

RESUMEN DE LOS RESULTADOS PRELIMINARES DEL ESTUDIO DE NIVELES Y COMPOSICIÓN DE PM10 EN MANLLEU, DONDE SE SUPERA FRECUENTEMENTE EL VALOR LÍMITE DIARIO DE PM10 Y SE REGISTRAN ALTOS NIVELES DE B(a)P PARA EL MINISTERIO PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA Y EL RETO DEMOGRÁFICO

TRANSFERENCIA MITECO A CSIC-BSC-CEAM-UPV/EHU-ITC-UJI, 2022-23:

“TRANSFERENCIA A CSIC PARA TRABAJOS RELACIONADOS CON LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA Y POR COPS”

Realizado por:



En colaboración con:



Generalitat de Catalunya
**Departament d'Acció Climàtica,
Alimentació i Agenda Rural**

Para:



Julio de 2024

AUTORES:

Xavier Querol
Anna Canals
Rosa Lara
Andrés Alastuey
María C. Minguillón
Marta Vía
Barend van Drooge

*Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua
Consejo Superior de Investigaciones Científicas.*

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ÁREA DE ESTUDIO	3
3. METODOLOGÍA	5
3.1. Muestreo PM10 y PM2.5 para análisis offline	5
3.2. Tratamiento de las muestras y análisis offline	5
3.3. Mediciones online	7
3.3.1 Contaminantes convencionales	7
3.3.2. Black carbon	7
3.3.3. PM1 no refractario	8
3.4. Modelo receptor para análisis de contribución de fuentes	8
3.4.1. Contribución de fuentes para muestras offline	8
3.4.2. Contribución de fuentes para muestras online	9
3.5. Análisis de tendencias	9
4. RESULTADOS	10
4.1. Concentraciones de PM10 y B(a)P en 2008-2022	10
4.2. Análisis de tendencias	12
4.3. Concentraciones y composición de PM10 en 2022	13
4.4. Concentraciones y composición de PM10 desde 2013 a 2022	17
4.5. Composición del PM10 durante los días de superación del valor límite diario en 2022 20	
4.6. Niveles de compuestos orgánicos y contribución de fuentes a PM10 en 2022	20
4.7. Niveles, composición y contribución de fuentes a PM1 no-refractario con resolución horaria	27
5. CONCLUSIONES	33
6. RECOMENDACIONES	36
6.1. Quema de biomasa	37
6.2. Emisiones de amoníaco	39
6.3. Reducción de la materia mineral en PM	42
6.4. Industria	42
6.5. Tráfico rodado	42
6.6. Medidas para episodios de contaminación	43
6.6.1. Declaración de episodios de contaminación y medidas asociadas	43
6.6.2. Controles de emisiones de NH ₃ durante episodios de contaminación de este contaminante	43
7. REFERENCIAS	44

Informe niveles y química de PM10 en Manlleu (preliminar)

1. INTRODUCCIÓN

La exposición a largo y corto plazo a PM_{2.5} y PM₁₀ se asocia con un aumento de la morbilidad respiratoria y cardiovascular y de la mortalidad natural y cardiovascular prematura (GBD, 2020; WHO, 2021, 2013). Además, se estima que los costos derivados de este impacto en la salud alcanzan el 4.5% del PIB mundial (World Bank, 2016).

El PM también pueden tener impacto ambiental, tanto sobre ecosistemas como el clima (IPCC, 2021). Por otro lado, el PM es un contaminante muy complejo debido a (i) las contribuciones mixtas de diferentes fuentes antropogénicas y naturales, y (ii) la alta proporción de PM secundario (Amato et al., 2016); PM que no se emite directamente como partículas sólidas o líquidas, sino que se forma en la atmósfera a partir de precursores gaseosos.

Las políticas, en materia de calidad del aire, europeas, nacionales, regionales y locales aplicadas en las últimas décadas provocaron una clara disminución de las concentraciones de PM en aire ambiente en Europa. Así, las Directivas sobre Emisiones Industriales, las normas EURO de los vehículos, las Directivas de Plantas de Combustión Grandes y Medianas, la Directiva de Techos Nacionales de Emisiones, la implementación de Zonas de Bajas Emisiones (ZBE), las Tasas de Congestión, el incremento de vehículos eléctricos, entre otros, han tenido un impacto importante en la reducción de PM (EEA, 2022; EMEP, 2016; Sicard et al., 2021; Turnock et al., 2016). Sin embargo, el último informe de la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA 2023a) todavía muestra que, en 2021, el 97% de la población urbana de la EU-27 estuvo expuesta a concentraciones ambientales de PM_{2.5} que exceden la respectiva directriz de calidad del aire de la OMS de (5 µg/m³, WHO, 2021).

Gran parte de la citada reducción de PM se ha alcanzado debido a la disminución de las emisiones de PM primarias y de los precursores de PM inorgánico secundario (como SO₂ y NO_x, precursores de NH₄NO₃ and (NH₄)₂SO₄), una gran proporción de PM_{2.5} está formada por componentes secundarios, especialmente de aerosoles orgánicos secundarios (SOA) (in 't Veld et al., 2021), cuya concentración es más difícil de reducir que la del PM primario. Además, mientras que el PM primario y los precursores de aerosoles inorgánicos secundarios (SIA) de fuentes como el tráfico rodado, la industria y la generación de energía, se ha reducido marcadamente, el PM de fuentes domésticas y comerciales y la agricultura no disminuyó en la misma proporción (EEA, 2023b). Es por ello que, en 2021 y en el inventario de emisiones de la UE-27, el 64% del PM_{2.5} primario procede de fuentes residenciales y comerciales (EEA, 2023b). Una causa importante de la alta contribución de este sector durante las últimas décadas puede ser el aumento de la quema de biomasa (Guerreiro et al., 2014). Por otro lado, se calcula que las emisiones residenciales, agrícolas y del transporte terrestre son las tres mayores fuentes sectoriales de riesgos para la salud relacionados con las PM_{2.5} en Europa (Gu et al., 2023).

Otro contaminante del aire que está atrayendo cada vez más atención en Europa es el benzo(a)pireno (B(a)P). Este compuesto cancerígeno sirve como indicador de exposición a hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). La EEA (2023b) estimó que en 2021 el 92% de las emisiones de la UE-27 se atribuyen al sector residencial y comercial, y que las emisiones se mantuvieron constantes en 2000-2021, con un período de mayores emisiones en 2004-2013. El aumento de las emisiones procedentes de la combustión de biomasa, que abarca tanto fuentes domésticas como, en algunos casos, agrícolas e industriales, ha precipitado un aumento notable (principalmente en invierno) en la exposición de la población a este contaminante en las zonas

urbanas de Europa en los últimos años (Tsiodra et al., 2021). Algunos estados miembros y regiones de Europa, han aplicado desde hace años importantes políticas de reducción de emisiones de PM y B(a)P provenientes de la quema de biomasa, lo que incluye la obligatoriedad del uso de biomasa con certificación de bajo contenidos en cenizas y humedad, y del origen natural, y requerimiento de tecnología de bajas emisiones para las calderas domésticas (Alves et al., 2017).

En España, según el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD, 2022), los cuatro principales focos de contaminación por PM (en términos de cumplimiento de los requisitos de la norma diaria de PM10 de la UE) en España son Avilés, Villanueva del Arzobispo, Bailén y Manlleu; estando los tres últimos relacionados con las altas emisiones provenientes de la quema de biomasa, entre los focos principales.

Según los informes de calidad del aire de Cataluña (GenCat, 2023a), la comarca de Manlleu, situada dentro de la Plana de Vic (Cataluña central, NE de España), registra elevadas concentraciones de O₃, PM10 y B(a)P. En concreto, en la estación de vigilancia y control de la calidad del aire del Hospital Comarcal de Manlleu se ha superado el valor límite diario de PM10 de la Directiva 2008/50/CE en 7 de los 12 años del periodo 2012-2022. Además, el valor objetivo anual del B(a)P de la Directiva 107/2004/CE se superó en 2 años (hasta 1.8 ng/m³ en 2013) en el mismo período, pero durante los otros 9 años las concentraciones anuales superaron los 0.6 ng/m³, concentración significativamente superior. que el valor guía de la WHO de 0.12 ng/m³, y que las demás estaciones urbanas de la red (normalmente < 0.1 ng/m³, excepto 0.4-0.5 ng/m³ en otras estaciones rurales donde se quema biomasa).

Tanto las superaciones del valor límite diario de PM10 como del valor objetivo anual de B(a)P son atribuibles al impacto de las emisiones antropogénicas (GenCat, 2023a), aunque la situación intra-montañosa de Manlleu y la meteorología local también favorecen la acumulación de contaminantes en la cuenca.

Por todas las razones anteriormente expuestas, en la última década, en Manlleu se han realizado estudios de niveles, composición y contribución de fuentes a PM para identificar los principales contribuyentes a las concentraciones en aire ambiente PM2.5, PM10 y B(a)P desde 2013. Además, se llevaron a cabo campañas de muestreo durante todo el año 2014, y posteriormente del 21 de diciembre de 2016 al 12 de febrero de 2017. Durante este último período, se instaló equipo adicional de especiación de PM en línea para monitorear las variaciones horarias en las concentraciones de varios contaminantes (carbono negro, BC y componentes de PM no refractarios). Finalmente, en 2022-23, se implementaron muestreos de PM10, especiación química orgánica e inorgánica de las muestras y contribución de fuentes utilizando nuevamente modelos de receptores para evaluar la situación actual.

El presente informe tiene como objetivo mostrar la composición y contribución de fuentes actual a PM y las tendencias de PM y B(a)P.

2. ÁREA DE ESTUDIO

Manlleu (41°59'-42°00' N, 2°16'-2°17' E, 461 m s.n.m.) es una población situada en la Comarca d'Osona, Provincia de Barcelona, en Cataluña, a 85 kilómetros al N de Barcelona. Manlleu se encuentra en la Plana de Vic, que representa una cuenca relativamente llana rodeada de cadenas montañosas. El cercano Pre-Pirineo al N, la Sierra del Montseny al S, y la de Les Guilleries al E y el Moainès al W. El marco hidrológico de la región está influenciado por la presencia de diversos sistemas fluviales, teniendo el río Ter y sus afluentes un papel importante en el paisaje y la agricultura de la zona. Manlleu tiene una superficie de 17,2 km² y una población aproximada de 21.000 habitantes (GenCat, 2023b). Esta localidad cuenta con hasta 10 distritos residenciales e industriales.

Manlleu cuenta con un clima continental mediterráneo caracterizado por cuatro patrones estacionales distintos (Batlló, 2009). El verano (junio-septiembre; +14 °C a +35 °C) se caracteriza por días cálidos y noches frescas, con tormentas ocasionales en agosto. El otoño (octubre-diciembre; 0 °C a +22 °C) se caracteriza por temperaturas suaves y precipitaciones variadas, lo que enfatiza la interacción de la lluvia, el sol y la niebla. El invierno (diciembre-febrero; -10 °C a +12 °C) es frío, con períodos secos ocasionales y nevadas poco frecuentes. La primavera (marzo-mayo; +3 °C a +25 °C) marca una transición con temperaturas suaves, una mezcla de precipitaciones y días radiantes. La Plana de Vic disfruta de una considerable de días soleados a lo largo del año, especialmente durante los meses de verano. Las precipitaciones anuales rondan los 750 mm (GenCat, 2023c). Por su ubicación en la cuenca de la Plana de Vic, Manlleu experimenta frecuentes inversiones térmicas que contribuyen a la frecuente aparición de días de niebla (Batlló, 2009). Su topografía y ubicación a menudo hacen que la contaminación quede atrapada, empeorando la calidad del aire. Además, la quema de biomasa doméstica, agrícola, ganadera e industrial contribuye al deterioro de la calidad del aire. Otro factor clave en esta región es el transporte de masas de aire contaminado desde el Área Metropolitana de Barcelona (AMB) que son impulsadas hacia el interior por las brisas verano-primavera sureste y sur combinadas mar-valle-montaña, canalizadas por los valles norte-sur, y atravesando desde la Sierra Catalana costera y prelitoral hasta la llanura intra-montañosa donde se encuentra Manlleu (Querol et al., 2016). Este escenario estival da lugar a altas concentraciones de O₃, de las más altas de España.

Las industrias prominentes históricamente asociadas con Manlleu incluyen la industria textil, la agricultura y el procesamiento de alimentos, la metalúrgica y la maquinaria, la construcción y los materiales de construcción, el comercio y los servicios. Hay algunas industrias relevantes como una de fabricación de cables que cesó su producción en 2020, una empresa especializada en la producción de palés, entre otras muchas. Esta última empresa utilizaba una antigua caldera para producir energía térmica a partir de palés viejos y suministraba astillas de madera a otras calderas industriales y domésticas. En 2015 se implementó un nuevo sistema y ya no se suministraron astillas de madera. Por otro lado, la caldera de biomasa de Sant Pere de Torelló estuvo funcionando desde 2012 hasta 2015 utilizando también madera reciclada como combustible. En 2015 la planta cesó su operación, y en 2019 entró en funcionamiento una nueva caldera, para la que sólo se permite la quema de biomasa natural (Ajuntament Sant Pere de Torelló, 2021).

Según Van Damme et al. (2018) y Clarisse et al. (2019), Manlleu es un importante y conocido *hotspot* de NH₃ agrícola debido a la alta densidad de ganadería porcina. Ello puede ser causa de la formación de grandes cantidades de PM secundario, SIA.

El Ayuntamiento de Manlleu impulsó en los últimos años la reducción del uso de estufas de biomasa y otros combustibles sólidos para tratar de reducir las altas concentraciones de PM y B(a)P registradas en la estación de calidad del aire de la ciudad. Además, el Ayuntamiento promueve también la mejora del aislamiento de las viviendas, la sustitución de calderas y estufas de biomasa por otras de bajas emisiones, la instalación de energías renovables e incentivar el uso de transportes no contaminantes. El Consejo Comarcal ha abrazado estos objetivos en un documento estratégico contra la emergencia climática (CCMA, 2023). Además, desde 2013 la Generalitat de Catalunya también ha implementado programas de comunicación para concienciar sobre las altas emisiones de PM y BaP procedentes de la quema de biomasa y sobre la necesidad de utilizar combustibles y calderas bajas en emisiones (CCMA, 2023).

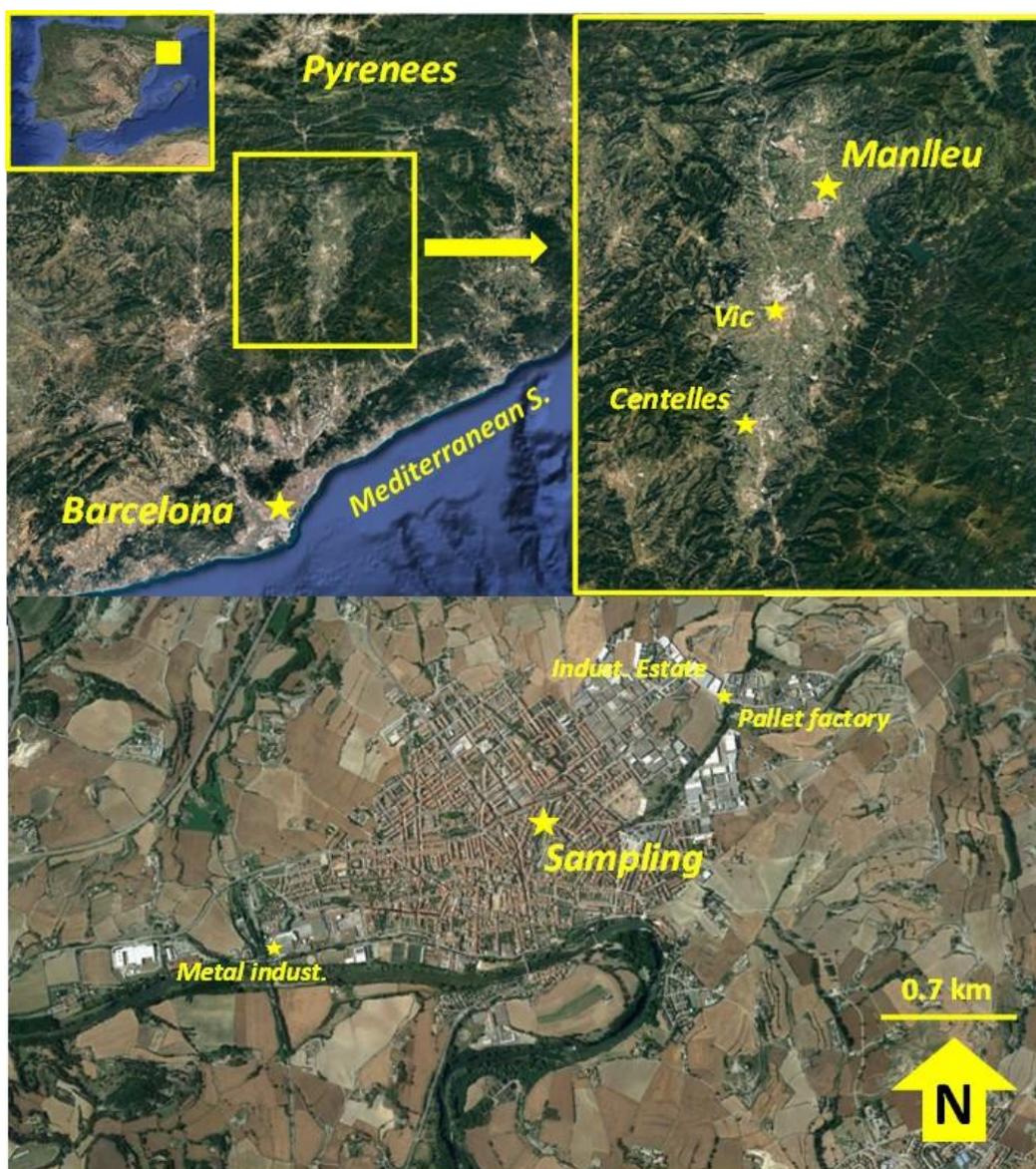


Figura 1. Localización de la estación de calidad del aire de Manlleu, donde se han realizado los muestreos y medidas, así como de focos de emisión industriales clave.

3. METODOLOGÍA

3.1. Muestreo PM10 y PM2.5 para análisis offline

El sitio de monitoreo de calidad del aire de Manlleu se ubica en el "Hospital Comarcal" (código 08.112.003; 42.003307 N, 2.2872992 E, 460 msnm, Figura 1), que forma parte de la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire del Departamento de Calidad del Aire del Gobierno de Cataluña. Este es un sitio convencional de fondo suburbano. Allí, las concentraciones diarias de PM₁₀ se determinan mediante el método gravimétrico, con mediciones diarias tomadas cada 2 días. Los niveles de metales (As, Cd, Ni y Pb) se determinan mediante los filtros de PM₁₀. Para este propósito, se instaló un muestreador secuencial de alto volumen (MCV CAV-A/MSB), equipado con un cabezal de entrada de PM₁₀. Las muestras de PM₁₀ recopiladas se utilizaron para análisis de especiación de PM orgánicos e inorgánicos offline. Además, durante el verano de 2014, se instaló un muestreador secuencial de alto volumen del mismo modelo equipado con un cabezal de entrada de PM_{2.5} para el muestreo de filtros de PM_{2.5}. Se realizaron muestreos en línea y fuera de línea como se muestra en la tabla a continuación (Tabla 1).

Tabla 1. Fechas, número de muestras y resolución temporal de las mismas en las campañas de 2013, 2014-2015, 2016-2017 y 2022.

		Fecha	Muestras	Resolución
Offline	PM ₁₀	07/11/13-24/12/13	20	24 h
		01/06/14-31/06/15	114	24 h
		03/12/21-25/12/22	122	24 h
Online	ACSM	21/12/16-13/01/17	7922	15 min
		17/01/17-12/03/17		
	BC	21/12/19-06/01/17	57953	15 min
		17/02/17-12/03/17		

3.2. Tratamiento de las muestras y análisis offline

Para realizar la caracterización química de las muestras de PM₁₀, se digirió una porción del filtro (1/4 del filtro) mediante un ataque ácido de la combinación de ácido nítrico, fluorhídrico y perclórico (HF + HNO₃ + HClO₄) a 90°C durante 4 horas bajo presión en recipientes de PFA. Este proceso garantizó la disolución completa de la muestra, resultando en una solución adecuada para el análisis por técnicas de ICP (Plasma Acoplado Inductivamente) con diferentes detectores (espectroscopía de emisión y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente como fuente de ionización). Esta técnica permite la determinación de las concentraciones de Ca, Al, Na, K, Mg, Mn, Sr, Ba, Zn, V, Cr, Ni, Cu, Ti, P, Fe, Pb, As, Co, Li, Be, Sc, Ga, Ge, Se, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Bi, Th y U en el aire ambiente.

Además, para determinar los niveles de diferentes fases solubles (NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^-), se realizaron lixiviados de cada filtro de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$. Para ello, se usaron porciones de 1/4 de cada filtro con 30 ml de agua bidestilada de alta calidad MilliQ a 90°C en recipientes cerrados de PFA durante 12 horas. Una vez obtenidos los lixiviados, se centrifugaron y se enviaron a los laboratorios respectivos para los análisis necesarios.

Finalmente, las concentraciones de carbono orgánico (OC) y carbono elemental (EC) se determinan utilizando un analizador termo-óptico SUNSET siguiendo el protocolo EUSAAR 2, que es una referencia en la red EUSAAR-ACTRIS y la red EMEP.

Las concentraciones de SiO_2 y carbonato mineral (CO_3^{2-}) se determinaron indirectamente basándose en las concentraciones de Al_2O_3 ($\text{SiO}_2=3*\text{Al}_2\text{O}_3$) y Ca ($\text{CO}_3^{2-}=1.5*\text{Ca}$), respectivamente, utilizando relaciones experimentales previamente establecidas. El contenido de materia orgánica (OM) se calcula a partir de OC utilizando un factor de 1.4, típico para entornos urbanos.

La concentración de una variedad de contaminantes orgánicos en $\text{PM}_{2.5}$ fue analizada en las muestras recopiladas entre 2021 y 2022. Para ello, se utilizó una extracción con solventes y posterior cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Este método permite la detección y cuantificación de una amplia gama de compuestos orgánicos con diferentes polaridades. Se detectaron hasta 62 compuestos en el aire ambiente y en fuentes de emisión, y muchos de ellos se han utilizado como trazadores moleculares de fuentes y procesos atmosféricos (Alier et al., 2013). Se implementaron algunas modificaciones a un método de extracción descrito por Fontal et al. (2015). Brevemente, las muestras son enriquecidas con estándares predeuterados (d7-levoglucosan, ácido d4-succínico, d50-n-C24, d10-antraceno, d12-benz[a]antraceno, d12-benzo[k]fluoranteno y d12-benzo[ghi]perileno) y extraídas con diclorometano y metanol (1:1, v/v) mediante ultrasonido y jeringas de extracción de alto rendimiento con filtros de fibra de vidrio para eliminar partículas insolubles. Los extractos se concentraron a 0.5 mL en viales ámbar. Se evaporó una porción de 25 μL bajo un suave flujo de N_2 y se derivatizó con bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSFTA) + trimetilclorosilano (99:1) y piridina para obtener éteres o ésteres trimetilsilil (TMS) correspondientes de compuestos polares (sacáridos y ácidos) tras una reacción de 1 h a 70 °C. Antes del análisis instrumental, se añadieron 25 μL del estándar interno 1-fenildodecano al vial. El extracto restante se utilizó para analizar Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) y hopanos. La solución obtenida por cada muestra, se eluyó dos veces con hexano, y las fracciones se recolectaron y concentraron bajo un suave flujo de nitrógeno hasta 25 μL . Todas las muestras se inyectaron en un cromatógrafo de gases Thermo (GC) acoplado a un espectrómetro de masas (MS) (Thermo Trace GC Ultra – DSQ II) con una columna capilar fusionada de 60 m (HP-5MS, Agilent Tech, grosor de película 0.25 mm \times 0.25 μm). El programa de temperatura de la columna comenzó a 60 °C, se mantuvo durante 1 minuto, luego la temperatura se incrementó a 120 °C a 10 °C/min, y luego a 320 °C a 6 °C/min, seguido de 25 minutos en condiciones isotérmicas a 320 °C. El gas helio se utilizó como gas portador (0.9 mL min⁻¹). El MS operó en modo de full scan (m/z 50–650) en modo de ionización de impacto electrónico (70 eV).

Se aplicó un método de estándar interno para cuantificar compuestos utilizando sus factores de respuesta respecto al estándar interno en las curvas de calibración. Para corregir las pérdidas durante el procedimiento analítico, todas las cantidades cuantificadas se corrigieron por las

recuperaciones de los estándares sustitutos en las muestras: ácido d4-succínico (m/z 251) y d7-levoglucosano (m/z 206), d10-antraceno (m/z 188), d12-benzo[a]antraceno (m/z 240), d12-benzo[k]fluoranteno (m/z 264), d12-benzo[ghi]perileno (m/z 288) y d50-n-C24 (m/z 66). Se realizaron blancos de campo y analíticos durante el análisis de las muestras. Los compuestos orgánicos se identificaron por el tiempo de retención en estándares auténticos, los fragmentos característicos de m/z, los espectros de masas informados y la biblioteca de espectros de masas NIST del sistema de datos GC/MS, y algunos se cuantificaron con la curva de calibración del ácido succínico (SA). Los derivados TMS de los compuestos polares fueron los siguientes: m/z 247, 261, 233, 171, 295 y 317 para los ácidos succínico, glutárico (GLA), DL-málico (DL-MA), cis-pinónico (CPA), ftálico (PA) y azeláico (AzA), respectivamente, y m/z 204 para levoglucosano (LG), mannosano (Mn), glucosa α - y β - (Glu; además del tiempo de retención). Los m/z característicos para galactosano (Gal), manitol (Man), ácido dehidroabiético (DHAA) y ácido 2-metilglucérico (2MGA) fueron 217, 319, 239 y 219, respectivamente. No se disponía de estándares para el ácido 3-hidroxiglutarico (3HGA; m/z 349), ácido 3-metil-1,2,3-butano tricarbónico (MBTCA; m/z 405), 2-metiltreitol y 2-metileritritol (2MTs; m/z 219), y sus picos cromatográficos se identificaron mediante la comparación de sus espectros de masas con datos de literatura y biblioteca (Claeys et al., 2007; Clements and Seinfeld, 2007; Kourtchev et al., 2005). Los HAP se identificaron por comparación del tiempo de retención de los picos en estándares generados con los siguientes iones: antraceno (Ant; m/z 178), fluoranteno (Fl; m/z 202), pireno (Pyr; m/z 202), benzo[a]antraceno (b[a]a; m/z 228), criseno-trifenileno (Chry/Trph; m/z 228), benzo[b]fluoranteno (b[b]f; m/z 252), benzo[k]fluoranteno (b[k]f; m/z 252), benzo[e]pireno (b[e]p; m/z 252), benzo[a]pireno (b[a]p; m/z 252), indeno[1,2,3cd]pireno (i[123cd]p; m/z 276) y benzo[ghi]perileno (b[ghi]p; m/z 276). El 17(H) α ,21(H) β -29-Norhopano (nHop) y 17(H) α ,21(H) β hopano (Hop) fueron identificados en fragmento m/z 191, a parte de su tiempo de retención.

Las fracciones de los filtros en blanco se analizaron en las mismas tandas que sus respectivas muestras, y las concentraciones de los diferentes componentes de PM se restaron de las muestras. Además, se agregaron unos pocos miligramos del material de referencia NIST 1633b a los filtros en blanco para verificar la precisión de los datos obtenidos.

3.3. Mediciones online

3.3.1 Contaminantes convencionales

Las mediciones de contaminantes normativos online se obtuvieron de la red de calidad del aire de la Generalitat de Catalunya. La estación de calidad del aire de Manlleu mide las concentraciones horarias de NO, NO₂, NO_x, SO₂ y O₃ utilizando los métodos de referencia respectivos de los Estándares de Calidad del Aire de la Unión Europea. Además, en esta estación se registran de manera continua diversos parámetros meteorológicos, como la dirección y velocidad del viento, la temperatura, la humedad relativa y la precipitación.

3.3.2. Black carbon

Las mediciones de carbono negro (BC) se obtuvieron a través de un aetalómetro de múltiples longitudes de onda AE33 (modelo AE33, Magee Scientific, Aerosol d. o. o.; Drinovec et al., 2015) con una entrada de corte de PM1. El AE33 se basa en la medición de la transmisión de luz en siete longitudes de onda (370, 470, 520, 590, 660, 880 y 950 nm) a través de dos puntos de

muestra con diferentes flujos y cargas de partículas en relación con el punto de referencia. A partir de las mediciones de absorción se calculan las cargas del BC. Este instrumento se utilizó con una resolución temporal de 1 min durante los períodos 21/12/2016 – 01/06/2017 y 17/02/2017-03/12/2017.

Dependiendo de su origen, las partículas de BC pueden provenir de diferentes procesos de combustión de combustibles líquidos y sólidos (BC de combustión líquida, BClb BC de combustión sólida, BCwb). El modelo de Sandradewi (Sandradewi et al., 2008) se aplica para deconvolucionar estos dos BC de origen específico en las diferentes longitudes de onda de absorción de cada uno. Los exponentes de absorción Ångström (α) utilizados para tal fin para combustible líquido y combustible sólido se establecieron $\alpha_l = 1$ y $\alpha_s = 2$, respectivamente, como un redondeo de 0,9, 1,68, respectivamente, de Zotter et al. (2017).

3.3.3. PM1 no refractario

Se instaló un monitor de especiación química de aerosoles (ACSM) con espectrómetro de masas cuadrupolo en la estación de Manlleu durante el período del 21/12/2016 al 12/03/2017 con una resolución de 15 min. Esta instrumentación proporciona concentraciones de compuestos sub-micrónicos no refractarios (aerosoles orgánicos, OA, sulfato, nitrato, amonio, cloruro) y una matriz orgánica de las mediciones de espectros de masas orgánicas.

Una entrada de corte de 1 μm con un caudal de 3 Lmin⁻¹ conduce las partículas al ACSM después de pasar por un secador que mantiene la humedad relativa por debajo del 40 %. Las partículas se conducen a través de un orificio crítico de 100 μm de diámetro y luego se vaporizan e ionizan instantáneamente mediante un fuerte impacto de electrones en condiciones de alto vacío. Los fragmentos resultantes se analizan mediante un espectrómetro de masas cuadrupolo (Ng et al., 2011). El instrumento cambia un filtro alternadamente para recolectar muestras cargadas de partículas y libres de estas, de modo que las concentraciones reportadas sean el resultado de la resta de las dos muestras. Luego se aplican una tabla de fragmentación (Allan et al., 2004) y varias correcciones para convertir las señales de espectroscopía de masas en concentraciones de especies orgánicas o inorgánicas.

3.4. Modelo receptor para análisis de contribución de fuentes

3.4.1. Contribución de fuentes para muestras offline

Se utilizó la factorización de matriz positiva (FMP) para identificar las principales fuentes de material particulado (PM) y estimar sus contribuciones diarias. Se empleó el software US-EPA v.5. La Ecuación 1 se utilizó para resolver el modelo FMP expresando las concentraciones medidas de especies como sumas de diferentes contribuciones de fuentes:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (1)$$

Donde el conjunto de datos especificado se ve como una matriz de datos X de dimensiones i y j , donde i es el número de muestras y j es la especie química medida con sus incertidumbres, u . p representa el número de factores, f representa la concentración de especies en cada fuente, g representa la contribución de fuente de cada factor a cada especie y e_{ij} representa el residuo de cada muestra/especie (Paatero, 1997; Paatero y Tapper, 1994). FMP impone restricciones de no negatividad en los factores f y g y utiliza incertidumbres de datos individuales estimadas siguiendo el método de Amato et al. (2009). Como datos de entrada para FMP, la selección de

especies se basó en el método de relación signal-to-noise (S/N) (Paatero y Hopke, 2003). Se estimaron diagnósticos de FMP mediante el software EPA PMF5 utilizando el método de análisis de desplazamiento (DISP), que incluye la sensibilidad de la solución a cambios pequeños y los efectos de la ambigüedad rotacional (Paatero et al., 2014). Dado que este estudio tenía como objetivo comparar las contribuciones de fuentes entre diferentes períodos, incluimos todas las campañas en diferentes conjuntos de datos de entrada, fusionando así un total de 256 (2013-15, 21-22) muestras diarias válidas de PM para el análisis. Además, se utilizaron el mismo número de especies y métodos analíticos. Aunque fusionar conjuntos de datos aumentaría la potencia estadística, la robustez, procedimos a aplicar un estudio de FMP a cada conjunto de datos para una mejor comparación de las contribuciones de fuentes entre campañas.

3.4.2. Contribución de fuentes para muestras online

Las matrices orgánicas generadas por el equipo ACSM contienen la evolución temporal de cada relación m/Q y se utilizan para recuperar fuentes orgánicas mediante el reparto de fuentes. El modelo de receptor utilizado para tal fin es también el algoritmo PMF (Paatero y Tapper 1994). Este algoritmo se aplica a través del motor multilineal (ME-2, Paatero et al., 1999) y permite cierta introducción de información a priori a través del enfoque de valor a. Los valores a pueden variar de 0 a 1 y determinar cuánta desviación de las restricciones introducidas permite el modelo.

Los espectros de masas utilizados oscilaron entre 12 y 120 Th y excluyeron los iones m/z superiores que representaban una fracción menor de la señal total (<3% en promedio), presentaban una relación S/N baja o se veían afectados por la interferencia con la señal de naftaleno. Los pasos generales seguidos para llegar a la solución de reparto de fuentes de OA presentada fueron los descritos por Crippa et al. (2014), Chen et al. (2022).

3.5. Análisis de tendencias

Para el análisis de tendencias de PM10 y B(a)P se han utilizado el análisis de Mann-Kendall y Thiel-Sen, que permite analizar si la tendencia es estadísticamente significativa o no, y determina los coeficientes de incremento o decremento por año.

4. RESULTADOS

Los resultados de este estudio han sido validados científicamente mediante su publicación en una revista científica internacional con revisión por pares (Canals-Angერი et al., 2024).

4.1. Concentraciones de PM10 y B(a)P en 2008-2022

La Figura 2a muestra como desde 2006 el valor límite diario de PM10 se ha ido superando frecuentemente en Manlleu, destacando las superaciones de 2006-2009, 2013-2016 y 2019-2023. La Figura 2b muestra como se ha superado también en 2013, 2015 y 2023 (alcanzado) el valor objetivo anual normativo de 1 ng/m^3 de B(a)P y los valores anuales desde 2016-2022 se habían ido estabilizando los valores sobre 0.6 ng/m^3 . Estos niveles 2008-2023 multiplican por un factor de 3 a 9, según años, los niveles medios anuales registrados en Barcelona ciudad.

La Figura 2c muestra que, para el periodo noviembre-marzo de cada año, los niveles de PM10 superiores se registran en enero (6/15 años) y diciembre (7/15), seguidos de febrero (3/15), y que las medias mensuales más elevadas se alcanzaron en 2012-2015 y 2023, seguidos de 2017 y 2021. Para B(a)P (Figura 2d) los niveles también fueron superiores en enero y diciembre (7/14 y 6/14) y en noviembre (1/14) con concentraciones mensuales medias superiores en 2012-2014 y 2015-17, unos niveles bajos de 2018-2020, y un incremento progresivo de 2020 a 2022-2023.

La T media mensual (Figura 2e) fue inferior en enero (9/15), seguido de diciembre (4/15) y febrero (2/15), con valores inferiores en 2011-2012 y enero de 2017, 2018 y 2022.

Las ratios B(a)P/PM10 (Figura 2f) son también más altos en diciembre y enero (7/14 y 6/14) y noviembre (1/14), con valores superiores de 2012-2014 seguidos de 2016-17 y 2022.

Así pues, parece haber habido un incremento de PM10 y B(a)P de 2008 a 2011, un periodo muy elevado en 2012-2015, uno intermedio 2015-2018, y unos mínimos de B(a)P recientes 2016 a 2020 y un incremento progresivo de 2020 a 2021. Además, coincide que en 2012-2014 y 2022 las ratios B(a)P/PM10 son los más elevados.

Las Figuras 3a, b y c muestran una anti-correlación (moderada) entre las medias mensuales de noviembre a marzo de PM10 y B(a)P, así como la relación (B(a)P/PM10, y las de T mensual). La Figura 3d muestra una buena correlación entre PM10 y B(a)P mensual. Estas anti-correlaciones indican que a más frío, más quema de biomasa y mayores niveles de PM10 y B(a)P procedente de este sector durante noviembre a marzo. Por otra parte, en este mismo periodo la correlación entre PM10 y B(a)P indica que la contribución de la quema de biomasa a los PM10 es importante. Las correlaciones son moderadas porque además de la T, a otros factores meteorológicos (inversiones térmicas, por ejemplo) y de emisión, cierre o mejoras de algunos focos de emisión clave pueden afectar también a los niveles de PM10 y B(a)P.

Informe niveles y química de PM10 Manlleu

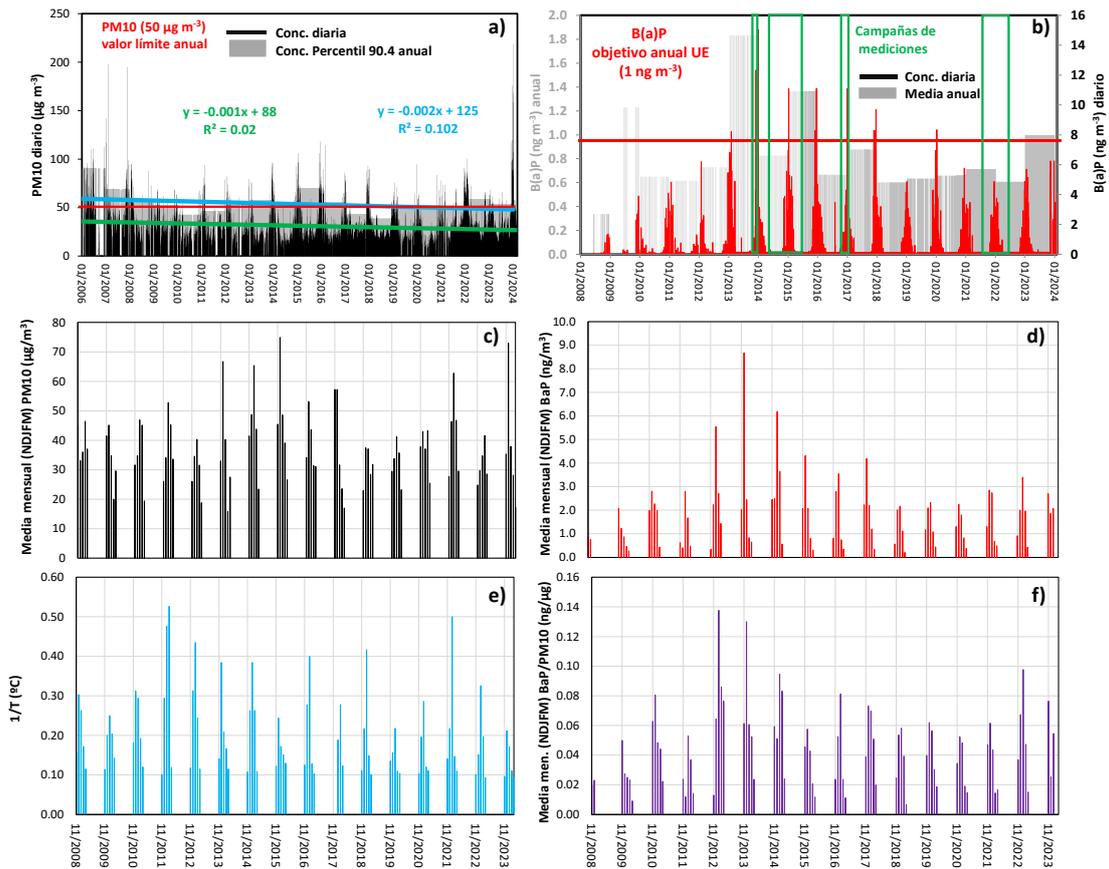


Figura 2. a) Concentraciones diarias de PM10 y valor del percentil 90.4 anual (el cual no debe sobrepasar $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) para 2006-2023. b) Concentraciones diarias de BaP y media anual (la cual no debe sobrepasar $1 \text{ ng}/\text{m}^3$) para 2008-2023. En azul se marcan en la serie temporales los periodos en los que se ha realizado muestreo y análisis químico completo de PM10. c) Concentraciones mensuales para noviembre, diciembre, enero, febrero y marzo (NDJFM, respectivamente) de PM10 para 2008-2023. d) Concentraciones mensuales para noviembre, diciembre, enero, febrero y marzo (NDJFM, respectivamente) de B(a)P para 2008-2023. e) Temperaturas mensuales medias para noviembre, diciembre, enero, febrero y marzo (NDJFM, respectivamente) para el mismo periodo. f) Ratios B(a)P/PM10 medios mensuales para noviembre, diciembre, enero, febrero y marzo (NDJFM, respectivamente) para 2008-2023. (Canals-Angerri et al., 2024).

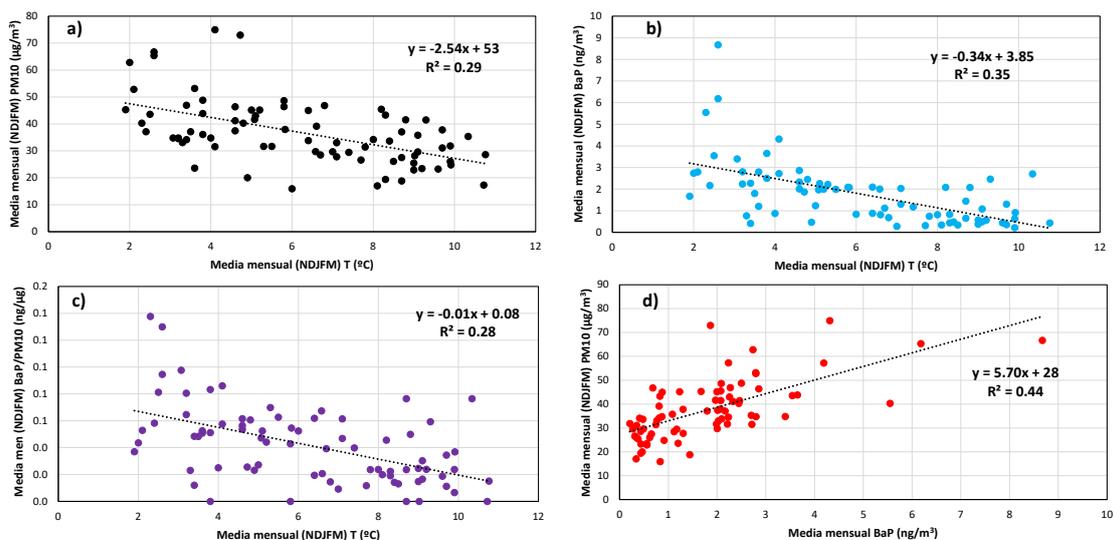


Figura 3. a) Correlación e las medias mensuales de PM10 de noviembre a marzo de 2008 a 2023 y las de T. b) Ídem para B(a)P. c) Ídem para B(a)P/PM10. d) Ídem entre B(a)P y PM10.

4.2. Análisis de tendencias

La Figura 4a muestra los resultados del análisis de tendencias Thei-Sen aplicado a las concentraciones de PM10 entre 2008 y 2023, y de este se deduce una tendencia significativamente estadística (**, $p < 0.01$) a decrecer suavemente, con una pendiente -1.7%/año, $-0.53 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3/\text{año}$. Esta significación estadística y pendiente decreciente desaparecen si se repite el análisis para 2015-2023 (Figura 4b), lo que indica que las medidas de mejora de calidad aplicadas con anterioridad a 2015 tuvieron un efecto de mejora, pero no desde 2015. Tampoco se observan tendencias al aplicar estos análisis a las concentraciones de B(a)P para 2008-2023 y 2015-2023, a pesar de los claros máximos de 2013-2015, ello se debe probablemente al incremento observado entre 2020-2023.

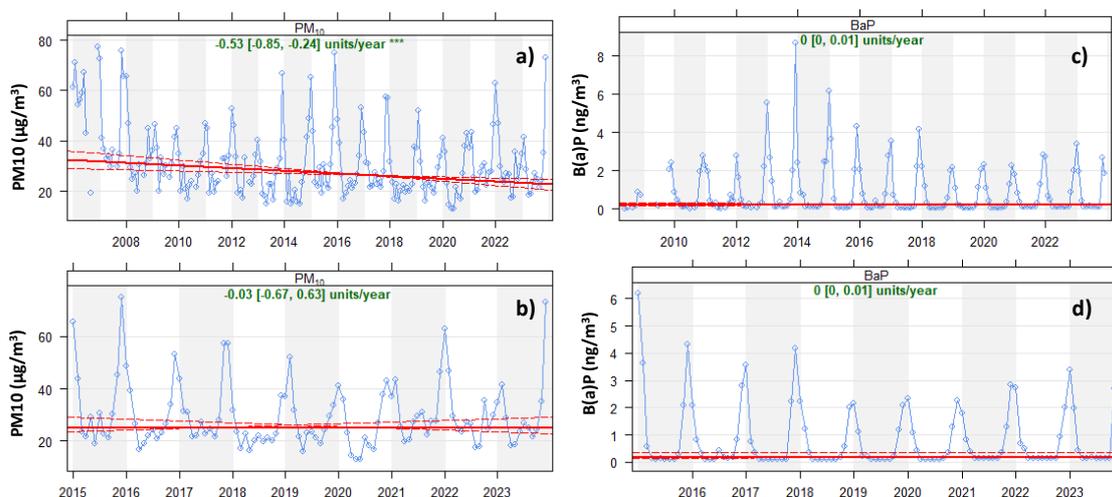


Figura 4. a) Análisis de tendencias Thei-Sen de las concentraciones de PM10 2006-2023. b) Ídem 2015-2023. c) Análisis de tendencias Thei-Sen de las concentraciones de B(a)P 2008-2023. d) Ídem 2015-2023. Se muestran la pendiente en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ o ng/m^3 , los [intervalos de confianza al 95%] y la significación estadística si * ($p < 0.05$), ** ($p < 0.01$) o *** ($p = 0$), y sin significación si no hay asteriscos. (Canals-Angerri et al., 2024).

La Figura 5 muestra un análisis similar a los anteriores, pero aplicando el análisis Thiel-Sen solamente a las medias mensuales de noviembre, diciembre, enero, febrero y marzo (NDJFM), meses en los que se registran los máximos tanto de PM10 como de B(a)P, y cuando se producen las mayores emisiones de quema de biomasa doméstica. Además. Se realiza el análisis de tendencias para la ratio B(a)P/PM10 ($\text{ng}/\mu\text{g}$), el cual es de esperar que crezca con la mayor contribución de quema de biomasa al PM10 en aire ambiente. Los resultados de estos análisis de tendencias para NDJFM muestran concentraciones estables, tanto para el periodo 2008-2023, como para 2015-2023. Se observa también los marcados máximos en 2013-2015, ello se debe probablemente al incremento observado entre 2020-2023, pero también en 2018 y 2021 para PM10 (Figura 5a y b), y en 2013-2015 y 2022 para B(a)P (Figura 5c y d). Las relativamente bajas concentraciones de PM10 en 2022 y las altas de B(a)P dan lugar a ratios B(a)P/PM10 muy elevados (Figura 5e y f)

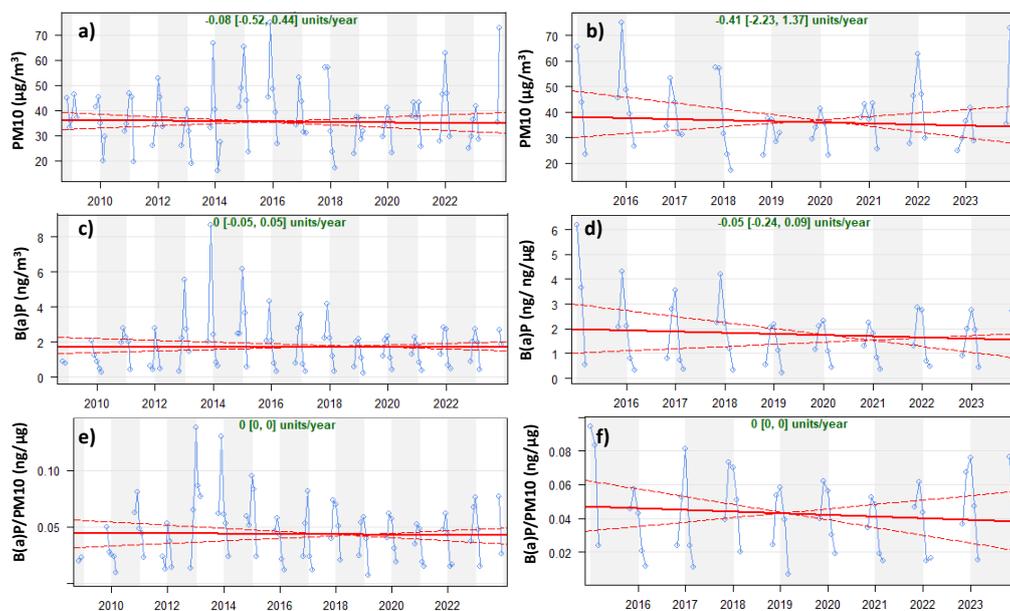


Figura 5. a) Análisis de tendencias Thei-Sen de las concentraciones medias de PM10 de noviembre, diciembre, enero, febrero y marzo en 2007-2023. b) Ídem 2015-2023. c) Análisis de tendencias Thei-Sen de las concentraciones de B(a)P de noviembre, diciembre, enero, febrero y marzo en 2008-2023. d) Ídem 2015-2023. e) Análisis de tendencias Thei-Sen de las ratios B(a)P/PM10 de noviembre, diciembre, enero, febrero y marzo en 2008-2023. f) Ídem 2015-2023. Se muestran la pendiente en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ o ng/m^3 , los [intervalos de confianza al 95%] y la significación estadística si *($p < 0.05$), ** ($p < 0.01$) o *** ($p = 0$), y sin significación si no hay asteriscos. (Canals-Angerri et al., 2024).

4.3. Concentraciones y composición de PM10 en 2022

Se obtuvieron un total de 122 muestras diarias (24 h) de PM10 entre 03/12/2021 y 25/12/2022, con una media de $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ PM10 (inferior al valor límite anual), y un percentil 90.4 de $55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (superior al valor límite diario). Estas concentraciones son inferiores a las medidas diarias del mismo periodo (382 días en vez de 122 del muestreo) con una media y un percentil 90.4 de 32 y $63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ PM10. Para estos 382 días la media de B(a)P alcanza los $1.0 \text{ ng}/\text{m}^3$, valor objetivo normativo, y muy elevado si se compara con el resto de Cataluña y España.

La Figura 6 y Tabla 2 resumen las medias de los niveles de los componentes analizados en PM10 y la composición de PM10 como media para el periodo 02/12/2021-25/12/2022 y para los meses de noviembre, diciembre, enero, febrero (NDEF), y para los de marzo, abril, mayo junio, julio, agosto, septiembre y octubre (MAMJJASO) del mismo periodo. Los resultados muestran que las concentraciones de PM10 medias para todo el periodo son inferiores y superiores a los obtenidos durante los meses NDJF y MAMJJASO del periodo de estudio, con 30, 39 y $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. SE puede observar también una composición dominada por materia orgánica (34% media) que incrementa en el periodo NDJF (42%), seguido de materia mineral (25 y 18%, para los dos tipos de media), compuestos secundarios inorgánicos (SIA, sulfato, nitrato y amonio, 16 y 17%) y 4 y 5% de carbono elemental. E los meses de MAMJJASO, las proporciones de todos los componentes de PM10 se reduce, excepto la materia mineral, que llega a alcanzar un 34% y de PM indeterminado (23%).

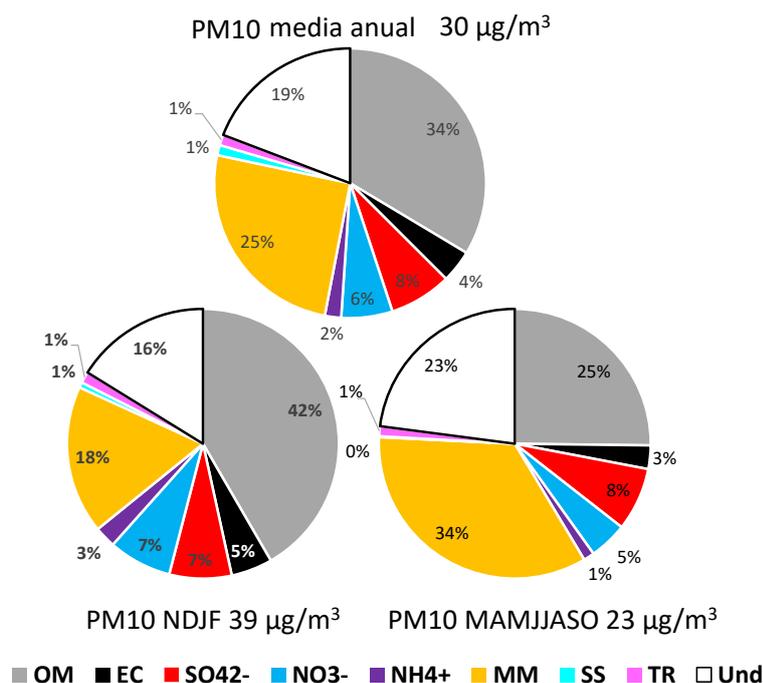


Figura 6. Composición de PM10 como media para el periodo 02/12/2021-25/12/2022 y para los meses de noviembre, diciembre, enero, febrero (NDEF) y marzo, abril, mayo, junio, julio, agosto, septiembre y octubre (MAMJJASO) del mismo periodo. OM materia orgánica; EC carbono elemental; MM materia mineral; SS aerosol marino; TR, suma de trazas; Und, indeterminado. (Canals-Angerri et al., 2024).

La fracción indeterminada corresponde en su mayor parte a agua de humedad 8no perdida en la estabilización a 50% humedad y 20 °C, durante 48 h, además de agua de formación y cristalización. Cuanta más fracción de PM higroscópico, como el sulfato y nitrato amónico, o los compuestos orgánicos secundarios (SOA).

Así pues, los niveles de PM10 son más elevados en NDJF, sobre todo por un incremento de los niveles de OM, SIA y EC. Los niveles de materia mineral en invierno se reducen, respecto a la media y los meses de MAJJASO. Es en este periodo cuando incrementan las emisiones de OM y EC, así como de CO y NOx por quema residencial de combustibles, así como la acumulación de contaminantes locales por frecuentes situaciones de inversión térmica.

En cuanto a elementos traza destacan por concentraciones que superan el rango normal las de Cu, Zn, As, Cd, Pb en la media, NDJF y MAMJJASO, o en las dos primeras, y en el rango alto Ti, Ba y Bi. Las concentraciones de los primeros metales y Bi, indican la alta influencia de emisiones de foco(s) metalúrgicos, probablemente del Cu; mientras que las de Pb, Ba, Ti pueden indicar quema de madera reciclada, ya que son trazadores de pinturas. No obstante, hay que señalar que los niveles de los metales que presentan valores objetivo o límite, Pb, Cd, Ni y As están muy por debajo de dichos valores normativos (2008/50/CE y 107/2004/CE), con Pb alcanzando 20-32 ng/m³ frente a 500 ng/m³ de valor límite, Cd 0.4-0.6 ng/m³ frente a 5 ng/m³ de valor objetivo, Ni 4-5 ng/m³ frente a 20 ng/m³, y As 0.6-0.9 ng/m³ frente a 6 ng/m³.

Tabla 2. Niveles medios de componentes mayores y traza de PM10 para los periodos 04/06/2014-26/06/2015, 02/12/2021-25/12/2022 y para, este último, los meses de noviembre, diciembre, enero, febrero (NDEF) y marzo, abril, mayo, junio, julio, agosto, septiembre y octubre (MAMJJASO) del mismo periodo. OM materia orgánica; EC carbono elemental; MM materia mineral; SS aerosol marino; TR, suma de trazas; Und, indeterminado; K_{dust} , K de polvo mineral; K_{bb} , K de quema de biomasa.

	2014-2015	2021-2022		
	Mean	Mean	NDJF	MAMJJASO
$\mu\text{g}/\text{m}^3$				
PM10	29	30	39	24
OM	8.5	10	16	5.9
EC	1.3	1.2	1.9	0.7
SO ₄ ²⁻	3.1	2.2	2.9	1.8
NO ₃ ⁻	1.3	1.8	3.0	1.1
NH ₄ ⁺	0.8	0.6	1.0	0.3
MM	5.9	7.6	7.0	8.1
SS	0.6	0.4	0.2	<0.1
TR	0.3	0.4	0.5	0.3
Und	7.4	5.8	6.4	5.4
CO ₃ ²⁻	1.1	1.4	1.5	1.3
SiO ₂	1.8	2.6	1.8	3.1
Al ₂ O ₃	0.7	1.0	0.7	1.2
Ca	0.8	0.9	1.0	0.9
K	0.4	0.4	0.7	0.3
Na	0.3	0.5	0.4	0.6
Mg	0.2	0.3	0.2	0.3
Fe	0.3	0.4	0.4	0.4
P ₂ O ₅	0.1	0.3	0.5	0.3
K_{dust}	0.1	0.2	0.1	0.2
K_{bb}	0.3	0.3	0.6	0.1
ng/m^3				
Li	0.3	0.3	0.3	0.3
Be	0.0	<0.1	<0.1	<0.1
Sc	0.1	0.1	0.1	0.1
Ti	22	47	48	47
V	7.0	5.3	6.4	4.5
Cr	1.7	4.5	4.2	4.7
Mn	8.5	9.1	11	7.7
Co	0.1	0.2	0.1	0.2
Ni	1.8	5.3	3.9	6.3
Cu	39	55	94	29
Zn	65	120	184	77
Ga	--	0.1	0.1	0.1
Ge	--	0.2	0.2	0.2
As	0.5	0.6	0.9	0.5
Se	0.2	0.1	<0.1	0.1
Rb	0.7	1.0	1.3	0.9
Sr	2.4	4.0	3.4	4.4
Y	0.1	0.1	<0.1	0.1
Nb		0.1	0.1	0.1
Mo	1.0	2.7	2.9	2.6
Cd	0.7	0.4	0.6	0.3
Sn	3.2	1.8	2.7	1.1
Sb	1.2	1.1	1.6	0.8
Cs	0.0	0.1	0.1	<0.1
Ba	11	15	20	12
La	0.2	0.3	0.3	0.3
Ce	0.4	0.6	0.5	0.7
Ta		<0.1	<0.1	<0.1
W	0.1	0.1	0.1	0.1
Tl	0.0	<0.1	<0.1	<0.1
Pb	25	20	32	11
Bi	0.2	0.2	0.3	0.2
Th	0.0	<0.1	<0.1	0.1
U	0.1	<0.1	<0.1	<0.1
B(a)P	1.3	0.6	1.7	0.2

La Figura 7 muestra la comparación de los niveles de componentes mayoritarios y traza en PM10 obtenidos para diferentes emplazamientos de fondo urbano de España por el equipo de investigación del CSIC y los de Manlleu para la media del periodo 02/12/2021-25/12/2022 y para los meses NDEF y MAMJJASO del mismo periodo.

Los resultados muestran que Manlleu media y NDJF exceden el rango normal en OC y NH₄⁺, por la alta quema de biomasa y por las emisiones de NH₃ de granjas y agricultura. Además, en NDJF también superan el rango habitual EC, NO₃⁻ y SO₄²⁻, y P en la media, NDJF y MAMJJASO. Los dos primeros indican también combustión y el tercero focos con elevadas emisiones de SO₂, como metalurgia. Finalmente, P es elevado posiblemente por emisiones de PM de plantas de elaboración de piensos o de tratamiento de productos agrícolas.

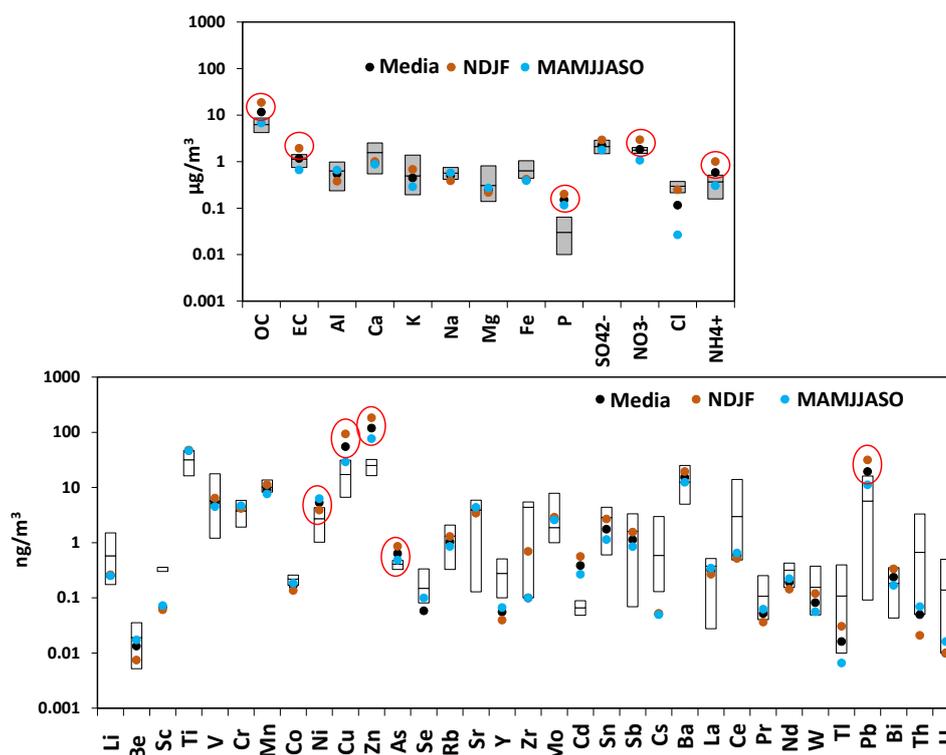


Figura 7. Comparación de los niveles de componentes mayoritarios y traza en PM10 obtenidos para diferentes emplazamientos de fondo urbano de España por el equipo de investigación del CSIC y los de Manlleu para la media del periodo 02/12/2021-25/12/2022 y para los meses de noviembre, diciembre, enero, febrero (NDEF) y marzo, abril, mayo, junio, julio, agosto, septiembre y octubre (MAMJJASO) del mismo periodo. OM materia orgánica; EC carbono elemental; MM materia mineral; SS aerosol marino; TR, suma de trazas; Und, indeterminado. (Canals-Angerri et al., 2024).

La media 02/12/2021-25/12/2022 de B(a)P alcanzó 1.0 ng/m³, y 1.72 y 0.20 ng/m³ las de NDJF y MAJJASO, respectivamente. Así pues, los niveles elevados se alcanzan en NDJF coincidiendo con las mayores emisiones de quema de biomasa y con la mayor frecuencia de inversiones térmicas. Estos valores son muy elevados, ya que en 2022 la mayor parte de las estaciones registraron concentraciones inferiores a 0.1 ng/m³, excepto 0.4-0.5 ng/m³ en algunas de zonas rurales donde se quema biomasa (Bellver de Cerdanya, Aiguafreda, Cassà de la Selva). La concentración media de SO₂ fue muy baja (2 µg/m³), pero alcanza 4 µg/m³ en NDJF, con frecuentes días

alcanzando 7-8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ como media diaria, indicando algunas fuentes locales. La media anual de NO_2 según datos de la Generalitat, alcanzó una media de 16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, muy inferior al valor límite anual de 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Por tanto, es de suponer que la contaminación por tráfico rodado es baja. En PM10, fue la única población de Cataluña que superó el valor límite diario. En 2023, hasta 27/12/2023, la media anual alcanzó 29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM10, con un percentil 90.4 de 51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, según lo cual seguiría excediendo el valor límite diario anual. Caben resaltar un número de días relevantes cuya media diaria supero 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en diciembre de 2023. No solo no mejora, sino que estas concentraciones son más altas que en otros años. Lo mismo ocurre con la primera mitad de 2023 para B(a)P con una media de 0.98 ng/m^3 , que muy probablemente rebasa el valor objetivo cuando se disponga de todo el año, dado los elevados niveles de PM10 en noviembre y diciembre.

4.4. Concentraciones y composición de PM10 desde 2013 a 2022

La Figura 8 y Tabla 2 muestran una comparación de los niveles de componentes mayoritarios y traza en PM10 obtenidos los dos periodos largos de 2014-2015 y 2021-2022 (04/06/2014-26/06/2015 y 02/12/2021-25/12/2022) en los que se realizaron estudios de especiación química. Los resultados muestran que en estos 7 años no ha habido variación en las medias anuales de PM10, percentil 90.4 ni niveles de componentes mayoritarios y traza, mostrando una contribución a PM10 muy similar y dominada por la combustión de biomasa). Sin embargo, si que hay una reducción marcada de B(a)P al pasar de 1.30 a 0.61 ng/m^3 . El cese de operaciones de la planta de combustión de madera reciclada de palés y el cambio a una tecnología mucho menos contaminante ha podido ser causante de ello, o en todo contribuir a ello. Otra posible causa es la parada y remodelación de la planta de quema de biomasa (ahora solamente natural) de St Pere de Torelló, ya que en el primer periodo quemaba madera de muebles y el control de las emisiones de PM era bajo. Las mismas conclusiones respecto a las contribuciones de componentes mayores y traza de PM10 descritas para 2012-2022, siguen siendo válidas para 2014-2015.

La Figura 9 y Tabla 3 muestran una comparación de los niveles de componentes mayoritarios y traza en PM10 obtenidos los periodos de calefacción ND2013, ND2014, JF2015, D2021, JF2022y ND2022 en los que se realizaron estudios de especiación química. Los resultados muestran una contribución relativa de los componentes similar en todos los periodos, con unas concentraciones absolutas mayores en ND2013. Domina siempre la OM (46-53%. Sin tendencia definida), seguido de SIA (sulfato+nitrato+amonio, 18-26%, con las proporciones mayores entre 2013-2015 y las inferiores en 2021-2022), MM (13-23%, con mayores contribuciones relativas en 202-2022) y EC (5-9%, con las contribuciones menores en 2021-2022).

A destacar las concentraciones absolutas mucho más elevadas de PM10, OM, EC y SO_4^{2-} en 2013 respecto al resto de los periodos (Tabla 3). Así mismo las concentraciones de V, Ni, Cu, As, Mo, Cd, Sn, Sb, Ta, W, Tl y Pb son muy elevadas y superiores al resto de periodos.

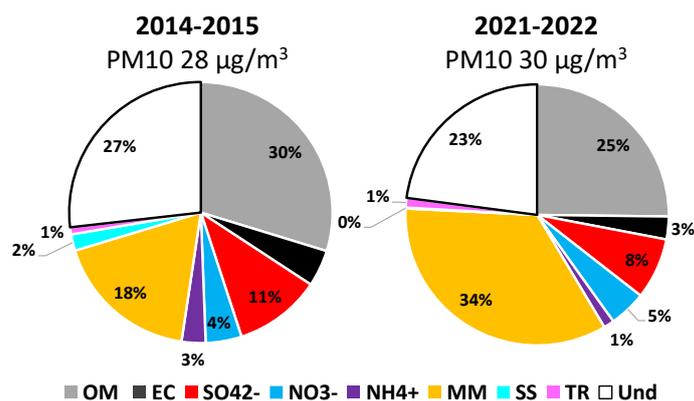


Figura 8. Comparación de los niveles de componentes mayoritarios y traza en PM10 obtenidos para diferentes 04/06/2014-26/06/2015 y 02/12/2021-25/12/2022. OM materia orgánica; EC carbono elemental; MM materia mineral; SS aerosol marino; TR, suma de trazas; Und, indeterminado. (Canals-Angerri et al., 2024).

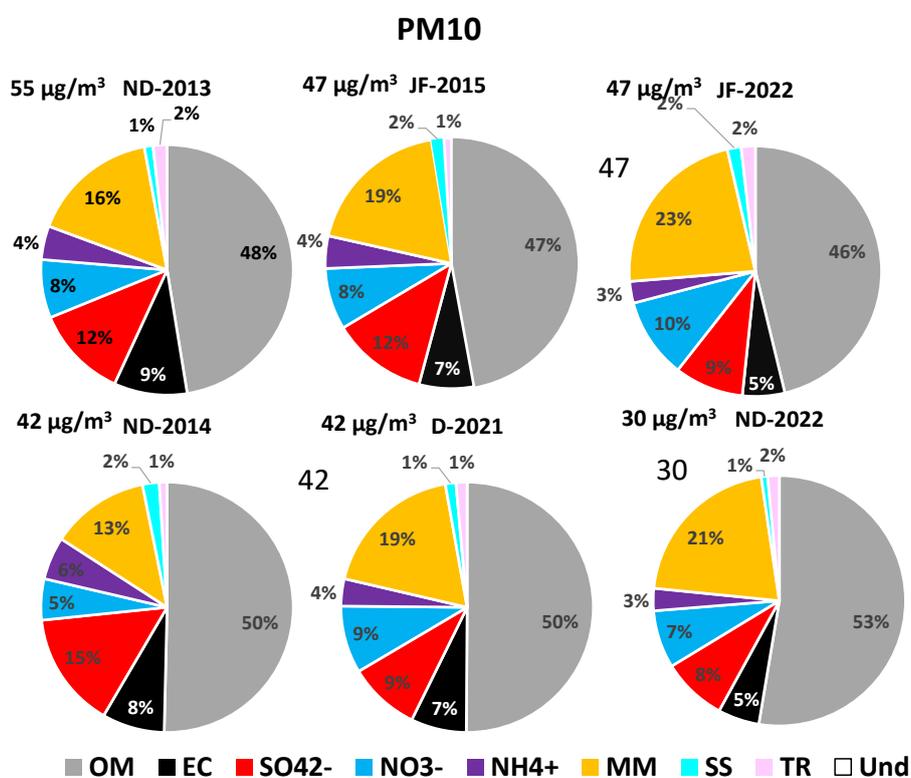


Figura 9. Niveles medios y contribución a PM10 de componentes mayores y traza para los periodos ND2013, ND2014, JF2015; D2021, JF2022, ND2022, JF2023. OM materia orgánica; EC carbono elemental; MM materia mineral; SS aerosol marino; TR, suma de trazas; Und, indeterminado; K_{dust} , K de polvo mineral; K_{bb} , K de quema de biomasa. (Canals-Angerri et al., 2024).

Informe niveles y química de PM10 Manlleu

Tabla 3. Niveles medios de componentes mayores y traza de PM10 para los periodos ND2013, ND2014, JF2015; D2021, JF2022, ND2022, JF2023. OM materia orgánica; EC carbono elemental; MM materia mineral; SS aerosol marino; TR, suma de trazas; Und, indeterminado; K_{dust} , K de polvo mineral; K_{bb} , K de quema de biomasa.

	ND2013	ND2014	JF2015	D2021	JF2022	ND2022	JF2023
$\mu\text{g}/\text{m}^3$							
PM10	55	43	47	43	46	30	37
OM	23	14	17	18	17	15	
EC	4.6	2.3	2.5	2.5	2.0	1.5	
SO₄²⁻	5.9	4.3	4.4	3.3	3.2	2.4	
NO₃⁻	3.7	1.5	2.8	3.1	3.7	2.2	
NH₄⁺	2.1	1.6	1.5	1.2	1.0	0.8	
MM	8.1	3.6	6.7	6.6	8.2	6.1	
SS	0.6	0.6	0.6	0.5	0.6	0.2	
TR	0.9	0.3	0.3	0.5	0.7	0.4	
Und	5.2	14	11	8.3	10	1.6	
CO₃²⁻	2.1	0.9	1.8	1.6	1.8	1.2	
SiO₂	2.5	1.0	2.0	1.4	2.2	1.6	
Al₂O₃	1.0	0.4	0.8	0.6	0.9	0.7	
Ca	1.4	0.6	1.2	1.1	1.2	0.8	
K	0.8	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	
Na	0.3	0.2	0.3	0.4	0.4	0.4	
Mg	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	
Fe	0.6	0.3	0.4	0.4	0.5	0.4	
P₂O₅	0.2	0.1	0.2	0.3	0.5	0.5	
K_{dust}	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	
K_{bb}	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	0.5	
ng/m^3							
Li	0.5	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	
Be	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
Sc	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	<0.1	
Ti	46	18	31	50	63	31	
V	24	11	20	8.6	7.2	4.3	
Cr	3.9	1.9	1.5	1.8	3.7	6.1	
Mn	14	11	10	11	14	9.0	
Co	0.3	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	
Ni	6.5	3.0	4.2	2.1	3.9	5.1	
Cu	394	63	41	133	90	73	
Zn	135	63	100	159	265	124	
Ga	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
Ge	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	
As	1.1	0.5	0.7	0.7	1.0	0.9	
Se	0.2	0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
Rb	1.6	0.8	1.3	1.3	1.4	1.1	
Sr	4.0	1.7	3.2	1.6	5.0	3.2	
Y	0.4	0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1	
Nb	1.0	0.2	0.3	0.2	0.2	0.1	
Mo	22	1.0	1.0	2.7	3.0	3.0	
Cd	1.1	0.6	0.6	0.6	0.4	0.7	
Sn	7.7	2.9	5.4	3.5	2.6	2.2	
Sb	4.0	1.8	1.9	1.3	1.7	1.6	
Cs	0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1	<0.1	
Ba	20	12	19	17	24	17	
La	0.4	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	
Ce	0.8	0.3	0.5	0.4	0.6	0.5	
Ta	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
W	3.1	0.1	0.4	0.2	0.1	0.1	
Tl	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
Pb	82	32	50	47	29	24	
Bi	0.6	0.2	0.4	0.3	0.4	0.3	
Th	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
U	0.2	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
B(a)P	5.7	2.5	5.1	2.9	1.5	1.5	2.7

4.5. Composición del PM10 durante los días de superación del valor límite diario en 2022

Los días de muestreo a lo largo de 2022 incluyen 12 días en los que se superó el valor límite diario de PM10, de ellos 4 se registraron en junio (1) y octubre (3) durante episodios de polvo africano (calima) según los informes MITERD al respecto. Los 8 restantes corresponden a días de enero y febrero, sin dicha influencia).

La Figura 10 muestra la composición media de PM10 para los 12 días, los 4 días de polvo africano y los 8 días de invierno. La contribución de polvo africano puede ser descontada a la hora de evaluar superaciones, y por tanto las únicas que quedarían serían como tal las 8 de invierno. La citada figura muestra que el PM orgánico y el carbono elemental suponen el 54% de la masa de PM10, como media en los días de superación, seguidos por el 23 % de polvo mineral (tráfico, polvo de rodadura, agricultura, obras, industria,...) y el 21% de nitrato y sulfato amónico.

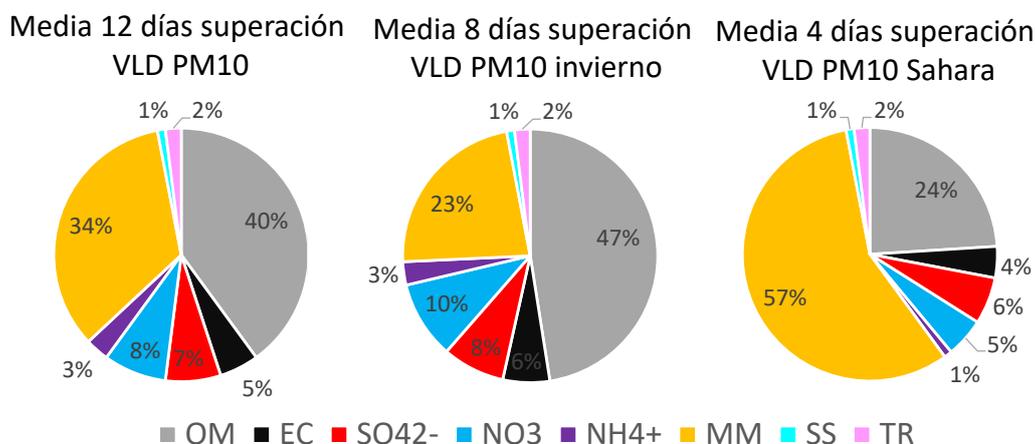


Figura 10. Composición media de PM10 para los 12 días, los 4 días de polvo africano y los 8 días de invierno. OM materia orgánica, EC carbono elemental, MM materia mineral, SS aerosol marino, TR elementos traza. (Canals-Angerri et al., 2024).

4.6. Niveles de compuestos orgánicos y contribución de fuentes a PM10 en 2022

Tras el análisis de los componentes inorgánicos y orgánicos de PM10 en Manlleu se procedió a la realización del análisis de contribución de fuentes mediante PMF. Para ellos se exploraron diferentes soluciones con varios números de factores. Se utilizaron como criterios diagnósticos los valores de Q (Qrobusta/Qteórica), la distribución de los residuos, los gráficos de G, la interpretabilidad de los perfiles de factores y la razonabilidad de la estacionalidad de la contribución de las fuentes. Como resultado, se seleccionó una solución de cuatro factores como la más fiable utilizando las siguientes especies inorgánicas como 'fuertes': OC, EC, Al, Ca, K, Fe, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Ti, V, Mn, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Sn, Sb, Cs, Ba, La y Pb. También se utilizaron compuestos orgánicos como especies fuertes: ácidos succínico (SA), glutárico (GLA), azelaico (AzA), málico (MA) y ftálico (PA), 2-metilglicérico (2MGA), 2-metiltreitol (2MT1), ácidos cis-pínicos (CPA), 3-metil-1,2,3-butanotricarboxílico (MBTCA) y dehidroabiético (DHAA), levoglucosano (Lev), arabitol (Ara), manitol (Man), α-glucosa (αGlu), micosa (Myc), reteno (Ret), benzo[e]pireno (BeP), benzo[a]pireno (BaP), benzo[ghi]perileno (BghiP) y 17(H)α,21(H)β-29-Norhopano (nHop). Na y Mg fueron clasificados como especies 'débiles'. Otras especies, mostradas en la Tabla 4, fueron cuantificadas, pero no utilizadas para los análisis de PMF. No se aplicó ninguna incertidumbre adicional.

Tabla 4. Valores de S/N de las especies seleccionadas para el estudio del modelo PMF. La variable PM₁₀ se considera variable total y débil. “S” representa especies fuertes, mientras que “W” especies débiles y “B” malas. (Canals-Angerri et al., 2024).

a) Componentes inorgánicos:

Especies	Categoría	S/N	Especies	Categoría	S/N	Especies	Categoría	S/N
PM ₁₀	W	0.0000	Co	B	3.0392	Pr	B	2.0017
OC	S	5.1339	Ni	B	0.0000	Nd	B	1.3202
EC	S	3.8595	Cu	S	8.1242	Sm	B	0.3848
Al	S	3.1262	Zn	S	5.3302	Eu	B	0.5502
Ca	S	2.5156	Ga	B	2.6673	Gd	B	0.0287
K	S	4.2184	Ge	B	0.3008	Tb	B	0.0457
Na	W	0.2689	As	S	7.6533	Dy	B	0.0331
Mg	W	1.0250	Se	B	0.9570	Ho	B	0.0592
Fe	S	8.1817	Rb	S	4.5560	Er	B	0.0926
P	B	8.7373	Sr	S	1.6611	Tm	B	0.0294
SO ₄ ²⁻	S	7.9188	Y	B	0.1490	Yb	B	0.0730
NO ₃ ⁻	S	7.8248	Zr	B	0.0971	Lu	B	0.1106
Cl ⁻	S	2.5244	Nb	B	1.0298	Hf	B	0.0149
NH ₄ ⁺	S	4.1668	Mo	B	0.0768	Ta	B	0.0000
Li	B	2.3507	Cd	B	6.4912	W	B	2.3065
Be	B	0.5484	Sn	S	5.9245	Tl	B	1.7878
Sc	B	1.4631	Sb	S	7.9347	Pb	S	8.1852
Ti	S	5.2079	Cs	S	1.5733	Bi	B	2.2437
V	S	8.2302	Ba	S	2.9975	Th	B	0.4890
Cr	B	0.3562	La	S	2.6277	U	B	0.0048
Mn	S	5.1733	Ce	B	3.5305			

b) Compuestos orgánicos:

Especies	Cat.	S/N	Especies	Cat.	S/N
Succinic acid (SA)	S	9.5082	Adipic acid	B	4.4736
Glutaric acid (GLA)	S	7.6768	2 methylerythritol	B	7.6293
Azealic acid (AzA)	S	9.3251	3 hydroxy glutaric acid	B	9.2571
Malic acid (MA)	S	9.4587	Galactosan	B	8.3497
Phthalic acid (PA)	S	8.4828	Mannosan	B	8.9666
2 methyl glyceric acid (2MGA)	S	8.7163	Fructose	B	9.1553
2 methylthreitol (2MT1)	S	8.7058	Syringic acid	B	5.7432
Cis pinonic acid (CPA)	S	5.6950	Sorbitol	B	8.0626
3 methyl butanetricarboxylic acid	S	8.1428	β glucose	B	10.0000
Dehydrabietic acid (DHAA)	S	9.0293	Inositol	B	7.6098
Levogluconan (Lev)	S	9.5892	DEHP	B	8.8188
Arabitol (Ara)	S	9.5902	Sucrose	B	8.7538
Mannitol (Man)	S	9.5718	Fluoranthene	B	9.3737
α glucose (αGlu)	S	9.5902	Pyrene	B	9.5887
Mycose (Myc)	S	8.7634	Benz[a]anthracene	B	8.3677
Retene (Ret)	S	7.8596	Chrysene	B	9.0443
Benzo[e]pyrene (BeP)	S	9.3411	Benzo[b+j]fluoranthene	B	9.3917
Benzo[a]pyrene (BaP)	S	9.1567	Benzo[k]fluoranthene	B	9.8116
Benzo[ghi]perylene (BghiP)	S	9.4922	Hopane	B	9.7413
17a(H)21β(H)-29-norhopane (nHop)	S	9.3395	Indeno[123cd]pyrene	B	9.6187
Phosphoric acid	B	10.0000	Dibenzoanthracene	B	7.1930
Meso erythritol	B	4.2357			

Los perfiles de las fuentes identificadas por el análisis PMF se muestran en la Figura 11 y las series temporales de contribución al PM₁₀ en la Figura 12. La contribución de cada fuente en el período Dic21-Dic22 y los meses de NDJFM se presentan en la Figura 13.

A continuación, se describen los factores identificados para el período 2021-2022.

Aerosol Orgánico Secundario (SOA)

Este perfil, denominado Aerosol Orgánico Secundario (SOA), se caracteriza por una composición dominada por OC (21%), y en menor medida, SO₄²⁻ (9%), Ca (5%) y Na (3%), entre otros.

Contribuyó altamente a la variación explicada 2MT1 (80%), 2MGA (79%), MA (69%), MBTCA (66%), y seguido en menor medida, por Na (35%), Cs (33%) y nHop (32%), entre otros. También otros trazadores de SOA: SA (21%), AzA (17%), CPA (16%) y PA (14%). La variabilidad porcentual DISP es pequeña para todos los trazadores, mientras que, en términos de variabilidad de concentración, NO_3^- y Cl^- pueden alcanzar concentraciones más altas y, Ba y Lev, concentraciones más bajas. Las especies atribuidas a este perfil son trazadoras de isopreno SOA (2MGA y 2MT1), productos de SOA envejecidos de la oxidación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) (MA y SA), trazadores de α -pineno SOA (MBTCA y CPA) y, también, AzA que es un producto de oxidación del ozono del ácido oleico relacionado con las emisiones de cocción de alimentos (Heald et al., 2010; Alier et al., 2013 y van Drooge et al., 2018). Las contribuciones de las fuentes muestran un patrón estacional claro caracterizado por picos en verano, lo que puede asumirse por la oxidación y condensación de COVs que conducen a la formación de SOA (Donahue et al., 2009; van Drooge y Grimalt, 2015). Esta fuente no contribuyó al período NDJFM mientras que contribuyó hasta un 15% ($4.5 \mu\text{g m}^{-3}$) durante los meses comprendidos entre diciembre de 2021 y diciembre de 2022, siendo mayor en los meses de verano.

Mineral e industria local (MinInd)

El perfil de mineral y de industria local (MinInd) se caracteriza por una composición dominada por OC (12%), NO_3^- (5%), SO_4^{2-} (5%), Ca (4%), EC (3%), Al, Fe, Mg, K y Na (1-2%), entre otros. Este perfil explica la variación de Sr (75%), Ba (73%), Cu (71%), Mg (70%), Ti (69%), Al (65%), Mn (61%), Fe (60%), La y Ca (58%), V (55%) y As (54%), entre otros. Los intercambios de DISP y los resultados de la base de BS muestran que este factor está bien mapeado y tiene una alta robustez. Todos los trazadores muestran pequeños intervalos en el porcentaje de DISP y en la variabilidad de concentración. Se sugiere que esta fuente está asociada a la presencia de industrias metalúrgicas en los alrededores de Manlleu. Además, no solo se atribuye a las emisiones industriales debido a la alta contribución de metales de origen antropogénico (Nuchdang et al., 2023), sino también a la presencia de trazadores de materia mineral como Al, K, Ca y Ti (Lopes et al., 2006). Esta composición está enriquecida en Ti, que es un indicador de material particulado atmosférico emitido del suelo por actividades agrícolas, de suelos desnudos en áreas ventosas, y emisiones industriales y vehiculares (Lopes et al., 2006). Esta composición mineral también se asocia a intrusiones del desierto del Sahara caracterizadas por picos de concentración aleatorios, que probablemente se debieron a múltiples resuspensiones de polvo y contribuciones esporádicas, como, por ejemplo, el 26 de octubre de 2022 (MITERD, 2024). Las contribuciones de las fuentes no muestran un patrón estacional claro, pero se observan picos más altos durante los meses de invierno y picos más bajos durante el verano. Esta variabilidad puede atribuirse a cambios en la altura de la capa límite (BL). Cuando la BL se encuentra a baja altura, conduce a un aumento de la estancación de los contaminantes dentro de la cuenca, lo que puede dificultar la separación completa de todas las fuentes. Esta fuente contribuyó al 44% ($16.3 \mu\text{g m}^{-3}$) y al 46% ($13.6 \mu\text{g m}^{-3}$) durante el período NDJFM y de diciembre de 2021 a diciembre de 2022, respectivamente.

Agricultura y producción de forraje (AgFo)

Este perfil, denominado Agricultura y producción de forraje (AgFo), se caracteriza por una composición dominada por OC (34%), y en menor medida, SO_4^{2-} (8%), NO_3^- (4%) y EC (3%), entre otros. Contribuyó en gran medida a la variación explicada de Man (73%), Myc y αGlu (62%), Ara (53%), CPA (31%), Na y MA (20-21%) y Mg (18%), entre otros. Hay una pequeña variabilidad porcentual en DISP para todos los trazadores, mientras que en términos de variabilidad de

concentración, Ca y Cl⁻ pueden alcanzar concentraciones más bajas. Entre los alcoholes de azúcares, Ara y Man han sido reconocidos como trazadores de hongos en el aire, y sus concentraciones se utilizan ampliamente para estimar las contribuciones de aerosoles orgánicos biológicos primarios (PBOA) a la masa de OA (Amato et al., 2017). De manera similar, la glucosa también se ha utilizado como un trazador de materiales vegetales (como polen, hojas y sus fragmentos) o emisiones de suelo en varios estudios en todo el mundo (Chen et al., 2013). Se reconoce comúnmente que los compuestos de azúcar (particularmente Ara y Man) se originan de fuentes biogénicas primarias como bacterias, esporas de hongos y materiales vegetales (Golly et al., 2018, van Drooge y Grimalt, 2015). Las partículas de Ara, Man y Glu pueden ser introducidas en la atmósfera principalmente a través de suelos o partículas de polvo resuspendidas y biota asociada derivada de la erosión natural del suelo, polvo de caminos no pavimentados o prácticas agrícolas. Otras especies relacionadas con este perfil son trazadoras de SOA de isopreno (2MT1), productos de SOA envejecidos de la oxidación de COV (MA) y trazadores de SOA de α -pineno (MBTCA y CPA). La contribución de la fuente muestra niveles máximos de concentración ambiental en verano, hasta octubre, coincidiendo con los períodos de cosecha. Debido a que los trazadores de PM del suelo, como Al, Ca, Ti y Fe, están prácticamente ausentes en este perfil, y debido a i) la intensa actividad agrícola, ii) la producción de forraje en numerosas plantas de procesamiento existentes en la zona, y iii) el patrón estacional, atribuimos esta fuente a la cosecha y producción de forraje. Esta fuente casi no contribuyó al período NDJFM ($0.9 \mu\text{g m}^{-3}$, 3%), mientras que contribuyó hasta un 8% ($2.4 \mu\text{g m}^{-3}$) a nivel anual, siendo la mayor contribución centrada en los meses de verano.

Aerosol Orgánico de Quema de Biomasa (BBOA)

Este perfil representa el Aerosol Orgánico de Quema de Biomasa (BBOA). Se caracteriza por una composición dominada por OC (46%), y en menor medida, SO_4^{2-} (9%), NO_3^- (7%) y EC (6%), entre otros. Este factor contribuye altamente a la variación explicada de BaP (92%), Lev (90%), BeP (89%), DHAA (87%), BghiP (85%), Ret (84%), seguido de NH_4^+ (63%), PA (57%), nHop (54%), OC (53%), AzA (46%), EC (45%) y Cl⁻ (44%), entre otros. En los resultados de DISP, no solo los principales trazadores sino todos ellos muestran intervalos pequeños en porcentaje. De lo contrario, en la variabilidad de concentración, Al y Man pueden alcanzar concentraciones más altas. La contribución de la fuente muestra picos más altos en los meses de invierno. Esta fuente se atribuye a la quema de biomasa (BB) ya que contiene importantes trazadores de BB (BaP y Lev). El tráfico rodado también se atribuye parcialmente a este perfil, ya que nHop, OC y EC tienen la mayor variación explicada en este perfil. Las altas contribuciones a OC y EC se rastrean a emisiones de escape, así como algunos metales de emisiones no de escape vehicular (Amato et al., 2016). Esto indica que el modelo multivariante no resolvió completamente las emisiones del tráfico del BBOA. Además, la presencia de AzA indica emisiones de cocción de alimentos (Robinson et al., 2006). Este es un claro ejemplo de una mezcla de contaminación del aire bajo condiciones de inversión/invierno que es difícil de resolver. Además, el Ret y el DHAA se emiten en grandes cantidades durante la combustión de madera de coníferas, y por lo tanto pueden servir como un indicador de esta combustión específica de combustible (Simoneit, 2002; van Drooge y Grimalt, 2015). Aunque los compuestos orgánicos, como los relacionados con BBOA (levoglucosano), pueden ser menos estables bajo condiciones de altas temperaturas y la oxidación por radicales hidroxilo libres bajo condiciones de alta humedad relativa, estudios anteriores mostraron que las tendencias de concentración estacional están más relacionadas con las emisiones que con los procesos de agotamiento atmosférico (van Drooge et al., 2014). Esta fuente contribuyó con el 48% ($17.5 \mu\text{g m}^{-3}$) y el 27% ($8.1 \mu\text{g m}^{-3}$), durante el período NDJFM

y de diciembre de 2021 a diciembre de 2022, respectivamente. Por lo tanto, esta contribución es mucho mayor durante el NDJFM.

De acuerdo con estos resultados, al comparar el NDJFM y el período completo de diciembre de 2021 a diciembre de 2022, se pueden observar cambios en el porcentaje en la composición de PM₁₀. Las principales fuentes presentes en NDJFM son BBOA (17.5 $\mu\text{g m}^{-3}$, 48%) seguida de MinInd (16.3 $\mu\text{g m}^{-3}$, 44%), mientras que, en todo el período, en primer lugar, está MinInd (13.6 $\mu\text{g m}^{-3}$, 46%) y luego, BBOA (8.1 $\mu\text{g m}^{-3}$, 27%). La principal diferencia es la presencia de SOA en verano, ya que no hay contribución en los meses de invierno (NDJFM). Por lo tanto, las contribuciones relativas de BBOA aumentan en invierno mientras que el PM₁₀ relacionado con SOA y AgFo se reduce notablemente (Figura 13).

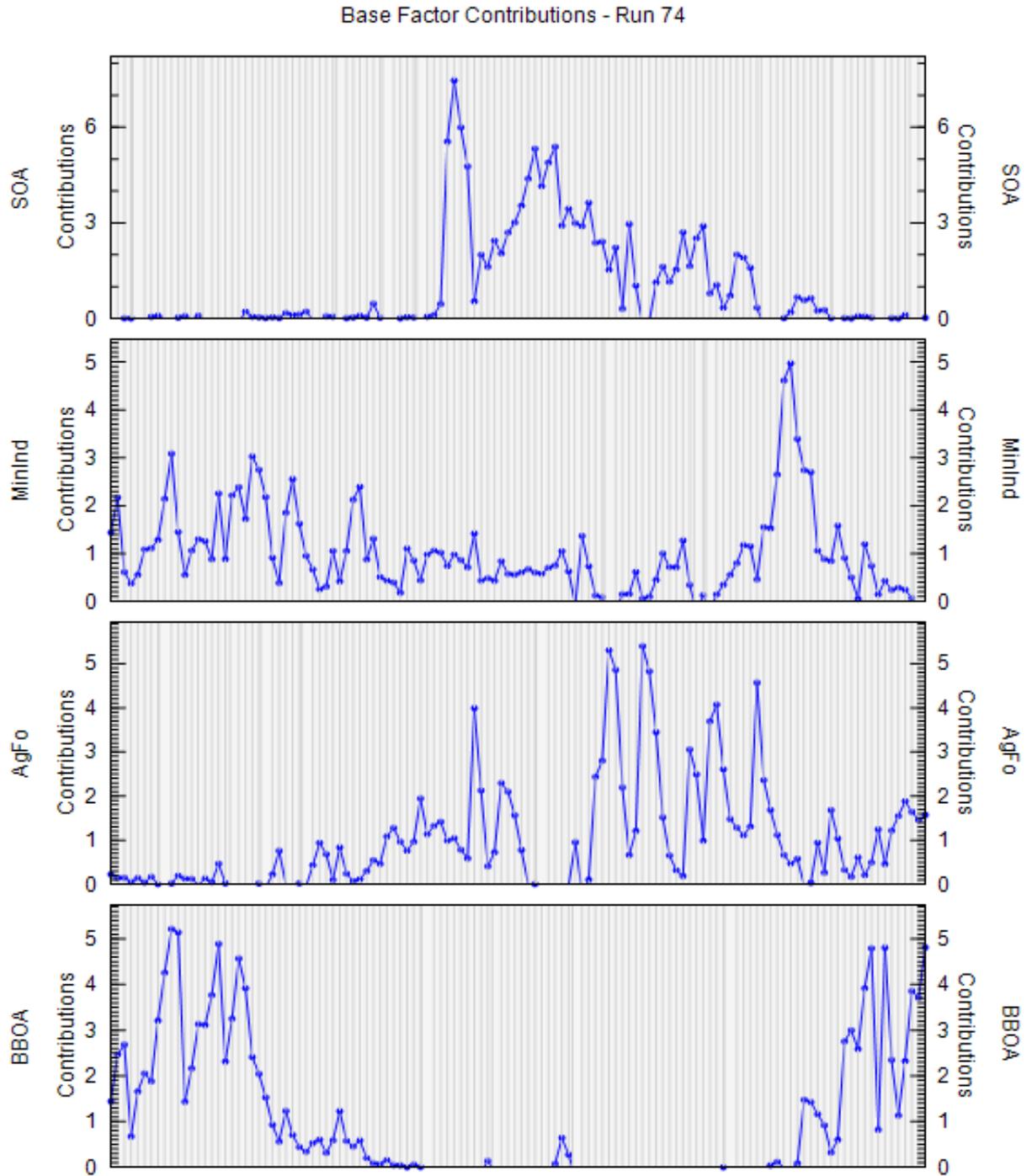


Figura 12. Evolución estacional de la contribución de las principales fuentes de contaminación identificadas en Manlleu mediante el análisis PMF aplicado a los conjuntos de datos de especiación de PM₁₀ (Canals-Angerri et al., 2024).

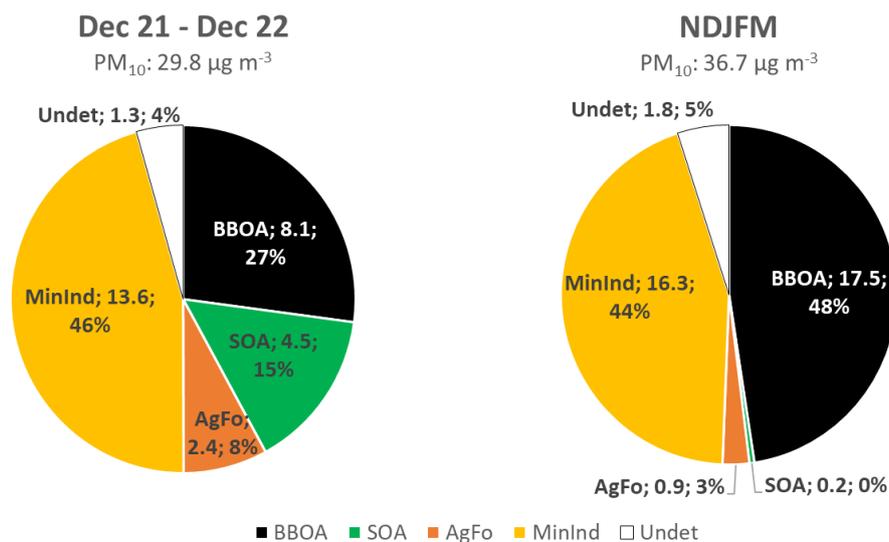


Figura 13. Contribuciones medias de las cuatro principales fuentes identificadas de PM₁₀, determinadas en el período 2021-2022. También se muestran las concentraciones y porcentajes promedios de PM₁₀ para cada factor. a) Todo el período de octubre a octubre 21-22; b) Período estudiado de invierno (NDJFM). (Canals-Angerri et al., 2024).

4.7. Niveles, composición y contribución de fuentes a PM1 no-refractario con resolución horaria

La concentración promedio de PM1 durante el periodo 21/12/2016 – 12/03/2017 fue de 39 µg/m³, calculada a partir de la suma de todos los compuestos no refractarios (OA + SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Cl⁻, del ACSM) y BC (de MAAP) (Figura 14). El principal compuesto sub-micrónico es el aerosol orgánico (OA equivalente a OM), con un 56% de su masa, seguido del BC (14% equivalente a EC), NO₃⁻ (12%), SO₄²⁻ (9%), NH₄⁺ (6%) y Cl⁻ (2%). La alta proporción de BC y NO₃⁻ en invierno también ha sido reconocida en otros estudios en regiones cercanas como Barcelona (Via et al., 2021), Montseny (Minguillón et al., 2015), Montsec (Ripoll et al., 2015), entre otros, relacionados con una menor volatilidad del NO₃⁻ en condiciones de baja temperatura y condiciones de estancamiento más frecuentes.

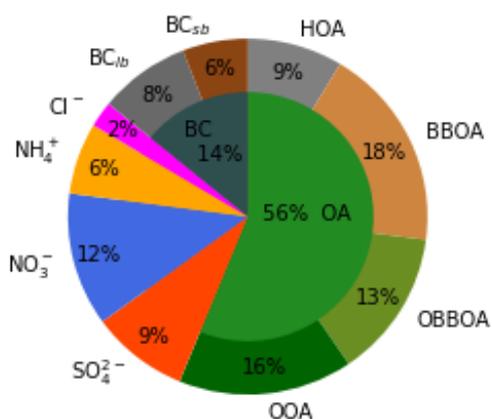


Figura 14. Contribución de fuentes a PM1 obtenida a partir de medidas online con el ACSM y el aetalómetro (Canals-Angerri et al., 2024).

En las Figuras 15 y 16 se puede apreciar un episodio de alta contaminación de PM, siendo las concentraciones de la mayoría de los componentes PM1 muy elevadas en comparación con el resto de la campaña. Además, la serie temporal muestra un aumento relativo de las concentraciones de NO_3^- . Este corresponde a un episodio de altas presiones, baja velocidad del viento y alta humedad relativa, que no favorece la dispersión de contaminantes, además coincidentes con altas emisiones de las calefacciones en Navidad y fin de año.

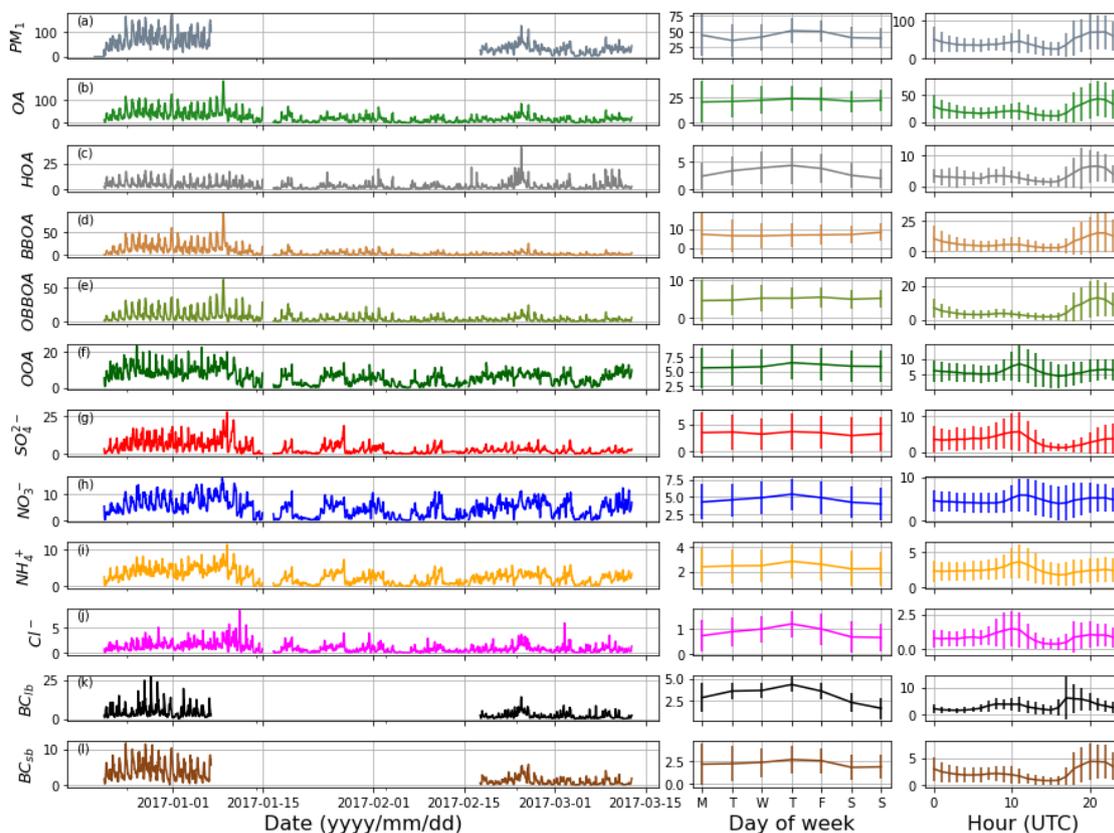


Figura 15. Series temporales, y perfiles medios semanales y diarios de concentraciones de PM1 (A), componentes de PM1 (B, G, H, I, J), contribuciones de fuentes a OA (C, D, E, F) y fuentes de BC (K, L) (Canals-Angerri et al., 2024).

Los ciclos semanales de PM1 y sus compuestos son diversos (Figura 15, paneles centrales). Si bien en la mayoría de los casos son planos, los compuestos relacionados con el tráfico, como HOA, NO_3^- y BC_{fb} presentan un marcado ciclo semanal aumentando sus concentraciones en los días laborables. Los ciclos diarios de PM1 y sus compuestos se muestran en el panel derecho de la Figura 15. Se encuentra un máximo claro alrededor del mediodía y las 20:00 para todas las fuentes de OA (excepto OOA) y, en consecuencia, para OA y PM1. NO_3^- , Cl^- y BC_{fb} , BC_{sb} se comportan de manera similar, lo que indica que este comportamiento está relacionado con la advección de fuentes primarias o compuestos secundarios formados en el origen a estas horas. Por el contrario, OOA, SO_4^{2-} y NH_4^+ solo presentan un máximo alrededor del mediodía, probablemente relacionado con las horas máximas de irradiación, lo que implica que podrían ser una formación fotoquímica in situ de dichos compuestos. La Figura 16 muestra las mismas tendencias y ciclos para parámetros meteorológicos.

La Figura 16 muestra la matriz de correlación de las fuentes de OA, compuestos inorgánicos secundarios y fuentes de BC. Se confirma la correlación entre HOA y BBOA con BC_{fb} , BC_{sb} y

también se observa una fuerte linealidad entre BBOA y OBBOA (a su vez también OBBOA con e incluso OBBOA con BCsb), como era de esperar por su origen coincidente. También existe una clara relación entre los OOA y el SO_4^{2-} y NO_3^+ , relacionado con su origen secundario. NO_3^- se correlaciona ligeramente con HOA y BClb debido a su precedencia de tráfico relacionado; sin embargo, la correlación con OOA es más significativa, lo que indica la probable presencia de órgano-nitratos como productos secundarios.

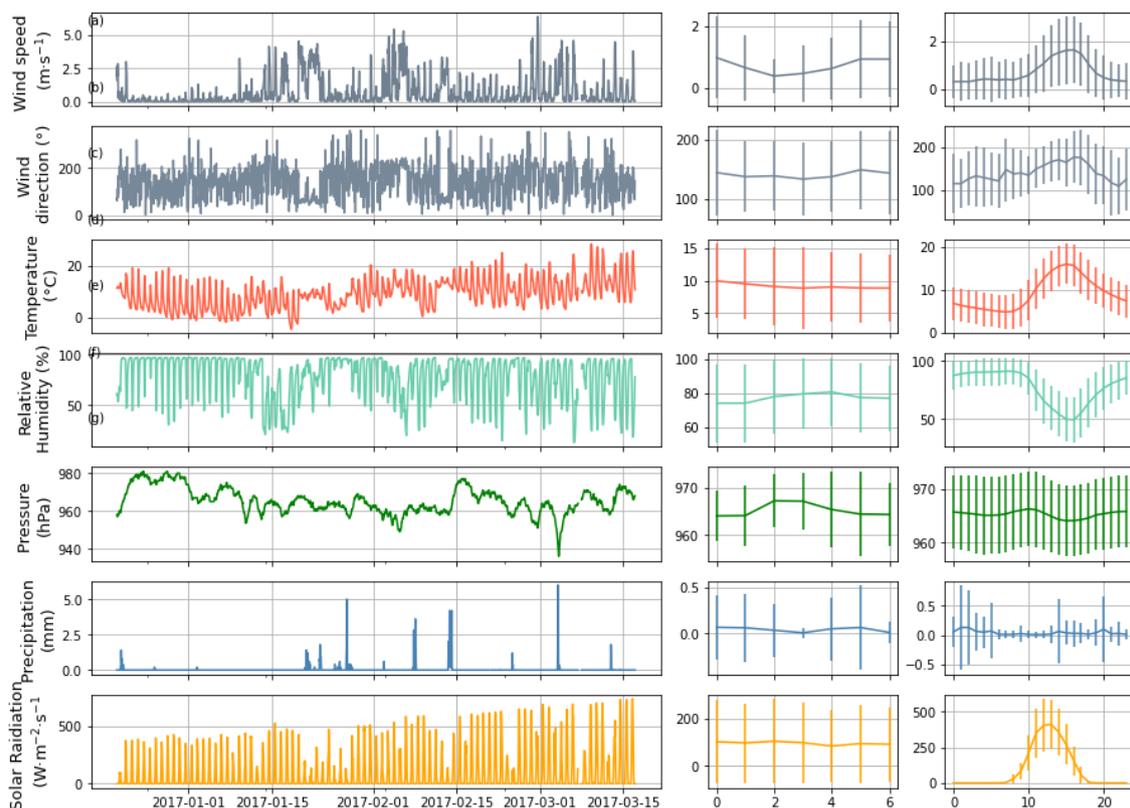


Figura 16. Parámetros meteorológicos durante la campaña. (Canals-Angeri et al., 2024).

Según las rosas de viento/contaminante que se muestran en la Figura 17, los diferentes compuestos PM1 son transportados al sitio a través de diferentes advecciones del viento. En esta se pueden observar velocidades de viento muy bajas debido a las frecuentes condiciones de estancamiento en invierno en el sitio y dos direcciones principales del viento: SW y NE.

Todos los componentes de PM1, especialmente los primarios, exhiben sus concentraciones máximas en situaciones locales de calma (velocidad del viento muy baja, concentraciones independientes de la dirección). Estos reflejan la acumulación de contaminación durante los frecuentes episodios de estancamiento, que concentran las partículas generadas localmente provenientes de la quema de biomasa y tráfico. Sin embargo, parece haber una preferencia de HOA y BBOA y sus compuestos relacionados por las advecciones orientales. Por el contrario, los contaminantes secundarios como OOA, SO_4^{2-} , NH_4^+ y Cl^- tienen una diversidad polar más amplia y muestran un origen más advectivo, especialmente desde direcciones S. El factor OBBOA cumple tanto con el comportamiento BBOA como con el OOA, como se esperaba de esta fuente intermedia.

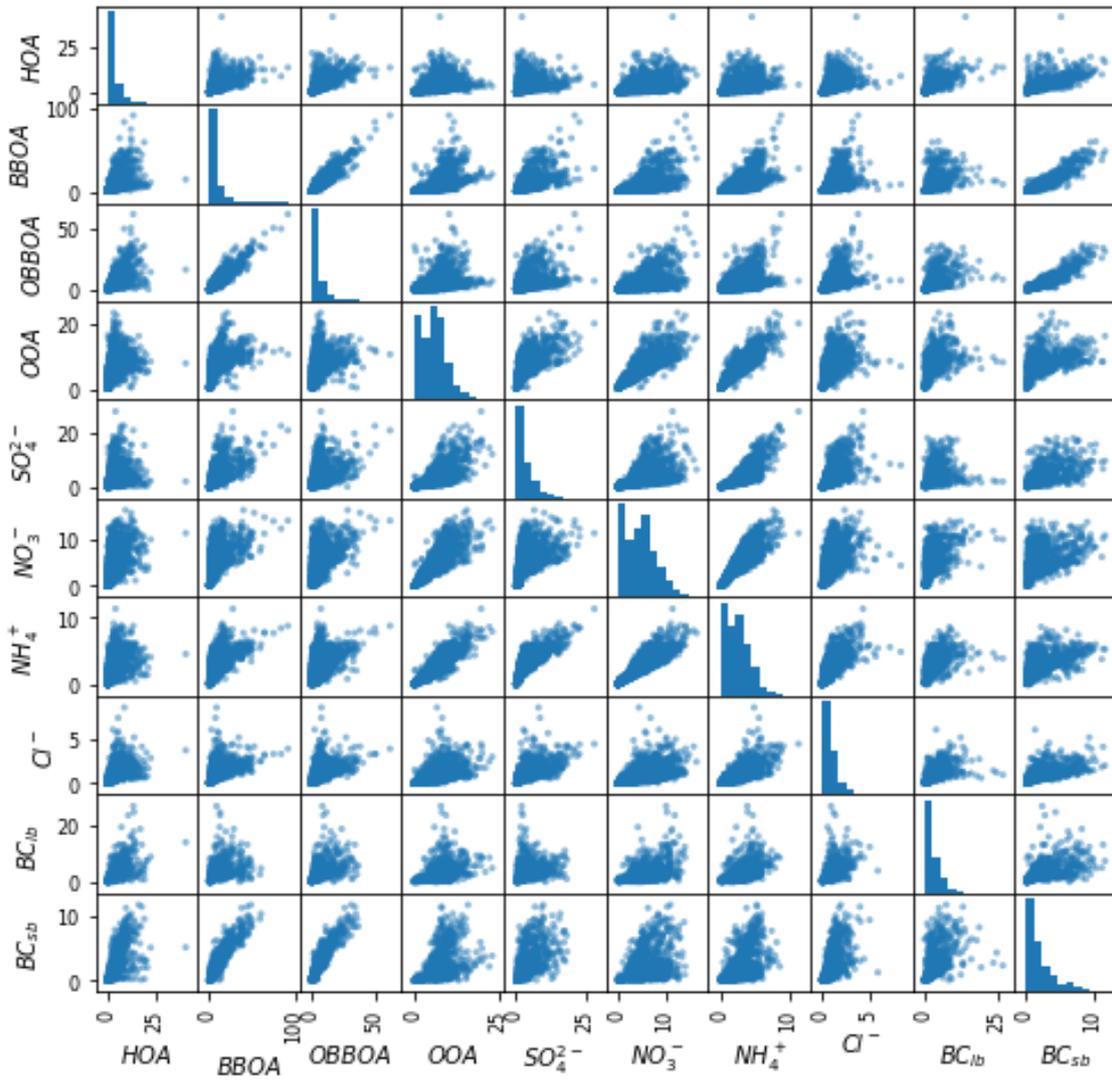


Figura 15. Matriz de correlación de componentes de PM1.

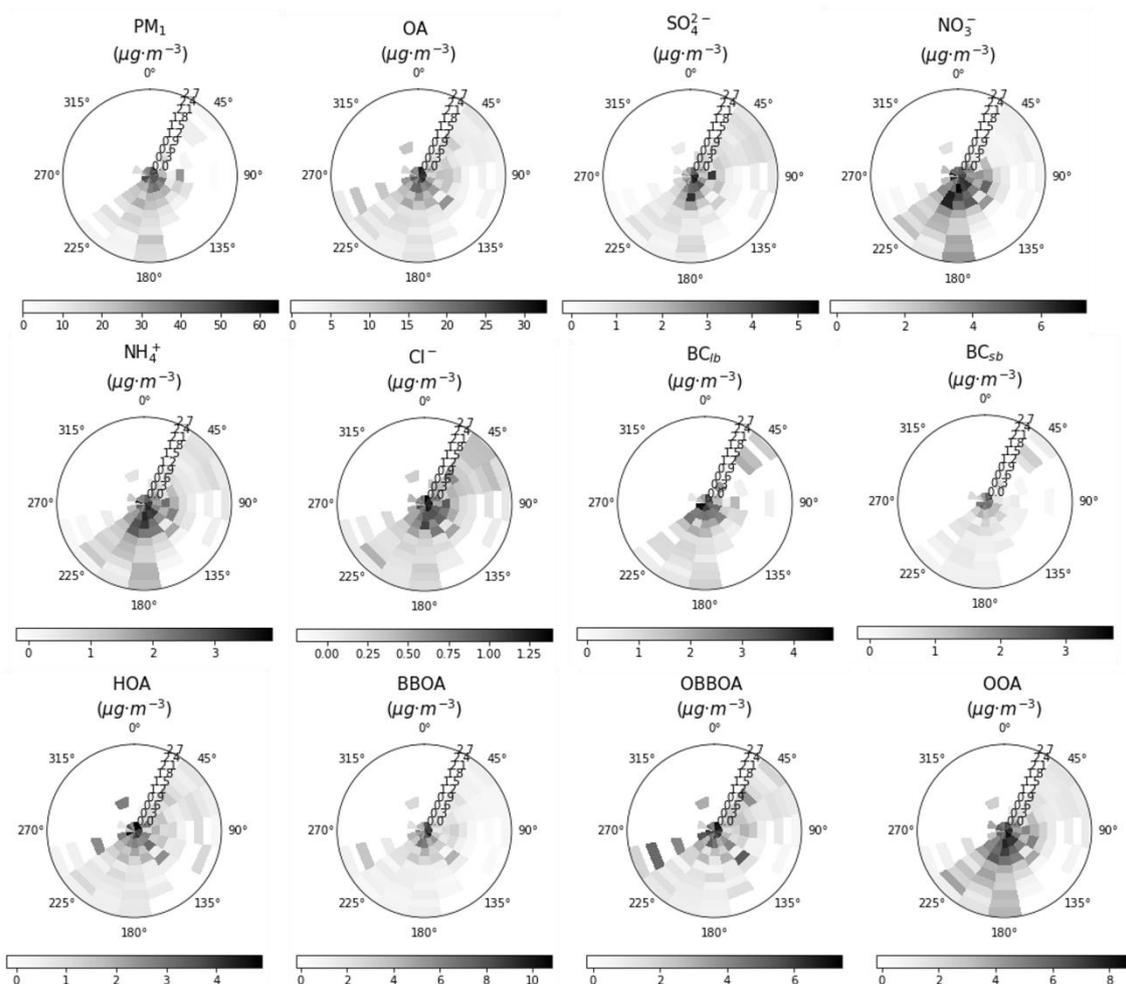


Figura 18. Polar plots de PM1 y de sus componentes. El eje radial se utiliza para la velocidad del viento (m/s), el eje polar para la dirección del viento. Las concentraciones se expresan en grados de gris en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Las Figuras 18 y 19 muestran la influencia de las condiciones meteorológicas en la formación de determinados compuestos. Se puede observar cómo el SO_4^{2-} y el NO_3^- presentan el comportamiento opuesto: mientras que con cantidades suficientes de NH_4^+ se genera sulfato de amonio en condiciones de baja temperatura y alta humedad, la formación de nitrato de amonio aumenta en condiciones de mayor temperatura y baja humedad. Por lo tanto, la rápida formación de sulfato de amonio a partir de SO_2 y NH_3 se produce en condiciones de inversión, lo que limita la disponibilidad de NH_4^+ para que NO_3^- forme nitrato amónico. Por lo tanto, la disminución del sulfato de amonio en condiciones más cálidas y secas provoca la formación de nitrato de NH_3 .

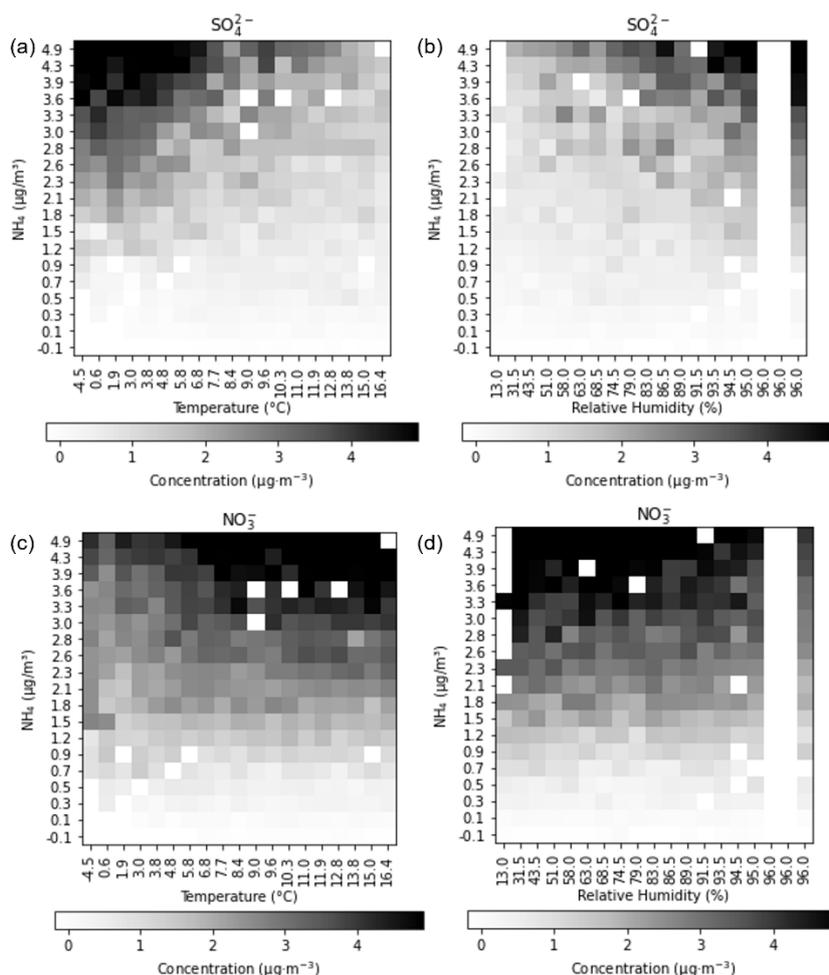


Figura 19. Concentraciones de SO_4^{2-} (a, b) y NO_3^- (c, d) en función de NH_4^+ en el eje y, y de la temperatura (a, c) y la humedad relativa (b, d) en el eje x.

Respecto a las fuentes de OA, la influencia de sus condiciones meteorológicas se confirma en la Figura 20. El eje y de este gráfico representa en todos los casos un proxy de la emisión primaria de dichos contaminantes, y el eje x la variable meteorológica, por lo que se puede deducir si hay o no formación secundaria de partículas que quedan incluidas en estos factores primarios como consecuencia de la meteorología. El HOA no está muy influenciado por la temperatura, pero sí por la humedad relativa. BBOA presenta una clara anti-correlación con la temperatura, lo que indica que está altamente vinculada a episodios de inversión de estancamiento frío. Sin embargo, por el contrario, la dependencia de OBBOA de la temperatura es débil, lo que indica que no se genera rápidamente a partir de BBOA y el envejecimiento de BBOA también puede ocurrir en condiciones de alta temperatura.

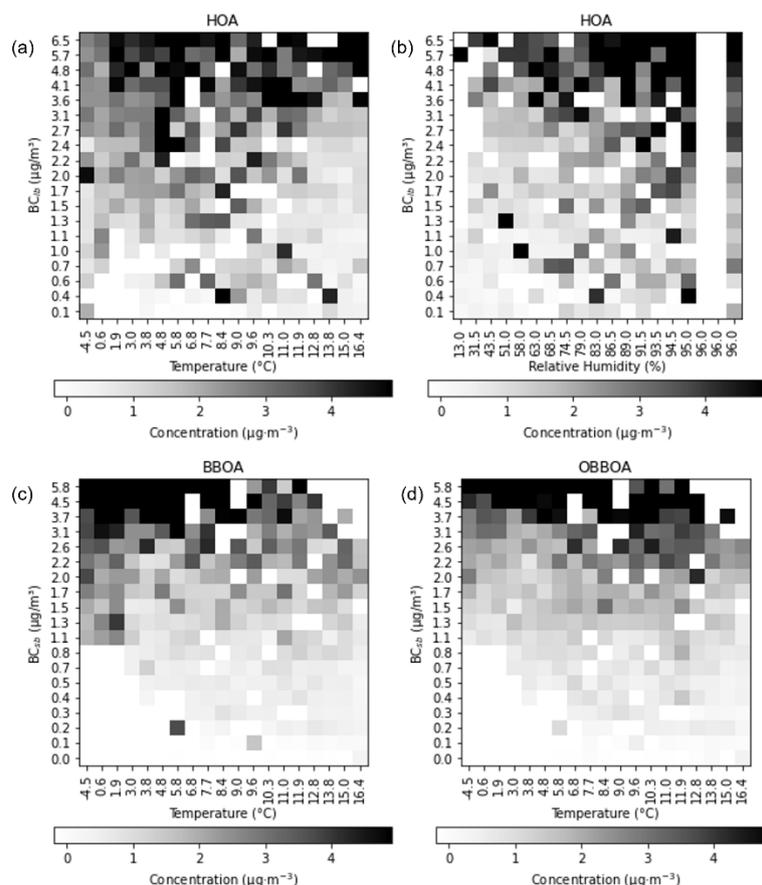


Figura 20. Concentraciones de HOA (a, b), BBOA (c), OBBOA (d) en función de BC1b (a, b) y BCsb (c, d) en el eje y, y la temperatura (a, c, d) y humedad relativa (b).

5. CONCLUSIONES

Los resultados de los estudios de caracterización y contribuciones de fuentes de PM en Manlleu muestran que:

- Manlleu y su cuenca, presenta unas características orográficas que, acopladas a la meteorología específica, favorecen episodios de acumulación de contaminantes y contribuyen a las superaciones de los valores normativos de PM10 y BaP. Pero estas características también se presentan en zonas como el Tirol y no se registran niveles de contaminación tan elevados.
- Así pues, además de estas características orográficas y meteorológicas intervienen otras relacionadas en emisiones locales y de la cuenca que contribuyen decisivamente a causar el problema.
- El valor límite diario normativo de PM10 se sigue superando en Manlleu desde hace muchos años, y aunque hubo una mejora entre el 2013-2015, desde entonces no hay una reducción de niveles de PM clara. Son 7 años sin mejora.
- Además entre 2008-2023 se ha superado reiteradamente este valor límite sin haber actuado la Comisión Europea al respecto. Tampoco las Administraciones de aquí han diseñado y aplicado planes de calidad del aire específicos. Tampoco, y muy importante, nunca se ha declarado un episodio de contaminación específico para Osona o Manlleu por PM, como sí que se suele hacer en el área metropolitana de Barcelona.

- La composición de PM10 está dominada por PM orgánico y por carbono elemental (EC), y se deben en gran parte a la quema de biomasa doméstica (y madera industrial el 2013, y quizás 2014-2015). Esta fuente es la que domina PM10 y la que hace incrementar los niveles de PM10 en invierno-otoño, con más emisiones y más frecuencia e intensidad de inversiones térmicas.
- El análisis de contribución de fuentes señaló la quema de biomasa ($17.5 \mu\text{g m}^{-3}$, 48%) y la materia mineral e industria local ($16.3 \mu\text{g m}^{-3}$, 44%) son los principales contribuyentes de PM₁₀ en otoño-invierno. Cabe resaltar una alta proporción de compuestos secundarios inorgánicos que se distribuyen entre los factores, y que se debe a los altos niveles de NH₃ de la zona. Además, se ha identificado una contribución de un 8% de la media anual atribuible a la elaboración de piensos y forrajes y/o emisiones agrícolas.
- El análisis online de BC y componentes no refractarios de PM₁ realizado en invierno 2016-2017 apunta a la quema de biomasa doméstica y comercial como la principal fuente de PM de quema de biomasa atribuido a las altas concentraciones registradas en Navidad y Año Nuevo, en comparación con otros períodos del invierno.
- Estos hallazgos indican que solo el impacto de las emisiones industriales en PM₁₀ disminuyó a lo largo de la última década, y que las medidas regionales y locales para reducir las emisiones de la quema de biomasa y las altas contribuciones de SIA debido a las muy altas emisiones locales agrícolas/ganaderas de NH₃ han resultado menos eficaces.
- En noviembre-diciembre de 2013 además de tener una concentración muy elevada de PM orgánico, también se midieron niveles muy elevados de carbono elemental (EC, $4.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$), como también lo eran los de Cu, Zn, SO₄²⁻, Sn, Sb. En este periodo tanto una instalación industrial y una planta de generación eléctrica quemaban en sus instalaciones madera reciclada de palés y muebles. Además, la primera distribuía astilla de los palés viejos a varios compradores. Estos palés y maderas de muebles podían estar tratados con varios compuestos de Cu y SO₄²⁻, y en menor proporción de As, Sb, Sn, Zn y Pb, que pudieron contribuir a los extremadamente altos niveles de Cu. Después de alertar las dos plantas de los problemas asociados, probablemente éstas redujeron sus emisiones hasta que unos años más tarde cambiaron completamente las calderas por otras de más eco-eficientes, y esto dio lugar a un drástico decrecimiento de los niveles de PM orgánico, EC y algunos metales.
- Los altos niveles de V (y en parte de Ni) registrados también en 2013 se debían probablemente a que en aquella época se quemaba coque de petróleo en varios focos de emisión, de granjas y calefacciones. Una vez se hicieron campañas para reducir este uso los niveles se han reducido marcadamente, pero probablemente todavía hay, al 2022, foco de este tipo.
- Los altos niveles de Cu, Sb, Sn, As, Ti, W, Bi y SO₄²⁻ pueden estar también asociados a las emisiones de una metalurgia del cobre, puesto que suelen estar asociados a este tipo de emisión. La reducción de los niveles de estos metales respecto al 2013 puede tener, en parte, origen en la mejora del control de emisiones o el cierre de algún foco de este tipo.
- Aun así, en 2022, los niveles de Ba, Ti, Pb son más elevados que en entornos urbanos, y estos suelen ser trazadores de crema de madera reciclada, probablemente en algunas calderas de calefacción de industrias o domésticas.
- Los niveles de B(a)P eran muy altos en noviembre-diciembre de 2013 y enero-febrero de 2015, pero desde entonces se han mantenido en niveles anuales que no exceden el valor objetivo normativo de protección en la población, pero, en 2022, todavía multiplican x6 los niveles generalmente logrados en entornos urbanos.
- El SO₄²⁻ se ha reducido marcadamente desde el 2014, seguramente por reducciones en emisiones de SO₂ (industrial metalúrgico, doméstico, granjas por quema de coque de petróleo), pero al registrarse niveles tan altos de amoníaco (NH₃, de granjas y agricultura), los niveles de nitrato amónico (NH₄NO₃) no se reducen. El sulfato y nitrato amónico

contribuyen a un 21% del PM10 los días de superación. Para reducir éstos se tiene que reducir el NH₃ de granjas y de aplicación de purines como fertilizantes.

- El polvo mineral contribuye a un 24% del PM10 los días de superación y por tanto se tiene que actuar reduciendo el tráfico rodado (para reducir polvo de rodamiento), actuando sobre las obras de construcción y demolición y focos industriales, para reducir emisiones de polvo mineral, y otros focos de este tipo de PM.
- Se ha detectado por primera vez en nuestros estudios un 8% de contribución de PM vegetal agrícola a la media anual de PM10. Para reducir esta contribución hay que aplicar las mejores técnicas disponibles para reducir emisiones de PM de la agricultura y de la fabricación de piensos y forrajes.
- Esta investigación con un enfoque local es relevante para regiones análogas porque: i) muestra la metodología para un análisis de contribución de fuentes utilizando modelado de receptores combinando herramientas online y offline; ii) los problemas estudiados pueden ser relevantes para numerosas pequeñas ciudades, donde las acciones políticas implementadas tienden a ser menos compactas que en las grandes áreas urbanas; y iii) muestra que para estas pequeñas ciudades afectadas por emisiones de PM de la agricultura/ganadería y la quema de biomasa, el problema puede haber persistido durante una década sin grandes mejoras. La supervisión y el seguimiento del cumplimiento de los estándares de calidad del aire en estas áreas deben mejorarse en la implementación de la nueva directiva de calidad del aire de la UE.

Por todo lo expuesto anteriormente podemos concluir que:

- El valor límite diario normativo de PM10 (no superar 50 µg/m³ de media diaria más de 35 días en el año) se sigue superando en Manlleu desde hace muchos años, y aunque hubo una mejora entre el 2013-2015, desde entonces no hay una reducción de niveles de PM clara. Son 7 años sin mejora.
- Se espera que en 2024 se apruebe la nueva directiva europea de calidad del aire, que reduce de manera acentuada los umbrales obligatorios de protección a la salud humana, tanto de PM2.5, como de PM10. Este se fija a 25 y 45 µg/m³ de medias diarias de PM10 (no superar más de 18 días en el año, como medias diarias para los dos), y a 10 y 20 µg/m³ de medias anuales (no superar) por ambos parámetros respectivamente. Estos valores son muy lejanos respecto a los que se están registrando en Manlleu y por tanto es importante empezar a aplicar medidas para reducir la contaminación.
- Es importante diseñar protocolos para declarar episodios por contaminación en Osona, no solo en Manlleu, porque puede haber más poblaciones con problemas, y porque parte del PM (secundario) tiene origen en las emisiones de precursores de toda la Plana de Vic. Estos episodios, sin alarmar, pueden ayudar a que la población tome conciencia.
- La quema de biomasa y la formación de sulfato y nitrato amónico (debido a los altos niveles de NH₃ de granjas y cultivos) continúan siendo las causas más grandes de los altos niveles de PM10, además de condiciones meteorológicas de otoño-invierno que favorecen la acumulación de contaminación local.
- Después de haberse producido cambios tecnológicos en industrias de la zona se han reducido mucho las emisiones industriales de quema de biomasa, y por tanto el problema actual lo causan las emisiones de quema de biomasa domésticas y comerciales, además de las agrícolas.

- Parece que se llega a quemar madera reciclada incluso para niveles altos de metales que lleva la pintura. Según fuentes municipales parte de este problema puede estar relacionado con pobreza energética de algunas partes de la población.
- Los niveles de B(aP) no son tan altos como en el 2013-2015, probablemente por la reducción de emisiones de quema de madera industrial, pero continúan siendo seis veces superior al normal en ciudades.
- Para reducir los niveles de sulfato y nitrato amónico hay que reducir drásticamente las emisiones de NH₃ de granjas y agricultura.
- Para reducir el polvo mineral se tiene que actuar reduciendo el tráfico rodado (para reducir polvo de rodamiento), actuando sobre las obras de construcción y demolición para reducir emisiones de polvo mineral, y otros focos de este tipo de PM.
- Para reducir el impacto actual de la quema de biomasa de PM10 hay que actuar sobre las emisiones domésticas y residenciales (obligatoriedad de nuevas calderas de bajas emisiones y ayudas para el cambio de antiguas por nuevas de bajas emisiones, y obligatoriedad de quema de biomasa natural, prohibiendo la madera reciclada). Además, si hay pobreza energética hay que ayudar a los miembros de la sociedad que la sufren para que no se queme madera reciclada y en calderas u hogares de alta emisión. Habría que prohibir la quema agrícola de residuos, pastos, podas...
- La elaboración de piensos y forrajes debe ser contemplada en planes de reducción de emisiones de PM10
- Los niveles de V se han reducido por una menor quema de coque de petróleo, pero todavía quedan focos que lo queman.
- Los altos niveles de Cu, Zn y otros metales pueden estar asociadas a emisiones metalúrgicas que se tendrían que controlar.
- Las actuaciones para reducir el problema y para concienciar a la población necesitan de la colaboración, coordinación e integración de las Administraciones con competencia ambiental de la Generalitat, Diputación y Ayuntamientos, además de empresas y asociaciones de los sectores implicados.
- Por otro lado, las características específicas orográficas/climáticas de Manlleu hacen necesaria la aplicación de políticas y ayudas específicas para esta población y para las otras vecinas.

6. RECOMENDACIONES

Manlleu y su cuenca, presenta unas características orográficas que, acopladas a la meteorología específica, favorecen episodios de acumulación de contaminantes y contribuyen a las superaciones de los valores normativos de PM10 (lo han hecho por B(aP)). Estas características no son excusas para no tener que actuar, tal como han hecho muchas cuencas europeas con características parecidas a Osona. El valle del Po en el norte de Italia (ellos tienen la pantalla de los Alpes, en vez de los Pirineos, que es la nuestra) es uno de estos casos, y desde hace casi una década se han desarrollado planes de mejora de calidad del aire que afectan al tráfico rodado, quema de biomasa (doméstica y agrícola) y emisiones agropecuarias de NH₃. Dada la semejanza de la sociedad catalana y la de La Lombardía, estas medidas se usarán como referencia frecuentemente en este documento.

El valor límite diario normativo de PM10 se sigue superando en Manlleu desde hace muchos años, y aunque hubo una mejora entre el 2013-2015, desde entonces no hay una reducción de

niveles de PM clara. Son 7 años sin mejora. Por lo tanto, es necesario actuar. Muy probablemente, poblaciones próximas a Manlleu tienen un problema parecido que no es visible por el hecho de no tener la calidad del aire monitorizada. Por este motivo, la directiva europea de calidad del aire y el Real Decreto 107/2011 que la traspone a nuestra legislación, contempla que cuando en una Zona de Calidad del Aire (ZQA), como por ejemplo Osona, se supera un valor límite en un parámetro, toda la ZQA la supera, porque no se puede medir la calidad del aire en todas partes debido a los costes asociados. Por lo tanto, gran parte de las medidas tienen que tener ámbito comarcal. Además, el sulfato y nitrato amónico tienen origen regional y no municipal, así como las emisiones de NH₃ agropecuarias y la quema agrícola. No serviría de nada emitir NH₃ ni permitir quemas agrícolas en Manlleu si el resto de la cuenca lo permite. Así mismo, la Administración Local tiene también una alta competencia en materia de medidas locales (sobre tráfico, calefacciones, obras) que se tienen que implementar.

Las actuaciones para reducir el problema y para concienciar a la población necesitan de la colaboración, coordinación e integración de las Administraciones con competencia ambiental de La Generalitat, Diputación y Ayuntamientos, además de empresas y asociaciones de los sectores implicados.

Las medidas que aquí se proponen para reducir los niveles de PM10 en otoño e invierno en la ciudad de Manlleu y otras poblaciones de Osona se pueden catalogar en los tipos siguientes:

- Medidas estructurales para reducir las emisiones a lo largo del año.
- Medidas episódicas para reducir emisiones durante episodios de contaminación. Incluyen también medidas para concienciar a la población del problema de la mala calidad del aire y para sugerir protección en la población más vulnerable en episodios agudos.

Las medidas estructurales (permanentes) son las de mayor eficacia. Se aplican durante todo el año y cuando se instalan condiciones anticiclónicas o llega polvo sahariano, las emisiones locales ya son reducidas. En el caso de Manlleu las medidas estructurales tienen que ser sobre las siguientes fuentes de emisión:

- Quema de biomasa, doméstica, agrícola e industrial.
- Emisiones de amoníaco del sector agropecuario.
- Obras de construcción/demolición públicas y privadas.
- Emisiones industriales, incluyendo la producción de piensos y forrajes.
- Emisiones del transporte rodado.

Por otro lado, las características específicas orográficas/climáticas de Manlleu hacen necesaria la aplicación de políticas y ayudas específicas para esta población y para las otras vecinas.

6.1. Quema de biomasa

Una de las principales fuentes de contaminación que contribuye a la superación del umbral de PM10 diario, y a los muy elevados niveles de PM2.5, es la quema de biomasa doméstica. No se descartan también contribuciones importantes de quema de biomasa agrícola, de las granjas e industrial.

Para reducir las emisiones de la **quema de biomasa doméstica** se aconsejan las siguientes medidas:

- Clasificar (para la Diputación/Generalitat/Clúster de la Biomasa) las calderas de biomasa doméstica que se vendan o instalen en las poblaciones afectadas. Catalogarlas con diferentes grados de eco-eficiencia (la directiva de eco-eficiencia no es válida para este fin según muchos estados o regiones que han tenido que desarrollar su clasificación, como ahora la Región de Lombardía). Éstas incluyen calderas de astilla i pellet.
- Los ayuntamientos deben obligar a que las nuevas calderas que se instalen sean del grupo de más bajas emisiones.
- Generar un programa de subvenciones (Diputación/Generalitat) para las poblaciones afectadas, para financiar un 60% del coste de cambiar un sistema de calefacción de biomasa viejo por uno nuevo que pertenezca al grupo de bajas emisiones.
- Aconsejar o hacer obligatorio el uso de biomasa certificada tipo EN PLUS (origen natural, baja en cenizas y humedad) y prohibir la quema de madera de muebles viejos, palets, construcción, entre otros.

Estas medidas se han aplicado en la Región de Lombardía al norte de Italia desde hace años, así como en Austria, Dinamarca, Alemania y Reino Unido entre otros. El proyecto AIRUSE (2018) ha demostrado que una caldera eco-eficiente de pellets o de astilla reducen las emisiones de PM respecto a un hogar de madera convencional en un factor de 15-16, y respecto a un hogar con puerta alrededor de 6 veces, pero también que, si el pellet no es certificado, las emisiones pueden incrementar en un factor de 4 respecto al certificado. También ha recomendado que, una vez comprado el pellet o astilla certificados, estos se han de guardar en un lugar con baja humedad para impedir que la biomasa coja humedad y las emisiones incrementen.

La quema de biomasa agrícola está prohibida en la gran mayoría de estados miembros de la UE. En el Estado Español la última ley de lucha contra la contaminación atmosférica la va a prohibir, salvo circunstancias fitosanitarias que la requieran. Una vez aprobada esta ley, una serie de CCAA, entre las que figuraba Cataluña, pidieron la derogación de esta prohibición y actualmente no lo está.

La quema de biomasa agrícola se suele permitir en condiciones de viento reducido para no provocar incendios, pero es en estas condiciones cuando el impacto en los niveles de PM es más elevado por las bajas condiciones de dispersión. Esta quema causa emisiones muy elevadas de PM y de compuestos orgánicos volátiles (COVs) que son precursores de O₃ troposférico (MITERD, 2023). Dos aspectos clave en la calidad del aire en Osona.

Para reducir las emisiones **de la quema de biomasa agrícola** se aconsejan las siguientes medidas:

- Prohibir la quema de biomasa agrícola en la Plana de Vic, y reducirla a un límite de toneladas por hectárea para zonas a alturas superiores a 1000 m s.n.m. (que emitan por encima de la inversión térmica en invierno), como se está haciendo en el Valle del Po al norte de Italia.
- Crear (Diputación/Generalitat) un sistema de trituración *in situ* para aplicar como fertilizante, o de recogida para quemar en San Pere de Torelló o de otras calderas industriales de emisiones controladas.

En **algunas granjas se queman combustibles** diversos para calentar a los animales en invierno con sistemas rudimentarios que producen elevadas emisiones de contaminantes. Se recomienda:

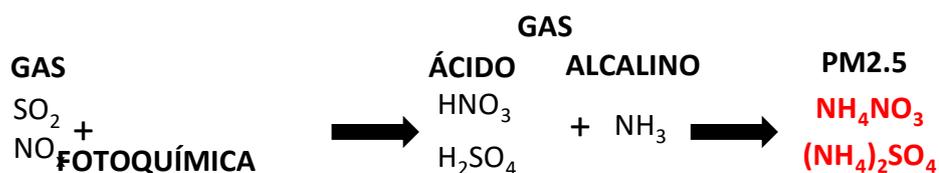
- Dependiendo del volumen de las instalaciones se puede exigir instalación de filtros de mangas u otros sistemas de control de emisiones (en el caso de grandes volúmenes).
- Para las instalaciones pequeñas se puede exigir sistemas de bajas emisiones y prohibir quema de combustibles más contaminantes como, carbón, coque de petróleo, o madera reciclada, entre otros.
- Llevar a cabo un inventario de este tipo de foco, el consumo y tipo de combustible, y diseñar actuaciones para la reducción de emisiones basándose en las expuestas en el anterior párrafo.

Algunas industrias utilizan quema de combustibles, entre ellos de biomasa, para producir energía necesaria para sus procesos, o bien para calentar espacios dentro de la propia industria.

- Llevar a cabo un inventario de este tipo de foco, el consumo y tipo de combustible, y diseñar actuaciones para la reducción de emisiones basándose en las expuestas en la quema de biomasa en otros combustibles en las granjas.

6.2. Emisiones de amoniaco

Como se ha deducido de los estudios de diagnóstico, durante los episodios de PM en invierno, una contribución de PM importando se debe al PM inorgánico secundario, compuesto de sulfato y nitrato amónico ((NH₄)₂SO₄ i NH₄NO₃) según las siguientes reacciones:



Así pues, para reducir los niveles de PM secundario es necesario reducir las emisiones de sus precursores gaseosos, como SO₂, NO_x i NH₃. Con presencia de NH₃, el primer componente secundario de PM en formarse es (NH₄)₂SO₄, y cuando el SO₂ y H₂SO₄ de la atmósfera se agotan, es cuando comienza a formarse NH₄NO₃.

La Plana de Vic es un punto negro de NH₃ reconocido por diversos trabajos de la NASA y ESA que han utilizado medidas remotas de estos contaminantes desde sus satélites (Van Damme et al., 2018, y referencias dentro de este trabajo). La alta concentración de ganadería porcina es la causa principal. En Catalunya los puntos negros de NH₃ no solo no han evolucionado reduciendo emisiones, sino que, en Montseny, Montsec y Els Torms se han registrado incrementos de niveles de fondo de este contaminante de entre 2.5 y 9.0 %/año (Liu et al., 2024).

Las emisiones de NH₃ se producen tanto en las granjas, como en la aplicación de purines como fertilizante en agricultura. Hay un consenso internacional que para reducir sus emisiones se han de aplicar medidas simultáneas en:

- La dieta de los animales, que debe ser una dieta baja en nitrógeno.
- El diseño de la granja.
- La manipulación y almacenaje de los residuos.
- La gestión de los residuos.
- La aplicación del residuo como fertilizante.

En el Real Decreto 306/2020 (que modifica el Real Decreto 324/2000) se establecen normas básicas de ordenación de las granjas porcinas intensivas, y se modifica la normativa básica de ordenación de las explotaciones de porcino extensivo. El objetivo es establecer las bases para la sostenibilidad de la actividad ganadera los próximos años. Así, en el artículo 10 del Real Decreto, se establecen medidas muy generales para la reducción de emisiones en la explotación que se deberían adoptar a partir de enero de 2023.

Basándonos en las recomendaciones del Real Decreto 306/2020 y, sobre todo, en las de la Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa (UNECE) sobre Gestión Sostenible Integrada del Nitrógeno (Sutton et al., 2022) proponemos las siguientes medidas para reducir amonio en la Plana de Vic (no solamente en Manlleu):

- **Medidas sobre la formulación de dietas**
 - Adaptar el consumo de proteínas de la dieta animal al requerido, dependiendo de los diferentes requisitos nutricionales según la etapa productiva. Formular dietas basadas en nutrientes digeribles/accesibles utilizando suplementos de aminoácidos bajos en proteínas y aditivos. El contenido en proteína de la dieta se puede reducir si se optimiza el suplemento de aminoácidos añadiendo aminoácidos sintéticos.
- **Medidas sobre el diseño de los hábitats de los animales**
 - Retirada frecuente de los purines del espacio de los animales. La elevada frecuencia de la retirada de los purines del espacio de los gorrinos y el almacenaje en depósitos exteriores puede reducir las emisiones al reducirse la superficie de contacto purín-atmósfera. También reducen las emisiones de metano (CH₄), un contaminante de efecto invernadero, si el almacén exterior no está afectado por calores intensos. El Real Decreto recomienda vaciar las fosas de basuras de los alojamientos al menos una vez al mes o dos veces a la semana, para reducir al menos un 30% las emisiones de gases contaminantes.
 - Las emisiones se pueden reducir si la superficie de residuos en el espacio de los animales está acidificada, produciendo una conversión de NH₃ (gas) en NH₄⁺ (ion soluble), i además ayuda a reducir las emisiones durante toda la cadena de procesos de la gestión del purín. No se aconseja acidificar con ácido sulfúrico si se quiere generar biogás a partir de los purines.
 - Si las camas de los animales se construyen con materiales absorbentes de urea se reduce la emisión de NH₃ al fijar el N, y también reduce las emisiones de N₂O, otro gas importante de efecto invernadero. Esta medida también afecta para mejorar la calidad de vida de los animales.
 - Se pueden reducir las emisiones si se reduce la superficie de los residuos del suelo de los espacios de los animales mediante drenajes por vacío de manera completa y frecuente, aunque otras maneras que favorezcan el drenaje continuo de los residuos también pueden ser útiles para este fin.
 - Ventilar para refrigerar la superficie de los residuos depositados del espacio animal mediante un sistema cerrado de intercambio de calor reduce las emisiones de NH₃.
 - Equipar los sistemas de extracción de aire de los espacios de los animales con lavadores ácidos del aire extraído se ha comprobado que reduce mucho las emisiones de NH₃, especialmente en grandes instalaciones. Los costes no son elevados cuando se instalan en plantas de nueva construcción. Además, estos sistemas reducen los olores y las emisiones de PM i N₂O. Estos sistemas pueden también funcionar con bio-filtros de

bacterias, que eliminan NH_3 y olores, en lugar de tratar el aire del extractor con lavadores.

- **Medidas sobre la manipulación y almacenaje de los residuos**
 - Cubrir e impermeabilizar los depósitos de purines es necesario para reducir emisiones de NH_3 . Cubrir el purín almacenado se puede llevar a cabo construyendo depósitos metálicos o de obra, pero también con bolsas o contenedores textiles. En depósitos abiertos se pueden aplicar colchas flotantes. Cuando el residuo sea predominantemente sólido se puede cubrir con arcilla, zeolitas o tiza para reducir emisiones.
 - Acidificación de los purines durante el almacenaje transforma NH_3 en NH_4^+ (ion soluble) i reduce emisiones del primero. No utilizar ácido sulfúrico si se pretende obtener biogás.
 - La digestión anaeróbica asociada a la producción de biogás (CH_4) como fuente de energía eleva el contenido de NH_4^+ (ion soluble) y sube el pH del purín residual de esta digestión. Esta combinación hace que el potencial de emisión de NH_3 sea superior respecto al purín antes de digerir. Así pues, si se aplica esta digestión anaeróbica es necesario el uso de depósitos cubiertos y aplicar el purín residual como fertilizante con métodos de bajas emisiones.
- **Medidas sobre la recuperación de nutrientes**
 - Las plantas de tratamiento de purines que evaporan el agua y concentran N son una solución a muchas zonas problemáticas en emisiones de NH_3 , ya que al concentrar el fertilizante la comercialización se ve favorecida. Además, el flujo de NH_3 por *stripping* (volatilización por incremento del pH) durante el secado del purín puede ser recuperado y convertido en NH_4^+ (ion soluble), mediante lavadores acidificados (con ácidos sulfúrico o nítrico) del flujo. El sulfato o nitrato amónico resultante puede ser comercializado como productos fertilizantes.
- **Medidas sobre la aplicación de los purines como fertilizantes**
 - Formular las dosis y frecuencia de aplicación de fertilizantes orgánicos e inorgánicos de acuerdo con las necesidades de los cultivos. La sobredosis puede llegar a reducir la producción y ganancias, además de producir emisiones innecesarias. Por otro lado, la aplicación del N en el periodo cuando el cultivo-suelo es más activo favorece el crecimiento del cultivo y reduce la emisión, que además se reduce si se aplica el fertilizante fuera de periodos de calor
 - Prohibir la aplicación de purines en los campos con sistemas de aspersión o con bandas anchas. Hay que evitar al máximo el contacto del purín con el aire porque se multiplica la emisión si el contacto se elevado. Por eso es necesario aplicar los purines con inyectores o bien en superficie, pero en bandas muy finas, y evitar periodos y partes del día donde la temperatura elevada favorece la emisión. La Generalitat y/o Diputación pueden contribuir a cofinanciar sistemas de inyección de purines o de aplicación superficial en bandas finas. Además, si el purín se coloca bajo el dosel del cultivo, el dosel proporcionará una estructura física para reducir todavía más la tasa de pérdida de amoníaco.
 - Evitar aplicar purines de alta densidad. Estos favorecen las emisiones de NH_3 porque al ser densos se infiltran peor y tienen más tiempo para emitir este contaminante. Si en estos casos se diluye el purín con agua, este se infiltra más rápido y reduce emisiones.
 - Acidificar (con pequeñas dosis de ácido sulfúrico) el purín antes de aplicarlo como fertilizante, favorece la formación de NH_4^+ (ion soluble) que se infiltra i es aprovechado por el cultivo.

- Cuando el purín se aplica antes de la siembra, es muy conveniente incorporar el purín al suelo (labrar) lo mejor posible para que quede enterrado y así se reduce el contacto con el aire y las emisiones de NH₃.

6.3. Reducción de la materia mineral en PM

Los estudios de diagnóstico han permitido concluir que el PM mineral es también uno de los mayores contribuyentes al PM en episodios de invierno.

El contenido urbano de PM mineral proviene de emisiones de polvo de rodamiento del tráfico rodado, de emisiones industriales y de las obras públicas y privadas de construcción/demolición. La demolición, la manipulación de materiales polvorientos, la re-suspensión de partículas de materiales en polvo, la emisión de polvo acumulado en la superficie de los camiones o desde los remolques de transporte de residuos, el corte en seco de materiales de construcción, la re-suspensión de polvo de obra por los camiones y otra maquinaria pesada, así como las emisiones de los motores de estos dos tipos de vehículos (*on-road* y *off-road*) pueden contribuir a incrementar marcadamente los niveles de PM.

AIRUSE (2018) propuso una guía de buenas prácticas para reducir emisiones de PM de la construcción y demolición. El ayuntamiento tiene que generar una ordenanza en base a estas prácticas y hacer seguimiento del cumplimiento. Así mismo, durante los episodios de contaminación las actividades con emisiones más elevadas se tendrían que parar o bien aplicar medidas de reducción de emisiones.

6.4. Industria

Manlleu tiene un número relevante de industrias. Los altos niveles de algunos metales reflejan el impacto de estas en la calidad del aire. Muchas de ellas presentan un volumen de emisiones inferior al que requiere la legislación por estar sometidas a la evaluación y control de estas por la Generalitat. La competencia en estos casos cae en manos de la administración local. En estos casos se recomiendan las siguientes medidas:

- Llevar a cabo un inventario de este tipo de foco, los procesos e identificar aquellas que tienen emisiones atmosféricas relevantes.
- Posteriormente diseñar actuaciones para reducción de emisiones.

Además, es importante realizar controles sobre las emisiones de plantas de elaboración de piensos y forrajes y asegurar que cuenten con las mejores técnicas disponibles para reducir emisiones de PM.

6.5. Tráfico rodado

El tráfico es la fuente principal de emisiones de NO_x en las ciudades, y contribuye directamente a incrementar PM debido tanto a las emisiones de los motores como del desgaste de frenos, ruedas y firme de rodamiento y por la re-suspensión de polvo de rodamiento. Como se ha comentado anteriormente NO_x es la causa de la generación de NH₄NO₃ (que es un componente mayoritario de PM_{2.5}) al reaccionar con NH₃. Son estos motivos los que hacen necesario actuar también sobre las emisiones del tráfico.

Se recomienda la implementación de la Zona de Bajas Emisiones (ZBEs). Esta medida ya propuesta por MITERD y por la Generalitat para ciudades evita la circulación por la ciudad de vehículos con elevadas emisiones de NOx y PM, y por tanto contribuyen a mejorar la calidad del aire urbano. Prueba de este hecho es que actualmente hay en Europa 339 ZBEs activas.

6.6. Medidas para episodios de contaminación

6.6.1. Declaración de episodios de contaminación y medidas asociadas

Entre 2008-2023 se ha superado reiteradamente este valor límite sin haber actuado la Comisión Europea al respecto. Tampoco las Administraciones de aquí han diseñado y aplicado planes de calidad del aire específicos. Tampoco, y muy importante, nunca se ha declarado un episodio de contaminación específico para Osona o Manlleu por PM, como sí se suele hacer en el área metropolitana de Barcelona.

Se recomienda diseñar y aplicar episodios de corto plazo para PM10, cuando se supere el umbral diario de PM10 en Manlleu y haya previsión de continuar condiciones meteorológicas desfavorables para dispersar contaminantes, independientemente de que sea o no viernes. Las acciones a aplicar son:

- Difundir entre la población la ocurrencia del episodio de contaminación y dar consejos en la población más vulnerable para protegerse (no hacer deporte al aire libre, uso de mascarilla, ...)
- Parar actividades de obras de construcción que emitan polvo o aplicar medidas de aspersión u otros para reducir las emisiones.
- Reducir al máximo posible el uso de calefacciones con biomasa.
- Prohibir actividades que den lugar a emisiones de amoníaco, como por ejemplo manipulación o utilización de purines para fertilización.
- Prohibir quemas agrícolas.
- Aconsejar no utilizar el vehículo en la ciudad.

6.6.2. Controles de emisiones de NH₃ durante episodios de contaminación de este contaminante

En situaciones episódicas se pueden registrar valores muy elevados de NH₃ en la cabina de vigilancia de la calidad del aire de Manlleu (la única en la que se medían las concentraciones de NH₃ con monitores automáticos). Estos episodios suelen estar relacionados con determinadas actividades agropecuarias como la aplicación de purines de manera descontrolada.

Se recomienda ejecutar inspecciones de las potenciales fuentes de emisión durante episodios elevados de concentración de NH₃ a cargo de la brigada. Esta brigada ha de tener acceso remoto continuo a las medidas automáticas de NH₃ en la estación de Manlleu y que puedan proceder a realizar las inspecciones cuando los valores de concentración excedan un valor definido (30 µg/m³).

7. REFERENCIAS

- AIRUSE, 2018. Guidebook on Measures to Improve Urban Air Quality. LIFE+ AIRUSE Project and AXA Research Fund. <http://www.cleanaircities.net/>
- Ajuntament Sant Pere de Torelló, 2021. La Tèrmica de Sant Pere, en perspectiva històrica [WWW Document]. URL <https://santpereentransicio.cat/la-central-termica/la-termica/>
- Alier, M., Van Drooge, B.L., Dall'Osto, M., Querol, X., Grimalt, J.O., Tauler, R., 2013. Source apportionment of submicron organic aerosol at an urban background and a road site in Barcelona (Spain) during SAPUSS. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 10353–10371. doi:10.5194/acp-13-10353-2013
- Allan, J. D., Delia, A. E., Coe, H., Bower, K. N., Alfarra, M. R., Jimenez, J. L., ... & Worsnop, D. R., 2004. A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data. *J. Aerosol Sci.*, 35, 7, 909-922.
- Alves, C., Vicente, E., Tarelho, L., 2017. Chap 5: Measures to reduce emissions from biomass burning. AIRUSE-AXA Guide to improve air quality. Guidebook on Measures to Improve Urban Air Quality. LIFE+ AIRUSE Project and AXA Research Fund. <http://www.cleanaircities.net/>
- 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. *Atmos. Environ.* 43, 2770–2780. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.02.039
- Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Severi, M., ... & Querol, X., 2016. AIRUSE-LIFE+: A harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 3289–3309. doi:10.5194/acp-16-3289-2016
- Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Severi, M... & Querol, X., 2016. AIRUSE-LIFE+: A harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 3289–3309. doi:10.5194/acp-16-3289-2016
- Amato, P., Brisebois, E., Draghi, M., Duchaine, C., Fröhlich-Nowoisky, J., Huffman, J. A., Mainelis, G., Robine, E., and Thibaudon, M., 2017. Main biological aerosols, specificities, abundance, and diversity, in *Microbiology of Aerosols*, John Wiley & Sons, Ltd., 1–21. <https://doi.org/10.1002/9781119132318>
- Batló Ortiz, J., 2009. L'anomalia tèrmica de la plana de Vic: un projecte comú». *Ausa*, 2009, 24, 163, 217-235, <https://raco.cat/index.php/Ausa/article/view/144770>
- Canals-Angerri, A., Via, M., Lara, R., Alastuey A., Minguillón, M.C., Pandolfi, M., van Drooge B.C., Querol X., 2024. The unremitting high impact of biomass burning in ambient levels of PM10 in a sub-urban background site in NE Spain. *Environ. Poll.* En revision.
- CCMA, 2023. Manlleu alertarà els veïns de la mala qualitat de l'aire amb missatges de mòbil perquè puguin protegir-se [WWW Document]. URL <https://www.ccma.cat/324/manlleu-alertara-els-veins-de-la-mala-qualitat-de-la-ire-amb-missatges-de-mobil-perque-puguin-protegir-se/noticia/3206672/>
- Claeys, M., Szmigielski, R., Kourtschev, I., Van Der Veken, P., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Edney, E.O., 2007. Hydroxycarboxylic acids: Markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of α -pinene. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1628–1634. doi:10.1021/es0620181
- Clarisse, L., Van Damme, M., Clerbaux, C., Coheur, P.F., 2019. Tracking down global NH₃ point sources with wind-adjusted superresolution. *Atmos. Meas. Tech.* 12, 5457–5473. doi:10.5194/amt-12-5457-2019
- Clements, A.L., Seinfeld, J.H., 2007. Detection and quantification of 2-methyltetrols in ambient aerosol in the southeastern United States. *Atmos. Environ.* 41, 1825–1830. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.10.056

- Chen, J., Kawamura, K., Liu, C.-Q., and Fu, P., 2013. Long-term observations of saccharides in remote marine aerosols from the western North Pacific: A comparison between 1990–1993 and 2006–2009 periods, *Atmos. Environ.*, 67, 448–458, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.11.014
- Chen, G., Canonaco, F., Tobler, A., Aas, W., Alastuey, A., Allan, J., ... & Prévôt, A.S., (2022). European aerosol phenomenology– 8: Harmonised source apportionment of organic aerosol using 22 Year-long ACSM/AMS datasets. *Environ. Int.*, 166, 107325.
- Crippa, M., Canonaco, F., Lanz, V. A., Äijälä, M., Allan, J. D., Carbone, S., ... & Prévôt, A.S., (2014). Organic aerosol components derived from 25 AMS data sets across Europe using a consistent ME-2 based source apportionment approach. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 12, 6159–6176. doi:10.5194/acp-14-6159-2014
- Donahue, N.M., Robinson, A.L. and Pandis, S.N., 2009. Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol. *Atmos. Environ.* 43, 94–106. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.055
- Drinovec, L., Močnik, G., Zotter, P., Prévôt, A. S. H., Ruckstuhl, C., Coz, E., ... & Hansen, A. D. A., 2015. The " dual-spot" Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation. *Atmos., Meas., Techn.*, 8, 5, 1965–1979. doi:10.5194/amt-8-1965-2015
- EEA, 2022. Managing air quality in Europe, <https://www.eea.europa.eu/publications/managing-air-quality-in-europe>
- EEA, 2023a. Europe's air quality status 2023 Briefing no. 05/2023, <https://www.eea.europa.eu/publications/europes-air-quality-status-2023>
- EEA, 2023b. European Union emission inventory report 1990–2014 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP), EEA Technical report. doi:10.2800/68478
- EMEP, 2016. Air pollution trends in the EMEP region between 1990 and 2012, <https://unece.org/environment-policy/publications/air-pollution-trends-emep-region-between-1990-and-2012>
- Fontal, M., van Drooge, B.L., López, J.F., Fernández, P., Grimalt, J.O., 2015. Broad spectrum analysis of polar and apolar organic compounds in submicron atmospheric particles. *J. Chromatogr. A* 1404, 28–38. doi:10.1016/j.chroma.2015.05.042
- GBD, 2020. Global burden of 87 risk factors in 204 countries and territories, 1990–2019: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2019. *Lancet*, 396, 1223–1249. doi:10.1016/S0140-6736(20)30752-2
- GenCat, 2023a. Generalitat de Catalunya. Annual Air quality Reports 2012-2022. https://mediambient.gencat.cat/es/05_ambits_dactuacio/atmosfera/qualitat_de_laيرة/avaluacio/avaluacio_qualitat_aire_catalunya_altres/Informes/index.html
- GenCat, 2023b. El municipi en xifres: Manlleu (Osona) [WWW Document]. URL <https://www.idescat.cat/emex/?id=081120&lang=es>
- GenCat, 2023c. Dades meteorològiques de Manlleu [WWW Document]. URL <http://meteomanlleu.cat/>
- Golly, B., Waked, A., Weber, S., Samaké, A., Jacob, V., Conil, S., Rangognio, J., Chrétien, E., Vagnot, M.-P., Robic, P.-Y., Besombes, J.-L., and Jaffrezo, J.-L., 2018. Organic markers and OC source apportionment for seasonal variations of PM_{2.5} at 5 rural sites in France, *Atmos. Environ.*, 198, 142–157. doi:10.1016/j.atmosenv.2018.10.027
- Gu, Y., Henze, D.K., Nawaz, M.O., Cao, H., Wagner, U.J., 2023. Sources of PM_{2.5}-Associated Health Risks in Europe and Corresponding Emission-Induced Changes During 2005–2015. *GeoHealth* 7. doi:10.1029/2022GH000767
- Guerreiro, C.B.B., Foltescu, V., de Leeuw, F., 2014. Air quality status and trends in Europe. *Atmos. Environ.*, 98, 376–384. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.09.017

- 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. *Geophys. Res. Lett.*, 37. doi:10.1029/2010GL042737
- In 't 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. *Sci. Total Environ.*, 795. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.148728
- IPCC, 2021: *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2391 pp. doi:10.1017/9781009157896.
- Kourtchev, I., Ruuskanen, T., Maenhaut, W., Kulmala, M., Claeys, M., 2005. Observation of 2-methyltetrols and related photo-oxidation products of isoprene in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2761–2770. doi:10.5194/acp-5-2761-2005
- Liu, X., Lara, R., Dufresne, M., Wu, L., Zhang, X., Wang, T., Monge, M., Reche, C., ... & Querol, X., 2024. Variability of ambient air ammonia in urban Europe (Finland, France, Italy, Spain, and the UK). *Environ. Int.*, 185, 108519. doi:10.1016/j.envint.2024.108519
- Lopes, F., Appoloni, C.R., Nascimento, V.F., Melquiades, F.L. and Almeida, L.C., 2006. Chemical characterization of particulate matter suspended in the atmosphere by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), *J. Radioanal. Nuclear Chem.*, 270, 43-46. doi:10.1007/s10967-006-0307-2
- Minguillón, M. C., Ripoll, A., Pérez, N., Prévôt, A. S., Canonaco, F., Querol, X., & Alastuey, A., 2015. Chemical characterization of submicron regional background aerosols in the western Mediterranean using an Aerosol Chemical Speciation Monitor. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 11, 6379-6391. doi:10.5194/acp-15-6379-2015
- MITERD, 2022. Estado de la Calidad del Aire en España, www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/informeevaluacioncalidadaireespana2022_tcm30-590211.pdf
- MITERD, 2024. Predicción de episodios de intrusiones saharianas. <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/evaluacion-datos/fuentes-naturales/prediccion-episodios-2024.html>
- Ng, N. L., Herndon, S. C., Trimborn, A., Canagaratna, M. R., Croteau, P. L., Onasch, T. B., ... & Jayne, J. T., 2011. An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol. *Aerosol Sci. Technol.*, 45, 7, 780-794. doi:10.1080/02786826.2011.560211
- Nuchdang, S., Kingkam, W., Tippawan, U., Sriwiang, W., Fungklin, R. and Rattanaphra, D., 2023. Metal Composition and Source Identification of PM_{2.5} and PM₁₀ at a Suburban Site in Pathum Thani, Thailand. *Atmosphere*, 14, 4, 659. doi:10.3390/atmos14040659
- Paatero, P., 1997. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 37, 23–35. doi:10.1016/S0169-7439(96)00044-5
- Paatero, P., 1999. The multilinear engine—a table-driven, least squares program for solving multilinear problems, including the n-way parallel factor analysis model. *J Computat. Graph Stat.*, 8, 4, 854-888. doi:10.1080/10618600.1999.10474853
- Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: a non-negative with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5, 111–126. doi:10.1002/env.3170050203

- Paatero, P., Hopke, P.K., 2003. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Anal. Chim. Acta*, 490, 277–289. doi:10.1016/S0003-2670(02)01643-4
- Paatero, P., Eberly, S., Brown, S.G., Norris, G.A., 2014. Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions. *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 781–797. doi:10.5194/amt-7-781-2014
- Querol, X., Amato, F. (eds.), 2017. Guidebook - Measures to improve urban air quality. Project supported by the AXA RESEARCH FUND and LIFE11 ENV/ES/000584 – AIRUSE. Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA), Spanish Research Council (CSIC), Barcelona, Spain. ISBN: 978-84-697-5499-3. <https://www.cleanaircities.net/>
- Querol, X., Alastuey, A., Reche, C., Orío, A., Pallares, M., Reina, F., Dieguez, J.J., Mantilla, E., Escudero, M., Alonso, L., Gangoiti, G., Millán, M., 2016. On the origin of the highest ozone episodes in Spain. *Sci. Total Environ.*, 572, 379–389. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.07.193
- Real Decreto 306/2020, de 11 de febrero, por el que se establecen normas básicas de ordenación de las granjas porcinas intensivas, y se modifica la normativa básica de ordenación de las explotaciones de ganado porcino extensivo.
- Ripoll, A., Minguillón, M. C., Pey, J., Jimenez, J. L., Day, D. A., Sosedova, Y., ... & Alastuey, A., 2015. Long-term real-time chemical characterization of submicron aerosols at Montsec (southern Pyrenees, 1570 m asl). *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 6, 2935-2951. doi:10.5194/acp-15-2935-2015
- Robinson, A. L., Subramanian, R., Donahue, N.M., Bernardo-Bricker, A., Rogge and W. F., 2006. Source apportionment of molecular markers and organic aerosol – 3. food cooking emissions. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 24, 7820–7827. doi:10.1021/es060781p
- Sandradewi, J., Prévôt, A. S., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M. R., Lanz, V. A., ... & Baltensperger, U.R.S., 2008. Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 9, 3316-3323. doi:10.1021/es702253m
- Sicard, P., Agathokleous, E., De Marco, A., Paoletti, E., Calatayud, V., 2021. Urban population exposure to air pollution in Europe over the last decades. *Environ. Sci. Eur.*, 33. doi:10.1186/s12302-020-00450-2
- Simoneit, B. R.T., 2002. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, *Appl. Geochem.*, 17, 3, 129-162. doi:10.1016/S0883-2927(01)00061-0
- Sutton, M. A., Howard, C. M., Mason, K. E., Brownlie, W. J., Cordovil, C. M. d. S. (eds.), 2022. Nitrogen Opportunities for Agriculture, Food & Environment. UNECE Guidance Document on Integrated Sustainable Nitrogen Management. UK Centre for Ecology & Hydrology, Edinburgh, UK. https://unece.org/sites/default/files/2022-11/UNECE_NitroOpps%20red.pdf
- Tsiotra, I., Grivas, G., Tavernaraki, K., Bougiatioti, A., Apostolaki, M., Paraskevopoulou, ... & Mihalopoulos, N., 2021. Annual exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in urban environments linked to wintertime wood-burning episodes. *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 17865–17883. doi:10.5194/acp-21-17865-2021
- Turnock, S.T., Butt, E.W., Richardson, T.B., Mann, G.W., Reddington, C.L., ... & Spracklen, D. V., 2016. The impact of European legislative and technology measures to reduce air pollutants on air quality, human health and climate. *Environ. Res. Lett.*, 11. doi:10.1088/1748-9326/11/2/024010
- Van Damme, M., Clarisse, L., Whitburn, S., Hadji-Lazaro, J., Hurtmans, D., Clerbaux, C., Coheur, P.F., 2018. Industrial and agricultural ammonia point sources exposed. *Nature* 564, 99–103. doi:10.1038/s41586-018-0747-1
- van Drooge, B. L., Fontal, M., Fernández, P., Fernández, M. A., Muñoz-Arnanz, J., Jiménez, B., Grimalt, J. O., 2018. Organic molecular tracers in atmospheric PM₁ at urban intensive traffic and background sites in two high-insolation European cities. *Atmos. Environ.*, 188, 71–81. doi:10.1016/j.atmosenv.2018.06.024

- van Drooge, B.L., Fontal, M., Bravo, N. et al., 2014. Seasonal and spatial variation of organic tracers for biomass burning in PM₁ aerosols from highly insolated urban areas. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21, 11661–11670. doi:10.1007/s11356-014-2545-0
- van Drooge, B.L. and Grimalt, J.O. 2015. Particle size-resolved source apportionment of primary and secondary organic tracer compounds at urban and rural locations in Spain. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 7735–7752. doi:10.5194/acp-15-7735-2015
- Via, M., Minguillón, M. C., Reche, C., Querol, X., & Alastuey, A., 2021. Increase in secondary organic aerosol in an urban environment. *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 10, 8323-8339. doi:10.5194/acp-21-8323-2021
- WHO, 2013. Review of evidence on health aspects of air pollution - REVIHAAP Project. Technical Report. World Health Organization Regional Office for Europe 2013. <https://www.who.int/europe/publications/i/item/WHO-EURO-2013-4101-43860-61757>
- WHO, 2021. WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. World Health Organization. <https://iris.who.int/handle/10665/345329>.
- World Bank, 2016. The Cost of Air Pollution. World Bank, Washington, <https://doi.org/10.1596/25013>
- Zotter, P., Herich, H., Gysel, M., El-Haddad, I., Zhang, Y., Močnik, G., ... & Prévôt, A. S., 2017. Evaluation of the absorption Ångström exponents for traffic and wood burning in the Aethalometer-based source apportionment using radiocarbon measurements of ambient aerosol. *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 6, 4229-4249. doi:10.5194/acp-17-4229-2017