



Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera"



Universitat Politècnica de Catalunya
Dep. d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals
Recursos Naturals i Contaminació

Sources and processes affecting levels and composition of atmospheric particulate matter in the Western Mediterranean

Sergio Rodríguez González

Submitted for the degree of Doctor of Philosophy
at the Polytechnic University of Catalonia

Institute of Earth Sciences "Jaume Almera" - CSIC

October 2002

Esta tesis ha sido desarrollada dentro del proyecto del Plan Nacional I+D "AMB98-1044", financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología. Se ha contado con una beca de Formación de Personal Investigador y dos ayudas para Estancias Breves en el Extranjero concedidas por el Ministerio de Ciencia y Tecnología. El trabajo de investigación ha sido mayoritariamente desarrollado en el Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en Barcelona. Parte del trabajo fue desarrollado en el "Laboratorio de Modelización Atmosférica y Predicción Meteorológica" de la Universidad de Atenas (Grecia) durante una estancia realizada entre Octubre y Diciembre de 1999, y en el "Departamento de Ambiente e Ordenamiento" de la Universidad de Aveiro (Portugal) durante una estancia realizada entre Noviembre y Diciembre de 2000.

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por la Universitat Politècnica de Catalunya. Tesis realizada bajo la dirección del Doctor Xavier Querol Carceller. Han actuado como revisores externos los Profesores George Kallos (Universidad de Atenas, Grecia) y Casimiro Pio (Universidad de Aveiro, Portugal).

This thesis was carried out within the framework of the project "AMB98-1044" of the National Plan for Research + Development, funded by the Inter-Ministerial Commission for Science and Technology. The work was performed while the author held one research studentship and two study abroad studentships granted by the Ministry of Science and Technology. Most of the work was conducted at the Institute of Earth Sciences "Jaume Almera" of the National Research Council of Spain in Barcelona. Part of the work was undertaken in the "Atmospheric Modelling and Weather Forecasting Group" at the University of Athens (Greece) from October to December 1999 and in the "Department of Environment and Planning" at the University of Aveiro (Portugal) from November and December 2000.

This thesis is submitted for the Degree of Doctor of Philosophy at the Polytechnic University of Catalonia. Doctor Xavier Querol Carceller was the supervisor and Professors George Kallos (University of Athens) and Casimiro Pio (University of Aveiro) were the external reviewers.

Front SeaWIFS Image (July 18 2000)

Back SeaWIFS Image (December 11 2000)

Agradecimientos

Acknowledgements

En estos momentos finales de la tesis, tengo mucho que agradecer a todas aquellas personas que directa o indirectamente han contribuido al desarrollo de este trabajo. Mi más sincero agradecimiento a todas ellas.

A mi familia, y especialmente a mis Padres, por despertar en mi el afán por la superación personal y la inquietud por el estudio. Gracias por vuestro ilimitado apoyo, por las oportunidades que me habéis ofrecido y por los valores que me habéis transmitido.

A Gara, *mi compañera de viaje*, por estar ahí en todo momento, por tu comprensión e incondicional respaldo ante las decisiones más difíciles. Gracias por ser como eres.

A Xavier Querol y Andrés Alastuey por muchos motivos. Entre otros, por darme la oportunidad de realizar esta tesis y por las facilidades para integrarme en el grupo de Partículas del "Jaume Almera". A *Xavi*, por el interés que siempre ha mostrado por la buena marcha de la tesis y por las facilidades que me ha dado para hacer estancias en universidades extranjeras, a *Alas* por sus muy útiles consejos, y a ambos por estar siempre disponibles. Sobre todo, gracias por vuestra amistad y calidad humana.

A Natalia Moreno y Carlos Buñol, por ayudarnos instalarnos en Barcelona. Gracias Natalia por tu grata compañía en los viajes a Manresa.

A Felicià Plana, por su ayuda en los muestreos en L'HOSPITALET y en las campañas, y por los buenos ratos pasados en el Pirineo.

A mis compañeros de despacho: Sergi y "Julian", Natalia, Mar, Isaac, Oriol, David, Águeda y Tobías, por los buenos ratos que pasamos durante estos años.

A Enrique Mantilla (CEAM, Valencia) por su ayuda en los muestreos en ONDA y durante las campañas. Gracias por las charlas sobre meteorología con las que tanto aprendí.

A Angel López, por su ayuda en las gestiones administrativas y por los buenos ratos que pasamos viajando.

A ENDESA, y especialmente a Concepción Dueñas, Alfredo Tomás y Avelino de la Central Térmica de Andorra-Teruel, por su inestimable colaboración mediante el suministro de los datos de su Red de Calidad del Aire y por realizar el muestreo en MONAGREGA.

Al Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya, y especialmente a Guillem Massagué y Nuria Cots, por su inestimable colaboración mediante el suministro de los datos de la Red de Calidad del Aire y por facilitarnos el muestro en la estación de L'HOSPITALET.

A la Conselleria de Medi Ambient de la Generalitat Valenciana, y especialmente a José Vicente Miró, por su inestimable colaboración mediante el suministro de los datos de la Red de Calidad del Aire de la Comunidad Valenciana y facilitarnos el muestreo en ONDA.

A Eliseo Monfort del Instituto de Tecnología Cerámica de Castellón, por su asesoramiento en el estudio de partículas en el entorno de la industria cerámica.

A Sergi Hernandez y Josep Elvira, por estar siempre disponible para prestarme su ayuda en cuestiones técnicas.

A Jesús Yagüe y María Jesús Trujillo, por las fotografías tomadas en Lanzarote durante los episodios de polvo Africano de Febrero y Marzo de 2000 y por las facilidades para desarrollar mi trabajo en Lanzarote.

I should also like to express my gratitude to the many persons who directly or indirectly have contributed to this study:

George Kallos for receiving me in his group at the University of Athens (Greece) and for his hospitality. Olga Kakaliagou for the training on the SKIRON simulations. Ilias, George, Flora, Antigoni, Maria, Tasos and Petros for their assistance during my stay in Athens.

Casimiro Pio and Teresa Nunes for receiving me in their group at the University of Aveiro (Portugal), for teaching me about the receptor modelling techniques, and for their hospitality. Abel Carvalho for the training on the analysis of organic and elemental carbon and for his assistance at the Aveiro.

George von Knorring for his efforts during the weekends to meet the deadline.

Roland Draxler (ARL/NOAA) for providing the HYSPLIT model for calculating back-trajectories, and to the NCDC/NOAA for providing meteorological data.

"Atmospheric Modelling and Weather Forecasting Group" (University of Athens) for providing SKIRON forecasts online.

Jay Herman (Goddard Space Flight Center, NASA) for kindly supplying TOMS maps over the Mediterranean for the observation of the African dust.

and to the SeaWIFS-NASA project for supplying satellite observations of African dust.

Abstract

This study is focused on the identification of the sources and processes affecting levels and composition of PM₁₀ and PM_{2.5} from air quality monitoring networks in Eastern Spain. This is a multidisciplinary study. Time series of TSP and PM₁₀ recorded from 1996 to 2000 are interpreted to assess the role of local, regional and distant sources in PM levels in this region. To this is end, the influence of the meteorology on PM levels recorded at nineteen rural, urban and industrial monitoring stations is studied by means of synoptic charts, back-trajectories and local meteorological variables. The impact of African dust transport on PM levels is investigated by means of simulations in the SKIRON forecast system and by TOMS satellite observations. Moreover, a chemical characterisation of PM₁₀, PM_{2.5} and TSP size segregated fractions and a daily PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment by two receptor modelling techniques are performed. For this purpose, 24-hour samples of PM₁₀ were collected for 16, 12 and 5 months at rural, urban and industrial sites, respectively. PM_{2.5} was sampled at the urban site simultaneously with PM₁₀.

The results showed that day-to-day variations in PM levels are highly influenced by the meteorology. From March to October, PM levels at rural, urban and industrial sites vary as a function of the concatenation of Atlantic air mass advections (Atlantic episodes with low PM levels) and regional circulations (Regional events with high PM and O₃ levels) which induce the PM transport from urban/industrial to rural sites and the ageing of polluted air masses in the Western Mediterranean. From November to February low PM levels are recorded at rural sites, and variations in PM levels at urban/industrial sites are governed by the successive occurrence of Atlantic episodes and Local urban/industrial pollution events (with high PM, NO_x and CO levels). The African dust events mainly occur from January to October and induce very high PM levels in all sites.

As a result of the frequency and intensity of the Regional episodes, PM levels at rural sites undergo a seasonal evolution with a summer maximum. The difference between PM levels at urban and rural sites presents an autumn-winter maximum owing to the occurrence of intensive Local urban pollution events.

The meteorological context in which the aforementioned episodes occur is discussed, with special emphasis on the synoptic scenarios giving rise to the African dust outbreaks in the different seasons.

Levels of PM components at the different study sites were compared. The seasonal evolution and the grain size distribution of these components was studied and the form of occurrence was determined. The chemical characterisation shows that high levels of natural mineral dust components (e.g. Al, Fe, Mg, Ti, Sr, Ca) are simultaneously recorded in PM₁₀ and

PM_{2.5} at all sites during African episodes. Other interesting findings are: 1) a marked seasonal evolution of nitrate levels and grain size distribution due to the occurrence of ammonium-nitrate in autumn-winter, 2) an excess of Na with respect to the Na/Cl marine ratio in summer owing to reactions of acids with sea salt, and 3) high background levels of ammonium-sulphate in summer. Moreover, the levels of elemental, organic and mineral carbon were determined.

At the rural site, the PM₁₀ annual mean reaches 22µg/m³, the main contributions being secondary particles from industrial emissions (27% of PM₁₀), vehicle exhausts (14-23%), natural mineral dust (23%) and sea spray (5-9%). At the urban kerbside station, the PM₁₀ annual mean reaches 49µg/m³, the main contributions being vehicle exhausts (35-45% of PM₁₀), secondary particles from industrial emissions (24-31%), natural + road dust (25%) and sea spray (4-6%). At the urban kerbside station, the PM_{2.5} annual mean reaches 34µg/m³, the main contributions being vehicle exhausts (41-53% of PM_{2.5}), secondary particles from industrial emissions (29-35%) and mineral dust (9-11%).

These results have important implications for the implementation of the PM₁₀ EU standards. The natural load in ambient PM₁₀ levels in Eastern Spain accounts for 30-40% of the 2010 EU annual PM₁₀ limit value (20µg/m³). In this region it will not be easy to meet this limit value given that the annual PM₁₀ levels are in the range 17-20µg/m³ at rural, 30-45µg/m³ at urban and 45-60µg/m³ at industrial sites. The high background levels of PM₁₀ in this region are favoured by the specific orographic and meteorological context of the Mediterranean and by the high load of mineral dust caused by the soil re-suspension and the frequent occurrence of African dust events. At rural sites, 2-5 exceedances of the EU daily PM₁₀ limit value (50µg/m³) are recorded every year during African dust outbreaks. On average, 15 African induced and 40-80 non-African induced exceedances of the EU daily PM₁₀ limit value are recorded every year at the urban kerbside stations.

The parameter selected for PM monitoring is a key factor. Most of the PM species resulting from combustion and vehicle exhaust emissions have a fine size distribution (<2.5µm), with exception of nitrate in summer, whereas sea spray and mineral dust present a coarse size distribution. The interference of African dust in the PM monitoring is significantly reduced when PM_{2.5} instead of PM₁₀ is monitored. Natural mineral dust concentrations during African episodes are in the ranges 20-30µg/m³ in PM₁₀ and 10-15µg/m³ in PM_{2.5}. However, PM_{2.5} is not a suitable parameter for PM monitoring in all environments. The selection of PM₁₀ or PM_{2.5} should be conditioned by the type of anthropogenic activity. At urban sites, PM_{2.5} contains mainly vehicle exhaust products, whereas the road traffic dust principally occurs in the 2.5-10µm fraction. PM_{2.5} is not a suitable parameter for monitoring some industrial activities (e.g. ceramics, cement production or mining) with primary PM emissions in the 2.5-10µm range.

Resum

Aquest estudi es centra en la identificació de les fonts i processos que afecten als nivells i composició del PM10 i PM2.5 enregistrats en les xarxes de qualitat de l'aire situades a l'Est d'Espanya. L'estudi té una base multidisciplinària. Així, en un primer estadi, s'interpreten sèries temporals de nivells de TSP i PM10 enregistrats entre 1996 i 2000 amb la finalitat d'avaluar la influència de les fonts locals, regionals i distants en els nivells de material particulat (PM) en la regió d'estudi. Per dur-ho a terme s'avalua la influència de la meteorologia en els nivells de PM enregistrats en dinou estacions rurals, urbanes i industrials, mitjançant mapes meteorològics, retrotrajectòries i variables meteorològiques locals. La influència del transport de pols Africana en els nivells de PM és estudiada mitjançant simulacions amb el sistema de predicció SKIRON i mitjançant observacions de satèl·lit (TOMS). En un segon estadi, es realitza una caracterització química del PM10, PM2.5 i de fraccions granulomètriques del PM. Es realitza un estudi diari de contribució de fonts en PM10 i PM2.5 mitjançant dues tècniques de models receptors. Per això es van prendre mostres de PM10 (24-hores) durant 16, 12 i 5 mesos en una estació rural, una urbana i una industrial, respectivament. Simultàniament amb el PM10 es van prendre mostres de PM2.5 a l'estació urbana.

Els resultats mostren que la meteorologia exerceix una gran influència en les variacions que dia a dia experimenten els nivells de PM. Entre març i octubre, els nivells de PM en àrees rurals, urbanes i industrials varien en funció de la concatenació d'adveccions de masses d'aire Atlàntic (episodis Atlàntics amb baixos nivells de PM) i circulacions regionals (episodis Regionals amb alts nivells de PM i O₃) que indueixen el transport de PM des de les àrees urbanes i industrials a les rurals i afavoreixen l'envelliment de masses d'aire contaminat a la conca occidental de la Mediterrània. Entre novembre i febrer es van registrar nivells relativament baixos de PM a les àrees rurals, i les variacions en els nivells de PM són degudes a la successió d'episodis Atlàntics i episodis Locals de contaminació urbana i industrial (amb alts nivells de PM, NO_x i CO). Els episodis de transport de pols Africana tenen lloc principalment entre gener i octubre i indueixen nivells molt alts de PM en tot tipus d'entorn.

Els nivells de PM en les àrees rurals experimenten una variació estacional amb un màxim estival, degut a la major freqüència i intensitat dels episodis Regionals. La diferència entre els nivells de PM enregistrats en àrees urbanes i rurals assoleixen el seu màxim a la tardor - hivern degut a la major freqüència i intensitat dels episodis de contaminació Local.

S'estudia també el context meteorològic en el que tenen lloc els episodis de PM descrits anteriorment, amb especial èmfasi en els escenaris meteorològics sinòptics que donen lloc al transport de pols Africana durant les diferents estacions de l'any.

Es comparen els nivells de components del PM obtingut en els diferents ambients considerats. S'estudia també l'evolució estacional, la distribució granulomètrica i la forma en que succeeixen els diferents components del PM. Durant els episodis Africans s'enregistren nivells alts de components de la pols mineral natural (p. e. Al, Fe, Mg, Ti, Sr, Ca) en PM10 i PM2.5 en tot tipus d'ambient. Altres punts remarcables són: 1) una marcada evolució estacional en els nivells i distribució granulomètrica d'espècies nitrificades induïda per la formació de nitrat amònic a la tardor – hivern, 2) la discriminació entre els nivells de carboni presents com a carboni orgànic i carboni elemental, 3) la identificació d'un excés de Na respecte a la relació Na/Cl (en aigua marina) a l'estiu degut a la reacció d'àcids amb la sal marina, y 4) l'enregistrament d'elevats nivells de fons de sulfat amònic durant l'estiu.

La mitjana anual de PM10 a l'estació rural és de $22\mu\text{g}/\text{m}^3$, als que contribueixen especialment partícules secundàries procedents d'emissions industrials (27% del PM10), emissions de vehicles (14-23%), pols mineral natural (23%) i aerosol marí (5-9%). La mitjana anual de PM10 a l'estació urbana de trànsit és de $49\mu\text{g}/\text{m}^3$, on les principals contribucions són les emissions dels vehicles (35-45% del PM10), les partícules secundàries procedents d'emissions industrials (24-31%), una barreja entre pols d'origen natural i de l'erosió del paviment urbà (25%) i aerosol marí (4-6%). La mitjana anual de PM2.5 a l'estació urbana de trànsit és de $34\mu\text{g}/\text{m}^3$, on les emissions dels vehicles (41-53% del PM2.5), les partícules secundàries procedents d'emissions industrials (29-35%) i una barreja de pols mineral (9-11%) són les contribucions principals.

Aquests resultats tenen implicacions importants en la implementació de la nova Directiva Europea per al control de nivells de PM10 en aire ambient (Directiva 1999/30/EC). La contribució de partícules d'origen natural als nivells de PM10 a l'Est d'Espanya representa entre el 30 i 40 % del valor límit anual de PM10 imposat per l'anomenada Directiva per al 2010 ($20\mu\text{g}/\text{m}^3$). A l'Oest d'Espanya serà molt difícil complir els valors límits establerts per l'anomenada Directiva ja que actualment s'enregistren nivells dins en els intervals $17-20\mu\text{g}/\text{m}^3$, $30-45\mu\text{g}/\text{m}^3$ i $45-60\mu\text{g}/\text{m}^3$ en les àrees rurals, urbanes i industrials, respectivament. Els alts nivells de fons de PM10 a la regió d'estudi són deguts a l'abrupta orografia que envolta a la Mediterrània Occidental i el context meteorològic específic, i als alts nivells de pols mineral natural causats per la resuspensió local i el transport de pols Africana. A les àrees rurals, s'enregistren 2-5 superacions/any del valor límit diari de PM10 ($50\mu\text{g}/\text{m}^3$) atribuïbles als aportats Africans. A les estacions urbanes de trànsit, s'enregistren al voltant de 15 superacions degut als aportats Africans i entre 40-80 superacions no relacionades amb aportats Africanes.

El paràmetre utilitzat per al seguiment dels nivells de PM és un factor clau a l'hora d'avaluar la qualitat de l'aire. La majoria de les espècies de PM resultants de la combustió es troben dins el rang de partícules fines ($<2.5\mu\text{m}$), exceptuant el nitrat a l'estiu. Per contra

l'aerosol marí i la pols mineral es troben a la fracció $>2.5\mu\text{m}$. La interferència de la pols Africana en el seguiment dels nivells de PM és reduït si es mesura $\text{PM}_{2.5}$ enlloc de PM_{10} . Les concentracions de pols natural mineral durant els episodis Africans es troba en l'interval $20\text{-}30\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} i de $10\text{-}15\mu\text{g}/\text{m}^3$ en $\text{PM}_{2.5}$. Malgrat tot, el $\text{PM}_{2.5}$ no és un paràmetre adequat per al seguiment dels nivells de PM en tot tipus d'ambients. L'elecció de PM_{10} ó $\text{PM}_{2.5}$ s'ha de realitzar en funció del tipus de font antropogènica que es vulgui controlar. En entorns urbans, el $\text{PM}_{2.5}$ està majoritàriament constituït per partícules procedents de les emissions dels vehicles, mentre que la pols derivada de l'erosió del paviment es troba dins el rang $2.5\text{-}10\mu\text{m}$. El $\text{PM}_{2.5}$ no és un paràmetre adequat per al seguiment dels nivells de PM al voltant de determinats focus industrials on s'emeten partícules en el rang de 2.5 a $10\mu\text{m}$ (p.e. producció de ceràmica ó ciment ó activitats mineres).

Resumen

Este estudio se centra en la identificación de las fuentes y procesos que afectan a los niveles y composición del PM₁₀ y PM_{2.5} registrados en redes de calidad del aire ubicadas en el Este de España. El estudio tiene una base multidisciplinar. Así, en un primer estadio, se interpretan series temporales de niveles de TSP y PM₁₀ registrados entre 1996 y 2000 con el fin de evaluar la influencia de las fuentes locales, regionales y distantes en los niveles de material particulado (PM) en la región de estudio. Para ello se evalúa la influencia de la meteorología en los niveles de PM registrados en diecinueve estaciones rurales, urbanas e industriales, mediante mapas meteorológicos, retrotrayectorias y variables meteorológicas locales. La influencia del transporte de polvo Africano en los niveles de PM es estudiada mediante simulaciones en el sistema de predicción SKIRON y mediante observaciones de satélite (TOMS). En un segundo estadio, se realiza una caracterización química del PM₁₀, PM_{2.5} y de fracciones granulométricas del PM. Se realiza un estudio diario de contribución de fuentes en PM₁₀ y PM_{2.5} mediante dos técnicas de modelos receptores. Para ello se tomaron muestras de PM₁₀ (24-horas) durante 16, 12 y 5 meses en una estación rural, una urbana y una industriales, respectivamente. Simultáneamente con el PM₁₀ se tomaron muestras de PM_{2.5} en la estación urbana.

Los resultados muestran que las condiciones meteorológicas ejercen una gran influencia en las variaciones que de día a día experimentan los niveles de PM. Entre Marzo y Octubre, los niveles de PM en áreas rurales, urbanas e industriales varían en función de la concatenación de advecciones de masas de aire Atlántico (episodios Atlánticos con bajos niveles de PM) y circulaciones regionales (episodios Regionales con altos niveles de PM y O₃) que inducen el transporte de PM desde las áreas urbanas e industriales a las rurales y favorecen el envejecimiento de masas de aire contaminado en la cuenca Mediterráneo Occidental. Entre Noviembre y Febrero se registran niveles relativos bajos de PM en las áreas rurales, y las variaciones en los niveles de PM se deben a la sucesión de episodios Atlánticos y episodios Locales de contaminación urbana e industrial (con altos niveles de PM, NO_x y CO). Los episodios de transporte de polvo Africano tienen principalmente lugar entre Enero y Octubre e inducen niveles muy altos de PM en todos los tipos de entorno.

Los niveles de PM en las áreas rurales experimentan una variación estacional con un máximo estival, debido a la mayor frecuencia e intensidad de los episodios Regionales. La diferencia entre los niveles de PM registrados en áreas urbanas y rurales alcanza su máximo en otoño - invierno debido a la mayor frecuencia e intensidad de los episodios de contaminación Local.

Se estudia también el contexto meteorológico en el que tienen lugar los episodios de PM descritos anteriormente, con especial énfasis en los escenarios meteorológicos sinópticos que dan lugar al transporte de polvo Africano durante las distintas estaciones del año.

Se comparan los niveles de componentes del PM obtenidos en los distintos ambientes considerados. Se estudia también la evolución estacional, la distribución granulométrica y la forma en la que ocurren los distintos componentes del PM. Durante episodios Africanos se registran altos niveles de componentes del polvo mineral natural (p. e. Al, Fe, Mg, Ti, Sr, Ca) en PM10 y PM2.5 en todos los tipos de ambientes. Otros puntos destacables son: 1) una marcada evolución estacional en los niveles y distribución de tamaños de especies nitrificadas inducida por la formación de nitrato amónico en otoño - invierno, 2) se discrimina entre niveles de carbono presentes como carbono orgánico y carbono elemental, 3) se identifica un exceso de Na con respecto a la relación Na/Cl (en agua marina) en verano debido a la reacción de ácidos con la sal marina, y 4) se registran altos niveles de fondo de sulfato amónico durante el verano.

La media anual de PM10 en la estación rural es de $22\mu\text{g}/\text{m}^3$, a los que contribuyen principalmente partículas secundarias procedentes de emisiones industriales (27% del PM10), emisiones de vehículos (14-23%), polvo mineral natural (23%) y aerosol marino (5-9%). La media anual de PM10 en la estación urbana de tráfico es de $49\mu\text{g}/\text{m}^3$, siendo las principales contribuciones de las emisiones de los vehículos (35-45% del PM10), secundarias procedentes de emisiones industriales (24-31%), una mezcla entre polvo de origen natural y de la erosión del pavimento urbano (25%) y aerosol marino (4-6%). La media anual de PM2.5 en la estación urbana de tráfico es de $34\mu\text{g}/\text{m}^3$, a los que contribuyen principalmente las emisiones de los vehículos (41-53% del PM2.5), partículas secundarias procedentes de emisiones industriales (29-35%) y una mezcla de polvo mineral (9-11%).

Estos resultados tienen importantes implicaciones en la implementación de la nueva Directiva Europea para el control de niveles de PM10 en aire ambiente (Directiva 1999/30/EC). La contribución de partículas de origen natural a los niveles de PM10 en el Este de España representa entre el 30 y 40% del valor límite anual de PM10 impuesto por la citada Directiva para el 2010 ($20\mu\text{g}/\text{m}^3$). En el Este de España será muy difícil cumplir los valores límites establecidos por la citada Directiva puesto que actualmente se registran niveles en los intervalos $17-20\mu\text{g}/\text{m}^3$, $30-45\mu\text{g}/\text{m}^3$ y $45-60\mu\text{g}/\text{m}^3$ en las áreas rurales, urbanas e industriales, respectivamente. Los altos niveles de fondo de PM10 en la región de estudio se deben a la abrupta orografía que rodea al Mediterráneo Occidental y el contexto meteorológico específico, y a los altos niveles de polvo mineral natural causados por la resuspensión local y el transporte de polvo Africano. En áreas rurales, se registran 2-5 superaciones/año del valor límite diario de PM10 ($50\mu\text{g}/\text{m}^3$) atribuibles a los aportes Africanos. En estaciones urbanas de tráfico, se registran alrededor de 15

superaciones debido a los aportes Africanos y entre 40-80 superaciones no relacionadas con aportes Africanos.

El parámetro utilizado para el seguimiento de los niveles de PM es un factor clave a la hora de evaluar la calidad del aire. La mayoría de las especies de PM resultantes de la combustión se encuentran en el rango de partículas finas ($<2.5\mu\text{m}$), a excepción del nitrato en verano. Por el contrario el aerosol marino y el polvo mineral presentan mayoritariamente un tamaño grueso ($>2.5\mu\text{m}$) La interferencia del polvo Africano en el seguimiento de lo niveles de PM es reducido si se mide PM_{2.5} en lugar de PM₁₀. Las concentraciones de polvo natural mineral durante episodios Africanos se haya en el intervalo 20-30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM₁₀ y de 10-15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{2.5}. Sin embargo, el PM_{2.5} no es un parámetro adecuado para el seguimiento de los niveles de PM en todo tipo de ambientes. La elección de PM₁₀ ó PM_{2.5} debe realizarse en función del tipo de fuente antropogénica que se desee vigilar. En entornos urbanos, el PM_{2.5} esta mayoritariamente constituido por partículas procedentes de las emisiones de los vehículos, mientras que el polvo derivado de la erosión del pavimento se encuentra en el rango de tamaños entre 2.5 y 10 μm . El PM_{2.5} no es un parámetro adecuado para el seguimiento de los niveles de PM alrededor de determinados focos industriales donde se emiten partículas en el rango de 2.5 a 10 μm (p.e. producción de cerámica ó cemento ó actividades mineras).

Index

1. Introduction

1.1 Characteristics of atmospheric particulate matter.....	1-1
1.2 Sources of atmospheric particulate matter	1-4
1.2.1 Natural particles	1-4
1.2.2 Anthropogenic particles.....	1-5
1.3 Environmental impact of particulate matter	1-6
1.3.1 Impact on climate, visibility and ecosystems.....	1-7
1.3.2 Impact on urban air quality and human health	1-9

2. Objectives of this study

2.1 Context and state of the art	2-1
2.2 Objectives of this study.....	2-6
2.3 Structure of this study	2-7

3. Methodology

3.1 Interpretation of PM10 and TSP time series.....	3-1
3.1.1 Measurements of PM10 and TSP and gaseous pollutants in the air quality networks.....	3-2
3.1.2 Study of the African dust transport patterns by simulations in the SKIRON forecast system.....	3-3
3.1.3 Assessment of the influence of the meteorology on PM levels.....	3-4
3.2 Chemical characterisation of PM	3-4
3.2.1 PM10 and PM2.5 sampling.....	3-5
3.2.2 Cascade impactor sampling	3-6
3.2.3 Chemical analyses.....	3-7
3.3 PM10 and PM2.5 source apportionment	3-9
3.3.1 Theoretical foundations of the receptor modelling.....	3-10
3.3.2 Source apportionment methods used in this study	3-12
3.4 Grain size resolved measurements of PM levels	3-14

4. PM events and seasonal evolution

4.1 Events affecting PM concentrations.....	4-2
4.1.1 Atlantic episodes.....	4-6
4.1.2 Regional episodes	4-6
4.1.3 Local urban/industrial episodes.....	4-9
4.1.4 African dust episodes	4-10
4.1.5 European episodes.....	4-13
4.2 Study of the African dust transport patterns by simulations in the SKIRON forecast system.....	4-14
4.2.1 African dust events and synoptic meteorological contexts.....	4-14
4.2.2 Comparison with other measurements in the Mediterranean basin	4-24
4.3 Study of the summer regional episodes.....	4-25
4.3.1 PM levels at rural sites in summer.....	4-25
4.3.2 PM levels and synoptic meteorological scenarios	4-27
4.3.3 Local meteorological features during the regional episodes.....	4-33
4.4 Seasonal patterns of PM	4-37
4.5 PM levels and EU standards	4-40
4.6 Comparison between the PM10 measurements performed with the TEOM and the EN12341 reference method: reconstruction of winter PM10 levels.....	4-43
4.7 Summary and conclusions.....	4-45

5. Chemical characterisation and source apportionment of PM10 and PM2.5	
5.1 Mean chemical composition.....	5-2
5.2 Identification of the sources and processes affecting PM composition	5-5
5.2.1 PM10 at the MONAGREGA rural site	5-6
5.2.2 PM10 at the L'HOSPITALET urban site.....	5-14
5.2.3 PM2.5 at the L'HOSPITALET urban site.....	5-22
5.2.4 PM10 at the ONDA industrial site	5-30
5.3 Source contribution	5-36
5.3.1 PM10 at the MONAGREGA rural site	5-36
5.3.1.1 Multi-linear regression analysis.....	5-36
5.3.1.2 Mass balance analysis.....	5-40
5.3.2 PM10 at the L'HOSPITALET urban site.....	5-41
5.3.2.1 Multi-linear regression analysis.....	5-41
5.3.2.2 Mass balance analysis.....	5-43
5.3.3 PM2.5 at the L'HOSPITALET urban site.....	5-45
5.3.3.1 Multi-linear regression analysis.....	5-45
5.3.3.2 Mass balance analysis.....	5-48
5.3.4 PM10 at the ONDA industrial site	5-50
5.3.4.1 Multi-linear regression analysis.....	5-50
5.3.4.2 Mass balance analysis.....	5-52
5.3.5 Comparison of source apportionment methods	5-54
5.4 PM10 source contribution in relation to the 2010 annual mean limit value.....	5-58
5.5 PM source apportionment during the different PM episodes.....	5-60
5.6 Summary and conclusions.....	5-65
6. Study of parameters for PM monitoring in ambient air	
6.1 PM characterisation in an urban environment	6-1
6.1.1 The study area	6-1
6.1.2 Sampling and measurements.....	6-3
6.1.3 PM10 & PM2.5 ambient levels.....	6-5
6.1.4 Cascade impactor sampling	6-7
6.1.5 Grain-size distribution of PM	6-12
6.2 PM characterisation around a large source of secondary particles	6-16
6.2.1 The study area	6-16
6.2.2 Sampling and measurements.....	6-18
6.2.3 Meteorological scenarios	6-20
6.2.4 PM10 & PM2.5 ambient levels.....	6-22
6.2.5 Cascade impactor sampling	6-32
6.2.6 PM10 & PM2.5 during fumigations of the SO ₂ plume	6-32
6.2.7 Grain-size distribution of PM around sources and in ambient air.....	6-37
6.3 PM characterisation around primary particulate anthropogenic emissions	6-42
6.3.1 The study area	6-42
6.3.2 Sampling and measurements.....	6-44
6.3.3 PM10 & PM2.5 ambient levels.....	6-48
6.3.4 Cascade impactor sampling	6-53
6.3.5 Grain-size distribution of PM around the emission sources	6-54
6.3.6 Grain-size distribution of PM: ambient air measurements.....	6-57
6.4 Summary and Conclusions	6-60
7. Conclusions	
8. References	
Publications derived from this study	
Appendix	