénicas. Los PAHs pirogénicos se originan durante la combustión incompleta de la MO, en condiciones de alta temperatura (300-1200°C) y baja concentración de O_2 , como son la combustión incompleta en motores que emplean combustibles derivados del petróleo, en la quema de carbón o en la quema de biomasa (Abdel-Shafy y Mansour, 2016). También se producen intencionalmente durante la producción de coque y alquitrán o el craqueo de petróleo (Balmer et al., 2019).

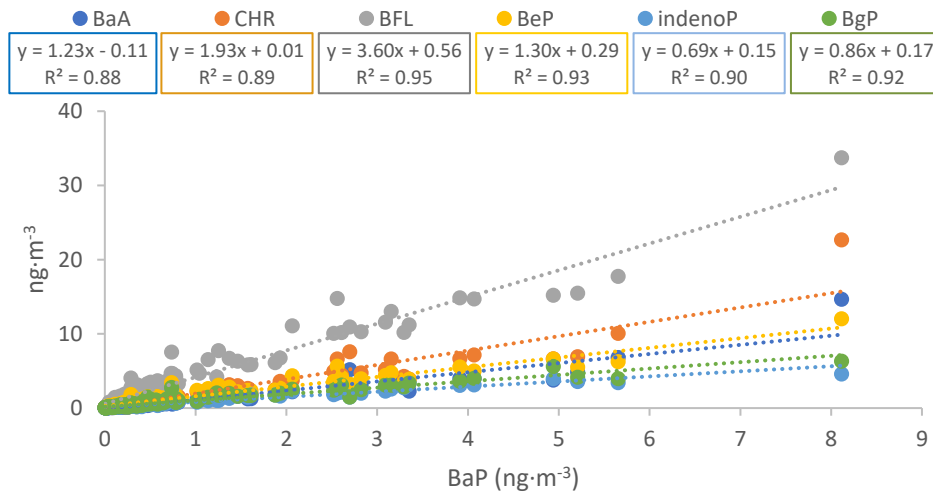


Figura 6.18. Correlación entre las concentraciones de benzo(a)pireno (BaP), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (CHR), benzo(b,j,k)fluoranteno (BFL), benzo(e)pireno (BeP), indeno(1,2,3-c,d)pireno (indenoP) y benzo(g,h,i)perileno (BgP).

El petróleo es una mezcla compleja de diferentes compuestos orgánicos, entre los que se incluyen los PAHs, formados durante diferentes edades geológicas y bajo diferentes condiciones geológicas (Stogiannidis y Laane, 2015). Los PAHs petrogénicos presentes en la atmósfera derivan de procesos de transporte, almacenamiento, derrame y uso de productos derivados del petróleo, incluidos el petróleo crudo, los combustibles, los lubricantes y sus derivados, que no involucran altas temperaturas (Balmer et al., 2019). El tipo de proceso de combustión y las condiciones en las que esta se realiza tienen una gran influencia en el perfil de emisión de PAHs a la atmósfera. Los procesos que se producen a baja temperatura y relativamente bajo oxígeno, como la quema de biomasa, favorecen la formación de PAHs de bajo peso molecular, mientras que la producción de PAHs de mayor peso molecular es propiciada por procesos a altas temperaturas, como la combustión en motores (Tobiszewski y Namieśnik, 2012).

Las principales fuentes incluyen calefacción residencial, gasificación del carbón y plantas de licuefacción, BC, producción de coque y aluminio, actividades relacionadas con refinerías de petróleo y emisiones de los tubos de escape del tráfico rodado. Se originan mayoritariamente por actividades antropogénicas, aunque también se pueden originar a partir de fuentes naturales como incendios, quemas naturales o filtraciones de depósitos de petróleo o carbón y actividades volcánicas (Abdel-Shafy y Mansour, 2016).

Los índices de diagnóstico se utilizan para ayudar a identificar las posibles fuentes principales de emisión de PAHs (Teixeira et al., 2012). La segregación de las muestras de PM10 por las posibles fuentes principales de emisión determinadas a partir de los índices de diagnóstico consultados en bibliografía se presentan en la Figura 6.19. Para facilitar la detección de patrones en función de la temperatura ambiental, los datos se separaron estacionalmente en un periodo cálido (entre mayo y octubre) y otro frío (entre noviembre y abril).

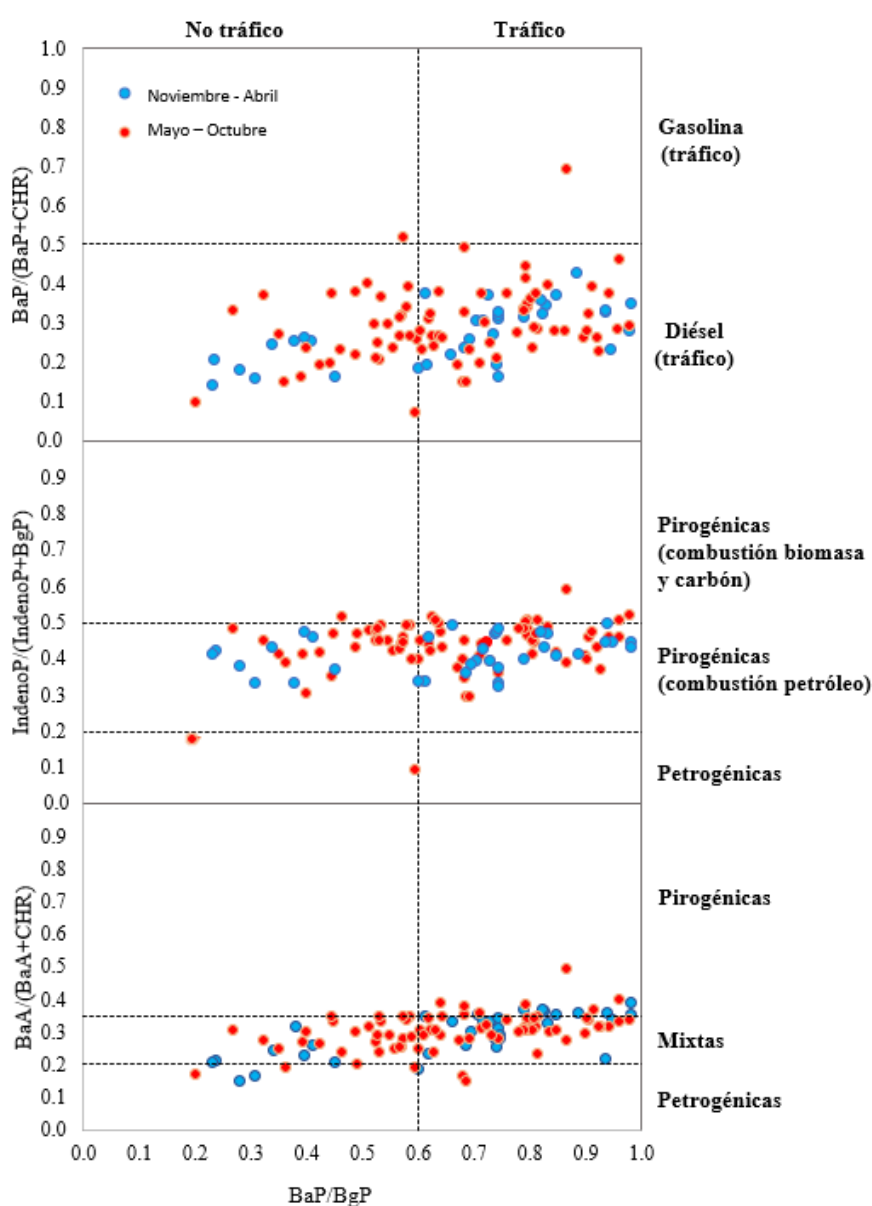


Figura 6.19. Índices de diagnóstico de PAHs: BaP/BgP , $BaA/(BaA+CHR)$, $IndenoP/IndenoP+BgP$, $BaP/(BaP+CHR)$.

BaA, CHR, BgP e indenoP son compuestos que generalmente se emiten en procesos de combustión a altas temperaturas. Para la discriminación de las emisiones petrogénicas y pirogénicas, se utilizaron 2 índices. Yunker et al. (2002) consideraron que un valor de $BaA/(BaA + CHR) < 0.20$ es indicativo de emisiones petrogénicas, > 0.35 pirogénicas, y el rango intermedio (0.20-0.35) se asociaría a fuentes mixtas. Según este índice, sólo el 6.3% de las muestras estarían asociadas a fuentes petrogénicas, frente al 70% asociadas a fuentes mixtas y el 24% asociadas a fuentes pirogénicas. Estos resultados, no obstante, discrepan de los obtenidos aplicando el índice de $(indenoP/(indenoP + BgP))$, según el que sólo el 0.70% de las muestras se asociarían a emisiones petrogénicas, mientras que el 90% proceden del tráfico (combustión de productos derivados del petróleo) y el 7.7% restante, de la combustión de biomasa y carbón.

El 73% de los días las emisiones principales de PAHs se asociarían al tráfico ($BaP/BgP > 0.6$) (Katsoyiannis et al., 2007), y el 96% de estos estarían asociados a vehículos diésel ($BaP/(BaP + CHR) > 0.50$) (Teixeira et al., 2012). Aunque este porcentaje es muy elevado, hay que tener en cuenta que el diésel fue el carburante del 60% de turismos, 80% de furgonetas y 98% de camiones y autobuses en 2019 en Asturias (DGT, 2020).

Por último, de acuerdo al índice de diagnóstico indicado por Oliveira et al. (2011), el 96% de muestras se asociarían a partículas envejecidas ($BaP/(BaP+BeP) < 0.50$).

No se encuentran variaciones importantes en los resultados obtenidos por temporada cálida y fría. Los resultados sugieren que la contribución de PAHs a PM₁₀ se debe principalmente a fuentes pirogénicas, aunque hay discrepancia en los resultados respecto al tipo de procesos que lo generan. Aunque estos índices aportan información acerca de las posibles fuentes de emisión, deben tomarse con cautela dado que hay muchos factores que pueden dificultar la discriminación entre fuentes.

Debe tenerse en cuenta que una vez consultados los niveles medios anuales de BaP en estaciones urbanas de Barcelona y Madrid, según base de datos MITERD (2021a), éstos no suelen sobrepasar $0.30 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, con lo cual, los $0.73 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, muy superiores, no se deben a aportes del tráfico rodado, sino a focos industriales o quema de biomasa.

Los hopanos analizados (NHOP y HOP) están presentes en los aceites minerales, y en entornos urbanos se relacionan con tráfico rodado (residuos de aceites lubricantes inquemados y de la combustión de combustibles fósiles) (van Drooge y Ballesta, 2009; van Drooge et al., 2022). Estos compuestos presentan una correlación muy elevada (Figura 6.20). El análisis de contribución de fuentes se utilizó NHOP como indicador de la presencia de hopanos debido a que presentó mayores concentraciones.

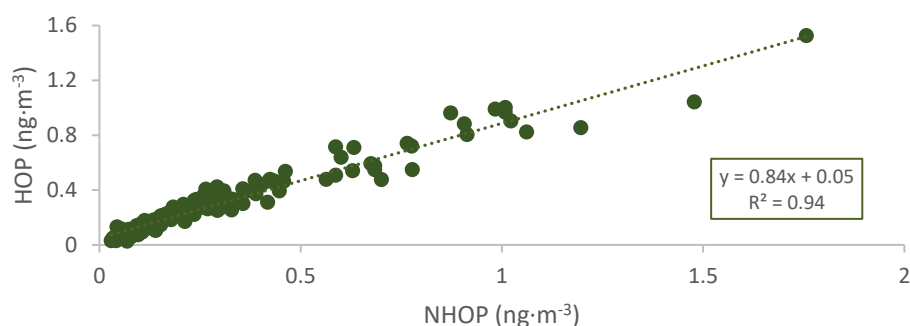


Figura 6.20. Correlación entre las concentraciones de 17a(H)21β(H)-29-norhopano (NHOP) y 17a(H)21β(H)-hopano (HOP).

En la Figura 6.21 se muestran correlaciones entre anhidrosacáridos, utilizados como indicadores de combustión de biomasa (van Drooge et al., 2022).

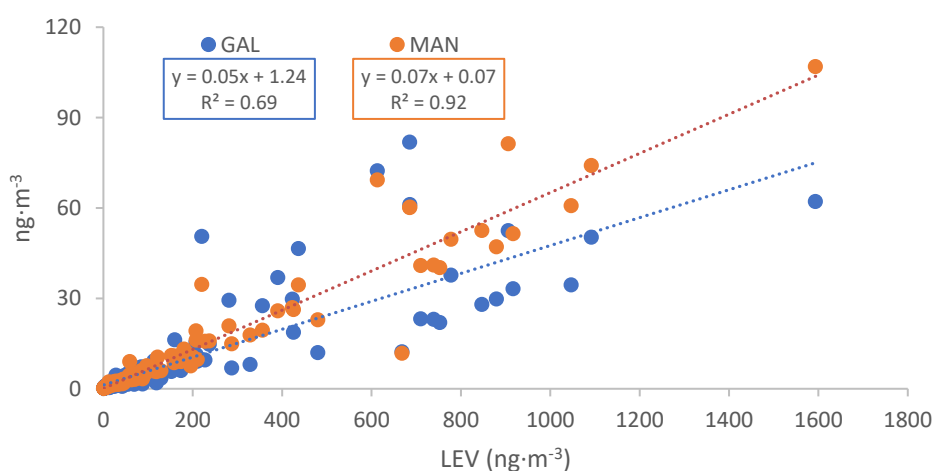


Figura 6.21. Correlación entre las concentraciones de levoglucosano (LEV), galactosano (GAL) y manosano (MAN).

A diferencia de los casos anteriores, se observa una buena correlación entre LEV y MAN ($R^2 = 0.92$), pero menor entre LEV y GAL ($R^2 = 0.62$), que puede indicar la combustión de diferentes tipos de madera/biomasa.

La relación del BaP, NHOP y LEV se analiza mediante la Figura 6.22, en la que se observan correlaciones similares con R^2 entre 0.65 y 0.68. Aunque los PAHs (entre ellos BaP) pueden ser emitidos en diferentes fuentes de combustión, como la quema de biomasa o tráfico, la relación entre LEV y NHOP indica una mezcla de los indicadores en aire debido de las condiciones físicas de la atmósfera. No obstante, la combustión de carbón también puede originar emisiones de levoglucosano, hopano y PAHs a la atmósfera (Yan et al., 2018), resultando en una correlación alta entre dichos compuestos.

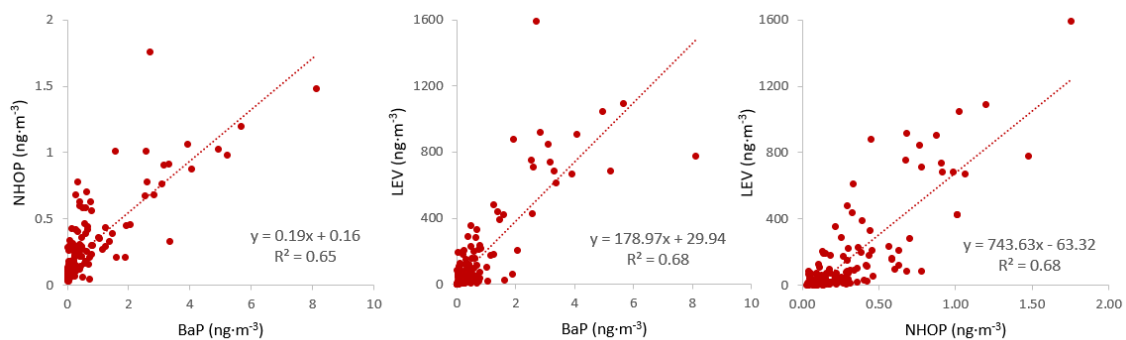


Figura 6.22. Correlación entre las concentraciones de benzo(a)pireno (BaP), 17a(H)21b(H)-29-norhopano (NHOP) y levoglucosano (LEV).

6.2.3. Impacto en PM₁₀ de las restricciones derivadas de la pandemia COVID-19 y evaluación de las condiciones meteorológicas

Para evaluar el impacto de las restricciones derivadas de la pandemia COVID-19 en la concentración de PM₁₀ se analizó, en primer lugar, la variación de los niveles en las 2 primeras semanas de restricciones (durante las que se produjo un confinamiento estricto) respecto a las 2 semanas previas (Figura 6.23a). En segundo lugar, se analizó la variación de los niveles registrados durante las restricciones leves respecto al mismo periodo del año anterior (Figura 6.23b).

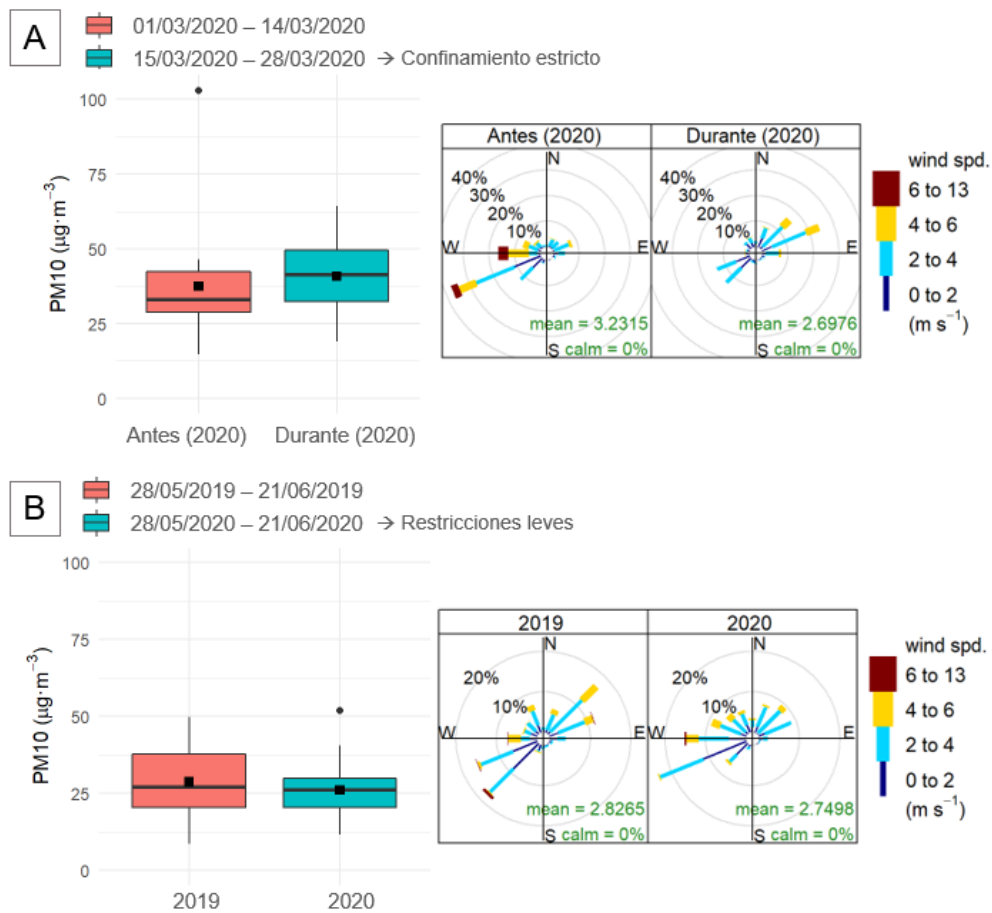


Figura 6.23. Diagramas de cajas de las concentraciones de PM10, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, comparando los periodos A (01/03/2020 – 14/03/2020 vs. 15/03/2020 -28/03/2020) y B (28/05/2019 – 21/06/2019 vs. 28/05/2020 – 21/06/2020), representando la mediana (línea horizontal en la caja), la media (cuadrado negro), los cuartiles Q1 y Q3 (límites inferior y superior de la caja), los máximos y mínimos no atípicos (bigotes o líneas verticales) y valores atípicos (puntos grises). Se consideran atípicos los valores $<(Q1-1.5\cdot IQR)$ o $>(Q3+1.5\cdot IQR)$, donde IQR es el rango intercuartílico. Rosas de viento de los periodos correspondientes (dcha.). Los círculos concéntricos representan la frecuencia por dirección de viento en %. Los colores y el ancho de las paletas indican la velocidad del viento. 'mean' indica la velocidad media del viento y 'calm' es el porcentaje de casos en los que la velocidad del viento se registró como cero.

Durante las primeras 2 semanas de restricciones (del 15/03/2020 al 28/03/2020), en circunstancias de confinamiento estricto, la concentración media de PM10 fue de $40 \pm 14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, lo que supone un incremento del $9.1 \pm 67\%$ respecto a las 2 semanas previas (del 01/03/2020 al 14/03/2020, $37 \pm 21 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), aunque las variaciones registradas no son significativas ($p>0.05$). Las dinámicas eólicas durante estos periodos son distintas. Durante el periodo previo al inicio de las restricciones se dieron vientos predominantes SW-W, mientras que durante las restricciones además de esta procedencia, también se dieron vientos W-N y N-E.

Por otra parte, la comparación entre la concentración de PM₁₀ durante las restricciones respecto al mismo periodo en el año previo se vio limitada por la fecha de inicio del muestreo, por lo que el periodo comparado respecto al año anterior fue del 28/05/2020 al 21/06/2020. Durante este periodo en Gijón estuvieron activas las fases 2 y 3 (GPA, 2020), en las que se flexibilizaron las restricciones con la reapertura parcial de actividades con limitaciones de aforo y la reducción de las limitaciones de movilidad (restricciones leves). En este caso se detectaron reducciones de los valores medios ($29 \pm 11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2019 y $26 \pm 9.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2020), lo que supone una reducción del $9.5 \pm 52\%$. Las variaciones registradas en estos periodos tampoco son significativas ($p > 0.05$). Las dinámicas eólicas durante los periodos comparados fueron similares, con mayor predominancia de vientos N-E durante 2019.

Durante un periodo con limitaciones en la actividad antropogénica, es esperable que se produzca una reducción en la concentración de PM₁₀, como ocurrió durante las restricciones leves (Figura 6.23b). Por el contrario, en el confinamiento estricto se detectó un incremento (Figura 6.23a). Para identificar sus causas, se analizaron durante el mismo periodo las variaciones experimentadas por los principales componentes de PM₁₀ (Figura 6.24).

Los mayores incrementos (>65%) se producen en SO_4^{2-} no marino (de 1.5 ± 0.92 a $3.2 \pm 2.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), NO_3^- (de 2.0 ± 2.2 a $3.4 \pm 1.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y NH_4^+ (de 0.07 ± 0.11 a $3.4 \pm 1.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) (Figura 6.24), lo que indica que las condiciones meteorológicas favorecieron la aparición de PM secundario.

El siguiente componente que presenta mayor incremento es OM (de 4.9 ± 2.2 a $6.2 \pm 1.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), que podría justificarse con la mayor generación de compuestos orgánicos secundarios en PM. Por el contrario, destacan las reducciones observadas en el aerosol marino (de 5.7 ± 1.9 a $2.6 \pm 1.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) debido también a condiciones meteorológicas que no han favorecido la emisión de este componente de PM. La reducción inferior de PM, o incluso el incremento en el confinamiento, y su atribución a condiciones meteorológicas que favorecen la formación de PM secundario han sido descritas para otras zonas urbanas del mundo (Sokhi, 2022).

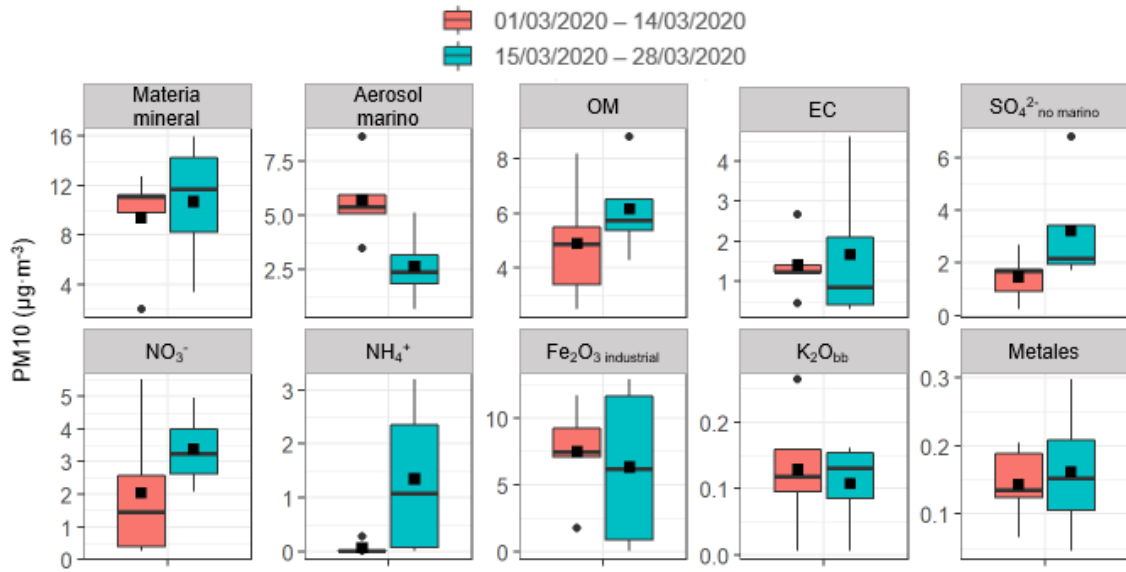


Figura 6.24. Diagramas de cajas de la composición de PM10, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, comparando el periodo de antes (01/03/2020 – 14/03/2020) y durante (15/03/2020 - 28/03/2020) el confinamiento estricto, representando la mediana (línea horizontal en la caja), la media (cuadrado negro), los cuartiles Q1 y Q3 (límites inferior y superior de la caja), los máximos y mínimos no atípicos (bigotes o líneas verticales) y valores atípicos (puntos grises). Se consideran atípicos los valores $<(Q1-1.5\cdot IQR)$ o $>(Q3+1.5\cdot IQR)$, donde IQR es el rango intercuartílico.

6.2.4. Contribución de fuentes a PM10

En este apartado se describen los resultados del estudio de contribución de fuentes a PM10, obtenidos mediante la aplicación del modelo de receptor EPA PMF 5.0. Para este estudio se utilizaron los datos correspondientes a 142 muestras de PM10 diarias. La muestra tomada el 28/02/2020, correspondiente a un pico de concentración de $132 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Figura 6.25), fue eliminada del análisis para evitar la distorsión de los resultados por un episodio natural de aporte transfronterizo de polvo desértico (Figura 6.26) de $64 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de PM10 (Tabla 6.3) (MITERD, 2021b).

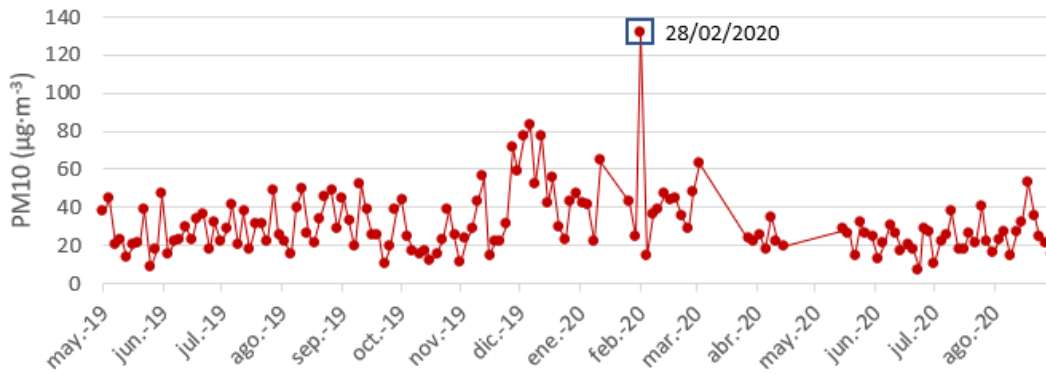


Figura 6.25. Concentración de PM10 de las muestras caracterizadas químicamente.

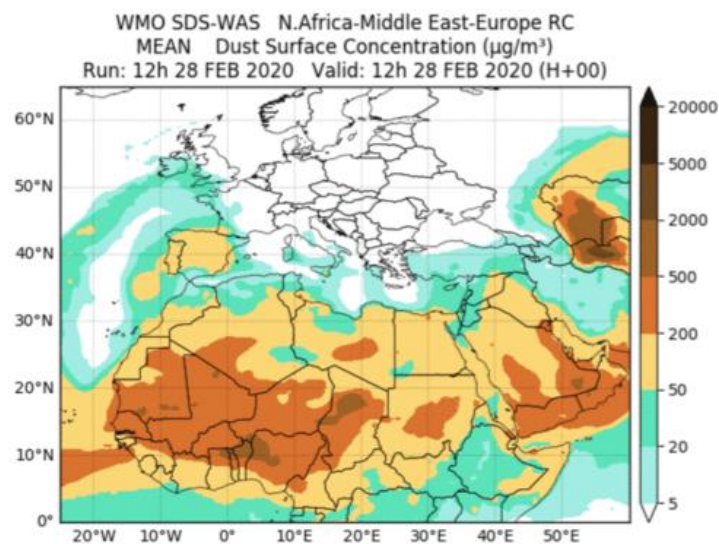


Figura 6.26. Concentración media de polvo en superficie ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) pronosticada por WMO SDS-WAS para el 28/02/2020.

El estudio de la contribución de fuentes en la zona de Gijón ha sido especialmente complejo debido a la alta actividad y variedad industrial de la zona, haciéndolo muy distinto a los estudios realizados en otros entornos urbanos/suburbanos del país (Aldabe et al., 2011; Amato et al., 2009; Callén et al., 2013, 2009; Oduber et al., 2021). Generalmente, factores como el tráfico rodado (del motor y de la abrasión de frenos y ruedas) o la materia mineral tienen un perfil definido y son fácilmente identificables. Sin embargo, la alta influencia de la instalación siderúrgica integral, junto con un puerto con un alto movimiento de graneles sólidos (coque de carbón, cemento, clínquer, carbones

y mineral de Fe principalmente), así como los parques de carbones (todo ello en un radio <2 km del punto de muestreo y con un amplio rango de especies) hace que este análisis sea mucho más complejo. Las variables de entrada para la realización del modelo PMF se indican en la Tabla 6.8

Tabla 6.8. Datos de entrada para la realización del modelo PMF en PM10.

Variables fuertes	Variables débiles	Fechas excluidas	Número de muestras (n)	Incertidumbre añadida (%)
Al, As, Ca, Cd, Ce, Cl-, Cr, Cu, EC, Fe, K La, LEV, Mg, Mn, Na, NH4+, NHOP, Ni, NO3-, OC, Pb, Rb, Sb, Sn, SO42-, Sr, Ti, V, Zn,	AZE, BaP, PHA	28/02/2020	142	5.0

Mediante el análisis de residuos y de la estimación de errores, una vez obtenida una solución aceptable matemáticamente, pero también coherente con el conocimiento adquirido de las potenciales fuentes de emisión de la zona estudiada, el análisis de contribución de fuentes permitió identificar 8 fuentes principales de contaminación en PM10: quema de biomasa, combustión siderúrgica, nitrato secundario, sulfato secundario, sínter, fugitivas de resuspensión, fuente difusa local y aerosol marino. Los diagnósticos resultantes de la estimación de errores para los modelos explorados entre 6 y 9 factores se resumen en la Tabla 6.9. Las soluciones con 6 y 9 factores no se consideran aceptables debido a que su análisis BS muestra mapeo de factores por debajo del 80% en algunos casos. Con 8 factores, el análisis BS reprodujo el >90% de las veces los factores base, no hubo intercambio de factores en el análisis DISP y se obtuvo un dQ <1%. Con 7 factores, el factor de combustión siderúrgica y el de emisiones fugitivas de resuspensión siderúrgica formaban un solo factor, lo que se justificaría por la emisión de ambos desde ubicaciones muy próximas, y en ocasiones al mismo tiempo dado que ambas provienen del mismo recinto y actividad industrial. El número de casos con intercambio entre factores en el análisis BS-DISP fue de 34% en 8 factores, frente al 4% en 7 factores, indicando cierta incertidumbre en la solución. No obstante, la interpretabilidad de los 8 factores junto con la alta reproducibilidad mostrada por el BS y la baja ambigüedad rotacional del DISP, que presentaba intervalos menores que el

resto de las soluciones planteadas, hacen que esta incertidumbre sea asumible. En otros casos, como el estudio realizado por Brown et al. (2012) en Las Vegas, la solución seleccionada también es la que comporta cierta incertidumbre mostrada por el análisis BS-DISP (en ese caso obtuvieron un 46% de casos con intercambios entre factores).

Tabla 6.9. Resumen de los resultados PMF en PM10 y los diagnósticos de la estimación de errores.

Diagnóstico	6 factores	7 factores	8 factores	9 factores
$Q_{expected}$	3636	3461	3286	3111
Q_{true}	8017	6850	6017	5297
Q_{robust}	7803	6675	5883	5182
$Q_{robust}/Q_{expected}$	2.1	1.9	1.8	1.7
%dQ DISP	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
DISP con intercambios	0	0	0	
Mapeo de factores BS a factores base <80%	Factor 3 (72%)	-	-	Factor 2 (64%), Factor 6 (65%)
% Casos con intercambios en BS-DISP	*NC	4%	34%	*NC
% Casos aceptados en BS-DISP	*NC	96%	64%	*NC

*NC indica no calculado debido al descarte de la solución

La contribución media de las 8 fuentes/factores identificados a PM10 durante el periodo estudiado se muestra en la Figura 6.27.

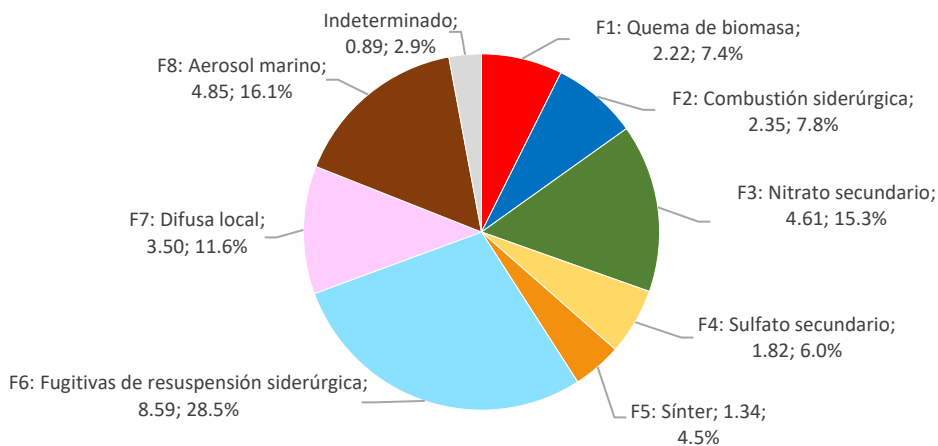


Figura 6.27. Contribución media de las fuentes identificadas a la concentración media de PM10 en Gijón, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y %.

El perfil químico de estos factores se presenta en la Figura 6.28. En la Figura 6.29 se puede ver la evolución temporal de la contribución de cada factor a PM10 en el periodo estudiado.

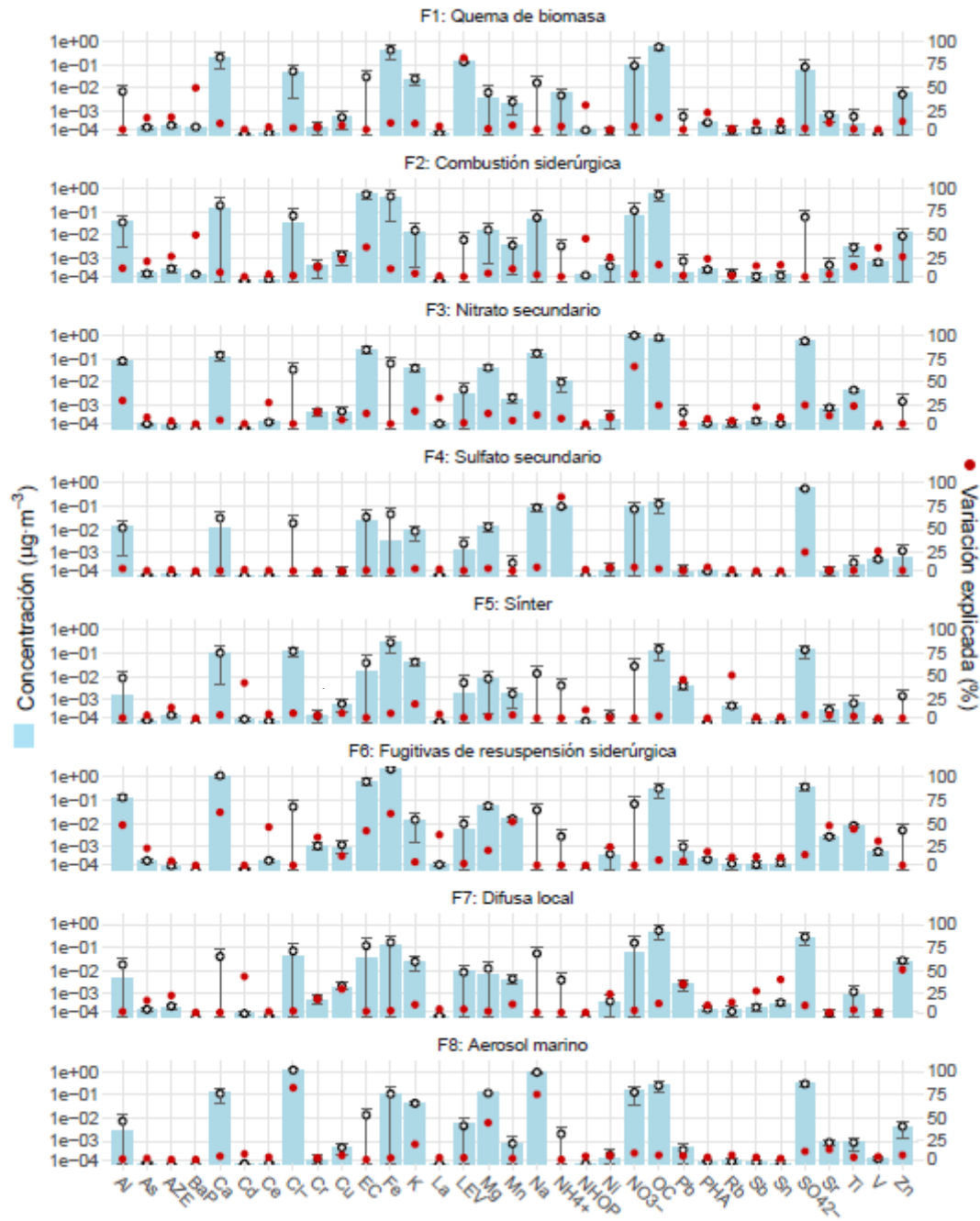


Figura 6.28. Perfiles de concentración (columnas azules, eje izdo.) y de variación explicada (círculos rojos, eje dcho.) de la ejecución base de PMF para los factores identificados que contribuyen al PM10 en Gijón. Los intervalos DISP obtenidos en la estimación de errores están superpuestos (promedio como círculos abiertos y valores mínimos y máximos y barras de error, eje izdo.).

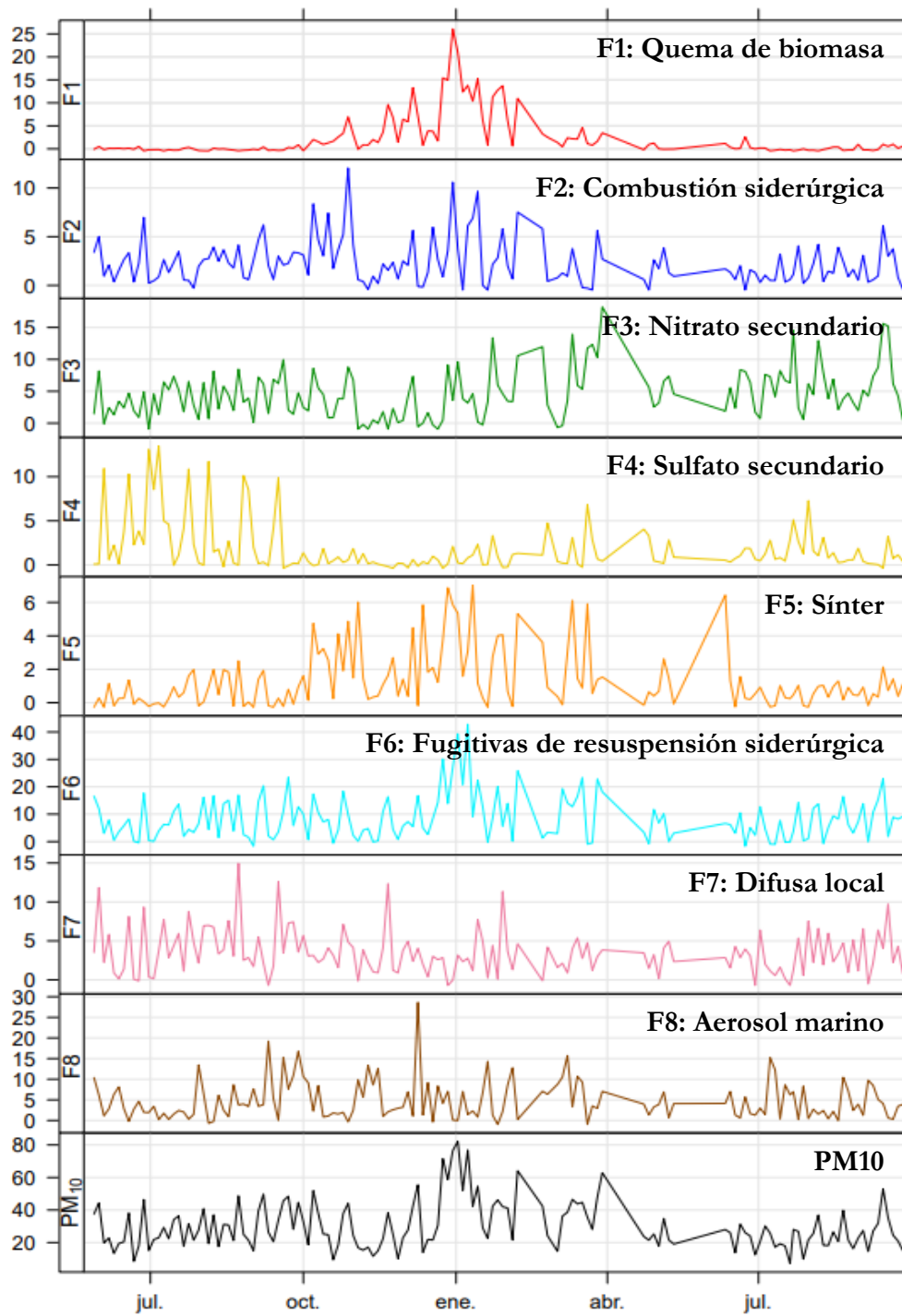


Figura 6.29. Evolución temporal de la contribución de los factores identificados que contribuyen al PM10 en Gijón, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, entre mayo de 2019 y septiembre de 2020.

Las especies más relevantes que contribuyeron a definir **el factor 1 “Quema de biomasa”**, fueron LEV (82%), BaP (50%), NHOP (31%). La presencia de hopanos en el perfil de este factor se puede deber a la dificultad de separar la fuente de emisiones procedentes de los tubos de escape (tráfico) y biomasa en muestras con resolución temporal de 24 h. Ambos contaminantes se concentran al mismo tiempo en episodios de inversión térmica invernales. Van Drooge y Ballesta (2009) realizaron un estudio de contribución de fuentes de PAHs en zonas semirurales con muestras de 3 h y 24 h, en el que incluían LEV como trazador de biomasa y hopanos como trazador de emisiones de tráfico. En este estudio, durante la temporada cálida no se detectó LEV, y los hopanos analizados presentaban concentraciones 8 veces inferiores a los registrados en la temporada fría. Este factor de quema de biomasa suele incluir una alta proporción de K, si se muestrea PM_{2.5} o PM₁, aunque algunos autores como (Jedynska et al., 2015) han señalado correlaciones relativamente bajas entre los niveles de K y LEV en PM_{2.5} ($r=0.33$) y entre PM₁₀ o PM_{2.5} y K, detectando valores relativamente bajos ($r=0.27$ y 0.33 respectivamente). En el presente estudio, al muestrear PM₁₀ y presentar un alto contenido en materia mineral con K, este elemento se atribuye a la fracción mineral en una gran proporción, aunque la correlación encontrada en estos elementos es alta ($r=0.52$ entre K y LEV y $r=0.72$ entre K_{bb} con LEV).

Supone el 7.4 ± 9.1 % del PM₁₀ en promedio ($2.2 \pm 4.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), aunque las contribuciones más importantes se dan en los meses de invierno ($9.4 \pm 3.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), coincidiendo con la época de uso de calefacción doméstica e inversiones térmicas. Durante esos meses (diciembre, enero y febrero) la contribución media de este factor a PM₁₀ fue del $21 \pm 9.2\%$ (la concentración media de PM₁₀ en ese periodo fue de $44 \pm 20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), mientras que en las estaciones restantes no superó el 5.5%. Las mayores contribuciones se asociaron a vientos procedentes del SW (Figura 6.30), lo que apunta a que posiblemente se asocie con emisiones procedentes de calefacciones domésticas de las zonas residenciales suburbanas.

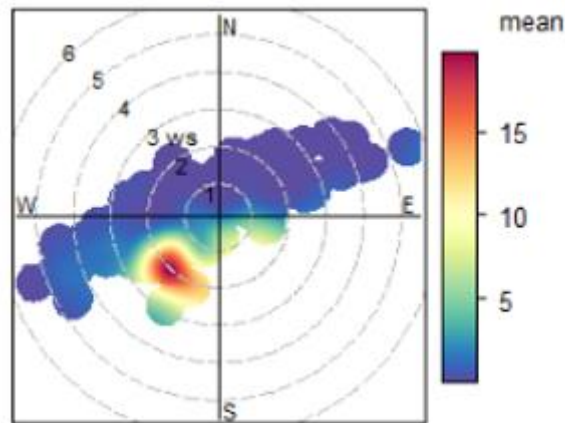


Figura 6.30. Gráfico polar de concentración del factor 1 “Quema de biomasa”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

El **factor 2**, con una contribución a PM10 medio del $7.8 \pm 6.0\%$, se ha asociado a la “**Combustión siderúrgica**”. Este factor está definido por BaP, NHOP, EC, V, Ni, Cu, Zn y As. Se relaciona con la combustión incompleta del coque de carbón en la industria siderúrgica, que se fabrica en las baterías y se emplea como combustible en los altos hornos. Izquierdo (2017) identificó en su estudio de contribución de fuentes a PM10, una fuente asociada a la industria siderúrgica (altos hornos, convertidor y laminación) cuyos trazadores fueron Zn, Fe, Mn, Pb, pero en la que también destacaba el EC. Megido et al. (2017a) identificaron una fuente de combustión (industrial y de quema de biomasa) cuyos principales trazadores fueron Ni, Co, K, y OM, aunque también presentó importantes concentraciones de EC. La Figura 6.31 indica que las máximas contribuciones de este factor se dan en vientos relativamente fuertes procedentes del S-SW, que, junto con la presencia de V, Ni, Cu y Zn sugieren la procedencia de la industria siderúrgica de esta fuente.

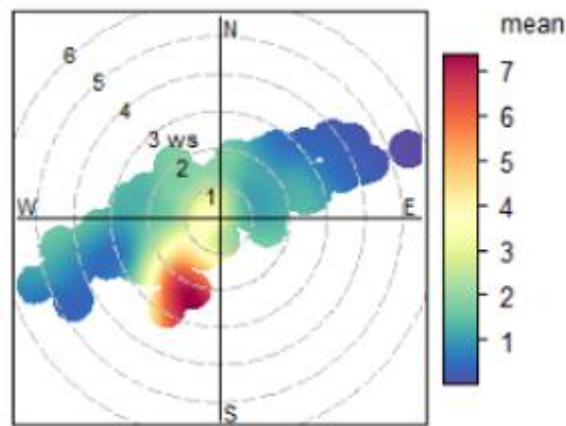


Figura 6.31. Gráfico polar de concentración del factor 2 “Combustión siderúrgica”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

El **factor 3, “Nitrato secundario”**, constituyó el $15 \pm 13\%$ de la concentración de PM10 media. Este factor está definido por NO_3^- . También presenta concentraciones altas de SO_4^{2-} , aunque el NH_4^+ es menor del esperado en comparación. Esto sugiere que son aerosoles secundarios envejecidos de largo recorrido, con procedencia principalmente noreste (Figura 6.32). Las aportaciones que se dan a velocidades bajas de viento pueden deberse al estancamiento de aire. Este factor procede de la formación de NH_4NO_3 a partir de HNO_3 generado de emisiones de NO_x a nivel regional (probablemente de episodios de aportes desde Cantabria y el País Vasco), tal como indica el gráfico polar.

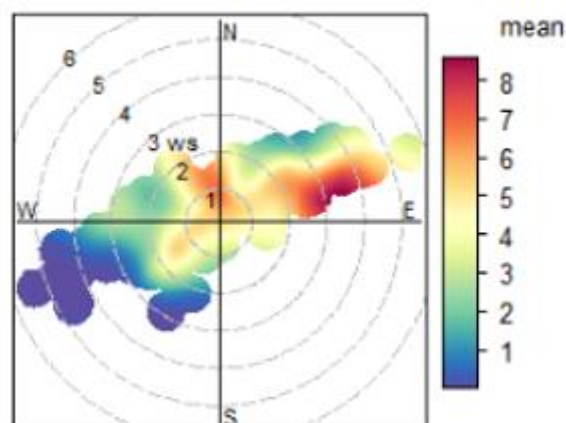


Figura 6.32. Gráfico polar de concentración del factor 3 “Nitrato secundario”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

El **factor 4, “Sulfato secundario”**, contribuye en un $6.0 \pm 14\%$ al PM₁₀, y está caracterizado por NH₄⁺, SO₄²⁻ y V. Se interpreta como la formación de sulfato y bisulfato amónico ((NH₄)₂SO₄ y NH₄HSO₄) a partir del H₂SO₄ generado por SO₂. La mayor conversión de SO₂ a H₂SO₄ en condiciones de alta radiación solar confiere una estacionalidad marcada al sulfato secundario, con niveles superiores en verano respecto al invierno (Hidy, 1994). Las mayores contribuciones de este factor (>10 µg·m⁻³) se dan en los meses de verano. La Figura 6.33. muestra la concentración en superficie de SO₄²⁻ que llega a Gijón en días de alta contribución de este factor, en la que se pueden ver masas de aire procedentes tanto de Europa como del Atlántico norte.

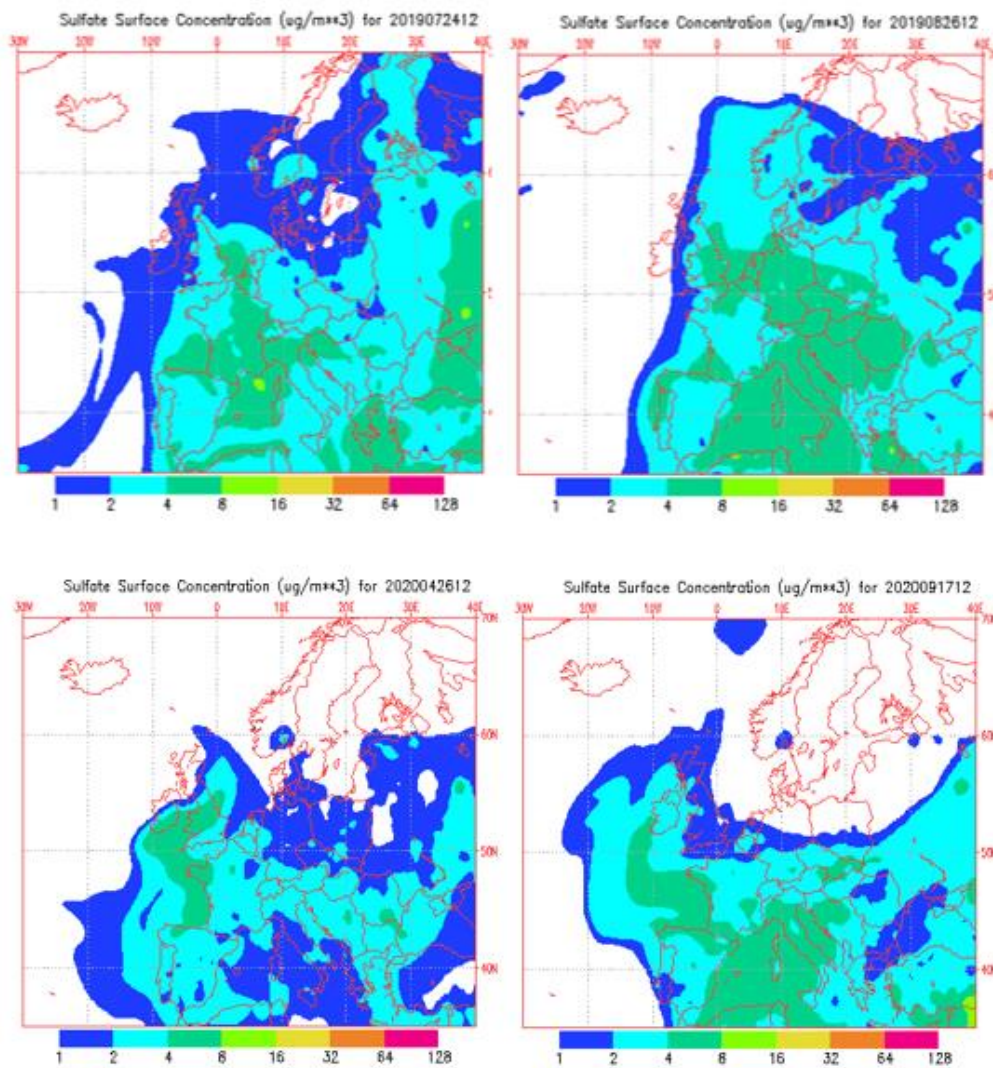


Figura 6.33. Mapas NAAPS (Navy Research Laboratory, USA) de concentración en superficie de SO₄²⁻ que llega a Gijón los días 24/07/2019, 26/08/2019, 26/04/2020 y 17/07/2020 a las 12:00 UTC.

Debido a la inclusión del V en el perfil, esta fuente se asocia principalmente al tráfico marítimo (Pandolfi et al., 2011) del Atlántico. Es decir, al sulfato secundario generado del SO_2 emitido por el tráfico marítimo. No se considera procedente de los barcos atracados en el puerto porque su concentración máxima sería registrada en condiciones de estancamiento atmosférico (Figura 6.34), aunque éstos pueden contribuir parcialmente.

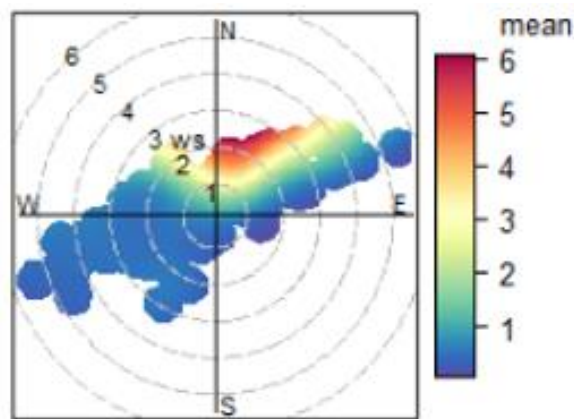


Figura 6.34. Gráfico polar de concentración del factor 4 "Sulfato secundario", expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

El **factor 5**, denominado "**Sínter**", está caracterizado por Pb, Cd y Rb. Estos elementos, junto con Tl y Se, fueron los que Izquierdo (2017) asignó a una fuente asociada al proceso de sinterización de la industria siderúrgica (Izquierdo, 2017), donde se detectó una contribución promedio del 10% de PM_{10} predicho ($2.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Otros autores que analizaron las emisiones en la industria siderúrgica ya habían asociado estos elementos a este proceso. Almeida et al. (2015), en las inmediaciones de la propia industria siderúrgica de Gijón, relacionaron varios factores con este proceso asociando uno de ellos exclusivamente al sínter, con NH_4^+ , K y Pb como trazadores. En este caso, el factor explica un 20% del K en PM_{10} , pero la concentración de NH_4^+ es nula. Las mayores contribuciones de esta fuente a PM_{10} se dan con vientos W-SW (Figura 6.35), lo que lo relacionaría con la zona norte de la industria siderúrgica, donde se encuentran los 2 sínter. Este factor representa el $4.5 \pm 6.1\%$ del PM_{10} medio.

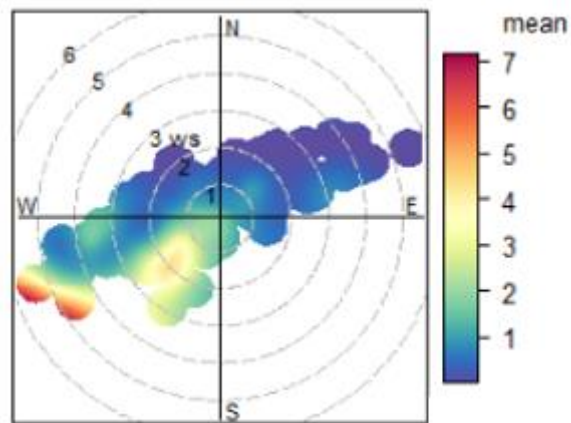


Figura 6.35. Gráfico polar de concentración del factor 5 “Sinter”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

El **factor 6**, asociado a “**Emisiones fugitivas de resuspensión procedentes de la industria siderúrgica**”, está caracterizado por Fe, Ca, Al, Mn, Ti, Ce, La y EC. La concentración de Fe, Ca Al, Mn, Ti, Ce y La relacionan este factor con una fuente emisora de materia mineral (Amato et al., 2016; Manojkumar et al., 2022). Almeida et al. (2015), asociaron una fuente de emisiones fugitivas de la industria siderúrgica definida por elementos típicamente procedentes de la materia mineral. Estas emisiones, que suponían un 14% del PM₁₀, se relacionaron con el manejo de materiales, la planta de sinterización y la resuspensión debida al tráfico rodado. Hleis et al. (2013) destacaron además que las emisiones fugitivas de polvo que generan este tipo de instalaciones contienen altas cantidades de metales pesados que se encuentran incrustados en las partículas (Hleis et al., 2013). La alta concentración de EC y su ratio respecto al OC (2.2) junto con la presencia de As, apuntan a una fuente emisora de carbón o coque de carbón. Castrillón et. al (2020) señalaron en estudios previos la existencia de un fenómeno de materia sedimentable muy fuerte en esta zona. Todo esto, junto con la procedencia de las contribuciones máximas del factor (Figura 6.36), muy similar a la del factor 2 “Combustión siderúrgica” sugieren que se trata de resuspensión de acopios o residuos procedentes de la industria metalúrgica. En el análisis de contribución de fuentes a PM₁₀ de la zona este de la ciudad de Gijón, Megido et al. (2017a) identificaron una fuente de polvo mineral y sulfatos que suponía el 13% del PM₁₀ predicho, caracterizado por Al, Ti, La y Ce. Izquierdo (2017), identificó una fuente crustal que suponía el 21% de

la contribución a PM₁₀ ($5.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en la zona sur de Gijón, con Al, Ti, y Ce como trazadores principales. La baja carga factorial de Fe en ambos casos (este y sur de la ciudad), en comparación con la encontrada en el factor analizado subraya una clara diferencia en la fuente de emisión, aunque no se descarta que este factor incluya las aportaciones de polvo mineral, procedente tanto de episodios naturales locales como transfronterizos. En 13 de las muestras (9.1% de las muestras utilizadas en el análisis) la aportación de este factor es $>20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, pero sólo 2 de ellas están asociadas a episodios de polvo transfronterizos (Tabla 6.3). Es la fuente con mayor contribución a la concentración media de PM₁₀ para el periodo estudiado ($28 \pm 17\%$).

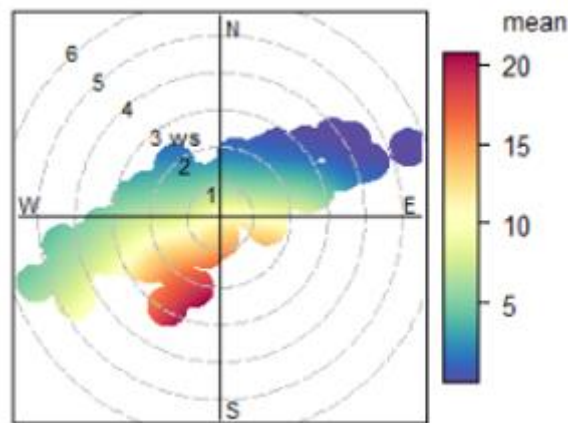


Figura 6.36. Gráfico polar de concentración del factor 6 “Emisiones fugitivas de resuspensión procedentes de la industria siderúrgica”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

El **factor 7**, “Fuente difusa local”, está caracterizado por Zn, Cd, Sn, Pb, Cu y Sb. Estos elementos se asocian generalmente a una fuente de tráfico típicamente relacionada con el desgaste de frenos (Cu, Sb, Sn) y ruedas (Zn), pero no a las emisiones del motor (Hopke et al., 2020; Schauer et al., 2006). Sin embargo, el factor presenta concentraciones más altas de lo esperadas en metales pesados como Pb, Ni, As o Cr. Las aportaciones máximas de este factor se dan independientemente de la dirección del viento y con velocidades de viento no muy elevadas o nulas (Figura 6.37), por lo que se asocia a la resuspensión de PM sedimentado de origen industrial depositado a lo largo del tiempo sobre el firme de rodadura, junto con los productos de abrasión de frenos y ruedas

(Amato et al., 2010a). Esta fuente supuso el $12 \pm 9.4\%$ de la concentración de PM10 media.

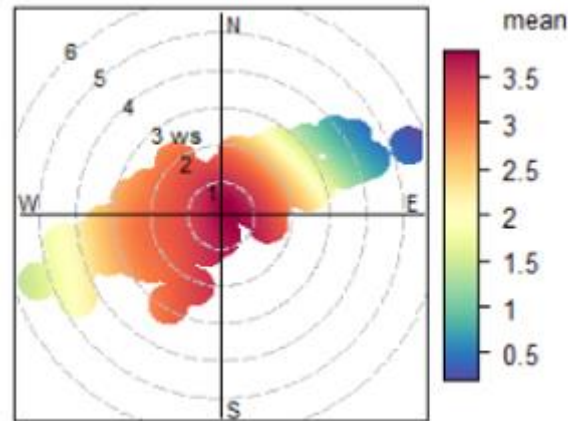


Figura 6.37. Gráfico polar de concentración del factor 7 “Fuente difusa local”, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Por último, el **“Aerosol marino” (factor 8)**, caracterizado por Cl^- , Na y Mg, trazadores de sal marina (Amato et al., 2009; Pandolfi et al., 2011; Veld et al., 2021, entre otros). Las aportaciones de este factor se dan principalmente en dos direcciones (Figura 6.38). Las aportaciones procedentes del oeste podrían explicarse por la llegada de aerosol marino procedente de la ría de Avilés cuando los vientos son $>3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, mientras que las aportaciones del NE, que son superiores, estarían justificadas con la proximidad del mar Cantábrico a la ubicación de la estación de medida. Este factor supuso un $16 \pm 21\%$ de la concentración de PM10 media, valor alto pero esperado debido a la proximidad de la estación de medida al mar.

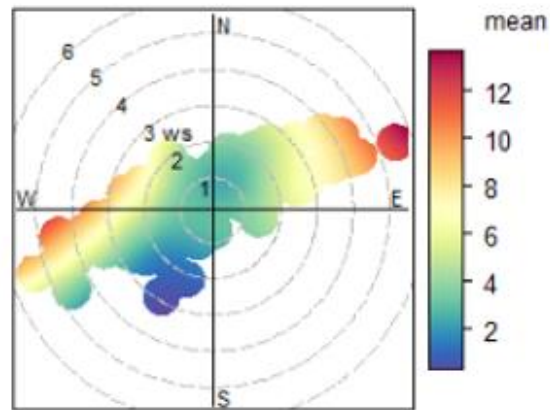


Figura 6.38. Gráfico polar de concentración del factor 8 "Aerosol marino", expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los círculos concéntricos indican la velocidad del viento en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.



Figura 6.39. Localización de la unidad móvil de control de calidad del aire (estación de medida de PM10) respecto a la ría de Avilés y el Mar Cantábrico.

6.2.5. Conclusiones parciales

En este capítulo se han expuesto los resultados del estudio de medida, análisis químico y contribución de fuentes a PM10 en la zona oeste de Gijón. El valor promedio de PM10 para el periodo estudiado ha sido de $31 \pm 15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. El VLD ($50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se ha superado en 44 ocasiones, lo que supone el 9.8% de los días muestreados. Tras el descuento de episodios naturales de aportes transfronterizos, el percentil 90.4 es $49 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, por lo que no se ha superado el límite marcado por la normativa. No se han detectado variaciones significativas durante las restricciones derivadas por la pandemia COVID-19.

Los componentes mayoritarios de PM10 son la materia mineral ($27 \pm 10\%$), la materia orgánica ($19 \pm 6.8 \%$) y aerosoles inorgánicos secundarios (SIA, SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ , $13 \pm 7.8\%$). Destacan las elevadas concentraciones de Fe. Aplicando ecuaciones basadas en los ratios de Al/Fe en la corteza terrestre se ha estimado la contribución de Fe natural y se ha podido calcular la contribución de Fe de origen antrópico, identificado como Fe industrial, que supone el $94 \pm 16\%$ del Fe total y, en promedio, el $12 \pm 5.7\%$ de la concentración de PM10. La concentración media anual de Fe industrial es de $3.6 \pm 3.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, alcanzando contribuciones diarias de hasta $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. La alta correlación de Fe industrial con otros elementos de la fracción mineral sugiere un origen mayoritario común.

La comparación de las concentraciones medias obtenidas con los rangos de concentración anual para otras estaciones urbanas españolas (MITERD-CSIC, datos no publicados) indica que el área de estudio presenta valores elevados de Fe, Mn, EC, As, Na y Cl⁻. Atendiendo a las fracciones, calculadas por determinación indirecta, la zona estudiada presenta niveles muy altos de aerosol marino, debido a la proximidad del mar, y Fe industrial, debido este último a la influencia de la industria siderúrgica. La concentración de la fracción crustal, aunque se encuentra dentro de este rango, es mucho más alta de lo esperado para un entorno con el clima atlántico como el de Gijón. Las frecuentes precipitaciones de la región, con predominancia de zonas verdes con vegetación y ausencia de aridez, sugieren la existencia de una fuente antropogénica emisora de elementos asociados a la fracción mineral.

La concentración media de Pb ($9.4 \pm 8.0 \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) es muy inferior al VLA establecido por normativa ($500 \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$), y las concentraciones de BaP, As, Cd y Ni (0.73 ± 1.3 , 0.92 ± 0.67 ,

0.19 ± 0.12 y $1.7 \pm 1.2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente) son inferiores a los VOA establecidos (1, 6, 5 y $20 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente). No obstante, los niveles de BaP y As son superiores a los generalmente registrados en zonas urbanas de España (MITERD-CSIC, datos no publicados), probablemente debido a aportes de quema de biomasa (BaP) y carbón (As).

Se analizó el impacto de las restricciones derivadas de la pandemia COVID-19 en las concentraciones de PM₁₀. En oposición a lo que cabría esperar, la concentración de PM₁₀ durante el periodo de confinamiento estricto aumentó un $9.1 \pm 67\%$. Un análisis de la variación de los componentes de PM₁₀ permitió detectar que el SIA (NO_3^- , SO_4^{2-} y NH_4^+) experimentó los mayores incrementos (>65%). Durante el periodo analizado de restricciones leves, se encontraron reducciones del $9.5 \pm 52\%$ respecto al año anterior.

El análisis de contribución de fuentes permitió identificar 8 fuentes principales de contaminación en PM₁₀: “Quema de biomasa” ($7.4 \pm 9.1\%$), “Combustión siderúrgica” ($7.8 \pm 6.0\%$), “Nitrato secundario” ($15 \pm 13\%$), “Sulfato secundario” ($6.0 \pm 14\%$), “Sínter” ($4.5 \pm 6.1\%$), “Fugitivas de resuspensión siderúrgica” ($28 \pm 17\%$), “Fuente difusa de resuspensión local” (mezcla de resuspensión de productos de abrasión de frenos y ruedas, y de metales industriales depositados sobre el firme de rodadura) ($12 \pm 9.4\%$) y “Aerosol marino” ($16 \pm 21\%$). La inclusión de componentes orgánicos ha favorecido la identificación de las fuentes de quema de biomasa y combustión siderúrgica. Las emisiones fugitivas de resuspensión, procedentes de la industria siderúrgica, confirman la fuerte correlación entre Fe y elementos minerales detectada en las determinaciones indirectas. Esta fuente explica el 61% del Fe y, junto con la de combustión siderúrgica, justificarían las altas concentraciones detectadas de EC.

Estos resultados de contribución de fuentes se circunscriben a la zona de Gijón muestreada y al periodo estudiado. Se han realizado anteriormente, mediante análisis de componentes principales (PCA, *principal component analysis*), otros estudios de contribución de fuentes en las zonas este (Megido et al., 2017a) y sur (Izquierdo, 2017) de la ciudad de Gijón. Sin embargo, la localización de la estación de muestreo en este estudio, junto con la dinámica eólica hacen que la calidad del aire en este punto se vea profundamente afectada por las emisiones de la industria siderúrgica. En los otros estudios realizados, las emisiones directamente asociadas a esta fuente son del 2.6% del PM₁₀ en la zona este (“Industria siderúrgica”) y del 20% en la zona sur (“Sínter” y “Alto

horno/convertidor/laminador”), frente al 41% que representan en la zona oeste (“Fugitivas de resuspensión siderúrgica”, “Combustión siderúrgica” y “Sínter”). Por otro lado, debido a su posición cercana al mar, la contribución de “Aerosol marino” ha sido similar en los tres estudios (en torno al 15%).

La dificultad de este estudio reside en la complejidad del análisis debida a la intensidad de la actividad siderúrgica, emisora de gran variedad de contaminantes a la atmósfera con aportaciones muy altas al PM, que junto con la dinámica eólica convierte la zona de estudio en un área altamente afectada.

6.3. Niveles, composición y contribución de fuentes a depósitos atmosféricos secos

6.3.1. Niveles de depósitos atmosféricos secos

Los niveles de DSPM presentaron una gran variabilidad espacial y temporal (Tabla 6.10), siendo los valores medios en *EMA* ($1529 \pm 1544 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) un orden de magnitud superior a los de *Lauredal* ($235 \pm 274 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) y *Laboratory* ($158 \pm 162 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), y estos a su vez un orden de magnitud superior a los de *Naval* ($25 \pm 18 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) y *Tranqueru* ($17 \pm 13 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$). La variabilidad observada en los niveles de DSPM (Figura 6.40) puede explicarse por una mezcla compleja de factores, incluidos los cambios en los flujos generados por las fuentes de emisión y las condiciones meteorológicas (intensidad de lluvia en los días anteriores, estabilidad atmosférica, velocidad y dirección del viento) (Amodio et al., 2014). El Plan de mejora de calidad del aire de la Aglomeración de Gijón de 2017 (GPA, 2017) destacaba los altos valores de partículas sedimentables recogidos en 5 ubicaciones de la zona de estudio, asociados a la actividad industrial.

El test de Kruskal-Wallis determinó la existencia de diferencias significativas ($p < 0.05$) entre todas las estaciones, exceptuando entre *Laboratory-Lauredal* y entre *Naval-Tranqueru*. En general, los niveles recogidos fueron superiores en la ubicación más cercana a la zona industrial (*EMA*), donde se registró como valor máximo $4898 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. Esto es esperable ya que los DSPM se componen principalmente de partículas gruesas, que generalmente sedimentan cerca de su fuente de emisión. El tiempo de residencia de las partículas en la atmósfera depende principalmente de su tamaño y características químicas (Seinfeld y Pandis, 2016). Debido a su tamaño, las partículas gruesas por lo general permanecen en la atmósfera durante períodos cortos de tiempo, ya que se eliminan fácilmente por deposición (OMS, 2006), lo que implica que la distancia de viaje es más corta que para las partículas finas. Otros autores han observado altos niveles de DSPM en zonas industrializadas. Negral et al. (2021) encontraron que el DSPM osciló entre 8.6 y $830 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ en DSPM en la ciudad de Gijón. Santos et al. (2017) estudiaron depósitos atmosféricos totales en ocho localidades de la Región Metropolitana de Vitoria (Brasil) y encontraron niveles que oscilaban entre 67 –

667 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, identificando como principales fuentes las industrias que sinterizan acero y mineral de Fe.

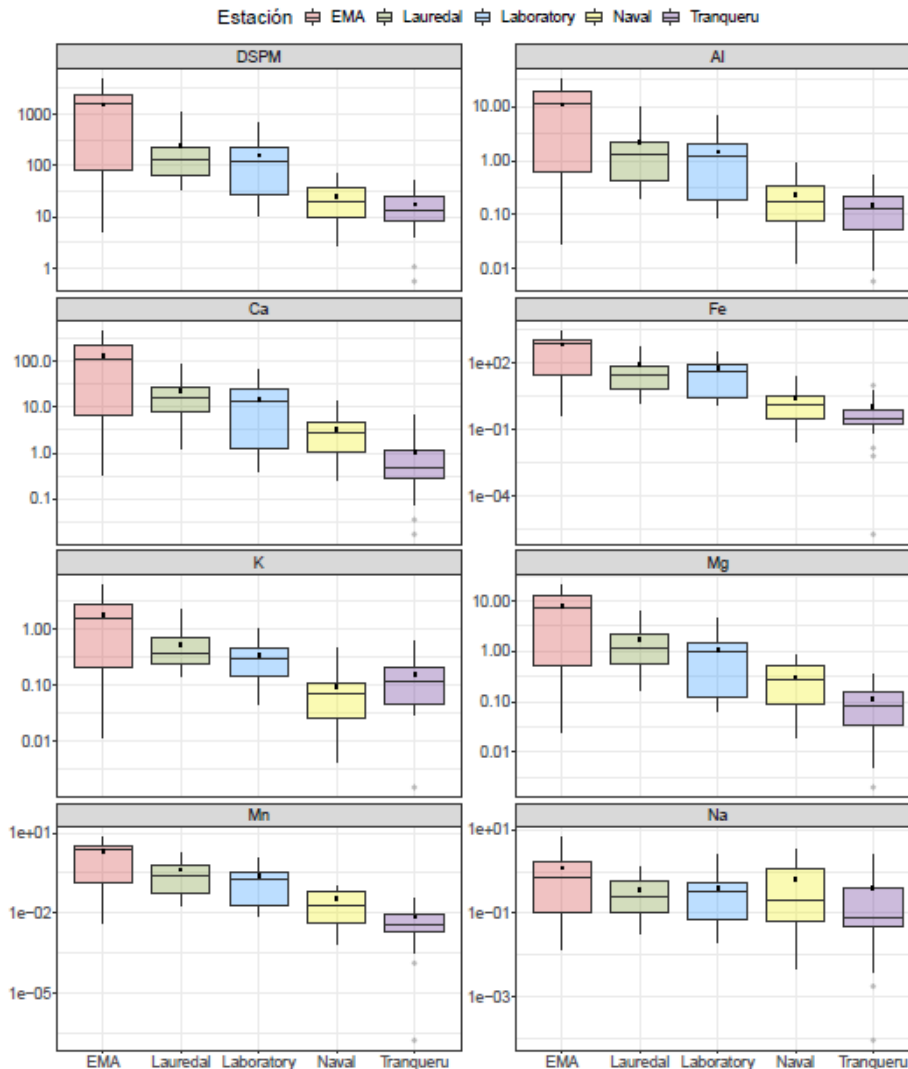


Figura 6.40. Diagrama de cajas en escala logarítmica de los niveles de DSPM total, Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn y Na, en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, de muestras DSPM recogidas en las estaciones EMA, Laboratory, Lauredal, Naval y Tranqueru ($n=30$ muestras en cada estación) desde diciembre de 2019 hasta junio de 2020, representando la mediana (línea horizontal en la caja), la media (cuadrado negro), los cuartiles Q1 y Q3 (límites inferior y superior de la caja), los máximos y mínimos no atípicos (bigotes o líneas verticales) y valores atípicos (puntos grises). Se consideran atípicos los valores $<(Q1-1.5\cdot IQR)$ o $>(Q3+1.5\cdot IQR)$, donde IQR es el rango intercuartílico.

6.3.2. Composición química

La caracterización química de las 150 muestras de DSPM recogidas en las 5 estaciones en el periodo comprendido entre 03/12/2019 y 23/06/2020 se presenta en la Tabla 6.10.

Tabla 6.10. Nivel mínimo, medio, desviación estándar (SD) y máximo de las especies determinadas en las muestras de DSPM recogidas en Gijón entre diciembre de 2019 y junio de 2020.

Estación	EMA			Laboratory			Lauredal			Naval			Tranqueru		
	Mín.	Media ± SD (mg·m ⁻² ·d ⁻¹)	Máx.	Mín.	Media ± SD (mg·m ⁻² ·d ⁻¹)	Máx.	Mín.	Media ± SD (mg·m ⁻² ·d ⁻¹)	Máx.	Mín.	Media ± SD (mg·m ⁻² ·d ⁻¹)	Máx.	Mín.	Media ± SD (mg·m ⁻² ·d ⁻¹)	Máx.
DSPM	5.0	1529 ± 1543	4901	10	158 ± 162	672	35	235 ± 274	1039	2.72	25 ± 18	69	0.55	17 ± 13	50
Fe	0.42	657 ± 679	2473	1.3	61 ± 73	293	1.6	81 ± 126	463	0.03	2.7 ± 4.2	21	<0.01	1.1 ± 2.1	9.4
Ca	0.35	128 ± 126	437	0.39	15 ± 15	62	1.3	23 ± 24	85	0.27	3.2 ± 2.8	13	0.02	1.0 ± 1.5	6.5
Al	0.03	11 ± 10	33	0.09	1.5 ± 1.5	6.9	0.21	2.2 ± 2.7	10	0.01	0.23 ± 0.21	0.92	0.01	0.15 ± 0.13	0.53
Mg	0.03	7.7 ± 7.1	21	0.06	1.1 ± 1.1	4.5	0.17	1.7 ± 1.6	6.1	0.02	0.31 ± 0.25	0.87	<0.01	0.12 ± 0.11	0.36
Mn	<0.01	2.1 ± 2.0	6.9	0.01	0.25 ± 0.29	1.2	0.02	0.42 ± 0.51	1.8	<0.01	0.04 ± 0.03	0.1	<0.01	0.01 ± 0.01	0.04
K	0.01	1.8 ± 1.7	6.2	0.05	0.34 ± 0.24	0.99	0.14	0.53 ± 0.44	2.2	<0.01	0.10 ± 0.10	0.45	<0.01	0.15 ± 0.13	0.6
Na	0.01	1.2 ± 1.6	6.5	0.02	0.40 ± 0.46	2.4	0.03	0.36 ± 0.33	1.3	<0.01	0.65 ± 0.89	3.3	<0.01	0.41 ± 0.67	2.5
Estación	EMA			Laboratory			Lauredal			Naval			Tranqueru		
Especie	Mín.	Media ± SD (µg·m ⁻² ·d ⁻¹)	Máx.	Mín.	Media ± SD (µg·m ⁻² ·d ⁻¹)	Máx.	Mín.	Media ± SD (µg·m ⁻² ·d ⁻¹)	Máx.	Mín.	Media ± SD (µg·m ⁻² ·d ⁻¹)	Máx.	Mín.	Media ± SD (µg·m ⁻² ·d ⁻¹)	Máx.
P	<0.07	646 ± 584	1776	12	102 ± 83	336	42	184 ± 154	552	<0.07	21 ± 18	94	<0.07	36 ± 37	182
Ti	1.44	1108 ± 1081	3745	10	133 ± 135	540	17	210 ± 223	862	1.38	32 ± 30	134	0.73	20 ± 21	103
Mn	4.09	2051 ± 1971	6851	7.7	247 ± 286	1172	20	420 ± 511	1800	0.66	35 ± 35	100	<0.01	7.1 ± 8.8	36
Li	<0.31	<0.31	<0.31	<0.31	<0.31	<0.31	<0.31	1.6 ± 7.2	40	<0.31	<0.31	<0.31	<0.31	<0.31	<0.31
Be	<0.01	<0.01	0.04	<0.01	0.02 ± 0.04	0.21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01
V	0.11	54 ± 53	185	0.2	6.3 ± 6.8	26	0.51	11 ± 12	41	0.05	1.1 ± 1.0	3.2	0.01	0.47 ± 0.52	2.1
Co	0.02	11 ± 10	31	0.06	1.2 ± 1.4	5.8	0.07	1.7 ± 2.3	8.4	<0.01	0.19 ± 0.20	1	<0.01	0.05 ± 0.05	0.17
Ni	<0.01	85 ± 79	239	0.05	9.2 ± 11	48	0.28	13 ± 19	74	<0.01	1.1 ± 0.93	3.9	<0.01	0.50 ± 0.68	3.5
Cu	0.13	164 ± 215	1110	0.63	22 ± 24	101	2.5	26 ± 30	108	0.06	5.4 ± 6.7	34	<0.01	1.1 ± 1.4	5.8
Zn	1.85	180 ± 190	756	2.5	38 ± 31	136	8.5	122 ± 190	940	0.37	43 ± 42	186	0.4	11 ± 11	52
Ga	0.08	19 ± 19	68	0.18	2.6 ± 2.6	11	0.71	4.4 ± 5.2	22	0.04	1.5 ± 1.5	5.5	0.02	5.0 ± 13	60
As	<0.01	9.7 ± 9.0	30	0.06	1.3 ± 1.2	4.6	0.11	1.8 ± 2.1	8.6	0.01	0.18 ± 0.17	0.69	<0.01	0.09 ± 0.11	0.55

Tabla 6.10. (Continuación)

Estación	EMA			Laboratory			Lauredal			Naval			Tranqueru		
	Mín.	Media ± SD ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)	Máx.	Mín.	Media ± SD ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)	Máx.	Mín.	Media ± SD ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)	Máx.	Mín.	Media ± SD ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)	Máx.	Mín.	Media ± SD ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)	Máx.
Se	<0.01	2.3 ± 5.3	29	<0.01	0.62 ± 0.82	4.4	<0.01	0.32 ± 0.40	1.6	<0.01	0.04 ± 0.05	0.14	<0.01	0.03 ± 0.04	0.18
Rb	0.04	10 ± 9.2	29	0.13	1.9 ± 1.7	7.2	0.35	2.2 ± 1.9	7.2	0.02	0.31 ± 0.31	1.5	0.01	0.41 ± 0.37	1.6
Sr	0.73	337 ± 342	1215	1.5	38 ± 39	148	2.8	50 ± 53	193	0.63	8.0 ± 7.5	31	0.04	3.0 ± 3.0	12
Mo	<0.01	12 ± 11	30	<0.01	1.3 ± 1.4	5.4	<0.01	1.9 ± 2.6	11	<0.01	0.24 ± 0.20	0.83	<0.01	0.13 ± 0.31	1.6
Cd	0.01	1.4 ± 1.3	4.3	0.01	0.30 ± 0.31	1.3	0.05	0.30 ± 0.28	1.2	<0.01	0.06 ± 0.06	0.31	<0.01	0.03 ± 0.03	0.14
Sn	0.02	8.5 ± 7.7	24	0.04	1.1 ± 1.1	5	0.08	1.7 ± 2.0	6.9	<0.01	0.47 ± 0.45	2	<0.01	0.08 ± 0.11	0.56
Sb	0.02	3.1 ± 2.9	9.2	0.02	0.46 ± 0.45	2	0.04	0.69 ± 0.73	2.8	0.01	0.19 ± 0.18	0.55	<0.01	0.03 ± 0.03	0.11
Cs	0.01	1.4 ± 1.3	4	0.01	0.31 ± 0.37	1.8	0.03	0.28 ± 0.27	1	<0.01	0.03 ± 0.03	0.12	<0.01	0.02 ± 0.02	0.1
Ba	0.50	110 ± 105	385	1.1	15 ± 14	63	4.7	26 ± 29	130	0.21	11 ± 11	41	0.12	33 ± 85	404
La	0.02	10 ± 9.0	24	0.06	1.1 ± 1.1	4.3	0.15	1.8 ± 2.0	8.1	0.01	0.17 ± 0.14	0.57	0.01	0.12 ± 0.11	0.38
Ce	0.04	21 ± 20	56	0.14	2.3 ± 2.2	9.4	0.31	3.7 ± 4.4	17	0.02	0.35 ± 0.29	1.1	0.01	0.22 ± 0.21	0.73
Pr	<0.01	1.9 ± 1.7	4.7	0.01	0.22 ± 0.21	0.84	0.03	0.33 ± 0.40	1.4	<0.01	0.03 ± 0.03	0.11	<0.01	0.02 ± 0.02	0.08
Nd	0.02	8.0 ± 7.1	20	0.05	0.91 ± 0.87	3.5	0.13	1.4 ± 1.7	6.1	0.01	0.14 ± 0.12	0.48	0.01	0.10 ± 0.10	0.37
Sm	<0.01	1.6 ± 1.4	4.2	0.01	0.18 ± 0.18	0.7	0.03	0.28 ± 0.34	1.2	<0.01	0.03 ± 0.02	0.09	<0.01	0.02 ± 0.02	0.09
Ta	<0.01	0.19 ± 0.18	0.58	<0.01	0.03 ± 0.03	0.12	<0.01	0.04 ± 0.05	0.19	<0.01	0.01 ± 0.01	0.03	<0.01	<0.01	0.01
W	0.01	3.1 ± 3.1	10	<0.01	0.38 ± 0.37	1.3	<0.01	0.60 ± 0.72	3.1	<0.01	0.12 ± 0.09	0.36	<0.01	0.03 ± 0.05	0.22
Tl	<0.01	0.39 ± 0.99	5.4	<0.01	0.13 ± 0.20	0.9	<0.01	0.07 ± 0.09	0.36	<0.01	0.01 ± 0.01	0.05	<0.01	0.01 ± 0.02	0.12
Pb	0.19	35 ± 35	116	0.38	8.5 ± 10	46	1.4	8.8 ± 7.2	30	0.22	19 ± 26	101	<0.01	0.69 ± 0.86	4.0
Bi	<0.01	0.34 ± 0.36	1.3	<0.01	0.09 ± 0.11	0.43	<0.01	0.14 ± 0.14	0.52	<0.01	0.04 ± 0.04	0.14	<0.01	<0.01	0.02
Th	0.01	1.9 ± 1.8	5.6	0.02	0.25 ± 0.23	1	0.04	0.38 ± 0.45	1.7	<0.01	0.04 ± 0.03	0.14	<0.01	0.04 ± 0.06	0.31
U	<0.01	2.1 ± 2.0	7	0.01	0.23 ± 0.23	0.95	0.03	0.34 ± 0.42	1.6	<0.01	0.04 ± 0.03	0.11	<0.01	0.02 ± 0.02	0.05
Zr	0.04	32 ± 30	29	0.32	4.1 ± 3.9	16	0.66	6.6 ± 7.4	29	0.04	1.1 ± 0.83	3.0	0.03	0.53 ± 0.43	1.6
Hf	<0.01	0.82 ± 0.77	2.1	0.01	0.10 ± 0.10	0.41	0.02	0.16 ± 0.18	0.71	<0.01	0.03 ± 0.02	0.08	<0.01	0.02 ± 0.01	0.05

En todas las estaciones, excepto en *Naval*, el elemento analizado que se encuentra en mayor concentración respecto a la masa total de DSPM es el Fe. La Tabla 6.11 presenta el porcentaje de Fe en las muestras respecto a la masa total (Fe/DSPM), el porcentaje de Fe industrial respecto al Fe de la muestra ($Fe_{\text{industrial}}/Fe$) y el porcentaje de masa determinada en el análisis químico (Determinado). En *EMA*, el Fe supuso de media un $37 \pm 11\%$ del DSPM, seguido de *Laboratory* ($29 \pm 14\%$), *Lauredal* ($24 \pm 15\%$), *Naval* ($8.2 \pm 7.3\%$) y, en último lugar, *Tranqueru* con tan sólo el $5.1 \pm 6.1\%$. Este porcentaje aumenta al disminuir la distancia entre las estaciones y la industria siderúrgica. Además, esta relación inversa con la distancia a la industria siderúrgica se mantiene, como era esperable, con la fracción de $Fe_{\text{industrial}}$ respecto a Fe total y con la fracción de muestra determinada. Para la caracterización química se han analizado los metales y metaloides indicados en la sección 5.3.3, por lo que no entra dentro de este porcentaje, entre otros, ni el agua debida a la humectación de la muestra durante su deposición o una vez depositada, ni la OM. Es esperable que, al alejarse de la actividad industrial, disminuya la proporción de metales/metaloides en la muestra y aumente la de OM.

En *EMA*, el Fe alcanzó valores de hasta $2500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ en las muestras. En el 57% de las muestras recogidas en este punto se alcanzaron valores de Fe que suponían $>40\%$ de DSPM. Este porcentaje descendió a 23% en *Laboratory* (alcanzando $293 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ de Fe) y 17% en *Lauredal* (alcanzando $464 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ de Fe). En *Naval* y *Tranqueru* los valores de Fe permanecieron <22 y $<10 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, respectivamente, sin muestras que alcanzaran estas proporciones (40% de Fe).

Tabla 6.11. Porcentaje másico de Fe, muestra determinada en DSPM en cada estación.

Estación	Fe/DSPM (%)	$Fe_{\text{industrial}}/Fe$ (%)	Determinado (%)
<i>EMA</i>	37 ± 11	98 ± 0.83	48 ± 11
<i>Laboratory</i>	29 ± 14	97 ± 2.3	40 ± 16
<i>Lauredal</i>	24 ± 15	96 ± 3.0	37 ± 16
<i>Naval</i>	8.2 ± 7.3	87 ± 10	26 ± 11
<i>Tranqueru</i>	5.1 ± 6.1	68 ± 30	16 ± 9.4

Se analizaron en más detalle los 7 metales mayoritarios de DSPM (Fe, Ca, Al, Mg, Mn, K y Na) en las 5 estaciones, para evaluar su comportamiento y su variabilidad en cuanto a

su ubicación (consultar Figura 6.40 y Tabla 6.10). Como ya se ha destacado, el Fe fue el elemento más abundante, independientemente de la estación de muestreo, con valores de hasta 3.5 veces el nivel del segundo elemento más abundante (Ca).

Aunque estos 7 metales están asociados principalmente con fuentes crustales (Banerjee et al., 2015; Herut et al., 2001; Martins et al., 2016; Querol et al., 2002; Salvador et al., 2004) y marinas (Amato et al., 2016; Weller et al., 2017), las emisiones antropogénicas también pueden contribuir (Querol et al., 2001). Entre estas posibles fuentes estaría la resuspensión de polvo de rodadura por la circulación de vehículos en la zona, emisiones del sector de la construcción y, sobre todo, actividades industriales, dada la proximidad de la acería, los parques de carbones y minerales o el puerto a las estaciones de medida de este estudio. De hecho, Fe y Mn se asocian comúnmente con todas las unidades de procesamiento de una planta siderúrgica integral (Dall'Osto et al., 2008; Jiun-horng et al., 2007). Hleis et al. (2013) caracterizaron el perfil químico de las fuentes de PM en una planta siderúrgica integral en Francia, evidenciando que se registraban altos niveles de emisión de Fe, Ca, Al, Mg, Mn y K de fuentes de PM fugitivas de una planta de sinterización. Jiun-horng et al. (2007) identificaron al Na, junto con Fe y S, como uno de los principales elementos en la emisión de PM de una planta siderúrgica integral. No obstante, estos elementos también pueden proceder de otras fuentes. Por ejemplo, el K se ha relacionado ampliamente no sólo con la combustión de biomasa (Alastuey et al., 2016; Banerjee et al., 2015; Nava et al., 2015; Watson et al., 2002), sino también con aerosoles marinos, polvo crustal, quema de carbón o emisiones industriales (Pachon et al., 2013).

Al igual que ocurría con los niveles de DSPM, los niveles de los 7 elementos presentan en general diferencias significativas ($p < 0.05$) entre 3 grupos de estaciones (*EMA*, *Lauredal-Laboratory* y *Naval-Tranqueru*). Sin embargo, el Na no presenta diferencias significativas entre ninguna combinación de estaciones, achacándose a la proximidad de todas las estaciones a la costa.

La relación entre los 7 elementos mayoritarios y la masa total en las muestras de DSPM se analizó mediante la correlación de Spearman (Figura 6.41).

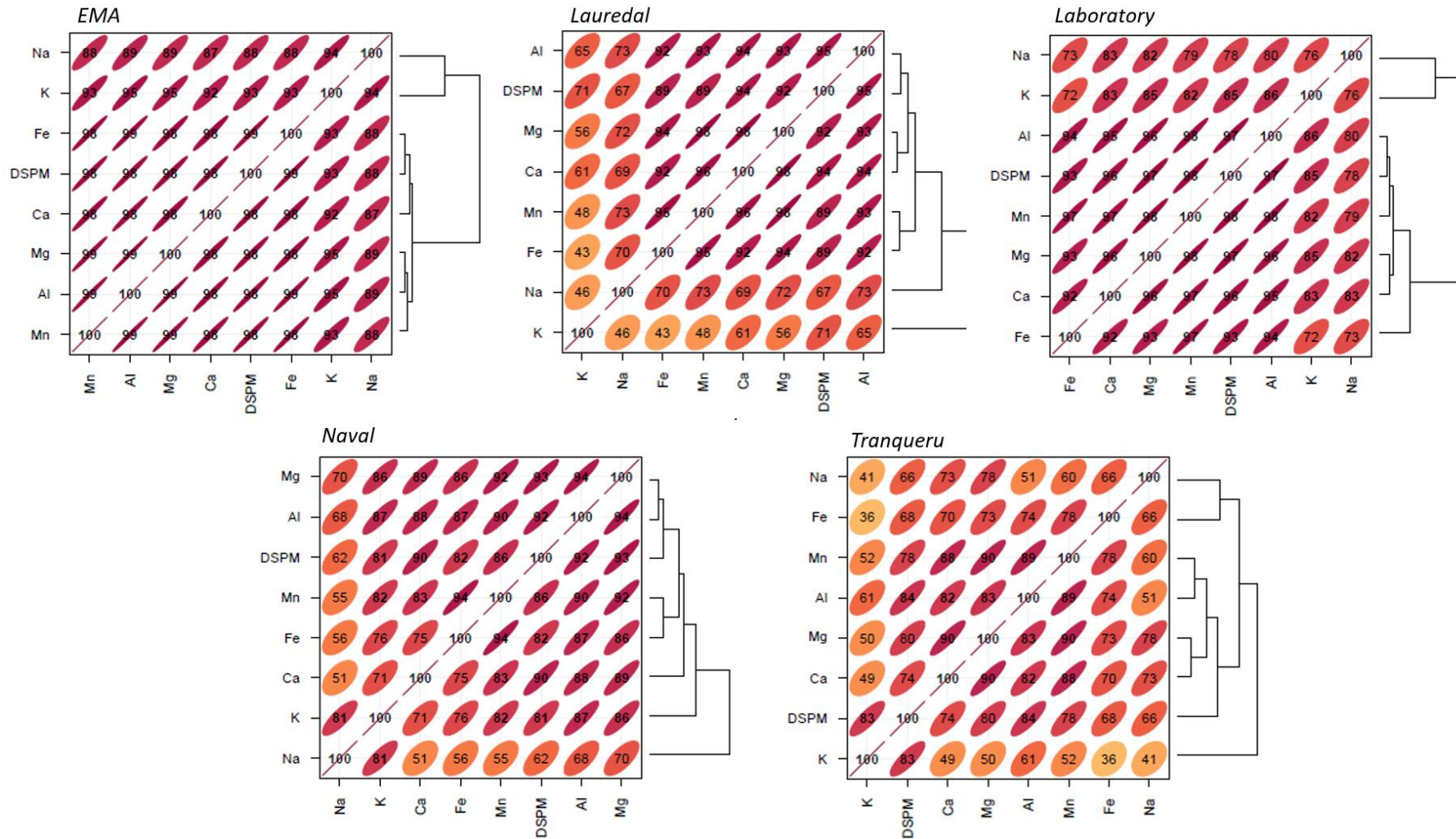


Figura 6.41. Correlación de Spearman entre los niveles de los 7 elementos mayoritarios y la masa total de DSPM para las 5 estaciones.

En *EMA*, se encontraron correlaciones muy altas entre todos los elementos ($r_s \geq 0.98$), con valores inferiores para K ($r_s \geq 0.92$) y Na ($r_s \geq 0.87$). Este patrón se mantiene en las correlaciones encontradas en *Lauredal* y *Laboratory*, aunque con valores inferiores, lo que apuntaría a una fuente principal común de Fe, Ca, Mn, Al y Si con importantes contribuciones al DSPM y más cercana a *EMA*, mientras que las emisiones de Na y K podrían corresponder a varias fuentes. En *Naval* y, más marcadamente, en *Tranqueru*, estas correlaciones son mucho más bajas, lo que indicaría que la fuente, predominante en las otras estaciones, tiene una contribución mucho menor y cuando llega está sustancialmente mezclada.

6.3.3. Microscopía electrónica de barrido

En esta sección se describe la micromorfometría y composición de muestras de DSPM recogidas en las 5 estaciones. El objetivo de este análisis es obtener información general de la micromorfología y composición de las partículas depositadas en cada ubicación, por lo que se eligieron fechas al inicio, medio y final del muestreo 04/12/2019, 16/02/2020 y 23/06/2020. La información sobre el tamaño, la morfología y la composición elemental de las partículas que conforman el DSPM permite obtener información del posible origen de las partículas, contribuyendo así al análisis de contribución de fuentes a DSPM. Además, la existencia de partículas de pequeños tamaños alerta sobre el potencial riesgo para la salud por inhalación cuando éstas son resuspendidas.

Los tamaños de las partículas en las muestras estudiadas presentan gran variabilidad en todas las estaciones, detectándose partículas desde tamaños $<1 \mu\text{m}$ hasta $>100 \mu\text{m}$.

Se detectan numerosas partículas ricas en Fe, que por su morfología se pueden agrupar en 2 categorías. Unas son partículas esféricas de superficie lisa enriquecidas en Fe con diámetros generalmente comprendidos entre 5 y 10 μm (Figura 6.42), similares a las encontradas en las instalaciones de ArcelorMittal (Castrillón et al., 2020). Estas partículas se encontraron en todas las ubicaciones, excepto en *Tranqueru*. El factor de forma cercano a la unidad indica forma esférica y sugiere que la mayoría de estas partículas se formaron a altas temperaturas. Su morfología esférica junto con su

superficie lisa se asocia a procesos de fusión antropogénicos. Moreno et al. (2004) determinaron que más del 30% de las partículas del aire en Port Talbot (Reino Unido), recogidas a 800 m de distancia de una planta siderúrgica, eran esferas de Fe. Hleis et al. (2013) encontraron también este tipo de partículas, con diámetros $<10 \mu\text{m}$ en emisiones del proceso de acería y altos hornos.

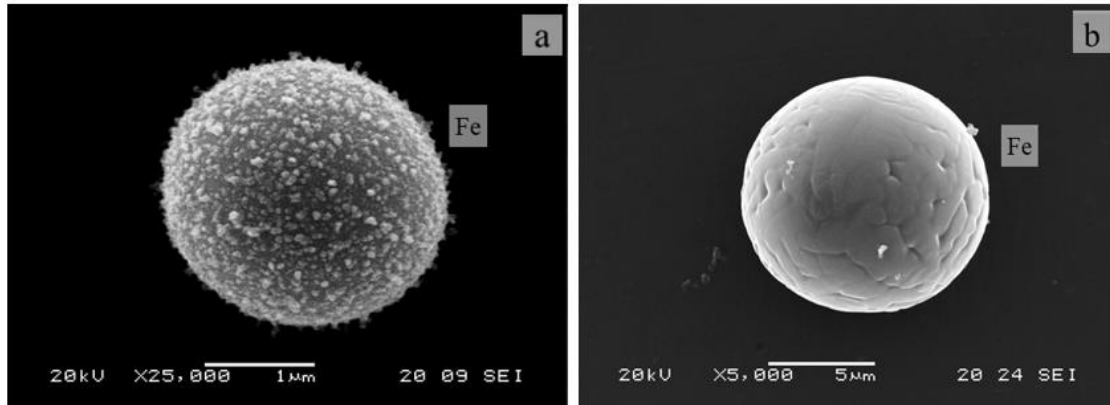


Figura 6.42. Micrografía SEM de partículas esféricas enriquecidas en Fe en muestras de DSPM recogidas en Lauredal (a) y Naval (b).

La segunda categoría de partículas ricas en Fe, encontradas en muestras de las 5 estaciones (Figura 6.43), es la de partículas con morfologías angulares (Figura 6.43 a) similares a los finos de mineral de Fe de los graneles del puerto de El Musel (Castrillón et al., 2020). Los tamaños que presentan estas partículas varían desde $<1 \mu\text{m}$ hasta $>50 \mu\text{m}$.

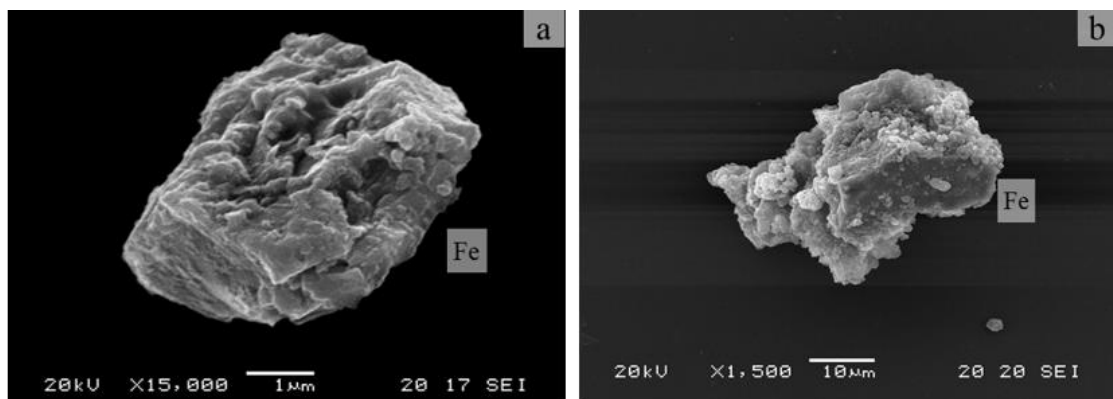


Figura 6.43. Micrografía SEM de partículas con morfología angular enriquecidas en Fe en muestras de DSPM recogidas en Lauredal (a) y Laboratory (b).

En todas las estaciones se detectan numerosas partículas compuestas de CaCO_3 con impurezas, con tamaños de partícula muy variables (Figura 6.44). La generación de este tipo de partículas se relaciona con el empleo de caliza en procesos como el material de construcción, fabricación de cemento o industria metalúrgica, entre otros.

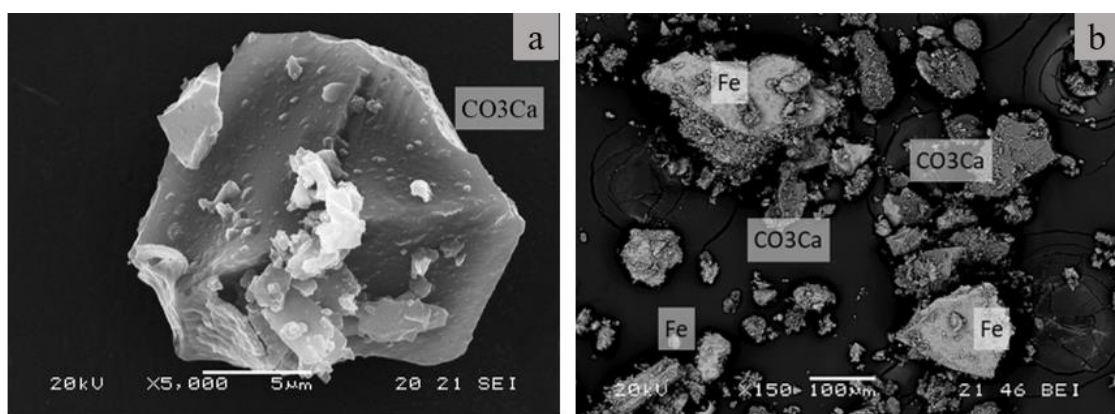


Figura 6.44. Micrografía SEM de partículas de CaCO_3 en muestras de DSPM recogidas en Naval (a) y EMA (b).

En ocasiones, principalmente en los meses de invierno, las muestras presentaban un elevado grado de humedad, provocando la disolución de los cristales de sal halita (NaCl) (Figura 6.45).

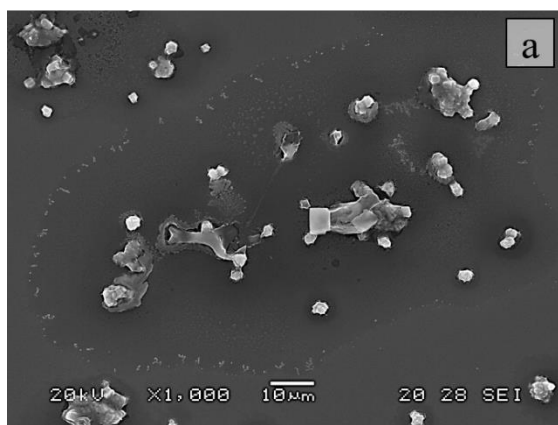


Figura 6.45. Micrografía SEM de la recristalización del NaCl en muestra de DSPM recogida en Lauredal.

Antes del estudio SEM, las sales disueltas habían comenzado a cristalizar de nuevo, observándose formaciones con hábito dendrítico en sus frentes. La mayoría de las

partículas de NaCl presentan morfologías cúbicas y tamaños variables entre 1 y 7 μm , lo que sugiere un origen marino. La disolución y recristalización del NaCl provocó un recubrimiento de otras partículas, dificultando su observación y su posterior análisis.

En *Naval*, además de encontrar las partículas mencionadas anteriormente, también se observan numerosas partículas de origen orgánico (O y C) de tamaño $<10 \mu\text{m}$ (Figura 6.46).

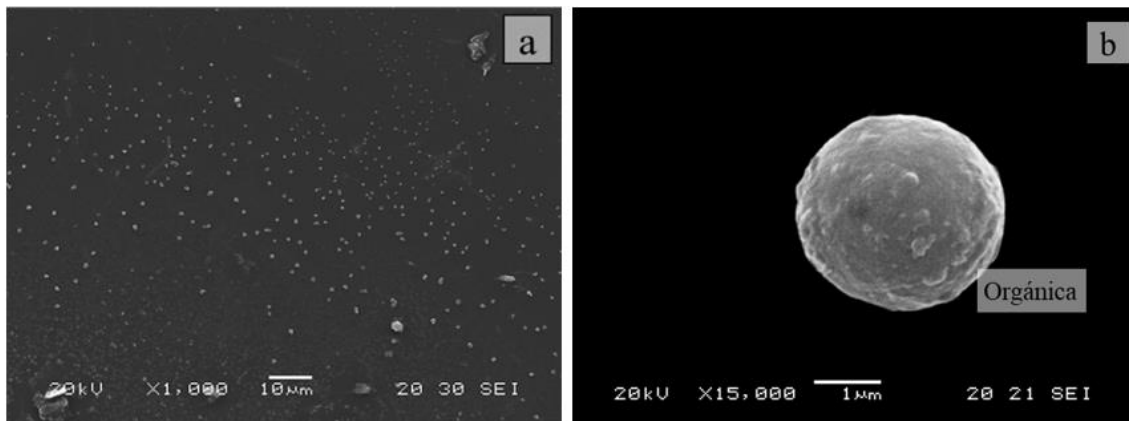


Figura 6.46. Micrografía SEM de partículas de origen orgánico en muestras de DSPM recogidas en Naval.

Tranqueru es la estación que presenta mayor diferencia en la tipología de partículas encontradas. Se encuentran numerosas partículas de CaCO_3 , con tamaños de aproximadamente 1 μm y morfología poliédrica, en ocasiones se muestran aglomeradas, presentando tamaños $>10 \mu\text{m}$. También se detectan partículas orgánicas (C y O) $>10 \mu\text{m}$, y cenizas volantes, cuyo origen podría ser la central térmica (cercana al lugar de muestreo), y partículas ricas en Fe. La Figura 6.47 presenta los tipos de partículas encontrados en una de las muestras recogidas en esta estación. Uno de los tipos de partículas es un aglomerado de tamaño próximo a 100 μm (Figura 6.47a y Figura 6.47b), formado por partículas esféricas de composición carbonosa de tamaños $<0.1 \mu\text{m}$. Se trata de nanopartículas de EC y OC aglomeradas. Este tipo de partículas se generan como hollín en procesos de combustión derivados del tráfico, de la industria o de las calefacciones, entre otros (Baldelli et al., 2020). La Figura 6.47c y la Figura 6.47d muestra otro tipo de partículas con diámetro $>10 \mu\text{m}$. La primera está constituida por

microcapas de C, por lo que previsiblemente se trata de una partícula de carbón, mientras que los principales componentes de la segunda partícula (Figura 6.47d) son C, Ca y Mg, pudiendo tratarse de una partícula de dolomita $(Ca,Mg)CO_3$. La influencia marina en esta ubicación queda patente en esta micrografía en la que se aprecia que sobre la partícula de dolomita se encuentra otra de NaCl, recristalizada sobre ella.

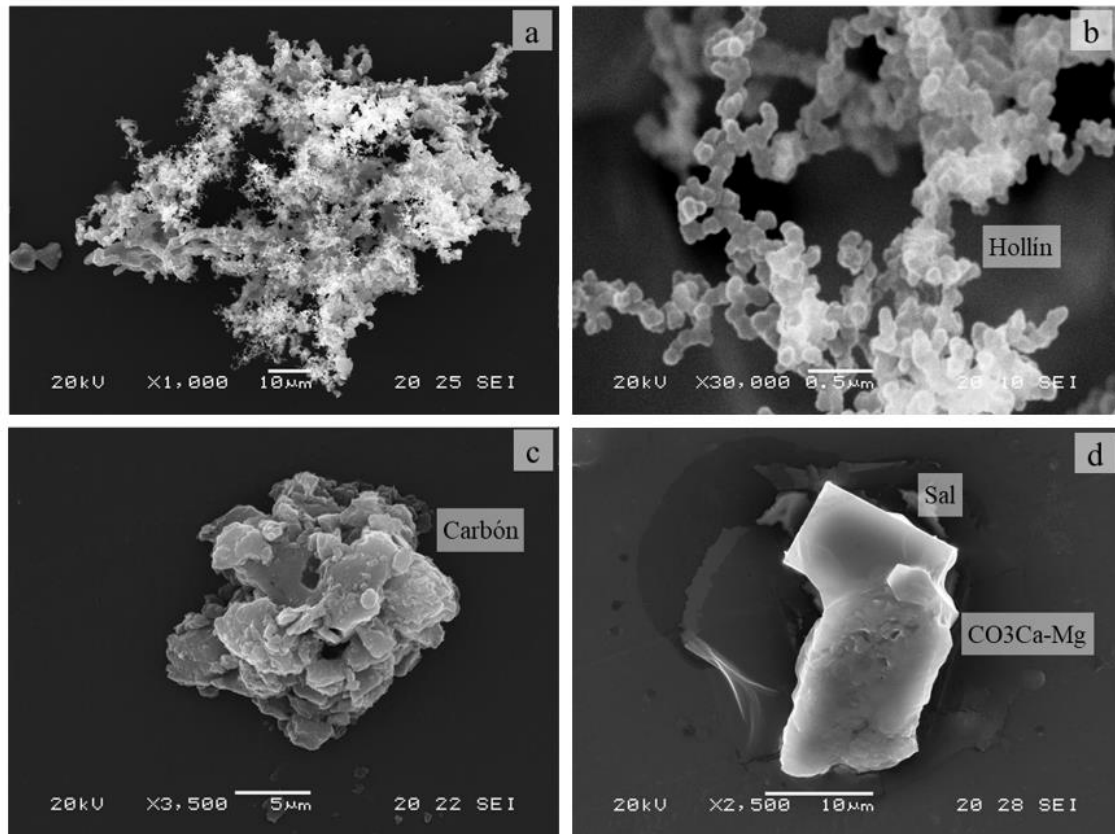


Figura 6.47. Micrografías SEM de la muestra de DSPM recogida en Tranqueru el 23/06/2020.

Además de las partículas mencionadas, que son las que se encontraron en mayor proporción, también se encontraron partículas de clínquer, carbones y cenizas volantes, entre otras, identificadas por su composición y morfología.

6.3.4. Impacto en depósitos atmosféricos secos de las restricciones derivadas de la pandemia COVID-19 y evaluación de las condiciones meteorológicas

En este apartado se evalúa el impacto de las restricciones derivadas de la pandemia COVID-19 en los niveles de DSPM y la influencia de las condiciones meteorológicas en las variaciones registradas. Los resultados de este estudio han sido publicados en Lara et al. (2022).

La Tabla 6.12 muestra los niveles de DSPM en las estaciones de estudio divididos en dos periodos: antes y durante las restricciones. Se registraron diferencias significativas ($p < 0.05$) en los niveles de DSPM durante las restricciones respecto al periodo anterior (antes de restricciones) en todas las estaciones excepto en *Tranqueru*, registrando de media reducciones del $97 \pm 78\%$ en *EMA*, $74 \pm 122\%$ en *Lauredal*, $91 \pm 89\%$ en *Laboratory* y $57 \pm 76\%$ en *Naval*. En *Tranqueru* los niveles de DSPM aumentaron un $64 \pm 137\%$, aunque debido a la variabilidad de los datos no se considera significativa la diferencia entre periodos ($p > 0.05$). Estas reducciones fueron superiores a las encontradas por otros autores (Briz-Redón et al., 2022, 2021; Kumari y Toshniwal, 2020; Lovric et al., 2021; Querol et al., 2021; Rodríguez-Urrego y Rodríguez-Urrego, 2020; Tobías et al., 2020) para otras fracciones de PM ($7\text{--}47\%$ para PM₁₀ y $12\text{--}34\%$ para PM_{2.5}). En el estudio previo de niveles de DSPM realizado en *Lauredal* y *Laboratory* de marzo a junio de 2019 (Negral et al., 2021), los niveles variaron entre $34\text{--}830 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ y $8.6\text{--}307 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, respectivamente. Estos valores fueron superiores a los registrados en este estudio en las mismas ubicaciones durante el mismo período en 2020 ($35\text{--}230 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ en *Lauredal* y $10\text{--}42 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ en *Laboratory*), lo que puede explicarse por la menor actividad antropogénica debido a las restricciones de movilidad y a la ralentización de la actividad económica. De hecho, el orden de magnitud de las muestras recogidas en Negral et al. (2021) estuvo más acorde con los niveles obtenidos antes de las restricciones ($45\text{--}1039 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ y $36\text{--}673 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$).

Tabla 6.12. Nivel mínimo, medio, desviación estándar (SD) y máximo de las muestras de DSPM, en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, en las estaciones de muestreo de DSPM antes y después de que se establecieron las restricciones derivadas de la pandemia COVID-19.

Estación	Antes de restricciones (n = 19)			Durante restricciones (n = 11)		
	Mín.	Media \pm SD	Máx.	Mín.	Media \pm SD	Máx.
EMA (n = 30)	359	2375 \pm 1332	4901	5	68 \pm 96	330
Lauredal (n = 30)	45	321 \pm 312	1039	35	85 \pm 62	230
Laboratory (n = 30)	36	237 \pm 156	673	10	22 \pm 9.8	42
Naval (n = 30)	2.7	32 \pm 19	69	4.9	14 \pm 11	42
Tranqueru (n = 30)	0.55	14 \pm 11	36	11	23 \pm 14	50

Aunque las diferencias encontradas en niveles de DSPM antes y durante las restricciones pueden estar relacionadas con los cambios en las actividades, también pueden influir las dinámicas eólicas de ambos periodos y otros parámetros meteorológicos. Las reducciones calculadas en los niveles de los metales estudiados también reflejan dicha variabilidad.

La Figura 6.48 presenta los resultados de los niveles de totales de DSPM y de los siete elementos mayoritarios (DSPM, Fe, Ca, Al, Mg, Mn, K y Na), distinguiendo entre los períodos de tiempo antes y durante las restricciones. *EMA*, *Lauredal*, *Laboratory* y *Naval* presentaron reducciones significativas ($p < 0.05$) durante el confinamiento en todos los casos, excepto K en *Lauredal*, y Na en *Naval*. En contraposición, *Tranqueru*, que es la estación más alejada de la actividad antropogénica (tanto de la movilidad urbana como de la actividad industrial), no presentó variaciones significativas en ningún caso. Al igual que se ha descrito anteriormente, Fe fue el componente principal en las muestras de DSPM recolectadas durante ambos períodos, independientemente de la estación de muestreo, y mostró la mayor reducción: 98 ± 81 , 95 ± 157 , 97 ± 108 y $92 \pm 158\%$ en *EMA*, *Lauredal*, *Laboratory* y *Naval*, respectivamente. En *EMA*, la concentración de Fe alcanzó hasta el 40% de DSPM en el 53% de las muestras recogidas. El 87% ellas corresponden al periodo antes de las restricciones. En *Lauredal* y *Laboratory*, estas proporciones tan altas de Fe se encontraron en el 16 y 23% de las muestras, respectivamente (todas ellas recogidas antes de las restricciones). En *Naval* y *Tranqueru* la proporción de Fe en las muestras de DSPM no superaron el 23%.

En *EMA*, las reducciones observadas para cada elemento entre los dos períodos fueron >95%, excepto para K ($92 \pm 76\%$). En *Laboratory*, las reducciones fueron ligeramente menores que en el caso anterior, aunque todas se mantuvieron >90%, con excepción de K y Na (66 ± 69 y $81 \pm 115\%$ respectivamente). Las reducciones registradas en *Lauredal* fueron considerablemente menores, pero se mantuvieron >70%, excepto para K (aumento del $2 \pm 119\%$, diferencia de medias no significativa). En *Naval*, las reducciones observadas se mantuvieron >57%.

Aunque el valor máximo de DSPM durante las restricciones se registró en *EMA* ($330 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), fue *Lauredal* la estación que presentó los niveles medios más altos de DSPM. No obstante, estas diferencias en los valores medios deben considerarse con cautela, dada la variabilidad observada en el conjunto de datos. Tobías et al. (2020) y Ravindra et al. (2022) destacaron el papel de la meteorología en la variabilidad de los niveles de contaminantes antes y durante las restricciones asociadas a la pandemia COVID-19. Afirmaron que las reducciones más bajas pueden atribuirse a una meteorología desfavorable y señalaron la cautela con la que deben evaluarse los cambios en los niveles de contaminantes atmosféricos debido a la cantidad de factores involucrados. Briz-Redón et al. (2022, 2021) ajustaron los niveles de contaminantes a través de un modelo estadístico considerando variables meteorológicas (temperatura, velocidad del viento, horas de luz solar y presión máxima), días de fin de semana y periodos de confinamiento. De la misma manera Querol et al. (2021) aplicaron herramientas de *Machine Learning* para corregir el efecto meteorológico en la disminución de los niveles de contaminantes en 11 ciudades españolas durante el confinamiento.

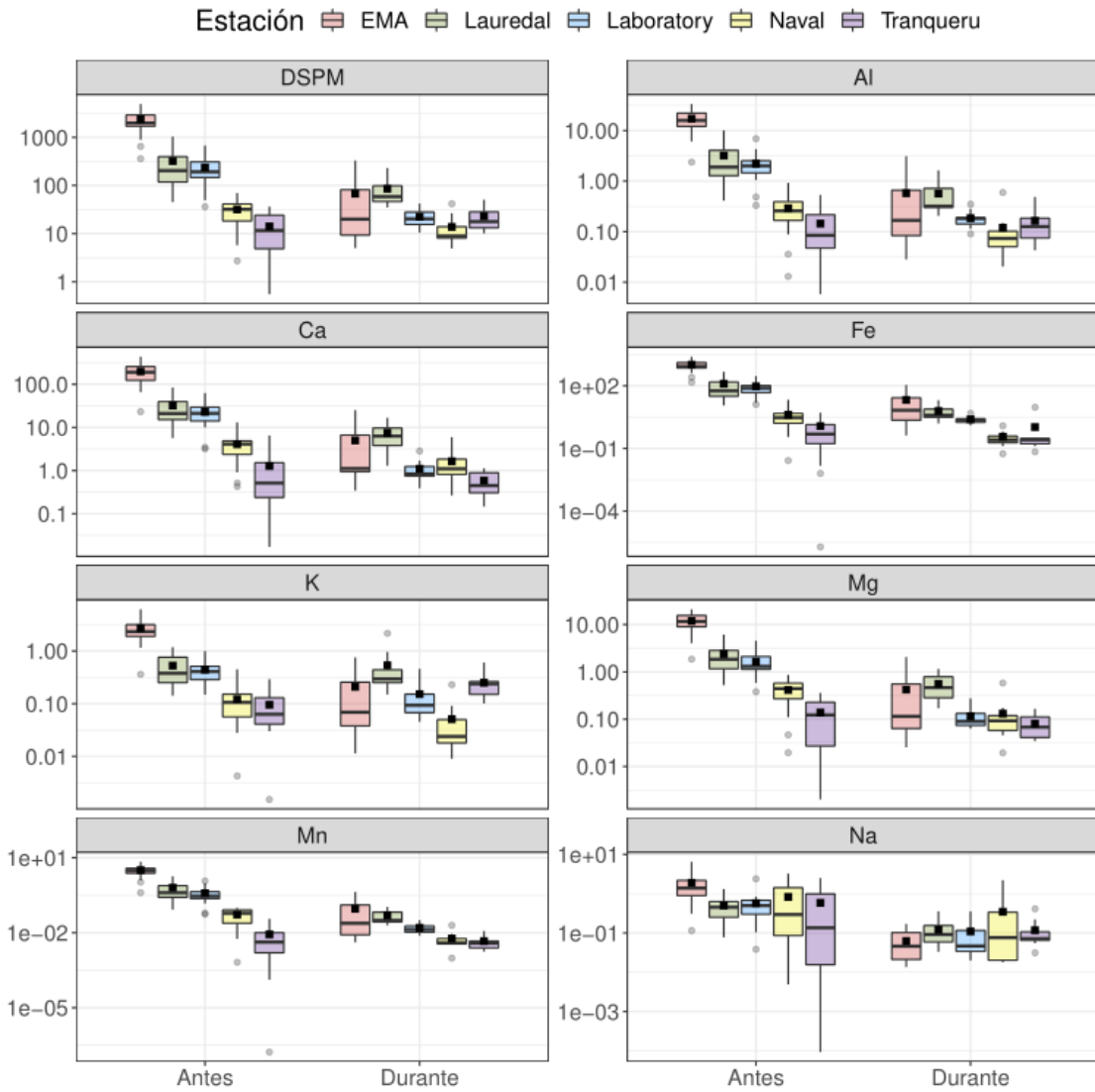


Figura 6.48. Diagrama de cajas en escala logarítmica de los niveles de DSPM y los elementos mayoritarios analizados, expresados en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, en muestras recogidas en las 5 estaciones antes ($n = 21$ muestras en cada estación) y durante las restricciones ($n = 19$ muestras en cada estación) desde diciembre de 2019 hasta junio de 2020, representando la mediana (línea horizontal en la caja), la media (cuadrado negro), los cuartiles Q1 y Q3 (límites inferior y superior de la caja), los máximos y mínimos no atípicos (bigotes o líneas verticales) y valores atípicos (puntos grises). Se consideran atípicos los valores $<(Q1-1.5\cdot\text{IQR})$ o $>(Q3+1.5\cdot\text{IQR})$, donde IQR es el rango intercuartílico.

6.3.4.1. Influencia de la velocidad y dirección de viento en los niveles de depósitos atmosféricos secos

Los niveles de DSPM están condicionados por múltiples factores, como la proximidad y la actividad de las fuentes de emisión, que influyen en el tamaño de sus partículas y en su concentración en la atmósfera en un momento determinado. Las condiciones atmosféricas también desempeñan un papel importante en los niveles y concentración de DSPM, modificando la reactividad de los contaminantes, así como sus velocidades de transporte atmosférico y deposición. Estas últimas dependen del tamaño de las partículas, la densidad y la velocidad del viento. Figgis et al. (2018) demostraron en un estudio de campo que los niveles de deposición aumentaban linealmente con la velocidad del viento, excepto en los episodios de baja velocidad ($<3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), en los que parecía ser independiente.

Las rosas de vientos obtenidas a partir de los datos registrados en la *MS1*, *MS2*, *MS3* y *MS4* se muestran en la Figura 6.49. En las 4 estaciones meteorológicas se observan diferencias notables en las direcciones de viento predominantes antes y durante las restricciones. Respecto a la velocidad de viento, no se encuentran diferencias significativas entre ambos periodos.

Para evaluar los niveles de DSPM en función de la dirección de viento, se clasificaron las muestras en 4 grupos (debido al bajo número de muestras), según la dirección media vectorial del viento. Los niveles de DSPM en función de la dirección media vectorial de viento asociada a cada muestra se presentan en la Tabla 6.13, indicando también el porcentaje de muestras asociadas a cada grupo. En *EMA*, *Lauredal* y *Naval*, los niveles más altos de DSPM se asociaron a vientos W, mientras que los valores mínimos se asociaron con vientos N o E, según la estación de muestreo. *Naval* y *Tranqueru* presentan los valores más altos en muestras asociadas a vientos N, aunque los niveles de depósitos son más similares entre grupos.

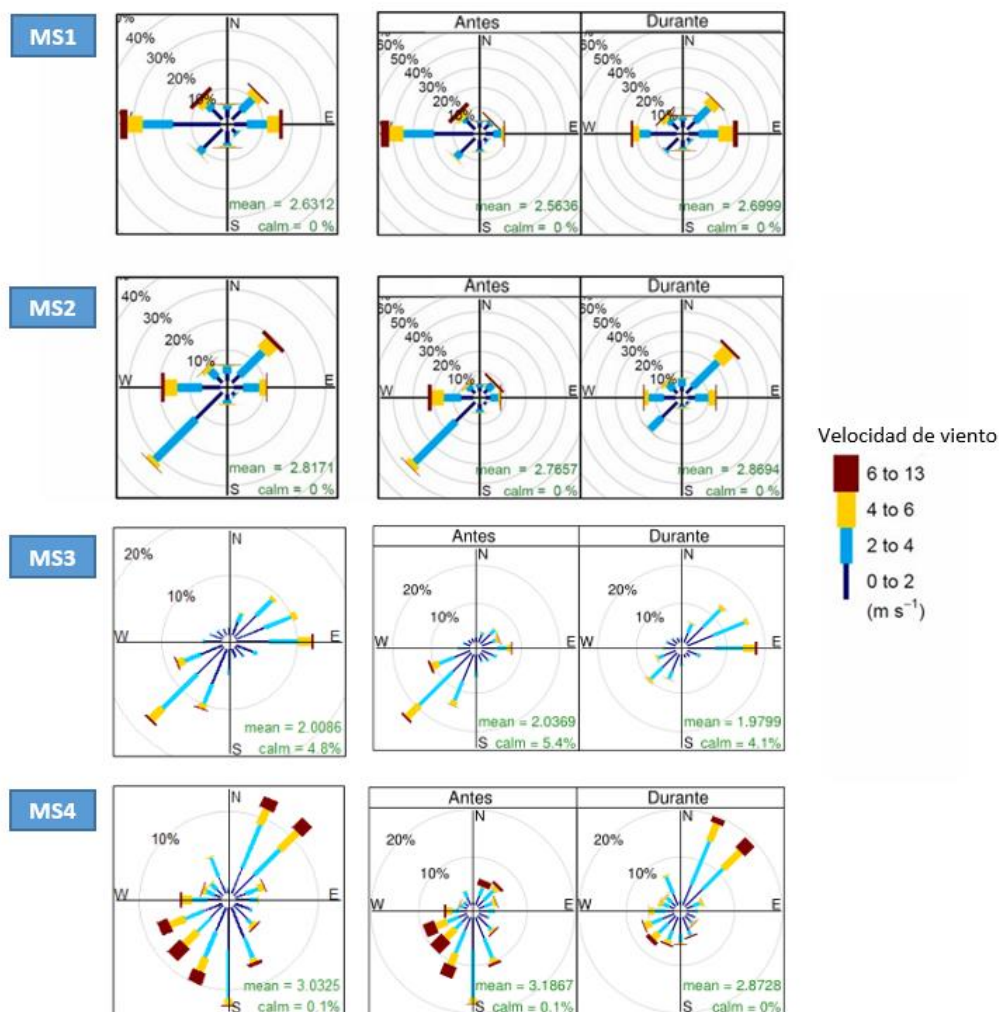


Figura 6.49. Rosas de viento en las estaciones meteorológicas MS1, MS2, MS3 y MS4 considerando todo el período de muestreo (izda.) y antes y durante las restricciones (dcha.). Los círculos concéntricos representan la frecuencia por dirección de viento en %. Los colores y el ancho de las paletas indican la velocidad del viento. 'mean' indica la velocidad media del viento y 'calm' es el porcentaje de casos en los que la velocidad del viento se registró como cero.

Tabla 6.13. Nivel medio y desviación estándar (SD) de DSPM, en mg·m⁻²·d⁻¹, de muestras clasificadas en 4 grupos en función de la dirección media de viento de cada muestra y muestras asociadas a cada grupo, en %, en las 5 estaciones de muestreo de DSPM.

Estación de muestreo	Estación meteorológica	W		N		E		S	
		Media ± SD	% n	Media ± SD	% n	Media ± SD	% n	Media ± SD	% n
EMA <i>Lauredal</i>	MS1	2423 ± 1354	60	140 ± 197	10	206 ± 497	30	-	0
		327 ± 320		101 ± 112		95 ± 61		-	
Laboratory	MS2	221 ± 145	60	120 ± 220	17	23 ± 11	23	-	0
Naval	MS3	26 ± 14	20	35 ± 31	10	16 ± 16	40	34 ± 16	30
Tranqueru	MS4	13 ± 12	6.6	23 ± 15	33	20 ± 10	10	14 ± 11	50

Mediante la prueba de Kruskal-Wallis se analizó la existencia de diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los niveles de DSPM de cada grupo (Figura 6.50), clasificando las muestras por la dirección media vectorial de viento durante el muestreo. En *EMA*, se encontraron diferencias significativas entre las muestras asociadas al W y las asociadas al N, y también entre W y E. En *Lauredal* y *Laboratory* sólo se observaron diferencias entre muestras asociadas W y E. En *Naval* y *Tranqueru* no existen diferencias significativas entre los niveles de DSPM independientemente de la dirección a comparar.

Aunque las muestras asociadas a vientos W son las que presentan mayores niveles de DSPM en las estaciones más afectadas por la actividad industrial (*EMA*, *Lauredal* y *Laboratory*), todas ellas se recogieron antes de las restricciones. Después de las restricciones no hay muestras asociadas a vientos W en estas 3 estaciones, por tanto, estos resultados hay que interpretarlos con precaución.

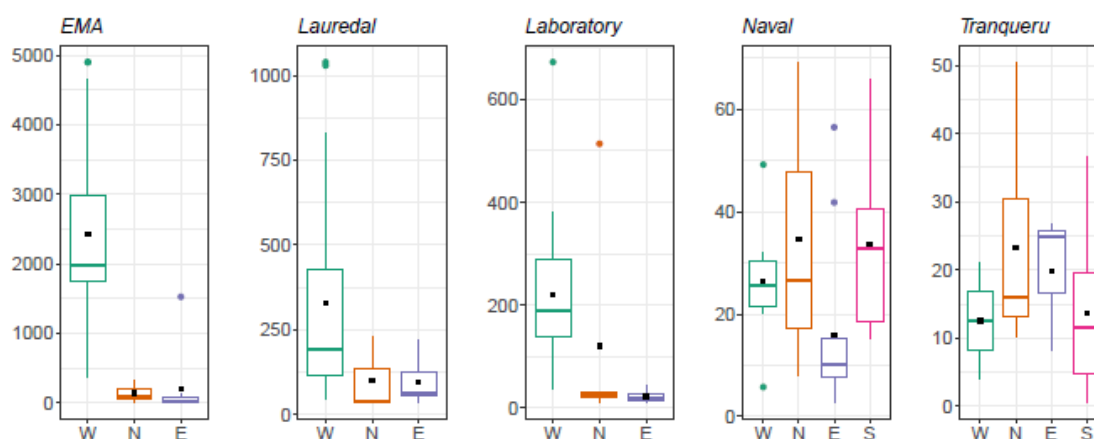


Figura 6.50. Diagrama de cajas de los niveles de DSPM, expresados en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, en función de la dirección de viento media a la que se asocia cada muestra (W, N, E y S) para las 5 estaciones de muestreo, representando la mediana (línea horizontal en la caja), la media (cuadrado negro), los cuartiles Q1 y Q3 (límites inferior y superior de la caja), los máximos y mínimos no atípicos (bigotes o líneas verticales) y valores atípicos (puntos grises). Se consideran atípicos los valores $<(Q1 - 1.5 \cdot IQR)$ o $>(Q3 + 1.5 \cdot IQR)$, donde IQR es el rango intercuartílico.

6.3.5. Evaluación del riesgo para la salud

Se describen a continuación los resultados de la evaluación del riesgo para la salud de elementos potencialmente tóxicos en DSPM. Con el objetivo de profundizar en el conocimiento de los riesgos potenciales de los DSPM en áreas caracterizadas por una alta actividad industrial, se evaluaron y compararon los riesgos para la salud humana en un entorno industrial suburbano (*EMA*) y uno urbano (*Naval*). Para este estudio se seleccionaron 8 metales/metaloideos esperables en entornos industrializados (Al, As, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, y Sr) y con un perfil toxicológico (EEA, 2020) que se describe a continuación.

Fe, Al y Mn se seleccionaron por su relación, previamente comentada, con la industria siderúrgica. El Al ha sido reconocido como una neurotoxina que dificulta más de 200 funciones biológicas y puede producir efectos adversos en plantas, animales y humanos (Kawahara et al., 2007); el Fe, en altas concentraciones, se ha relacionado con insuficiencia cardíaca, hepática y pancreática, entre otros órganos (Ponka et al., 2015); y el Mn se ha relacionado con afecciones del sistema nervioso central (Lucchini et al., 2015). El estado de oxidación influye en los mecanismos de toxicidad. Las actividades metalúrgicas liberaron principalmente Mn en forma de óxido. De hecho, se ha demostrado que tanto el Mn^{3+} como el Mn^{2+} son neurotóxicos (OMS, 2001). Además, los procesos de fundición de Fe y acero y de producción de Al han sido categorizados como agentes cancerígenos (Grupo 1) por exposición laboral (IARC, 2016).

El As y sus compuestos inorgánicos y los compuestos del Ni también están categorizados en el Grupo I (IARC, 2016). El As puede aumentar la mortalidad por cáncer de piel, hígado y próstata, entre otros (IARC, 2012b), y el Ni se ha asociado con alergias, enfermedades cardiovasculares y renales, fibrosis pulmonar, cáncer de pulmón y nasal (Genchi et al., 2020).

El Ni metálico, Pb y sus compuestos y Sb (III) están categorizados como agentes probablemente/posiblemente cancerígenos (Grupo 2). El Pb puede causar efectos adversos en los sistemas nervioso, endocrino, circulatorio y renal (Wani et al., 2015). Los compuestos de Sb^{3+} tienen una toxicidad mucho mayor que los compuestos de Sb^{5+} (Li et al., 2018). El Sb se ha relacionado con efectos en el corazón después de una exposición

prolongada y tiende a acumularse en la tiroides, las glándulas suprarrenales, el hígado y los riñones (Tylenda et al., 2015).

La exposición continuada en exceso al Sr, presente de forma natural en los minerales, puede generar problemas de crecimiento óseo si existen otras deficiencias (Ca y proteína, entre otras), especialmente en niños (ATSRD, 2004).

Los resultados de este estudio han sido publicados en Lara et al. (2021). En otros análisis en desarrollo se está evaluando el riesgo de otros compuestos, entre ellos el Cd, también clasificado como agente cancerígeno por IARC (2016).

Siguiendo la tendencia observada en los niveles de DSPM, las concentraciones de todos los elementos de este estudio mostraron una variabilidad espacial, con valores más altos en EMA que en Naval (los niveles medios de estos elementos pueden consultarse en la Tabla 6.10). La concentración de los elementos en las muestras de DSPM (g de elemento por kg de muestra) se presentan en la Figura 6.51. La prueba de Kruskal Wallis mostró diferencias significativas ($p < 0.01$) entre las dos estaciones en la concentración de Fe, Ni, Pb, Sb y Sr.

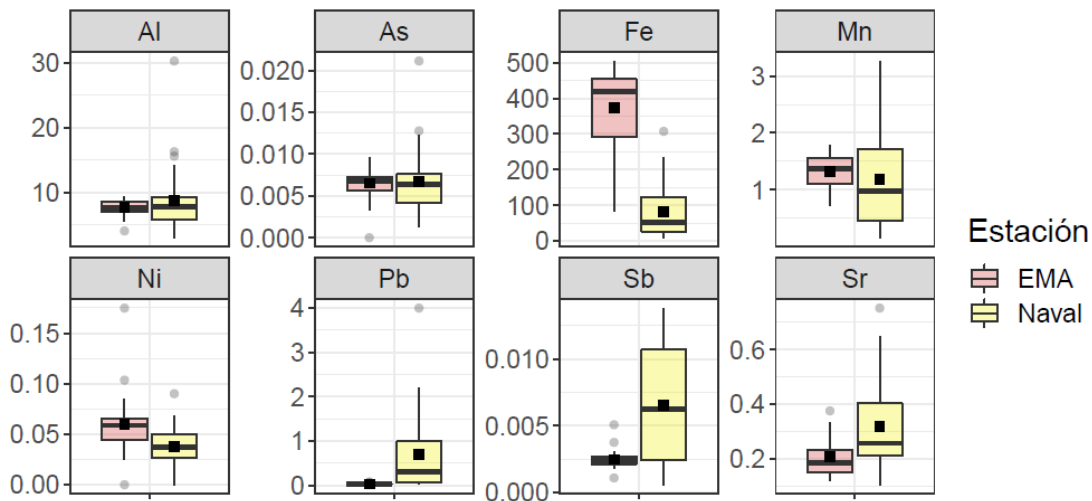


Figura 6.51. Diagrama de cajas de la concentración (C) de Al, As, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb y Sr, expresada en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, en muestras de DSPM recogidas en las estaciones EMA y Naval ($N = 30$ muestras en cada estación) desde diciembre de 2019 hasta junio de 2020, representando la mediana (línea horizontal en la caja), la media (cuadrado negro), los cuartiles Q1 y Q3 (límites inferior y superior de la caja), los máximos y mínimos no atípicos (bigotes o líneas verticales) y valores atípicos (puntos grises). Se consideran atípicos los valores $<(Q1 - 1.5 \cdot IQR)$ o $>(Q3 + 1.5 \cdot IQR)$, donde IQR es el rango intercuartílico.

La ingestión, la inhalación y el contacto dérmico se han considerado como las principales vías de exposición a metales/metaloideos a través de DSPM (Luo et al., 2012). La 'C' calculada para cada especie y punto de muestreo (95% UCL), la 'D_{ref}' y el 'sf' necesarios para el cálculo de los índices de riesgo cancerígenos y no cancerígenos se presentan en la Tabla 6.14.

Tabla 6.14. Concentración de exposición (C) de DSPM, dosis de referencia (D_{ref}) y factor de pendiente (sf). Datos de D_{ref} y sf de USEPA (2020), excepto para Pb (WHO, 2017).

Especie	C (95% UCL) (mg·kg ⁻¹)		D _{ref} (mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)			sf (mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)		
	EMA	Naval	Ingestión	Inhalación	Dérmica	Ingestión	Inhalación	Dérmica
Al	8137	1.1·10 ⁴	1.0	1.4·10 ⁻³	0.10			
As	7.3	8.3	3.0·10 ⁻⁴	4.3·10 ⁻⁶	1.2·10 ⁻⁴	1.5	15	3.7
Fe	4.2·10 ⁵	1.1·10 ⁵	0.70	2.2·10 ⁻⁴	7.0·10 ⁻²			
Mn	1428	1496	4.6·10 ⁻²	1.4·10 ⁻⁵	1.8·10 ⁻³			
Ni	71	45	2.0·10 ⁻²	2.1·10 ⁻²	5.4·10 ⁻³		0.84	
Pb	35	1043	3.5·10 ⁻³	3.5·10 ⁻³	5.3·10 ⁻⁴			
Sb	2.7	8.2	4.0·10 ⁻⁴	4.0·10 ⁻⁴	8.0·10 ⁻⁶			
Sr	232	378	0.60		0.12			

Los resultados relativos al riesgo no cancerígeno (valores de HQ y HI) obtenidos para cada uno de los elementos analizados se muestran en la Tabla 6.15. Los elementos As, Fe y Pb fueron los de mayor preocupación en términos de salud humana en las dos localizaciones urbanas/suburbanas en estudio. La ruta de ingestión representa el mayor riesgo para Al, As, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb y Sr en DSPM, tanto para niños como para adultos, independientemente de la ubicación, seguida por el contacto dérmico y la inhalación. Estos resultados concuerdan con los encontrados por Weerasundara et al. (2018), quienes concluyeron que las rutas de exposición por ingestión y contacto dérmico son más importantes que la inhalación en términos de riesgo humano. De hecho, descubrieron que la acumulación de polvo atmosférico representaba el 95% del HI en Kandy, una ciudad de Sri Lanka. Sus resultados coincidieron con estudios previos (Du et al., 2013; Lu et al., 2014).

Tabla 6.15. Resultados del cociente de riesgo (HQ) para las 3 vías de exposición (ingestión, inhalación y dérmica) y del índice de riesgo no cancerígeno (HI) en EMA y Naval para niños y adultos. HQ y HI >1.0 están señalados en rojo por superar el límite aceptable.

Estación	Elemento	HQ _{ing}		HQ _{inh}		HQ _{der}		HI	
		Niños	Adultos	Niños	Adultos	Niños	Adultos	Niños	Adultos
EMA	Al	0.10	9.8·10 ⁻³	2.1·10 ⁻³	1.0·10 ⁻³	2.5·10 ⁻³	4.1·10 ⁻⁴	0.11	1.1·10 ⁻²
	As	0.31	2.9·10 ⁻²	6.1·10 ⁻⁴	3.0·10 ⁻⁴	5.5·10 ⁻²	9.2·10 ⁻³	0.37	3.8·10 ⁻²
	Fe	7.6	0.71	0.68	0.33	0.18	3.0·10 ⁻²	8.4	1.1
	Mn	3.97·10 ⁻¹	3.7·10 ⁻²	3.6·10 ⁻²	1.8·10 ⁻²	2.4·10 ⁻²	4.0·10 ⁻³	0.46	5.9·10 ⁻²
	Ni	4.5·10 ⁻²	4.2·10 ⁻³	1.2·10 ⁻⁶	6.1·10 ⁻⁷	4.0·10 ⁻⁴	6.6·10 ⁻⁵	4.6·10 ⁻²	4.3·10 ⁻³
	Pb	0.13	1.2·10 ⁻²	3.6·10 ⁻⁶	1.8·10 ⁻⁶	2.0·10 ⁻³	3.4·10 ⁻⁴	0.13	1.2·10 ⁻²
	Sb	8.7·10 ⁻²	8.2·10 ⁻³	2.5·10 ⁻⁶	1.2·10 ⁻⁶	1.0·10 ⁻²	1.7·10 ⁻³	9.8·10 ⁻²	9.9·10 ⁻³
	Sr	4.9·10 ⁻³	4.6·10 ⁻⁴	-	-	5.9·10 ⁻⁵	9.8·10 ⁻⁶	5.0·10 ⁻³	4.7·10 ⁻⁴
Naval	Al	0.14	1.3·10 ⁻²	2.7·10 ⁻³	1.3·10 ⁻³	3.2·10 ⁻³	5.4·10 ⁻⁴	0.14	1.5·10 ⁻²
	As	0.35	3.3·10 ⁻²	6.9·10 ⁻⁴	3.4·10 ⁻⁴	6.3·10 ⁻²	1.1·10 ⁻²	0.42	4.4·10 ⁻²
	Fe	2.0	0.18	0.18	8.8·10 ⁻²	4.8·10 ⁻²	7.9·10 ⁻³	2.2	0.28
	Mn	4.2·10 ⁻¹	3.9·10 ⁻²	3.8·10 ⁻²	1.8·10 ⁻²	2.5·10 ⁻²	4.2·10 ⁻³	0.48	6.2·10 ⁻²
	Ni	2.9·10 ⁻²	2.7·10 ⁻³	7.9·10 ⁻⁷	3.9·10 ⁻⁷	2.5·10 ⁻⁴	4.2·10 ⁻⁵	2.9·10 ⁻²	2.8·10 ⁻³
	Pb	3.8	0.36	1.1·10 ⁻⁴	5.2·10 ⁻⁵	6.0·10 ⁻²	1.0·10 ⁻²	3.9	0.37
	Sb	0.26	2.5·10 ⁻²	7.3·10 ⁻⁶	3.6·10 ⁻⁶	3.1·10 ⁻²	5.2·10 ⁻³	0.29	3.0·10 ⁻²
	Sr	8.1·10 ⁻³	7.6·10 ⁻⁴	-	-	9.6·10 ⁻⁵	1.6·10 ⁻⁵	8.2·10 ⁻³	7.7·10 ⁻⁴

Independientemente de la estación de muestreo, los valores de HQ fueron más altos para los niños que para los adultos, en al menos un orden de magnitud en casi todos los elementos por las vías de ingestión y contacto dérmico. De hecho, para los niños en EMA, el HQ_{ing} para Fe (HQ_{ing,Fe}=7.6) superó el nivel aceptable (HQ≤1) y en Naval sucedió lo mismo para Fe y Pb (HQ_{ing,Fe}=2.0; HQ_{ing,Pb}=3.8).

En el caso de la vía de inhalación, los valores de HQ_{inh} fueron similares tanto para niños como para adultos, variando entre 3.9·10⁻⁷ y 6.8·10⁻¹, según el elemento considerado. Todos los valores estuvieron dentro de los niveles aceptables. No obstante, es importante señalar que en el presente estudio los cálculos se realizaron considerando que todas las partículas de DSPM podrían ser inhaladas, independientemente de su tamaño. Sin embargo, el tamaño de las partículas influye en su probabilidad de ser inhaladas y depositadas en el tracto respiratorio humano. Los modelos permiten estimar la fracción de partículas inhaladas y depositadas según el rango de diámetros aerodinámicos, siendo menos probable que aquellas >10 μm sean inhaladas y, de ser así, alcancen regiones más profundas del tracto respiratorio humano (Morakinyo et al.,

2016). De hecho, las partículas más finas dentro de esta fracción (PM_{2.5}) se han asociado con los mayores riesgos para la salud humana (Hinds y Zhu, 2022; IARC, 2016; Megido et al., 2016b). Como se expone en el apartado 5.3.4. Análisis micromorfométrico, las partículas que conforman los DSPM presentan una gran variedad en cuanto a su tamaño, algunas de ellas <100 μm. Estas partículas pueden ser resuspendidas, facilitando su inhalación por la nariz o la boca (Kennedy y Hinds, 2002; Mohmand et al., 2015). Para las partículas <100 μm, los mecanismos de movimiento serían la saltación (es decir, rebotar cerca de la interfaz aire-superficie) y/o la fluencia superficial (es decir, rodar a lo largo de la superficie) (Cheng et al., 2015; Sehmel, 1980), lo que dificultaría que pudieran entrar en el cuerpo humano a través de la respiración. Por tanto, la suposición de que todas las partículas en las muestras de DSPM se pueden inhalar sobrestima el riesgo para la salud por inhalación.

Los valores de HQ y HI fueron similares en las ubicaciones estudiadas y, en general, mayores para niños que para adultos. Los valores de HI de Fe obtenidos para niños fueron 8.4 y 2.2 en *EMA* y *Naval*, respectivamente. Ambos valores de HI estaban por encima del umbral aceptable de 1. El HI de Pb también superó este valor para los niños en *Naval* (HI_{Pb}=3.9). En el caso de los adultos, solo el HI de Fe en *EMA* superó el nivel aceptable (HI_{Fe}=1.1).

La evaluación del riesgo de cancerígeno reveló que la ingestión era la principal vía de exposición (Tabla 6.16). Los valores de CR para As por ingestión son un orden de magnitud más altos para niños que para adultos, independientemente de la ubicación. Sin embargo, los valores de CR para la inhalación y el contacto dérmico tanto para niños como para adultos son similares.

Tabla 6.16. Resultados del riesgo cancerígeno (CR) para las 3 vías de exposición (ingestión, inhalación y dérmica) y del riesgo cancerígeno global (RISK) de las especies cancerígenas As y Ni en *EMA* y *Naval* para niños y adultos. CR y RISK >1.0·10⁻⁵ están señalados en rojo por superar el límite aceptable.

Estación	Especie	CR _{ing}		CR _{inh}		CR _{der}		RISK	
		Niños	Adultos	Niños	Adultos	Niños	Adultos	Niños	Adultos
<i>EMA</i>	As	1.2·10 ⁻⁵	3.7·10 ⁻⁶	3.4·10 ⁻⁹	5.5·10 ⁻⁹	2.1·10 ⁻⁶	1.2·10 ⁻⁶	1.4·10 ⁻⁵	4.9·10 ⁻⁶
	Ni			1.8·10 ⁻⁹	3.0·10 ⁻⁹			1.8·10 ⁻⁹	3.0·10 ⁻⁹
<i>Naval</i>	As	1.4·10 ⁻⁵	4.3·10 ⁻⁶	3.9·10 ⁻⁹	6.3·10 ⁻⁹	2.4·10 ⁻⁶	1.3·10 ⁻⁶	1.6·10 ⁻⁵	5.6·10 ⁻⁶
	Ni			1.2·10 ⁻⁹	1.9·10 ⁻⁹			1.2·10 ⁻⁹	1.9·10 ⁻⁹

El CR de As vía ingestión para niños ($1.2 \cdot 10^{-5}$ y $1.4 \cdot 10^{-5}$ en *EMA* y *Naval*, respectivamente) es ligeramente superior al nivel aceptable ($CR \leq 10^{-5}$). Por lo tanto, el RISK también fue $>1 \cdot 10^{-5}$, lo que sugiere que el riesgo de cáncer que representa el As no es despreciable para la ciudadanía residente en las dos ubicaciones. En el caso del Ni, los valores estuvieron dentro del rango aceptable en ambas ubicaciones.

6.3.6. Contribución de fuentes

En este apartado se describen los resultados del estudio de contribución de fuentes a DSPM en las estaciones *EMA*, *Lauredal*, *Laboratory*, *Naval* y *Tanqueru* mediante la aplicación del modelo de receptor EPA PMF 5.0. Habida cuenta de la escasez del número de muestras por estación ($n=30$), se trató de realizar un estudio conjunto de las estaciones de muestreo conforme a los procedimientos protocolarizados (USEPA, 2014b). Esta estrategia resultó inviable debido, fundamentalmente, a la diferencia de sus ambientes. Una vez reconocida la semejanza de las condiciones ambientales para las estaciones *EMA*, *Lauredal* y *Sanidad*, se trató de realizar un modelo conjunto con los datos de estas 3 estaciones. Sin embargo, los resultados de las soluciones calculadas no fueron estables. Por ello, se desistió en la estrategia de componer conjuntamente una base de datos a partir de varias estaciones de muestreo y se realizó el análisis individual de cada una de ellas. Las variables de entrada para la realización del modelo PMF se indican en la Tabla 6.17.

La Tabla 6.18 presenta los resultados del PMF y los diagnósticos de errores para los factores. En este análisis, a la complejidad señalada previamente en el estudio de contribución de fuentes a PM10, debido principalmente a la alta influencia de la industria siderúrgica, se añade un bajo número de muestras y la singularidad causada por el confinamiento en los niveles de DSPM.

Tabla 6.17. Datos de entrada para la realización del modelo PMF en los DSPM para cada estación.

Estación	Variables fuertes	Variables débiles	Fechas excluidas	Número de muestras (n)	Incertidumbre añadida (%)
EMA	Al, Fe, K, Mg, Sb, Sn y Ti	As, Ca, Mn, Na, Ni, P, Pb, V y Zn	25/01/2020	29	2
Lauredal	Al, Fe, K, Mg, Mn, Sn y Ti	As, Ca, Cu, Na, Ni, P, Pb, Sb y Zn	-	30	1
Laboratory	Al, Fe, K, Mg, Mn, Sb, Sn y Ti	As, Ca, Cu, Na, Ni, P, Pb, V y Zn	-	30	0
Naval	Al, Ca, Cd, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Sb, Sn, Sr y Ti	As, P y V	16/02/2020	29	10
Tranqueru	Al, Ca, Cd, K, Mg, Mn, Rb, Sb, Sr y V	Fe, Na, P y Pb	-	30	10

Tabla 6.18. Resumen de los resultados PMF en DSPM y los diagnósticos de la estimación de errores.

Estación	EMA		Lauredal		Laboratory		Naval			Tranqueru		
	2	3	2	3	2	3	2	3	4	2	3	4
Q_{expected}	374	329	388	342	416	369	374	329	284	332	288	244
Q_{true}	473	273	820	512	730	491	1101	646	502	772	554	427
Q_{robust}	462	273	796	498	717	477	1068	638	496	770	553	427
Q_{robust}/Q_{expected}	1.2	0.8	2.0	1.5	1.7	1.3	2.9	1.9	1.7	2.3	1.9	1.8
%dQ DISP	0.04	0.16	0.02	0.05	0.02	0.02	<0.01	<0.01	0.16	2.7	<0.01	<0.01
DISP con intercambios	-	7 (F1) 4 (F2) 4 (F3)	-	-	-	3 (F1) 3 (F2)	-	-	11 (F1) 26 (F2) 1 (F3) 15 (F4)	-	-	-
Mapeo de factores BS a factores base <80%	-	30% (F1) 60% (F2) 56% (F3)	-	-	-	75% (F1)	-	-	55% (F2)	-	-	-
% Casos con intercambios en BS-DISP	0	*NC	0	55	0	*NC	0	6	*NC	0	5	51
% Casos aceptados en BS-DISP	94	*NC	100	36	100	*NC	100	94	*NC	98	95	37

*NC indica no calculado debido al descarte de la solución

Los perfiles de los factores identificados en *EMA*, *Lauredal* y *Laboratory* y su contribución a DSPM en estas estaciones de muestreo se presentan en la Figura 6.52. Debido a la mayor ambigüedad rotacional y errores aleatorios encontrados al aumentar el número de factores, se identificaron únicamente 2 factores.

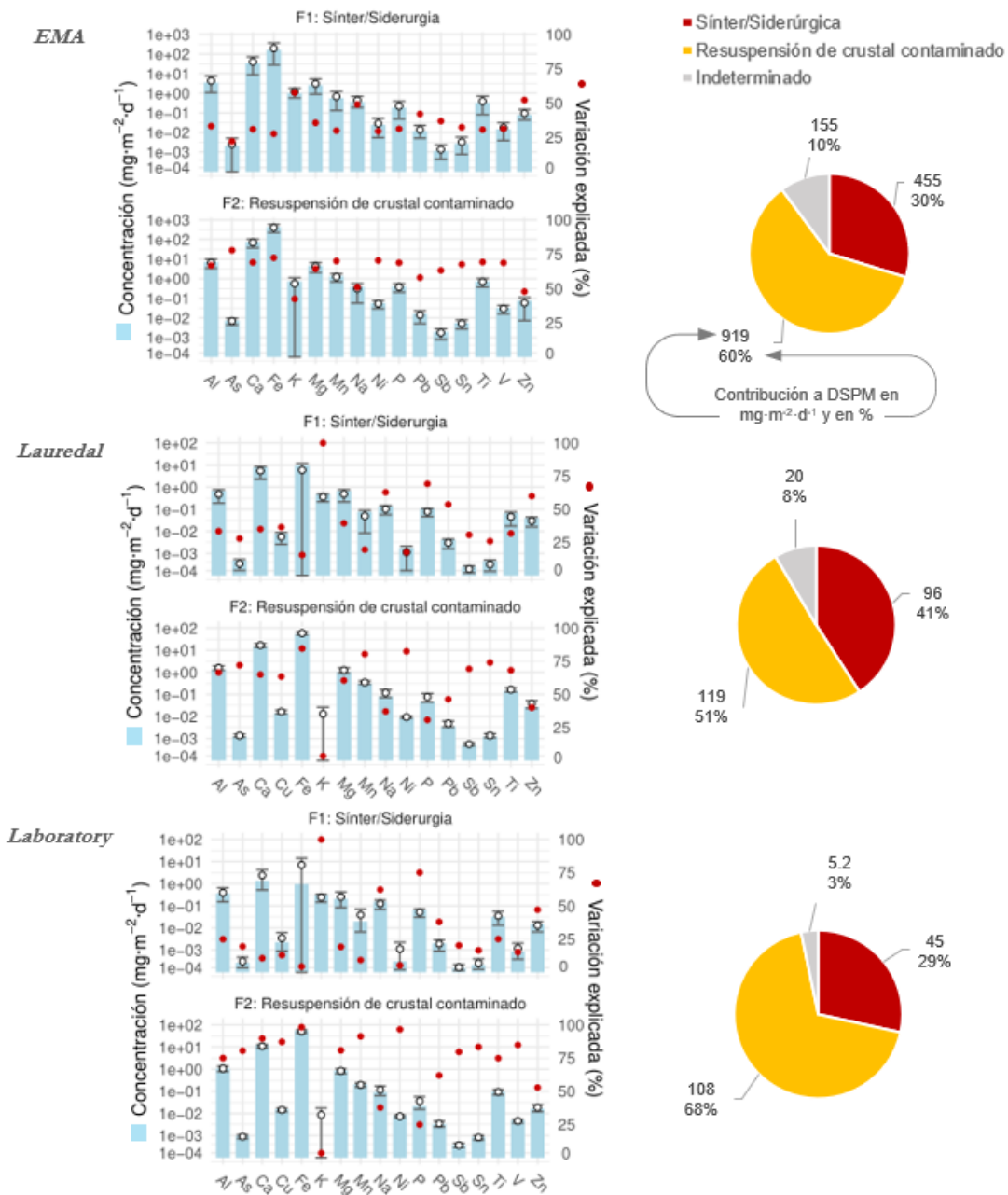


Figura 6.52. Perfiles de concentración (columnas azules, eje izdo.) y de variación explicada (círculos rojos, eje dcho.) de la ejecución base de PMF para los factores identificados que contribuyen a los DSPM en EMA, Lauredal y Laboratory. Los intervalos DISP obtenidos en la estimación de errores están superpuestos (promedio como círculos abiertos y valores mínimos y máximos como barras de error, eje izdo.). Los gráficos circulares indican la contribución de cada factor a DSPM, en mg·m⁻²·d⁻¹ y en %.

En *Naval* y *Tranqueru* se identificaron 3 factores, cuyos perfiles y contribución aparecen reflejados en la Figura 6.53.

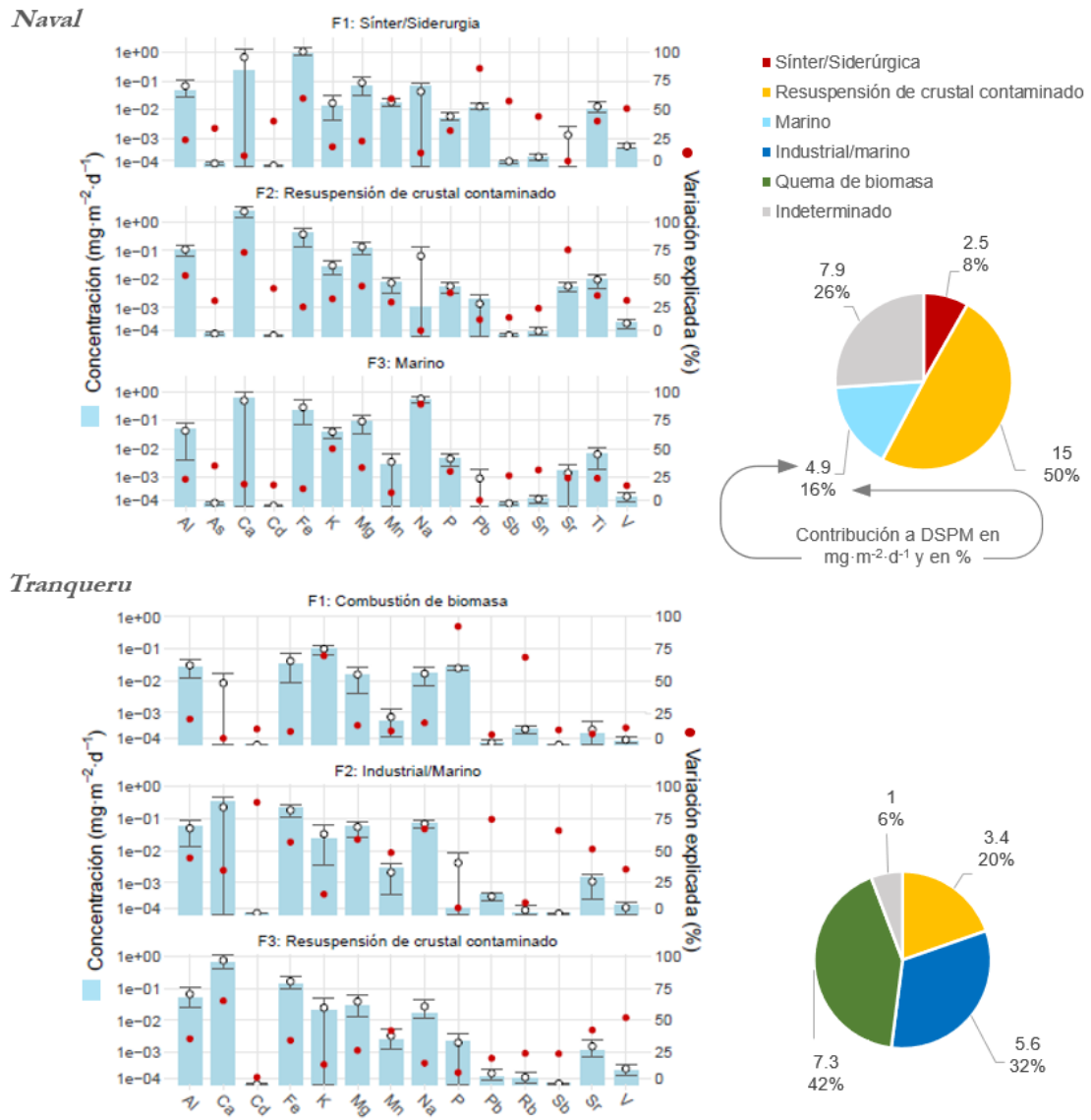


Figura 6.53. Perfiles de concentración (columnas azules, eje izdo.) y de variación explicada (círculos rojos, eje dcho.) de la ejecución base de PMF para los factores identificados que contribuyen a los DSPM en *Naval* y *Tranqueru*. Los intervalos DISP obtenidos en la estimación de errores están superpuestos (promedio como círculos abiertos y valores mínimos y máximos como barras de error, eje izdo.). Los gráficos circulares indican la contribución de cada factor a DSPM, en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ y en %.

La evolución temporal de la contribución a DSPM de los factores identificados en cada estación se presenta en la Figura 6.54.

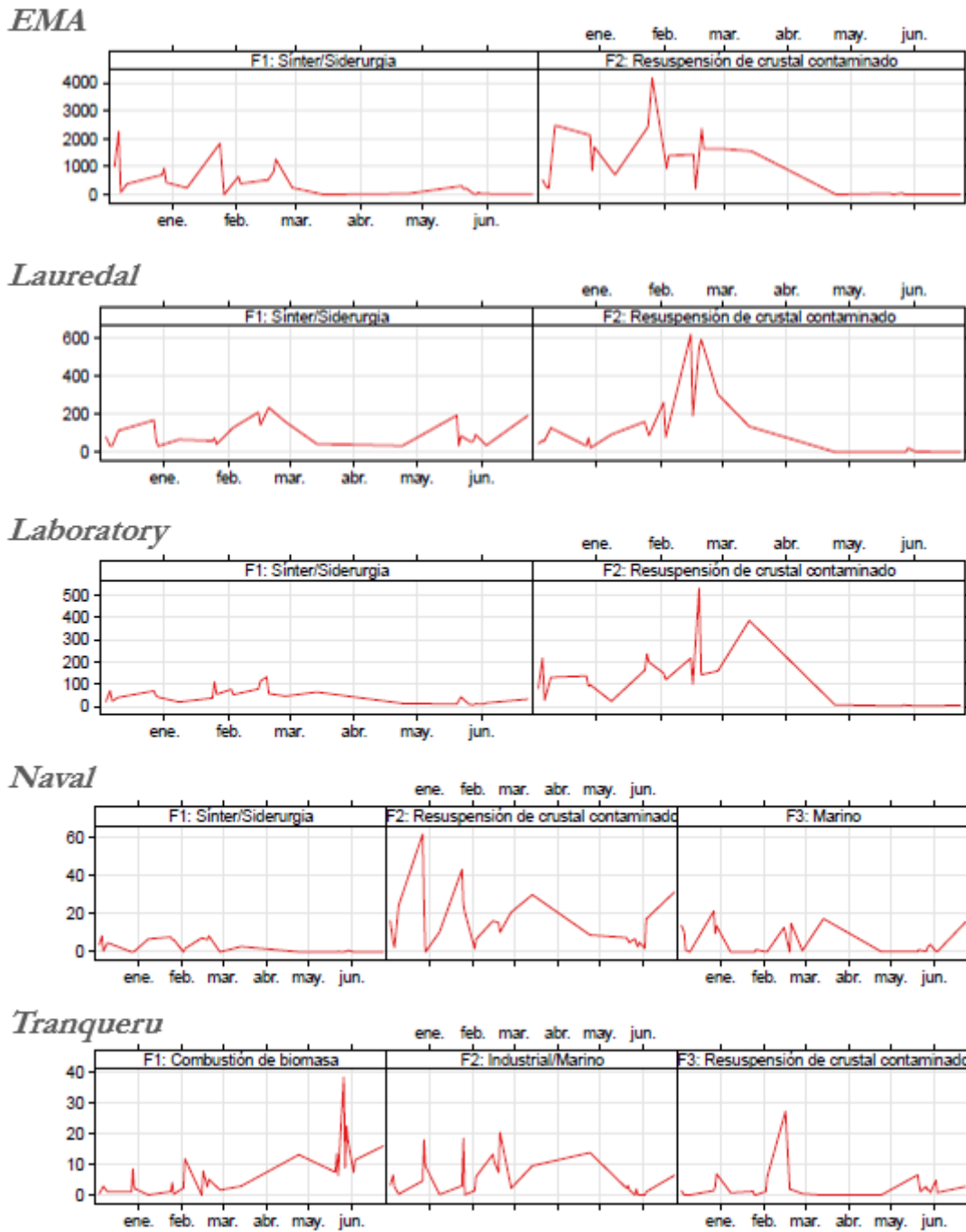


Figura 6.54. Evolución temporal de la contribución de los factores identificados que contribuyen a los DSPM en Gijón, en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, entre diciembre de 2019 y junio de 2020.

EMA, Lauredal y Laboratory

EMA, Lauredal y Laboratory presentaron patrones similares en los resultados de contribución de fuentes (Figura 6.52). En los tres casos se detectaron 2 factores, que se describen a continuación.

Las especies más relevantes para la identificación del **factor 1, “Sínter/Siderurgia”** fueron K, Zn y Na en las 3 estaciones, P en *Lauredal* y *Laboratory*, y Pb sólo en *Laboratory*. En el estudio publicado por Almeida et al. (2015) en las instalaciones de ArcelorMittal en Gijón, se definieron K y Pb como trazadores del sínter. Además, Dall’Osto et al. (2008) asociaron Zn junto con Fe, Mn y Pb al proceso de sinterizado. En el análisis químico realizado a muestras tomadas en una instalación siderúrgica, Hleis et al. (2013) encontraron cantidades considerables de Al, Mg, Mn, K, Na, Ti y Zn. Este factor contribuyó entre el $29 \pm 26\%$ y el $41 \pm 34\%$ a los niveles medios de DSPM ($455 \pm 563 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ en *EMA*, $96 \pm 64 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ en *Lauredal* y $45 \pm 33 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ en *Laboratory*).

El **factor 2 “Resuspensión de crustal contaminado”** está caracterizado por Fe, Mn y Ni, aunque también destaca la presencia de Ca, Ti, Sb y Sn. La principal diferencia entre los perfiles obtenidos en *EMA* y las otras dos estaciones fue que en las dos últimas desapareció la contribución del factor a K, que fue explicado en la práctica totalidad por el factor “Sínter/Siderurgia”. Fe, Mn, Ca y Al son característicos trazadores de aportes crustales en el aire ambiente como consecuencia de su abundancia relativa en la corteza terrestre y la resuspensión desde los suelos (Amato et al., 2016; Hamdan et al., 2021; Negral et al., 2008). En el caso del Ti, Megido et al. (2017b) ya lo definieron en muestras de PM₁₀ en la zona este de Gijón, como la única especie entre una cuarentena cuyo origen radicaba eminentemente en el suelo. No obstante, aparecieron elementos cuya representación distó ostensiblemente de la composición de la corteza terrestre: As, Ni, V y P. Estos elementos son trazadores de distintos procesos de consumo de combustibles fósiles o se encuentran en minerales (p. ej., carbón, coques o minerales metálicos) empleados en la actividad industrial de la zona (Guo et al., 2017; Mari et al., 2016; Mbengue et al., 2017; Pey et al., 2013; Xue et al., 2019). Por tanto, este factor se asociaría a la resuspensión crustal en suelos contaminados, que podría incluir arrastre desde acopios de minerales. De esta forma, la contaminación de fuentes antrópicas en la zona sería tal, que cuando se resuspende material del propio suelo próximo a la estación, el viento arrastra metales pesados depositados previamente. Este factor contribuyó entre el $51 \pm 32\%$ y el $68 \pm 26\%$ a los DSPM ($919 \pm 1076 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ en *EMA*, $119 \pm 179 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ en *Lauredal* y $108 \pm 124 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ en *Laboratory*). La diferencia

entre las contribuciones de este factor en *EMA* respecto a *Lauredal* y *Laboratory* podría justificarse por la tendencia de las partículas sedimentables a caer en las proximidades de la fuente, en este caso la industria siderúrgica.

Por otro lado, la disminución de la contribución a DSPM de este factor durante el periodo de confinamiento se podría explicar, aparte de por menor consumo de materias primas (materiales crustales) en la industria, por la reducción de la movilidad durante ese periodo. Lo que se traduciría en el descenso de la resuspensión ocasionada por el tráfico rodado.

Naval

La solución propuesta en *Naval* comprende tres factores. Esta estación de muestreo no se vio tan influida por el periodo de confinamiento, como en *EMA*, *Lauredal* y *Laboratory*, lo que refleja el menor impacto que la actividad antropogénica tuvo sobre ella, aunque los 3 factores detectados presentan un descenso en la contribución a DSPM después del 14/03/2020, último día antes las restricciones impuestas por la pandemia (Figura 6.54).

El **factor 1 “Sínter/Siderurgia”** está caracterizado principalmente por Pb, Mn, Fe, Sb y V. Las especies en mayor concentración emitida por este factor fueron Fe, Ca, Mg, Al, K, Mn, Ti y Pb. Almeida et al. (2015) utilizaron Fe y Mn como trazadores para definir una fuente conjunta tanto de los procesos de sinterizado como del alto horno. En este trabajo se señalaba también Pb como trazador de una fuente única del sínter. Este perfil, ya ha sido discutido en las otras estaciones, se asoció a contribuciones del sínter y del proceso siderúrgico. De conformidad con la mayor distancia de *Naval* a las instalaciones siderúrgicas, las aportaciones de este factor a DSPM fueron inferiores a las otras estaciones, contribuyendo de media un $8.0 \pm 11\%$ al DSPM en *Naval* ($2.5 \pm 3.3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$).

El **factor 2 “Resuspensión de crustal contaminado”**, fue principalmente definido por Sr y Ca. Las especies con mayores concentraciones en este factor fueron, en orden descendente: Ca, Fe, Mg, Na, Al, K. Estos elementos se asocian con materiales crustales (Negral et al., 2008; Belis et al., 2013; Megido et al., 2017b). En este factor no fue tan destacable la presencia de metales pesados como lo había sido en el mismo factor de

las estaciones de *EMA*, *Lauredal* y *Laboratory*. Esto estaría en consonancia con la mayor distancia entre *Naval* y la industria siderúrgica, y la dificultad para que las partículas más grandes pudieran alcanzar mayores distancias desde la fuente, por lo que la fuente de resuspensión de crustal detectada en *Naval* estaría “más limpia”. Otro rasgo diferenciador del factor crustal en *Naval* fue que en ella la concentración de Ca es mayor que la de Fe. En las 3 estaciones más afectadas por la industria (*EMA*, *Lauredal*, *Laboratory*), el factor “Resuspensión de crustal contaminado” emitió más Fe que Ca, lo que sería otra señal más de la diferencia de identidad en las fuentes de contaminación de los ambientes muestreados. Este factor contribuyó de media un $50 \pm 32\%$ a los DSPM en *Naval* ($15 \pm 14 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$).

El **factor 3 “Marino”** fue principalmente definido por Na. La relación entre la contribución de Na y Mg en este factor fue de 0.17, similar a la relación estimada para estas especies en la composición de agua marina (0.12) (Lide, 2005). Esta contribución marina es esperable teniendo en cuenta que la ubicación de la estación de muestreo distaba 10 m en línea recta del mar, con una altitud de 3 m. Por lo expuesto, se asoció este factor con contribuciones marinas. En este factor cabría cierta contaminación, posiblemente arrastrada desde los muelles del puerto de El Musel, en vista del régimen de brisas/vientos marinos que tiene que motivar la deposición de la sal sobre el captador. Este razonamiento se acompañaría con las concentraciones relativamente altas de otros elementos como Fe, Ca y Al que presenta el factor. El factor contribuyó de media un $16 \pm 23\%$ al DSPM en *Naval* ($4.9 \pm 6.9 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$).

Tranqueru

La solución propuesta en *Tranqueru* comprende tres factores, que se describen a continuación.

Los trazadores del **factor 1 “Combustión de biomasa”** son P, K y Rb. El K ha sido ampliamente utilizado como trazador de la combustión de biomasa (Watson et al., 2002). Por otra parte, Godoy et al. (2005) asociaron Rb a esa combustión. Estas observaciones se repitieron, en PM₁₀, en la zona este de Gijón (Megido et al., 2017a). Por lo expuesto este factor se asoció a la quema de biomasa. Destacan los picos de contribución alcanzados entre final de mayo y principio de junio, que podrían ser

explicados por las quemas controladas de rastrojos que se produjeron en la zona. Este factor contribuyó de media un $42 \pm 30\%$ a los DSPM en *Tranqueru* ($7.3 \pm 8.4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$).

El **factor 2 “Industrial/Marino”** está caracterizado por Cd, Pb, Sb y Na. Las mayores concentraciones emitidas por el factor fueron para Ca, Fe, Na, Al, Mg y K. La presencia de metales pesados en el perfil indica contaminación antrópica (Viana et al., 2008). Por la abundancia del Na, la proximidad al mar y las direcciones de viento cuando maximizó la contribución del factor, esas especies contaminantes podrían arrastrarse junto con la sal marina. Así, aparecerían en flujos hacia el interior, desde la costa o zonas de acopios del mineral en el puerto. Asimismo, podrían proceder, en mezcla con aerosoles marinos, de las actividades industriales más próximas: cementera y central térmica. Este factor se asoció al aerosol marino, pero también a la actividad industrial. Otros autores han documentado casos en los que el factor marino aparece contaminado (Galindo et al., 2021), lo que bien pudiera ser, para el caso de las partículas sedimentables, por la alineación de otras fuentes con las brisas marinas. Este factor contribuyó de media un $32 \pm 28\%$ al DSPM en *Tranqueru* ($5.6 \pm 6.1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$).

El **factor 3 “Resuspensión de crustal contaminado”** está caracterizado por Ca y V. Las concentraciones de las especies más emitidas por el factor fueron Ca, Fe, Al, Mg, K y Na. Estos elementos serían trazadores de materiales crustales, también usados como materia prima en cementeras (Negral et al., 2008; Yubero et al., 2011). Al aparecer mezclados con otros elementos impropios de la corteza terrestre en la abundancia con que aparecieron en el factor, se estaría apuntado a cierto grado de contaminación, lo que se ejemplifica con la relevancia del V en el factor (Belis et al., 2013). Por ello, este factor se asoció al material crustal contaminado. El perfil de este factor señala una concentración mayor de Ca que de Fe, como ocurría en *Naval*. Este factor contribuyó de media un $20 \pm 20\%$ a los DSPM en *Tranqueru* ($3.4 \pm 6.6 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$).

6.3.7. Conclusiones parciales

En este capítulo se han expuesto los resultados del estudio de medida, análisis químico, análisis toxicológico y contribución de fuentes a DSPM en 5 estaciones de la zona oeste

de la Aglomeración de Gijón. Los resultados de este estudio sugieren la existencia de un importante problema de DSPM en la zona oeste de Gijón.

Los niveles de DSPM presentaron una alta variabilidad espacial, disminuyendo al aumentar la distancia entre la estación de muestreo y la industria siderúrgica. *EMA* fue la estación que presentó mayores niveles ($1529 \pm 1544 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), seguida de *Lauredal* ($235 \pm 274 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), *Laboratory* ($158 \pm 162 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), *Naval* ($25 \pm 18 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) y *Tranqueru* ($17 \pm 13 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$). Se encontraron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los niveles de DSPM de todas las estaciones, excepto entre *Laboratory* y *Lauredal* y entre *Naval* y *Tranqueru*.

Se analizaron en más detalle los 7 metales mayoritarios de DSPM (Fe, Ca, Al, Mg, Mn, K y Na) en las 5 estaciones. En todas las estaciones, excepto en *Naval*, el elemento analizado que se encuentra en mayor proporción respecto a la masa total de DSPM es el Fe. De media, el Fe supuso un $37 \pm 11\%$ del DSPM en *EMA*, $29 \pm 14\%$ en *Laboratory*, $24 \pm 15\%$ en *Lauredal*, $8.2 \pm 7.3\%$ en *Naval* y $5.1 \pm 6.1\%$ en *Tranqueru*, manteniéndose de nuevo la relación inversa entre la concentración de Fe y la distancia entre la estación y la industria siderúrgica. Los niveles de Fe, Ca, Al, Mg, Mn, K presentaron, en general y al igual que ocurrió con los niveles de DSPM, diferencias significativas ($p < 0.05$) entre 3 grupos de estaciones (*EMA*, *Lauredal-Laboratory* y *Naval-Tranqueru*). Sin embargo, el Na no presentó diferencias entre ninguna combinación de estaciones, lo que se justifica por la proximidad de todas las estaciones a la costa.

En las estaciones más cercanas a la actividad industrial (*EMA*, *Lauredal* y *Laboratory*) se encontraron correlaciones muy altas entre Fe, Ca, Al, Mg y Mn (>0.94), lo que apuntaría a una fuente predominante común de Fe, Ca, Mn, Al y Mn.

El análisis micromorfométrico pone de manifiesto la gran variabilidad en los tamaños de las partículas de DSPM en las muestras recogidas, con un rango que va desde partículas $<1 \mu\text{m}$ hasta partículas $>100 \mu\text{m}$. Se detectan numerosas partículas $<10 \mu\text{m}$, susceptibles de entrar en el sistema respiratorio (Kim et al., 2015).

Destacan las partículas enriquecidas en Fe, de las que se observan fundamentalmente 2 tipos. Las primeras son partículas esféricas y lisas que sugieren que han sido emitidas en procesos a altas temperaturas, similares a las encontradas en las instalaciones de

ArcelorMittal por Castrillón et al. (2020). Los diámetros predominantes de estas partículas son de entre 5 y 10 μm , aunque se han observado algunas de 2 μm y otras que llegan a los 20 μm . El segundo tipo de partículas presenta formas angulares, similares a los finos de mineral de Fe encontrados por Castrillón et al. (2020), con tamaños que en general superan los 50 μm . Las partículas ricas en Fe están presentes en la mayor parte de las muestras independientemente de la estación, aunque son más abundantes en las estaciones más cercanas a la industria siderúrgica. También destaca la abundancia en todas las estaciones de partículas de CaCO_3 utilizado en múltiples procesos como en la preparación de material de construcción, en la fabricación de cemento y en la industria siderúrgica, entre otros, pero también presente en la materia mineral. Estas partículas presentaban tamaños muy diversos, entre <5 y >100 μm . Las partículas orgánicas aparecen de forma más frecuente en *Naval* y *Tranqueru*. En esta última ubicación no se detectan las partículas enriquecidas en Fe descritas anteriormente, que se asocian a procesos antropogénicos.

Se analizó el impacto de las restricciones derivadas de la pandemia COVID-19 en los niveles de DSPM, detectando reducciones del $97 \pm 78\%$ en *EMA*, $74 \pm 122\%$ en *Lauredal*, $91 \pm 89\%$ en *Laboratory* y $57 \pm 76\%$ en *Naval*. En *Tranqueru* los niveles de DSPM aumentaron un $64 \pm 137\%$, aunque debido a la variabilidad de los datos no se considera significativa la diferencia entre periodos en esta ubicación ($p > 0.05$).

Dado que muchos factores afectan a los niveles de contaminantes atmosféricos, es posible que las reducciones observadas en los niveles de DSPM y sus componentes no se deban únicamente a la restricción de la movilidad de la población y la actividad industrial durante el confinamiento, por lo que se evaluó la influencia de las dinámicas eólicas en las reducciones encontradas. Las rosas de vientos indican importantes variaciones en las direcciones de viento predominantes de varios periodos, aunque no se encuentran variaciones significativas en la velocidad de viento. En *EMA*, *Lauredal* y *Naval*, los niveles más altos de DSPM se asociaron a vientos W, mientras que los valores mínimos se asociaron con vientos N o E, según la estación de muestreo. Sin embargo, todas las muestras asociadas a vientos W en estas 3 estaciones fueron recogidas antes de las restricciones, por lo que no se puede descartar la influencia de las dinámicas

eólicas y ni de la reducción de las actividades antropogénicas en el descenso de los niveles de DSPM.

Los resultados de la evaluación de riesgos para la salud humana junto con los altos niveles de DSPM reportados en la estación más cercana a las instalaciones industriales (*EMA*) mostraron la importancia de establecer medidas para controlar este contaminante atmosférico y tomar acciones para una mejor protección de la salud humana en entornos urbanos y suburbanos.

Es importante reconocer que estos resultados deben interpretarse con la debida cautela, ya que están influenciados por un nivel de incertidumbre, vinculado a los parámetros de exposición y los valores de toxicidad, entre otros, asumidos en la evaluación de riesgos. Además, la exposición previa de niños y adultos a elementos tóxicos a través de la dieta o por otras vías puede afectar el riesgo general (de Miguel et al., 2007; Negral et al., 2020).

Independientemente de la ubicación, la ingestión implicó los mayores riesgos potenciales, tanto cancerígenos como no cancerígenos. Los indicadores no cancerígenos mostraron valores mayores para los niños que para los adultos. De hecho, en el caso de los niños, HQ_{ing} y HI de Fe excedieron el nivel aceptable en *EMA* y HQ_{ing} y HI de Fe y Pb también en la estación *Naval*. Para adultos, el umbral solo fue superado por el HI de Fe en *EMA*. Además, el CR_{ing} y el RISK de As estaban por encima del nivel aceptable para los niños, independientemente de la ubicación. Los índices de riesgo de cáncer del Ni se encontraron dentro de límites aceptables para niños y adultos. Estos resultados resaltan, de nuevo, la necesidad de establecer medidas de mitigación y control para disminuir los niveles de DSPM en ubicaciones urbanas/suburbanas.

La aplicación del modelo de receptor EPM PMF 5.0 a los datos de DSPM condujo a soluciones estables y robustas para cada una de las cinco estaciones por separado. Debido al bajo número de muestras, la disparidad de ambientes de muestreo y la existencia de eventos extremos, como el confinamiento, no fue posible la modelización de varias o todas las estaciones simultáneamente.

EMA, *Lauredal* y *Laboratory* fueron las estaciones más parecidas ambientalmente de acuerdo con la modelización. En ellas se identificaron dos factores: “Sínter/Siderurgia”

y “Resuspensión de crustal contaminado”. La contribución relacionada con el proceso siderúrgico fue en un gran número de especies tan elevada que no permitió la segregación de otros factores y que estos fueran compatibles con una solución estable y robusta. La contribución del “Sínter/Siderurgia” explicó entre el $29 \pm 26\%$ y el $41 \pm 34\%$ de los DSPM, mientras que la “Resuspensión de crustal contaminado” explicó entre el $51 \pm 32\%$ y el $68 \pm 26\%$. En el factor asociado al material crustal se encontraron trazadores relacionados con la actividad industrial, como V, Ni y As. La contaminación de fuentes antrópicas en la zona sería tal que, cuando se resuspendía material del propio suelo próximo a la estación de muestreo, el viento estaría arrastrando metales pesados que se habrían depositado previamente.

A pesar de que los perfiles químicos de los factores fueron similares en *EMA*, *Lauredal* y *Laboratory*, el modelo reprodujo la principal diferencia que se había detectado en los datos observacionales: los niveles de DSPM fueron significativamente mayores en *EMA*. Esta situación podría justificarse por la tendencia de las partículas sedimentables a caer en las proximidades de la fuente. Otra diferencia entre las 3 estaciones radica en la mayor presencia de trazadores de tráfico rodado en *Lauredal* y *Laboratory*, que podría explicarse por la resuspensión causada por los vehículos.

En las estaciones de muestreo *Naval* y *Tranqueru* fue posible diferenciar otros factores. Su ubicación, más apartada de la influencia de la industria siderúrgica, evitaría el probable enmascaramiento de otras fuentes como ocurre en *EMA*, *Lauredal* y *Laboratory*. En el factor asociado a la resuspensión de material crustal en *Naval* ($50 \pm 32\%$ de los DSPM) y *Tranqueru* ($20 \pm 20\%$ de los DSPM) no fue tan destacable la presencia de metales pesados como en las 3 estaciones restantes. Los otros 2 factores identificados en *Naval* fueron “Sínter/Siderurgia” ($8.0 \pm 11\%$ de los DSPM) y “Marino” ($16 \pm 23\%$ de los DSPM). En este último factor se observó cierta contaminación debido a las actividades de las inmediaciones portuarias. Los 2 factores restantes detectados en *Tranqueru* fueron “Industrial/Marino” ($32 \pm 28\%$ de los DSPM), en el que se detectó la contaminación antrópica por presencia de metales pesados, y “Combustión de biomasa” ($42 \pm 30\%$ de los DSPM).

Las políticas futuras de calidad del aire deben considerar medidas para la reducción de las emisiones de DSPM de fuentes antropogénicas para reducir su impacto en áreas urbanas/suburbanas industrializadas.

7. CONCLUSIONES GENERALES

En este capítulo se resumen las principales conclusiones obtenidas en la realización de esta tesis doctoral. Las conclusiones más detalladas de los resultados pueden consultarse al final de cada sección de resultados. El trabajo de investigación desarrollado pretende profundizar en el conocimiento del PM₁₀ y los depósitos atmosféricos secos (DSPM) en la zona oeste de la Aglomeración de Gijón, caracterizada por su alta actividad industrial y, especialmente, por la industria siderúrgica. A partir de este estudio se han obtenido las siguientes conclusiones.

- En la última década, las concentraciones de PM₁₀ se han reducido de manera generalizada en la Aglomeración de Gijón mientras que las concentraciones de PM_{2.5} han permanecido constantes, lo que indica una reducción en PM fundamentalmente primario. Los niveles de NO_x también se han reducido marcadamente (reducción de las emisiones de tráfico), mientras que los de O₃ han incrementado, excepto en una estación con alta influencia del tráfico, por lo que se atribuye el aumento al efecto de la reducción de NO_x en un ambiente urbano con la formación de O₃ limitada por los VOCs.
- La concentración promedio de PM₁₀ fue de $31 \pm 15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, manteniéndose por debajo del valor límite anual de la normativa, pero superando el valor anual guía de la OMS en sus nuevas guías de calidad del aire. La composición química de las muestras recogidas destaca por altos valores de concentración Fe, Mn, EC, As, Na y Cl⁻ respecto a otras estaciones urbanas españolas.
- Durante el periodo de confinamiento estricto debido a la pandemia COVID-19, se produjo un incremento del $9.1 \pm 67\%$ en la concentración de PM₁₀, fundamentalmente debido al incremento del SIA, favorecido por las condiciones meteorológicas.
- El análisis de contribución de fuentes mediante EPA PMF 5.0 permitió identificar 8 fuentes de contribución a PM₁₀: “Quema de biomasa” ($7.4 \pm 9.1\%$), “Combustión siderúrgica” ($7.8 \pm 6.0\%$), “Nitrato secundario” ($15 \pm 13\%$), “Sulfato secundario” ($6.0 \pm 14\%$), “Sínter” ($4.5 \pm 6.1\%$), “Fugitivas de resuspensión siderúrgica” ($28 \pm 17\%$), “Difusa local” (mezcla de resuspensión de productos de abrasión de frenos y ruedas,

y de metales industriales depositados sobre el firme de rodadura) ($12 \pm 9.4\%$) y “Aerosol marino” ($16 \pm 21\%$).

- Los niveles de DSPM, medidos en 5 estaciones ubicadas en el área de estudio, presentaron una alta variabilidad espacial y temporal. Los valores más altos se dieron en *EMA* ($1529 \pm 1544 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), que es la estación más cercana a la actividad siderúrgica, mientras que los más bajos fueron registrados en *Tranqueru* ($17 \pm 13 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), que es la estación más alejada de la actividad industrial y el entorno urbano. Durante las restricciones derivadas de la pandemia COVID-19 se detectaron reducciones significativas en los niveles de DSPM en las estaciones *EMA* ($97 \pm 78\%$), *Lauredal* ($74 \pm 122\%$), *Laboratory* ($91 \pm 89\%$) y *Naval* ($57 \pm 76\%$), pero no en *Tranqueru*, aunque estas reducciones deben tomarse con precaución debido a la variación en las dinámicas eólicas de los periodos comparados.
- Los análisis SEM a las muestras de DSPM exponen la presencia de numerosas partículas inferiores a $10 \mu\text{m}$, y por tanto susceptibles de entrar en el sistema respiratorio en caso de resuspensión. Destacan las partículas enriquecidas en Fe asociadas a la actividad siderúrgica (procesos de sinterizado, acería y altos hornos).
- La evaluación de riesgos para la salud humana en las muestras de DSPM recogidas en *EMA* y *Naval* indica que la vía con mayores riesgos potenciales para los elementos estudiados fue la ingestión. Se encontraron riesgos no cancerígenos para las concentraciones registradas de Fe y Pb, y riesgo cancerígeno para las concentraciones de As.
- El análisis de contribución de fuentes a DSPM mediante EPA PMF 5.0 permitió la identificación de 2 fuentes en las estaciones que presentaron mayores niveles de DSPM (*EMA*, *Lauredal* y *Laboratory*): “Sinter/Siderurgia” (contribuciones entre el $29 \pm 26\%$ y el $41 \pm 34\%$ a los DSPM) y “Resuspensión de crustal contaminado” (contribuciones entre el $51 \pm 32\%$ y el $68 \pm 26\%$). En *Naval* se identificaron estas 2 fuentes, con contribuciones del $8 \pm 11\%$ y $50 \pm 32\%$ respectivamente, junto con otra fuente marina responsable del $16 \pm 23\%$ de los DSPM. En *Tranqueru* se identificaron 3 fuentes: “Resuspensión de crustal contaminado” ($20 \pm 20\%$), “Industrial marino” ($32 \pm 28\%$) y “Combustión de biomasa” ($42 \pm 30\%$).

Los resultados presentados en esta tesis doctoral permiten identificar las principales fuentes de emisión de PM10 y DSPM en una zona caracterizada por su alta actividad industrial, que supone la contribución en altas proporciones de gran variedad de especies. Las medidas europeas, regionales y locales han permitido la reducción de la concentración de PM10 en la última década. No obstante, el estancamiento en las concentraciones de PM2.5, junto al aumento detectado en el PM secundario durante el confinamiento estricto derivado de la pandemia COVID-19, resaltan la relevancia de focalizarse en la disminución de SIA y SOA, mucho más compleja, para continuar mejorando la calidad del aire.

8. TRABAJOS FUTUROS

A partir de los resultados de esta tesis doctoral, se han identificado las siguientes carencias de conocimiento, que se proponen como potenciales líneas de investigación:

- **Caracterizar la carga y composición química de los depósitos atmosféricos con tamaño de partícula <10 μm** susceptible de ser resuspendido y afectar a los niveles de PM10. Analizar la variación espacial en relación con las potenciales fuentes de emisión de partículas. Conocer de manera más precisa su composición ayudaría a definir mejor su origen y favorecería la toma de decisiones de las medidas de mejora de calidad del aire para evitar tanto que sea depositado como que sea resuspendido. Esto tendría un efecto directo tanto en los niveles de PM10 como en DSPM en base a los análisis de contribución de fuentes.
- Realizar un **estudio paralelo de contribución de fuentes a PM10 mediante EPA PMF 5.0**, exclusivo de compuestos orgánicos para conocer cómo se comportan en el área de estudio y analizar los resultados de manera conjunta.
- **Evaluar el riesgo toxicológico en PM10** de las concentraciones de las especies potencialmente peligrosas considerando el riesgo cancerígeno y no cancerígeno.
- **Aumentar el tamaño muestral para el estudio de contribución de fuentes a DSPM** en las ubicaciones más afectadas por la actividad industrial, aumentando la potencia estadística de un modelo que permita discernir entre más factores y poder evaluar la influencia de las dinámicas eólicas en los niveles de DSPM registrados.
- **Ampliar la evaluación del riesgo toxicológico en DSPM** de las concentraciones de los elementos estudiados a las 5 las estaciones de muestreo, añadiendo el estudio de otras especies consideradas cancerígenas, como el Cd.

REFERENCIAS

- AAI ArcelorMittal, 2008. Resolución de 2 de mayo de 2008, de la Consejería de Medio Ambiente y Desarrollo Rural, por la que se otorga autorización ambiental integrada a instalación industrial. Expte. AAI-022/06.
- AAI ArcelorMittal, 2014. Resolución de 10 de noviembre de 2014, de la Consejería de Fomento, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente, por la que se modifica y actualiza la autorización ambiental integrada de la instalación industrial “Factorías de Gijón y Avilés”, ubicada en terrenos de los términos municipales de Gijón, Corvera de Asturias, Avilés, Carreño y Gozón. Exptes. AAI-22/13, AAI-82/06 y AAI-82/13.
- AAI Térmica de Aboño, 2008. Resolución de 23 de abril de 2008, de la Consejería de Medio Ambiente y Desarrollo Rural, por la que se otorga autorización ambiental integrada a instalación industrial. Expte. AAI-020/05.
- AAI Térmica de Aboño, 2019. Resolución de 22 de marzo de 2019, de la Consejería de Infraestructuras, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente, por la que se revisa la autorización ambiental integrada de la instalación industrial Central Térmica de Carbón de Aboño de la empresa Hidroeléctrica del Cantábrico, S.A., de acuerdo al capítulo V y anexo II del Reglamento de Emisiones Industriales. Expte. AAI-020/M1-16.
- Abdel-Shafy, H.I., Mansour, M.S.M., 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum* 25, 107–123. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>.
- Alastuey, A., Querol, X., Aas, W., Lucarelli, F., Pérez, N., Moreno, T., Cavalli, F., Areskou, H., Balan, V., Catrambone, M., Ceburnis, D., Cerro, J.C., Conil, S., Gevorgyan, L., Hueglin, C., Imre, K., Jaffrezo, J., Leeson, S.R., 2016. Geochemistry of PM 10 over Europe during the EMEP intensive measurement periods in summer 2012 and winter 2013. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 6107–6129. <https://doi.org/10.5194/acp-16-6107-2016>.

- Aldabe, J., Elustondo, D., Santamaría, C., Lasheras, E., Pandolfi, M., Alastuey, A., Querol, X., Santamaría, J.M., 2011. Chemical characterisation and source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain). *Atmospheric Research* 102, 191–205. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.07.003>.
- Almeida, S.M., Lage, J., Fernández, B., Garcia, S., Reis, M.A., Chaves, P.C., 2015. Chemical characterization of atmospheric particles and source apportionment in the vicinity of a steelmaking industry. *Science of the Total Environment* 521–522, 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.112>.
- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., Hopke, P.K., 2009. Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF₂. *Atmospheric Environment* 43, 2770–2780. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.039>.
- Amato, F., Moreno, T., Pandolfi, M., Querol, X., Alastuey, A., Delgado, A., Pedrero, M., Cots, N., 2010a. Concentrations, sources and geochemistry of airborne particulate matter at a major European airport. *Journal of Environmental Monitoring* 12, 854–862. <https://doi.org/10.1039/b925439k>.
- Amato, F., Querol, X., Johansson, C., Nagl, C., Alastuey, A., 2010b. A review on the effectiveness of street sweeping, washing and dust suppressants as urban PM control methods. *Science of The Total Environment* 408, 3070–3084. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.025>.
- Amodio, M., Catino, S., Dambruoso, P.R., de Gennaro, G., Di Gilio, A., Giungato, P., Laiola, E., Marzocca, A., Mazzone, A., Sardaro, A., Tutino, M., 2014. Atmospheric Deposition: Sampling Procedures, Analytical Methods, and Main Recent Findings from the Scientific Literature. *Advances in Meteorology* 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/161730>.
- Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Severi, M., Becagli, S., Gianelle, V.L., Colombi, C., Alves, C., Custódio, D., Nunes, T., Cerqueira, M., Pio, C., Eleftheriadis, K., Diapouli, E., Reche, C., Minguillón, M.C., Manousakas, M.I., Maggos, T., Vratolis, S., Harrison, R.M., Querol, X., 2016.

- AIRUSE-LIFE+: A harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 3289–3309. <https://doi.org/10.5194/acp-16-3289-2016>.
- Anadón, R., Roqueñí, N., 2009. Evidencias y efectos potenciales del cambio climático en Asturias. Consejería de Medio Ambiente, Ordenación del Territorio e Infraestructuras. Gobierno del Principado de Asturias. <https://ria.asturias.es/jspui/handle/123456789/365> (acceso 12.11.2021).
- APG, 2020. Memoria anual de 2019. Autoridad Portuaria de Gijón. <https://www.puertogijon.es/wp-content/uploads/2020/08/Memoria-2019.pdf> (acceso 13.3.21).
- ATSRD, 2004. Public Health Statement. Stronium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp159-c1-b.pdf> (acceso 29.12.21).
- Ayuntamiento de Gijón, 2015. Padrón de habitantes por barrios y sexo. <https://observa.gijon.es/explore/dataset/padron-de-habitantes-actual-poblacion-urbana-por-barrios-y-sexo/table/> (acceso 4.4.21).
- Baldelli, A., Trivanovic, U., Sipkens, T.A., Rogak, S.N., 2020. On determining soot maturity: A review of the role of microscopy- and spectroscopy-based techniques. *Chemosphere* 252, 126553. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126532>.
- Balmer, J.E., Hung, H., Yu, Y., Letcher, R.J., Muir, D.C.G., 2019. Sources and environmental fate of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Arctic. *Emerging Contaminants* 5, 128–142. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2019.04.002>.
- Banerjee, T., Murari, V., Kumar, M., Raju, M.P., 2015. Source apportionment of airborne particulates through receptor modeling: Indian scenario. *Atmospheric Research* 164–165, 167–187. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.04.017>.
- Belis, C.A., Karagulian, F., Larsen, B.R., Hopke, P.K., 2013. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor

models in Europe. *Atmospheric Environment* 69, 94–108.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.009>.

Belis, C.A., Pernigotti, D., Pirovano, G., Favez, O., Jaffrezo, J.L., Kuenen, J., Denier van Der Gon, H., Reizer, M., Riffault, V., Alleman, L.Y., Almeida, M., Amato, F., Angyal, A., Argyropoulos, G., Bande, S., Beslic, I., Besombes, J.L., Bove, M.C., Brotto, P., Calori, G., Cesari, D., Colombi, C., Contini, D., De Gennaro, G., Di Gilio, A., Diapouli, E., El Haddad, I., Elbern, H., Eleftheriadis, K., Ferreira, J., Vivanco, M.G., Gilardoni, S., Golly, B., Hellebust, S., Hopke, P.K., Izadmanesh, Y., Jorquera, H., Krajsek, K., Kranenburg, R., Lazzeri, P., Lenartz, F., Lucarelli, F., Maciejewska, K., Manders, A., Manousakas, M., Masiol, M., Mircea, M., Mooibroek, D., Nava, S., Oliveira, D., Paglione, M., Pandolfi, M., Perrone, M., Petralia, E., Pietrodangelo, A., Pillon, S., Pokorna, P., Prati, P., Salameh, D., Samara, C., Samek, L., Saraga, D., Sauvage, S., Schaap, M., Scotto, F., Sega, K., Siour, G., Tauler, R., Valli, G., Vecchi, R., Venturini, E., Vestenius, M., Waked, A., Yubero, E., 2020. Evaluation of receptor and chemical transport models for PM10 source apportionment. *Atmospheric Environment X* 5, 100053.
<https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2019.100053>.

Briffa, J., Sinagra, E., Blundell, R., 2020. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon* 6, 9.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>.

Briz-Redón, Á., Belenguer-Sapiña, C., Serrano-Aroca, Á., 2021. Changes in air pollution during COVID-19 lockdown in Spain: A multi-city study. *Journal of Environmental Sciences* 101, 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.07.029>.

Briz-Redón, Á., Belenguer-Sapiña, C., Serrano-Aroca, Á., 2022. A city-level analysis of PM2.5 pollution, climate and COVID-19 early spread in Spain. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 20, 395-403.
<https://doi.org/10.1007/s40201-022-00786-2>.

Brown, S.G., Lee, T., Norris, G.A., Roberts, P.T., Collett, J.L., Paatero, P., Worsnop, D.R., 2012. Receptor modeling of near-roadway aerosol mass spectrometer data in Las

- Vegas, Nevada, with EPA PMF. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 309–325. <https://doi.org/10.5194/acp-12-309-2012>.
- Brown, S.G., Eberly, S., Paatero, P., Norris, G.A., 2015. Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results. *Science of the Total Environment* 518–519, 626–635. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.022>.
- BSC, 2020. Barcelona Dust Forecast Center. Barcelona Supercomputing Center. <https://dust.aemet.es/forecast> (acceso 10.8.20).
- Callén, M.S., de la Cruz, M.T., López, J.M., Navarro, M. v., Mastral, A.M., 2009. Comparison of receptor models for source apportionment of the PM10 in Zaragoza (Spain). *Chemosphere* 76, 1120–1129. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.04.015>.
- Callén, M.S., López, J.M., Mastral, A.M., 2013. Influence of organic and inorganic markers in the source apportionment of airborne PM10 in Zaragoza (Spain) by two receptor models. *Environmental Science and Pollution Research* 20, 3240–3251. <https://doi.org/10.1007/S11356-012-1241-1>.
- Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L., Kroll, J.H., Chen, Q., Kessler, S.H., Massoli, P., Hildebrandt Ruiz, L., Fortner, E., Williams, L.R., Wilson, K.R., Surratt, J.D., Donahue, N.M., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., 2015. Elemental ratio measurements of organic compounds using aerosol mass spectrometry: Characterization, improved calibration, and implications. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 253–272. <https://doi.org/10.5194/acp-15-253-2015>.
- Cao, Z., Yang, Y., Lu, J., Zhang, C., 2011. Atmospheric particle characterization, distribution, and deposition in Xi'an, Shaanxi Province, Central China. *Environmental Pollution* 159, 577–584. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.10.006>.
- Cardoso, J., Almeida, S.M., Nunes, T., Almeida-Silva, M., Cerqueira, M., Alves, C., Rocha, F., Chaves, P., Reis, M., Salvador, P., Artiñano, B., Pio, C., 2018. Source apportionment of atmospheric aerosol in a marine dusty environment by

- ionic/composition mass balance (IMB). *Atmospheric Chemistry and Physics* 18, 13215–13230. <https://doi.org/10.5194/acp-18-13215-2018>.
- Carslaw, D.C., Ropkins, K., 2012. openair - An R package for air quality data analysis. *Environmental Modelling and Software* 27–28, 52–61. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2011.09.008>.
- Caseiro, A., Bauer, H., Schmidl, C., Pio, C.A., Puxbaum, H., 2009. Wood burning impact on PM10 in three Austrian regions. *Atmospheric Environment* 43, 2186–2195. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.012>.
- Cassee, F.R., Morawska, L., Peters, A., 2019. White paper: Ambient ultrafine particles: evidence for policy makers. [https://efca.net/files/WHITE%20PAPER-UFP%20evidence%20for%20policy%20makers%20\(25%20OCT\).pdf](https://efca.net/files/WHITE%20PAPER-UFP%20evidence%20for%20policy%20makers%20(25%20OCT).pdf) (acceso 4.3.2022).
- Castillo, S., Alastuey, A., Cuevas, E., Querol, X., Avila, A., 2017. Quantifying dry and wet deposition fluxes in two regions of contrasting African influence: The NE Iberian Peninsula and the Canary Islands. *Atmosphere* 8, 86. <https://doi.org/10.3390/atmos8050086>.
- Castrillón, L., Negral, L., Marañón, E., Suárez, B., Lara, R., 2020. Estudio de la naturaleza, origen y comportamiento de las partículas sedimentables atmosféricas en la zona oeste de Gijón y este de Carreño. Ref. SV-PA-19-06. Consejería de Administración Autonómica, Medio Ambiente y Cambio Climático. Gobierno del Principado de Asturias. <ftp://ftp.asturias.es/asturias/medioambiente/estudios%20e%20informes%20calidad%20del%20aire/estudio%20de%20la%20naturaleza,%20origen%20y%20comportamiento%20sedimentables%20gijon.pdf> (acceso 10.3.2021).
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., Putaud, J.-P., 2010. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurement Techniques* 3, 79-89. <https://doi.org/10.5194/amt-3-79-2010>.

- CCOO, 2019. La biomasa forestal y su potencial de desarrollo en Asturias. Comisiones Obreras de Asturias. <https://industria.ccoo.es/7f8d6367a7b38028315d0e002cd6eb65000060.pdf> (acceso 7.6.2021).
- Cementos Tudela Veguín, 2022. Fábrica de Cementos de Aboño <http://www.cementostudelaveguin.com/instalaciones.php?tipo=1&lugar=Abo%26ntilde%3Bo> (acceso 21.7.20).
- Cerro, J.C., Cerdà, V., Caballero, S., Bujosa, C., Alastuey, A., Querol, X., Pey, J., 2020. Chemistry of dry and wet atmospheric deposition over the Balearic Islands, NW Mediterranean: Source apportionment and African dust areas. *Science of the Total Environment* 747, 141187. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141187>.
- Cheng, H., He, J., Zou, X., Li, J., Liu, C., Liu, B., Zhang, C., Wu, Y., Kang, L., 2015. Characteristics of particle size for creeping and saltating sand grains in aeolian transport. *Sedimentology* 62, 1497–1511. <https://doi.org/10.1111/sed.12191>.
- Clarisse, L., Van Damme, M., Clerbaux, C., Coheur, P.F., 2019. Tracking down global NH₃ point sources with wind-adjusted superresolution. *Atmospheric Measurement Techniques* 12, 5457–5473. <https://doi.org/10.5194/amt-12-5457-2019>.
- Dall’Osto, M., Booth, M.J., Smith, W., Fisher, R., Harrison, R.M., 2008. A study of the size distributions and the chemical characterization of airborne particles in the vicinity of a large integrated steelworks. *Aerosol Science and Technology* 42, 981–991. <https://doi.org/10.1080/02786820802339587>.
- de Miguel, E., Iribarren, I., Chacon, E., Ordonez, A., Charlesworth, S., 2007. Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain). *Chemosphere* 66, 505–513. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.065>.
- Decreto 833/1975, de 6 de febrero, por el que se desarrolla la Ley38/1972, de 22 de protección del ambiente atmosférico. Ministerio de Planificación del Desarrollo.

Gobierno de España. <https://www.boe.es/buscar/pdf/1975/BOE-A-1975-8450-consolidado.pdf> (acceso 15.1.2020).

Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Utembe, S.R., Shallcross, D.E., Murrells, T.P., Passant, N.R., 2010. Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds. *Science of the Total Environment* 408, 3374–3381. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.013>.

DGT, 2020. Parque de vehículos 2019. Dirección General de Tráfico <https://www.dgt.es/es/seguridad-vial/estadisticas-e-indicadores/parque-vehiculos/tablas-estadisticas/2019/> (acceso 5.5.21).

Diamantopoulou, M., Skyllakou, K., Pandis, S.N., 2016. Estimation of the local and long-range contributions to particulate matter levels using continuous measurements in a single urban background site. *Atmospheric Environment* 134, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.015>.

Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente. Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea. <https://www.boe.es/doue/2005/023/L00003-00016.pdf> (acceso 13.12.21).

Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea. <https://www.boe.es/doue/2008/152/L00001-00044.pdf> (acceso 13.12.21).

Dolske, D.A., Gatz, D.F., 1985. A field intercomparison of methods for the measurement of particle and gas dry deposition (Illinois). *Journal of Geophysical Research* 90, 2076–2084. <https://doi.org/10.1029/jd090id01p02076>.

Du, Y., Gao, B., Zhou, H., Ju, X., Hao Hong and Yin, S., 2013. Health risk assessment of heavy metals in road dusts in urban parks of Beijing, China, en: Quan, X. (Ed.), 2013 International Symposium on Environmental Science and Technology,

- Procedia Environmental Sciences. Elsevier Science BV, pp. 299–309. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.04.039>.
- EDP, 2022. Central Térmica de Aboño. <https://espana.edp.com/es/abono> (acceso 19.2.20).
- EEA, 2020. Air quality in Europe - 2020 report. European Environmental Agency, EEA Report. <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2020-report> (acceso 27.2.2022).
- EEA, 2021a. Air quality in Europe 2021. European Environmental Agency. <https://doi.org/10.2800/549289> (acceso 14.3.2022).
- EEA, 2021b. ETC/ATNI Report 10/2021: Health risk assessments of air pollution. Estimations of the 2019 HRA, benefit analysis of reaching specific air quality standards and more. Eionet Portal. Environmental Protection Agency. <https://www.eionet.europa.eu/etcs/etc-atni/products/etc-atni-reports/etc-atni-report-10-2021-health-risk-assessments-of-air-pollution-estimations-of-the-2019-hra-benefit-analysis-of-reaching-specific-air-quality-standards-and-more> (acceso 12.4.2021).
- Escudero, M., Querol, X., Pey, J., Alastuey, A., Pérez, N., Ferreira, F., Alonso, S., Rodríguez, S., Cuevas, E., 2007. A methodology for the quantification of the net African dust load in air quality monitoring networks. *Atmospheric Environment* 41, 5516–5524. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.04.047>.
- FAEN, 2019. Energía en Asturias 2018. https://www.faen.es/wp-content/uploads/2016/06/BEPA_2018_04.pdf (acceso 24.1.2021).
- Fagerland, M.W., Sandvik, L., 2009. The Wilcoxon–Mann–Whitney test under scrutiny. *Statistics in Medicine* 28, 1487–1497. <https://doi.org/10.1002/SIM.3561>.
- Farmer, D.K., Boedicker, E.K., Debolt, H.M., 2020. Dry Deposition of Atmospheric Aerosols: Approaches, Observations, and Mechanisms. *Annual Review of Physical Chemistry* 72, 375–397. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-090519-034936>.

- Felicísimo, A.M., 1981. El clima de Asturias, en: Cañada, S. (Ed.), Enciclopedia Temática de Asturias 10, 200-202.
- Figgis, B., Guo, B., Javed, W., Ahzi, S., Rémond, Y., 2018. Dominant environmental parameters for dust deposition and resuspension in desert climates. *Aerosol Science and Technology* 52, 788–798. <https://doi.org/10.1080/02786826.2018.1462473>.
- Fox, J., Weisberg, S., 2019. *An R Companion to Applied Regression*, 3rd ed. Sage Publications Inc.
- Galindo, N., Clemente, Á., Yubero, E., Nicolás, J.F., Crespo, J., 2021. PM10 chemical composition at a residential site in the western mediterranean: Estimation of the contribution of biomass burning from levoglucosan and its isomers. *Environmental Research* 196, 110394. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110394>.
- Gautam, S., Hens, L., 2020. COVID 19: impact by and on the environment, health and economy. *Environment, Development and Sustainability* 1–2. <https://doi.org/10.1007/s10668-020-00818-7>.
- Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M.S., Catalano, A., 2020. Nickel: Human Health and Environmental Toxicology. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 17. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030679>.
- Giardina, M., Donato, A., Buffa, P., Contini, D., Cervone, A., Lombardo, C., Rocchi, F., 2019. Atmospheric dry deposition processes of particles on urban and suburban surfaces: Modelling and validation works. *Atmospheric Environment* 214, 116857. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116857>.
- Gieré, R., Querol, X., 2010. Solid particulate matter in the atmosphere. *Elements* 6, 215–222. <https://doi.org/10.2113/gselements.6.4.215>.
- Gilbert, R.O., 1987. *Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring*. Wiley, New York.

- Godoy, M.L.D.P., Godoy, J.M., Artaxo, P., 2005. Aerosol source apportionment around a large coal fired power plant—Thermoelectric Complex Jorge Lacerda, Santa Catarina, Brazil. *Atmospheric Environment* 39, 5307–5324. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.05.033>.
- González, F., Anadón, R., 2011. Análisis de Escenarios de Cambio Climático en Asturias. Consejería de Medio Ambiente, Ordenación del Territorio e Infraestructuras. Gobierno del Principado de Asturias. <https://medioambiente.asturias.es/documents/646140/754464/escenarios+cambio+climatico+web+af.pdf/75f44fe3-a72d-c830-6c57-da9647a74d32>
- GPA, 2014. Plan de Mejora de la Calidad del Aire en la Aglomeración de Gijón (ES0304). Consejería de Fomento Ordenación del Territorio y Medio Ambiente. Gobierno del Principado de Asturias. ftp://ftp.asturias.es/asturias/medioambiente/Planes%20de%20mejora%20de%20la%20calidad%20del%20aire/Planes%202014-16/03-Plan_mejora_calidad_aire_Gijon.pdf (acceso 9.8.2021).
- GPA, 2017. Plan de mejora de la calidad del aire en la Aglomeración área de Gijón (ES0309). Consejería de Infraestructuras, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente. Gobierno del Principado de Asturias. ftp://ftp.asturias.es/asturias/medioambiente/Planes%20de%20mejora%20de%20la%20calidad%20del%20aire/Planes%202017-19/01-Plan_mejora_calidad_del_aire_Gijon_ES0309_julio_2017.pdf (acceso 9.8.2021),
- GPA, 2019. Evolución del conocimiento sobre el Cambio Climático en Asturias. Diez años después de CLIMAS. Gobierno del Principado de Asturias. <https://medioambiente.asturias.es/documents/646140/0/revista+climasA4-2020-6+%282%29.pdf/e30cb4f5-b751-b195-f247-39bc996ecd70> (acceso 7.5.2021).
- GPA, 2020. Disposiciones BOPA en materia de coronavirus COVID-19. Gobierno del Principado de Asturias. <https://coronavirus.asturias.es/bopa1> (acceso 8.10.21).
- GPA, 2021. Plan aire Gijón oeste: Plan de acción a corto plazo para la reducción de los niveles de partículas en suspensión en la atmósfera de la zona oeste de Gijón.

Gobierno del Principado de Asturias.
<ftp://ftp.asturias.es/asturias/medioambiente/Planes%20de%20mejora%20de%20la%20calidad%20del%20aire/Planes%202021-23/PLAN%20AIRE%20GIJON%20OESTE.pdf> (acceso 2.4.2022).

Guo, Y., Gao, X., Zhu, T., Luo, L., Zheng, Y., 2017. Chemical profiles of PM emitted from the iron and steel industry in northern China. *Atmospheric Environment* 150, 187–197. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.11.055>.

Hamdan, N.M., Alawadhi, H., Shameer, M., 2021. Characterization of PM_{2.5} at a traffic site using several integrated analytical techniques. *X-Ray Spectrometry* 50, 106–120. <https://doi.org/10.1002/XRS.3201>.

Heal, M.R., Kumar, P., Harrison, R.M., 2012. Particles, air quality, policy and health. *Chemical Society Reviews* 41, 6606–6630. <https://doi.org/10.1039/c2cs35076a>.

Heald, C.L., Kroll, J.H., Jimenez, J.L., Docherty, K.S., Decarlo, P.F., Aiken, A.C., Chen, Q., Martin, S.T., Farmer, D.K., Artaxo, P., 2010. A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere. *Geophysical Research Letters* 37. <https://doi.org/10.1029/2010GL042737>.

Herut, B., Nimmo, M., Medway, A., Chester, R., Krom, M.D., 2001. Dry atmospheric inputs of trace metals at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): sources and fluxes. *Atmospheric Environment* 35, 803–813. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00216-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00216-8).

Hidy, G.M., 1994. *Atmospheric Sulfur and Nitrogen Oxides: Eastern North American Source-Receptor Relationships*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-21262-1>.

Hinds, W.C., Zhu, Y., 2022. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 3rd Ed. Wiley.

Hleis, D., Fernández-Olmo, I., Ledoux, F., Kfoury, A., Courcot, L., 2013. Chemical profile identification of fugitive and confined particle emissions from an integrated iron and steelmaking plant. *Journal of Hazardous Materials* 250–251, 246–255. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.080>.

- Hopke, P.K., 2016. Review of receptor modeling methods for source apportionment. *J Air and Waste Management Association* 66, 237–259. <https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1140693>.
- Hopke, P.K., Dai, Q., Li, L., Feng, Y., 2020. Global review of recent source apportionments for airborne particulate matter. *Science of The Total Environment* 740, 140091. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140091>.
- Huang, J., Liu, Q., Guo, X., 2019. Short-Term Effects of Particulate Air Pollution on Human Health. *Encyclopedia of Environmental Health* 655–662. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10991-1>.
- IARC, 2012a. Chemical agents and related occupations. International Agency for Research on Cancer. Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. World Health Organization. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans / World Health Organization, International Agency for Research on Cancer 100 F, 9–562. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK304416/> (acceso 13.1.2021).
- IARC, 2012b. Arsenic, metals, fibres, and dusts. International Agency for Research on Cancer. World Health Organization. IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum 100, 11–465. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK304375/> (acceso 1.9.2021).
- IARC, 2013. Air pollution and cancer. International Agency for Research on Cancer. World Health Organization. <https://www.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/07/AirPollutionandCancer161.pdf> (acceso 21.2.21).
- IARC, 2016. Outdoor Air Pollution. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 109. International Agency for Research on Cancer. World Health Organization. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK368024/> (acceso 25.2.21).
- IASI, 2021. Global ammonia point sources as seen by IASI satellite instruments. Université Libre de Bruxelles. Spectroscopy, Quantum Chemistry and Atmospheric Remote Sensing Service. <https://squares.ulb.be//NH3-IASI.html>. (acceso 12.4.21).

- IDEPA, 2021. Demografía y población. Instituto de Desarrollo Económico del Principado de Asturias. <https://www.idepa.es/> (acceso 20.6.21).
- INE, 2008. Encuesta de Hogares y Medio Ambiente 2008. VIVIENDAS: Clasificación por características. de la Vivienda. Instituto Nacional de Estadística. <https://www.ine.es/jaxi/Tabla.htm?path=/t25/p500/2008/p01/l0/&file=01007.px&L=0> (acceso 23.3.21).
- INE, 2021. Población por municipios y sexo. Instituto Nacional de Estadística. <https://www.ine.es/jaxiT3/Datos.htm?t=2886> (acceso 23.3.21).
- Izquierdo, J., 2017. Estudio de los niveles, composición y contribución de fuentes en el material particulado en suspensión en el sur de la ciudad de Gijón. Tesis doctoral. Universidad de Oviedo. <https://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/45001> (acceso 1.8.2022).
- Jaén, C., Villasclaras, P., Fernández, P., Grimalt, J.O., Udina, M., Bedia, C., van Drooge, B.L., 2021. Source Apportionment and Toxicity of PM in Urban, Sub-Urban, and Rural Air Quality Network Stations in Catalonia. *Atmosphere* 12, 774. <https://doi.org/10.3390/atmos12060744>
- Jedynska, A., Hoek, G., Wang, M., Eeftens, M., Cyrys, J., Beelen, R., Cirach, M., de Nazelle, A., Keuken, M., Visschedijk, A., Nystad, W., Akhlaghi, H.M., Meliefste, K., Nieuwenhuijsen, M., de Hoogh, K., Brunekreef, B., Kooter, I.M., 2015. Spatial variations of levoglucosan in four European study areas. *Science of The Total Environment* 505, 1072–1081. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.091>.
- Jephcote, C., Hansell, A.L., Adams, K., Gulliver, J., 2021. Changes in air quality during COVID-19 ‘lockdown’ in the United Kingdom. *Environmental Pollution* 272, 116011. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116011>.
- Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Donahue, N.M., Prevot, A.S.H., Zhang, Q., Kroll, J.H., DeCarlo, P.F., Allan, J.D., Coe, H., Ng, N.L., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Grieshop, A.P., Robinson, A.L., Duplissy, J., Smith, J.D., Wilson, K.R., Lanz, V.A., Hueglin, C., Sun, Y.L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J.M., Collins, D.R., Cubison,

- M.J., Dunlea, E.J., Huffman, J.A., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Williams, P.I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shiono, A., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Dzepina, K., Kimmel, J.R., Sueper, D., Jayne, J.T., Herndon, S.C., Trimborn, A.M., Williams, L.R., Wood, E.C., Middlebrook, A.M., Kolb, C.E., Baltensperger, U., Worsnop, D.R., 2009. Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science* 326, 1525–1529. <https://doi.org/10.1126/science.1180353>.
- Jiun-horng, T., Kuo-hsiung, L., Chih-yu, C., Jian-yuan, D., Ching-guan, C., Hung-lung, C., 2007. Chemical constituents in particulate emissions from an integrated iron and steel facility. *Journal of Hazardous Materials* 147, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.054>.
- Katsoyiannis, A., Terzi, E., Cai, Q.Y., 2007. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? *Chemosphere* 69, 1337–1339. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.084>.
- Kawahara, M., Konoha, K., Nagata, T., Sadakane, Y., 2007. Aluminum and Human Health: Its Intake, Bioavailability and Neurotoxicity. *Biomedical Research on Trace Elements* 18, 211–220. <https://doi.org/10.11299/brte.18.211>.
- Kendall, M.G., 1975. Rank correlation methods, 4th Ed. Charles Griffin.
- Kennedy, N.J., Hinds, W.C., 2002. Inhalability of large solid particles. *Journal of Aerosol Science* 33, 237–255. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(01\)00168-9](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(01)00168-9).
- Khalifa, S.A.M., Swilam, M.M., El-wahed, A.A.A., Du, M., El-seedi, H.H.R., Kai, G., Masry, S.H.D., Abdel-daim, M.M., Zou, X., Halabi, M.F., 2021. Beyond the Pandemic: COVID-19 Pandemic Changed the Face of Life. *Environmental Research and Public Health* 18, 5645. <https://doi.org/10.3390/ijerph18115645>.
- Kim, K.H., Kabir, E., Kabir, S., 2015. A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment International* 74, 136–143. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2014.10.005>.

- Kottek, M., Grieser, J., Beck, C., Rudolf, B., Rubel, F., 2006. World map of the Köppen-Geiger climate classification updated. *Meteorologische Zeitschrift* 15, 259–263. <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2006/0130>.
- Křůmal, K., Mikuška, P., Večeřa, Z., 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in PM1 aerosols in urban areas. *Atmospheric Environment* 67, 27–37. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.033>.
- Kruskal, W.H., Wallis, W.A., 1952. Use of Ranks in One-Criterion Variance Analysis. *Journal of the American Statistical Association* 47, 583. <https://doi.org/10.2307/2280779>.
- Kulmala, M., Petäjä, T., Nieminen, T., Sipilä, M., Manninen, H.E., Lehtipalo, K., Dal Maso, M., Aalto, P.P., Junninen, H., Paasonen, P., Riipinen, I., Lehtinen, K.E.J., Laaksonen, A., Kerminen, V.M., 2012. Measurement of the nucleation of atmospheric aerosol particles. *Nature Protocols* 7, 1651–1667. <https://doi.org/10.1038/nprot.2012.091>.
- Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H.E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Järvinen, E., Äijälä, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto, P.P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin, R.L., Duplissy, J., Vehkamäki, H., Bäck, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurtén, T., Johnston, M. v., Smith, J.N., Ehn, M., Mentel, T.F., Lehtinen, K.E.J., Laaksonen, A., Kerminen, V.M., Worsnop, D.R., 2013. Direct observations of atmospheric aerosol nucleation. *Science* 339, 943–946. <https://doi.org/10.1126/science.1227385>.
- Kumari, P., Toshniwal, D., 2020. Impact of lockdown on air quality over major cities across the globe during COVID-19 pandemic. *Urban Climate* 34, 100719. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2020.100719>.
- Lara, R., Suárez-Peña, B., Megido, L., Negral, L., Rodríguez-Iglesias, J., Fernández-Nava, Y., Castrillón, L., 2021. Health risk assessment of potentially toxic elements in the dry deposition fraction of settleable particulate matter in urban and suburban

- locations in the city of Gijón, Spain. *Journal of Environmental Chemistry* 9, 106794. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106794>.
- Lara, R., Megido, L., Negral, L., Suárez-Peña, B., Castrillón, L., 2022. Impact of COVID-19 restrictions on the dry deposition fraction of settleable particulate matter at three industrial urban / suburban locations in northern Spain. *Atmospheric Environment* 284, 119216. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119216>.
- Levin, Z., Cotton, W.R. (Eds.), 2009. *Aerosol Pollution Impact on Precipitation. A Scientific Review*. Springer, Link. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8690-8>.
- Li, J., Zheng, B., He, Y., Zhou, Y., Chen, X., Ruan, S., Yang, Y., Dai, C., Tang, L., 2018. Antimony contamination, consequences and removal techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 156, 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.024>.
- Lide, D.R. (ed), 2005. *Physical Constants of Organic Compounds*, en: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press. <http://www.hbepnetbase.com>.
- Lovric, M., Pavlovic, K., Vukovic, M., Grange, S.K., Haberl, M., Kern, R., 2021. Understanding the true effects of the COVID-19 lockdown on air pollution by means of machine learning. *Environmental Pollution* 274, 115900. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115900>.
- Lu, X., Zhang, X., Li, L.Y., Chen, H., 2014. Assessment of metals pollution and health risk in dust from nursery schools in Xi'an, China. *Environmental Research* 128, 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2013.11.007>.
- Lucchini, R.G., Aschner, M., Kim, Y., Saric, M., 2015. Manganese, en: Nordberg, G.F., Fowler, B.A., Nordberg, M. (Eds.), *Handbook on the Toxicology of Metals*, Vol. I & II, 4th Edition. Academic Press LTD Elsevier Science LTD, pp. 975-1011. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00045-7>.
- Luo, X.S., Ding, J., Xu, B., Wang, Y.J., Li, H.B., Yu, S., 2012. Incorporating bioaccessibility into human health risk assessments of heavy metals in urban park soils. *Science of The Total Environment* 424, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.053>.

- Machado, M., Santos, J.M., Reisen, V.A., Reis, N.C., Mavroidis, I., Lima, A.T., 2018. A new methodology to derive settleable particulate matter guidelines to assist policy-makers on reducing public nuisance. *Atmospheric Environment* 182, 242–251. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.02.032>.
- Manojkumar, N., Jose, J., Guptha, G., Bhardwaj, A., Srimuruganandam, B, 2022. Mass, composition, and sources of particulate matter in residential and traffic sites of an urban environment. *Environmental Geochemistry and Health* 2022 1–20. <https://doi.org/10.1007/S10653-022-01327-4>.
- Mann, H.B., 1945. Nonparametric Tests Against Trend. *The Econometric Society Stable* 13, 245–259. <http://dx.doi.org/10.2307/1907187>.
- Mari, M., Sánchez-Soberón, F., Audí-Miró, C., van Drooge, B.L., Soler, A., Grimalt, J.O., Schuhmacher, M., 2016. Source Apportionment of Inorganic and Organic PM in the Ambient Air around a Cement Plant: Assessment of Complementary Tools. *Aerosol and Air Quality Research* 16, 3230–3242. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.06.0276>.
- Martins, V., Moreno, T., Minguillón, M.C., van Drooge, B.L., Reche, C., Amato, F., de Miguel, E., Capdevila, M., Centelles, S., Querol, X., 2016. Origin of inorganic and organic components of PM_{2.5} in subway stations of Barcelona, Spain. *Environmental Pollution* 208, 125–136. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.07.004>.
- Mbengue, S., Alleman, L.Y., Flament, P., 2017. Metal-bearing fine particle sources in a coastal industrialized environment. *Atmospheric Research* 183, 202–211. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.08.014>.
- Megido, L., Negral, L., Castrillón, L., Marañón, E., Fernández-Nava, Y., Suárez-Peña, B., 2016a. Traffic tracers in a suburban location in northern Spain: relationship between carbonaceous fraction and metals. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 8669–8678. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5955-8>.
- Megido, L., Suarez-Pena, B., Negral, L., Castrillon, L., Suarez, S., Fernandez-Nava, Y., Maranon, E., 2016b. Relationship between physico-chemical characteristics and

- potential toxicity of PM10. *Chemosphere* 162, 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.067>.
- Megido, L., Negral, L., Castrillón, L., Fernández-Nava, Y., Suárez-Peña, B., Marañón, E., 2017a. Impact of secondary inorganic aerosol and road traffic at a suburban air quality monitoring station. *Journal of Environmental Management* 189, 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.032>.
- Megido, L., Negral, L., Castrillón, L., Suárez-Peña, B., Fernández-Nava, Y., Marañón, E., 2017b. Enrichment factors to assess the anthropogenic influence on PM10 in Gijón (Spain). *Environmental Science and Pollution Research* 24, 711–724. <https://doi.org/10.1007/S11356-016-7858-8>.
- Mészáros, E., 1999. *Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry*. Akadémiai Kiadó.
- MFOM, 2019. Estudio de la cadena de costes del tráfico de graneles sólidos industriales en puertos españoles. Ministerio de Fomento. Gobierno de España. https://observatorio.puertos.es/DOC_PUBLICOS/Estudio%20de%20la%20cadena%20de%20costes%20del%20tr%C3%A1fico%20de%20graneles%20s%C3%B3lidos%20industriales.pdf (acceso 8.10.22).
- Minguillón, M.C., Perron, N., Querol, X., Szidat, S., Fahrni, S.M., Alastuey, A., Jimenez, J.L., Mohr, C., Ortega, A.M., Day, D.A., Lanz, V.A., Wacker, L., Reche, C., Cusack, M., Amato, F., Kiss, G., Hoffer, A., Decesari, S., Moretti, F., Hillamo, R., Teinilä, K., Seco, R., Peñuelas, J., Peñuelas, P., Metzger, A., Schallhart, S., Hansel, A., Burkhardt, J.F., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2011. Fossil versus contemporary sources of fine elemental and organic carbonaceous particulate matter during the DAURE campaign in Northeast Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 12067–12084. <https://doi.org/10.5194/acp-11-12067-2011>.
- MITERD, 2020. Datos oficiales Calidad del Aire 2019. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Gobierno de España. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/evaluacion-datos/datos/Datos_oficiales_2019.aspx (acceso 18.7.22).

- MITERD, 2021a. Informes de Evaluación de Calidad del Aire en España. Ministerio para la Transición Ecológica y Reto Demográfico. Gobierno de España. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/evaluacion-datos/datos/Historico_calidad_aire.aspx (acceso 26.6.22).
- MITERD, 2021b. Histórico de Informes de Episodios Naturales. PM10 - Descuentos de todas las estaciones. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Gobierno de España. <https://www.miteco.gob.es/ca/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/evaluacion-datos/fuentes-naturales/anuales.aspx> (acceso 27.9.22).
- Mohapatra, K., Biswal, S.K., 2014. Effect of particulate matter (PM) on plants, climate, ecosystem and human health. *International Journal of Advanced Technology in Engineering and Science* 2, 118–129. http://ijates.com/images/short_pdf/1404370755_P118-129.pdf.
- Mohmand, J., Eqani, S.A.M.A.S., Fasola Mauro and Alamdar, A., Mustafa, I., Ali, N., Liu Liangpo and Peng, S., Shen, H., 2015. Human exposure to toxic metals via contaminated dust: Bio-accumulation trends and their potential risk estimation. *Chemosphere* 132, 142–151. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.004>.
- Monks, P.S., Archibald, A.T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Fowler, D., Granier, C., Law, K.S., Mills, G.E., Tarasova, O., Thouret, V., von Schneidemesser, E., Sommariva, R., Wild, O., Wild, O., Williams, M.L., 2015. Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 8889-8973. <https://doi.org/10.5194/acp-15-8889-2015>.
- Morakinyo, O.M., Mokgobu, M.I., Mukhola, M.S., Hunter, R.P., 2016. Health Outcomes of Exposure to Biological and Chemical Components of Inhalable and Respirable Particulate Matter. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 13, 592. <https://doi.org/10.3390/ijerph13060592>.

- Moreno, T., Jones, J.P., Richards, R.J., 2004. Characterisation of aerosol particulate matter from urban and industrial environments: examples from Cardiff and Port Talbot, South Wales, UK. *Science of the Total Environment* 334, 337–346. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.074>.
- Muñoz Jiménez, J., 1982. *Geografía de Asturias, Volumen I: Geografía física, el relieve, el clima y las aguas*. Ayalga.
- NAAPS, 2020. NRL Monterey Aerosol Page. <https://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/> (acceso 9.8.22).
- Nava, S., Lucarelli, F., Amato, F., Becagli, S., Calzolari, G., Chiari, M., Giannoni, M., Traversi, R., Udisti, R., 2015. Biomass burning contributions estimated by synergistic coupling of daily and hourly aerosol composition records. *Science of the Total Environment* 511, 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.034>.
- Negral, L., Moreno-Grau, S., Moreno, J., Querol, X., Viana, M.M., Alastuey, A., 2008. Natural and Anthropogenic Contributions to PM₁₀ and PM_{2.5} in an Urban Area in the Western Mediterranean Coast. *Water, Air and Soil Pollution* 192, 227–238. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9650-y>.
- Negral, L., Suárez-Peña, B., Amado, Á., Megido, L., Lara, R., Marañón, E., Castrillón, L., 2021. Settleable matter in a highly industrialized area: Chemistry and health risk assessment. *Chemosphere* 274, 129751. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129751>.
- Negral, L., Suarez-Pena, B., Zapico, E., Fernandez-Nava, Y., Megido, L., Moreno, J., Maranon, E., Castrillon, L., 2020. Anthropogenic and meteorological influences on PM₁₀ metal/semi-metal concentrations: Implications for human health. *Chemosphere* 243. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125347>.
- Nriagu, J.O., 1989. Natural Versus Anthropogenic Emissions of Trace Metals to the Atmosphere. *Control and Fate of Atmospheric Trace Metals* 3–13. https://doi.org/10.1007/978-94-009-2315-7_1.

- Oduber, F., Calvo, A.I., Castro, A., Blanco-Alegre, C., Alves, C., Calzolari, G., Nava, S., Lucarelli, F., Nunes, T., Barata, J., Fraile, R., 2021. Characterization of aerosol sources in León (Spain) using Positive Matrix Factorization and weather types. *Science of the Total Environment* 754. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142045>.
- Oliveira, C., Martins, Natércia, J.T., Pio, C., Cerqueira, M., Matos, M., Silva, H., Oliveira, C., Filomena, C., 2011. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. *Chemosphere* 83(11), 1588-96. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.011>
- Oliveira, M., Slezakova, K., Delerue-Matos, C., Pereira, M.C., Morais, S., 2019. Children environmental exposure to particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons and biomonitoring in school environments: A review on indoor and outdoor exposure levels, major sources and health impacts. *Environment International* 124, 180–204. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.052>.
- OMS, 2001. Chapter 6.8 Manganese. *Air Quality Guidelines*, 2nd ed., World Health Organization. https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0003/123078/AQG2ndEd_6_8Manganese.pdf (acceso 14.3.22).
- OMS, 2006. Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution. Convention Task Force on the Health Aspects of Air Pollution. World Health Organization. Regional Office for Europe & Joint WHO/Convention Task Force on the Health Aspects of Air Pollution. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/107872> (acceso 19.10.21).
- OMS, 2013. Health Effects of Particulate Matter. Policy implications for countries in eastern Europe, Caucasus and central Asia. World Health Organization, Health Effects of Ambient Air Pollution. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4569-9_10.
- OMS, 2020. COVID-19: Cronología de la actuación de la OMS. Organización Mundial de la Salud. <https://www.who.int/es/news/item/27-04-2020-who-timeline---covid-19> (acceso 8.10.22).

- OMS, 2021. WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. World Health Organization. Geneva. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240034228> (acceso 24.5.2022).
- Ostro, B., Tobias, A., Querol, X., Alastuey, A., Amato, F., Pey, J., Pérez, N., Sunyer, J., 2011. The effects of particulate matter sources on daily mortality: A case-crossover study of Barcelona, Spain. *Environmental Health Perspectives* 119, 1781–1787. <https://doi.org/10.1289/ehp.1103618>.
- Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5, 111–126. <https://doi.org/10.1002/env.3170050203>.
- Pachon, J.E., Weber, R.J., Zhang, X., Mulholland, J.A., Russell, A.G., 2013. Revising the use of potassium (K) in the source apportionment of PM_{2.5}. *Atmospheric Pollution Research* 4, 14–21. <https://doi.org/10.5094/APR.2013.002>.
- Pandolfi, M., Alastuey, A., Perez, N. Reche, C- Castro, I., Shatalov, V., Querol, X., 2016. Trends analysis of PM source contributions and chemical tracers in NE Spain during 2004-2014: a multi-exponential approach. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 11787-11805. <https://doi.org/10.5194/acp-16-11787-2016>.
- Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., de la Rosa, J.D., Mantilla, E., de la Campa, A.S., Querol, X., Pey, J., Amato, F., Moreno, T., 2011. Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: Impact of shipping emissions. *Environmental Science and Pollution Research* 18, 260–269. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0373-4>.
- Pay, M.T., Gangoiti, G., Guevara, M., Napelenok, S., Querol, X., Jorba, O., García-Pando, C.P., 2019. Ozone source apportionment during peak summer events over southwestern Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics* 19, 5467–5494. <https://doi.org/10.5194/acp-19-5467-2019>.
- Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., 2013. PM₁₀ and PM_{2.5} sources at an insular location in the western Mediterranean by using source apportionment techniques. *Science*

- of The Total Environment 456–457, 267–277.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.084>.
- Ponka, P., Tenenbein, M., Eaton, J.W., 2015. Iron, en: Nordberg, G.F., Fowler, B.A., Nordberg, M. (Eds.), Handbook on the Toxicology of Metals, Vol. I & II, 4th Ed. Academic Press LTD-Elsevier Science LTD, pp. 879–902.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00041-X>.
- Pósfai, M., Molnár, Á., 2000. Aerosol particles in the troposphere: A mineralogical introduction. Environmental Mineralogy. <https://doi.org/10.1180/EMU-notes.2.6>.
- Poulain, L., Spindler, G., Grüner, A., Tuch, T., Stieger, B., Pinxteren, D. van, Petit, J.E., Favez, O., Herrmann, H., Wiedensohler, A., 2020. Multi-year ACSM measurements at the central European research station Melpitz (Germany)-Part 1: Instrument robustness, quality assurance, and impact of upper size cutoff diameter. Atmospheric Measurement Techniques 13, 4973–4994.
<https://doi.org/10.5194/amt-13-4973-2020>.
- PRTR, 2020. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. <http://www.prtr.es/informes/industrialactivitypollutant.aspx> (acceso 6.8.21).
- Pun, B.K., Griffin, R.J., Seigneur, C., Seinfeld, J.H., 2002. Secondary organic aerosol 2. Thermodynamic model for gas/particle partitioning of molecular constituents. Journal of Geophysical Research Atmospheres 107, AAC 4-1-AAC 4-15.
<https://doi.org/10.1029/2001jd000542>.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Mantilla, E., Ruiz, C.R., 2001. Monitoring of PM10 and PM2.5 around primary particulate anthropogenic emission sources. Atmospheric Environment 35, 845–858. [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(00\)00387-3](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(00)00387-3).
- Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez-de-la-Campa, A., Plana, F., Ruiz, C.R., 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. Atmospheric Environment 36, 3113–3125. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00257-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00257-1).

- Querol, X., Alastuey, A., Pandolfi, M., Reche, C., Pérez, N., Minguillón, M.C., Moreno, T., Viana, M., Escudero, M., Orío, A., Pallarés, M., Reina, F., 2014. 2001-2012 trends on air quality in Spain. *Science of the Total Environment* 490, 957–969. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.074>.
- Querol, X., Massagué, J., Alastuey, A., Moreno, T., Gangoiti, G., Mantilla, E., Duéguez, J.J., Escudero, M., Monfort, E., Pérez García-Pando, C., Petetin, H., Jorba, O., Vázquez, V., de la Rosa, J., Campos, A., Muñóz, M., Monge, S., Hervás, M., Javato, R., Cornide, M.J., 2021. Lessons from the COVID-19 air pollution decrease in Spain: Now what? *Science of the Total Environment* 779, 146380. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146380>.
- Raja, O.R., Sobhanardakani, S., Cheraghi, M., 2016. Health risk assessment of citrus contaminated with heavy metals in Hamedan city, potential risk of Al and Cu. *Environmental Health Engineering and Management Journal* 3, 131–135. <https://doi.org/10.15171/ehem.2016.11>.
- Rani, N., Sastry, B.S., Dey, K., 2019. Assessment of metal contamination and the associated human health risk from dustfall deposition: a study in a mid-sized town in India. *Environmental Science and Pollution Research* 26, 23173–23191. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05539-7>.
- Ravindra, K., Singh, T., Vardhan, S., Shrivastava, A., Singh, S., Kumar, P., Mor, S., 2022. COVID-19 pandemic: What can we learn for better air quality and human health? *Journal of Infection Public Health* 15, 187–198. <https://doi.org/10.1016/j.jiph.2021.12.001>.
- Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. Ministerio de la Presidencia, Relaciones con las Cortes y Memoria Democrática. Gobierno de España. <https://www.boe.es/eli/es/rd/2011/01/28/102/con> (acceso 12.12.2021).
- Real Decreto 463/2020, de 14 de marzo, por el que se declara el estado de alarma para la gestión de la situación de crisis sanitaria ocasionada por el COVID-19 (BOE núm. 67, de 14 de marzo de 2020). Ministerio de la Presidencia, Relaciones con

- las Cortes y Memoria Democrática. Gobierno de España. <https://www.boe.es/boe/dias/2020/03/14/> (acceso 26.9.20).
- Robinson, A.L., Donahue, N.M., Shrivastava, M.K., Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Grieshop, A.P., Lane, T.E., Pierce, J.R., Pandis, S.N., 2007. Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging. *Science* (1979) 315, 1259–1262. <https://doi.org/10.1126/science.1133061>.
- Rodríguez-Urrego, D., Rodríguez-Urrego, L., 2020. Air quality during the COVID-19: PM 2.5 analysis in the 50 most polluted capital cities in the world. *Environmental Pollution* 266, 115042. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115042>.
- Salvador, P., Alonso, D.G., Querol, X., 2004. Identification and characterisation of sources of PM 10 in Madrid (Spain) by statistical methods. *Atmospheric Environment* 38, 435–447. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.09.070>.
- Sancho, J.M., Riesco, J., Jiménez, C., Escuin, M.C., Montero, J., López, M., 2012. Atlas de Radiación Solar en España utilizando datos del SAF de Clima de EUMETSAT. https://repositorio.aemet.es/bitstream/20.500.11765/2531/1/atlasradiacion_cal2013.pdf (acceso 26.3.2021)
- Santos, J.M., Reis Jr., N.C., Galvao Elson Silva and Silveira, A., Goulart, E.V., Lima, A.T., 2017. Source apportionment of settleable particles in an impacted urban and industrialized region in Brazil. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 22026–22039. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9677-y>.
- Sato, K., Ikemori, F., Ramasamy, S., Fushimi, A., Kumagai, K., Iijima, A., Morino, Y., 2021. Four- and five-carbon dicarboxylic acids present in secondary organic aerosol produced from anthropogenic and biogenic volatile organic compounds. *Atmosphere* 12. <https://doi.org/10.3390/atmos12121703>.
- Schauer, J.J., Lough, G.C., Shafer, M.M., Christensen, W.F., Srndt, M.F., DeMinter, J.T., Park, J.-S., 2006. Characterization of Metals Emitted from Motor Vehicles. Health Effects Institute. <https://www.healtheffects.org/publication/characterization-metals-emitted-motor-vehicles> (acceso 18.12.21).

- Sehmel, G.A., 1980. Particle resuspension: A review. *Environmental International* 4, 107–127. [https://doi.org/10.1016/0160-4120\(80\)90005-7](https://doi.org/10.1016/0160-4120(80)90005-7).
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 3rd Ed. John Wiley & Sons, Inc.
- Sen, P.K., 1968. Estimates of the Regression Coefficient Based on Kendall's Tau. *Journal of the American Statistical Association* 63, 1379–1389. <https://doi.org/10.1080/01621459.1968.10480934>.
- Shapiro, S.S., Wilk, M.B., 1965. An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika* 52, 591–611. <https://doi.org/10.1093/biomet/52.3-4.591>.
- Shehzad, K., Sarfraz, M., Shah, S.G.M., 2020. The impact of COVID-19 as a necessary evil on air pollution in India. *Environmental Pollution* 266, 115080. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115080>.
- Silva, A.C.T., Branco, P.T.B.S., Sousa, S.I.V., 2022. Impact of COVID-19 Pandemic on Air Quality: A Systematic Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 19. <https://doi.org/10.3390/ijerph19041950>.
- Simoneit, B.R.T., 2002. Biomass burning - A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* 17, 129–162. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00061-0](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00061-0).
- Slezakova, K., Morais, S., do Carmo Pereira, M., 2013. Atmospheric Nanoparticles and Their Impacts on Public Health, en: Rodriguez-Morales, A.J. (Ed.), *Current Topics in Public Health*. Intech Open. <https://doi.org/10.5772/54775>.
- Soares, J., Sofiev, M., Geels, C., Christensen, J.H., Andersson, C., Tsyro, S., Langner, J., 2016. Impact of climate change on the production and transport of sea salt aerosol on European seas. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 13081–13104. <https://doi.org/10.5194/acp-16-13081-2016>.
- Sobhanardakani, S., 2019. Ecological and Human Health Risk Assessment of Heavy Metal Content of Atmospheric Dry Deposition, a Case Study: Kermanshah, Iran.

- Biological Trace Element Research 187, 602–610.
<https://doi.org/10.1007/s12011-018-1383-1>.
- Sobhanardakani, S., 2018. Human health risk assessment of potentially toxic heavy metals in the atmospheric dust of city of Hamedan, west of Iran. *Environmental Science and Pollution Research* 25, 28086–28093.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-2818-0>.
- Sobhanardakani, S., Tayebi, L., Hosseini, S.V., 2018. Health risk assessment of arsenic and heavy metals (Cd, Cu, Co, Pb, and Sn) through consumption of caviar of *Acipenser persicus* from Southern Caspian Sea. *Environmental Science and Pollution Research* 25, 2664–2671. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0705-8>.
- Sohrabi, C., Alsafi, Z., O’Neill, N., Khan, M., Kerwan, A., Al-Jabir, A., Iosifidis, C., Agha, R., 2020. World Health Organization declares global emergency: A review of the 2019 novel coronavirus (COVID-19). *International Journal of Surgery* 76, 71–76.
<https://doi.org/10.1016/J.IJSU.2020.02.034>.
- Sokhi, R.S., Moussiopoulos, N., Baklanov, A., Bartzis, J., Coll, I., Finardi, S., Friedrich, R., Geels, C., Grönholm, T., Halenka, T., Ketzler, M., Maragkidou, A., Matthias, V., Moldanova, J., Ntziachristos, L., Schäfer, K., Suppan, P., Tsegas, G., Carmichael, G., Franco, V., Hanna, S., Jalkanen, J.P., Velders, G.J.M., Kukkonen, J., 2022. Advances in air quality research - current and emerging challenges. *Atmospheric Chemistry and Physics* 22, 4615–4703. <https://doi.org/10.5194/acp-22-4615-2022>.
- Squizzato, S., Masiol, M., Brunelli, A., Pistollato, S., Tarabotti, E., Rampazzo, G., Pavoni, B., 2013. Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol: A case study in the Po Valley (Italy). *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 1927–1939. <https://doi.org/10.5194/acp-13-1927-2013>.
- Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., Ngan, F., 2015. NOAA’s hysplit atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bulletin of the American Meteorological Society* 96, 2059–2077.
<https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>.

- Stockwell, W.R., Kuhns, H., Etyemezian, V., Green, M.C., Chow, J.C., Watson, J.G., 2003. The Treasure Valley secondary aerosol study II: Modeling of the formation of inorganic secondary aerosols and precursors for southwestern Idaho. *Atmospheric Environment* 37, 525–534. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00895-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00895-6).
- Stogiannidis, E., Laane, R., 2015. Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: An overview of possibilities. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 234, 49–133. https://doi.org/10.1007/978-3-319-10638-0_2.
- Teixeira, E.C., Agudelo-Castañeda, D.M., Fachel, J.M.G., Leal, K.A., Garcia, K. de O., Wiegand, F., 2012. Source identification and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with atmospheric fine and coarse particles in the Metropolitan Area of Porto Alegre, RS, Brazil. *Atmospheric Research* 118, 390–403. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.07.004>.
- The Lancet, 2020. Global Burden of Disease. GBD Compare. <https://www.thelancet.com/lancet/visualisations/gbd-compare> (acceso 27.12.21).
- Theil, H., 1992. A Rank-Invariant Method of Linear and Polynomial Regression Analysis, en: Raj, B., Koerts, J. (Eds.), *Henri Theil's Contributions to Economics and Econometrics: Econometric Theory and Methodology*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 345–381. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2546-8_20.
- Tobías, A., Carnerero, C., Reche, C., Massagué, J., Via, M., Minguillón, M.C., Alastuey, A., Querol, X., 2020. Changes in air quality during the lockdown in Barcelona (Spain) one month into the SARS-CoV-2 epidemic. *Science of the Total Environment* 726, 138540. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138540>.
- Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution* 162, 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>.

- Turpin, B.J., Lim, H.J., 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology* 35, 602–610. <https://doi.org/10.1080/02786820119445>.
- Tylenda, C.A., Sullivan Jr., D.W., Fowler, Bruce A, 2015. Antimony, en: Nordberg, G.F., Fowler, B A, Nordberg, M. (Eds.), *Handbook on the Toxicology of Metals*, 4th Edition. Academic Press, pp. 565–579. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00027-5>.
- USEPA, 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund, vol. I: Human Health Evaluation Manual. EPA/540/1–89/002. United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/risk/risk-assessment-guidance-superfund-volume-i-human-health-evaluation-manual-supplemental> (acceso 17.7.21).
- USEPA, 1991. Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I — Human Health Evaluation Manual (Part B, Development of Risk-based Preliminary Remediation Goals) EPA/540/R-92/003. United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/risk/risk-assessment-guidance-superfund-rags-part-b> (acceso 19.7.21).
- USEPA, 2004. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment) Final. United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/risk%0A/risk-assessment-guidance-superfund-rags-part-e> (acceso 12.7.21).
- USEPA, 2009. Integrated Science Assessment for Particulate Matter (Final Report, Dec 2009). United States Environmental Protection Agency. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NCEA&dirEntryId=216546 (acceso 17.7.21).
- USEPA, 2014a. Human Health Evaluation Manual, Supplemental Guidance: Update of Standard Default Exposure Factors. United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/risk/update-standard-default-exposure-factors> (acceso 27.11.21).

- USEPA, 2014b. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0. Fundamentals and User Guide. United States Environmental Protection Agency. Environmental Protection Agency Office of Research and Development. https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-02/documents/pmf_5.0_user_guide.pdf.
- USEPA, 2020. Regional Screening Levels (RSLs) - Generic Tables. United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables> (acceso 26.11.21).
- USEPA, 2022. Human Health Risk Assessment. United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/risk/human-health-risk-assessment> (acceso 22.8.21).
- van den Heuvel, R., Staelens, J., Koppen, G., Schoeters, G., 2018. Toxicity of Urban PM₁₀ and Relation with Tracers of Biomass Burning. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 15, 320. <https://doi.org/10.3390/ijerph15020320>.
- van Drooge, B.L., Ballesta, P.P., 2009. Seasonal and daily source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in PM₁₀ in a semirural european area. *Environmental Science and Technology* 43, 7310–7316. <https://doi.org/10.1021/es901381a>.
- van Drooge, B.L., Crusack, M., Reche, C., Mohr, C., Alastuey, A., Querol, X., Prevot, A., Day, D.A., Jimenez, J.L., Grimalt, J.O., 2012a. Molecular marker characterization of the organic composition of submicron aerosols from Mediterranean urban and rural environments under contrasting meteorological conditions. *Atmospheric Environment* 61, 482–489. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.039>.
- van Drooge, B.L., Lopez, J.F., Grimalt, J.O., 2012b. Influences of natural emission sources (wildfires and Saharan dust) on the urban organic aerosol in Barcelona (Western Mediterranean Basin) during a PM event. *Environmental Science and Pollution Research* 19, 4159–4167. <https://doi.org/10.1007/S11356-012-0890-4>.

- van Drooge, B.L., Garatachea, R., Reche, C., Titos, G., Alastuey, A., Lyamani, H., Alados-Arboledas, L., Querol, X., Grimalt, J.O., 2022. Primary and secondary organic winter aerosols in Mediterranean cities under different mixing layer conditions (Barcelona and Granada). *Environmental Science and Pollution Research* 29, 36255–36272. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16366-0>.
- Veld, M. in t., Alastuey, A., Pandolfi, M., Amato, F., Pérez, N., Reche, C., Via, M., Minguillón, M.C., Escudero, M., Querol, X., 2021. Compositional changes of PM_{2.5} in NE Spain during 2009–2018: A trend analysis of the chemical composition and source apportionment. *Science of the Total Environment* 795, 148728. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148728>.
- Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wåhlin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzenberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science* 39, 827–849. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007>.
- Viana, M., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., de Leeuw, F., Lükewille, A., 2014. Natural sources of atmospheric aerosols influencing air quality across Europe. *Science of the Total Environment* 472, 825–833. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.140>.
- Vos, T., et al., 2020. Global burden of 369 diseases and injuries in 204 countries and territories, 1990–2019: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2019. *The Lancet* 396, 1204–1222. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(20\)30925-9](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(20)30925-9).
- Wang, Y., Qiao, M., Liu, Y., Zhu, Y., 2012. Health risk assessment of heavy metals in soils and vegetables from wastewater irrigated area, Beijing-Tianjin city cluster, China. *Journal of Environmental Sciences* 24, 690–698. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60833-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60833-4).

- Wani, A.L., Ara, A., Usmani, J.A., 2015. Lead toxicity: a review. *Interdisciplinary Toxicology* 8, 55–64. <https://doi.org/10.1515/intox-2015-0009>.
- Watson, J.G., Zhu, T., Chow, J.C., Engelbrecht, J., Fujita, E.M., Wilson, W.E., 2002. Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere* 49, 1093–1136. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00243-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00243-6).
- Weerasundara, L., Magana-Arachchi, D.N., Ziyath Abdul M. and Goonetilleke, A., Vithanage, M., 2018. Health risk assessment of heavy metals in atmospheric deposition in a congested city environment in a developing country: Kandy City, Sri Lanka. *Journal of Environmental Management* 220, 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.036>.
- Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Pierce, J.R., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2007. Organic aerosol formation from photochemical oxidation of diesel exhaust in a smog chamber. *Environmental Science and Technology* 41, 6969–6975. <https://doi.org/10.1021/es070193r>.
- Weller, R., Wöltjen, J., Piel, C., Resenberg, R., Wagenbach, D., König-Langlo, G., Kriews, M., 2017. Seasonal variability of crustal and marine trace elements in the aerosol at Neumayer station, Antarctica. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 60 B, 742–752. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2008.00372.x>.
- White, W.H., 2008. Chemical markers for sea salt in IMPROVE aerosol data. *Atmospheric Environment* 42, 261–274. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.040>.
- Wickham, H., 2016. *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*. Springer-Verlag New York. ISBN 978-3-319-24277-4. <https://ggplot2.tidyverse.org>.
- Xie, R.K., Seip, H.M., Wibetoe, G., Nori, S., McLeod, C.W., 2006. Heavy coal combustion as the dominant source of particulate pollution in Taiyuan, China, corroborated by high concentrations of arsenic and selenium in PM10. *Science of The Total Environment* 370, 409–415. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.07.004>.
- Xue, Y.K., Zhao, D.G., Wang, S.H., Li, C.X., Guo, R.H., 2019. Phosphorus vaporization behaviour from converter slag. *Iron and Steelmaking* 47, 892–898. <https://doi.org/10.1080/03019233.2019.1630214>.

- Yan, C., Zheng, M., Sullivan, A.P., Shen, G., Chen, Y., Wang, S., Zhao, B., Cai, S., Desyaterik, Y., Li, X., Zhou, T., Gustafsson, Ö., Collett, J.L., 2018. Residential Coal Combustion as a Source of Levoglucosan in China. *Environmental Science and Technology* 52, 1665–1674. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05858>.
- Ye, L., Huang, M., Zhong, B., Wang, X., Tu, Q., Sun, H., Wang, C., Wu, L., Chang, M., 2018. Wet and dry deposition fluxes of heavy metals in Pearl River Delta Region (China): Characteristics, ecological risk assessment, and source apportionment. *Journal of Environmental Sciences* 70, 106–123. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2017.11.019>.
- Yubero, E., Carratalá, A., Crespo, J., Nicolás, J., Santacatalina, M., Nava, S., Lucarelli, F., Chiari, M., 2011. PM10 source apportionment in the surroundings of the San Vicente del Raspeig cement plant complex in southeastern Spain. *Environmental Science and Pollution Research* 18, 64–74. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0352-9>.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489–515. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5).
- Zhou, Y., Yue, Y., Bai, Y., Zhang, L., 2020. Effects of Rainfall on PM2.5 and PM10 in the Middle Reaches of the Yangtze River. *Advances in Meteorology*. Hindawi 2020, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2020/2398146>.