

## **INFORME PARCIAL**

**Enero a marzo 2014**



**CONVENIO DE COLABORACIÓN ENTRE O CONCELLO E A  
UNIVERSIDADE DA CORUÑA**

**“MEDIDA DOS NIVEIS DE PARTÍCULAS PM<sub>10</sub> NA  
ZONA DOS CASTROS”**

Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA)  
Universidad de A Coruña (UDC)

**AUTORES:**

Han intervenido:

Dña. María del Pilar Esperón Porto. Técnica superior de FP en Química Ambiental.

Dra. María Piñeiro Iglesias. Técnica superior en Instrumentación Analítica.

Dra. Purificación López Mahía. Catedrática de Química Analítica.

Dra. Soledad Muniategui Lorenzo. Catedrática de Química Analítica.

Dr. Darío Prada Rodríguez. Catedrático de Química Analítica.

de la

Universidade da Coruña,



**AGRADECIMIENTOS:**

- La Fundación ALCOA por financiar la adquisición del muestreador de partículas DIGITEL dentro del Proyecto titulado “Levels of PM10 in the City of a Coruña” entre 2005-2006.
- Centro Meteorológico Territorial de Galicia situado en A Coruña y perteneciente al Instituto Nacional de Meteorología.
- Personal de mantenimiento del Complejo Deportivo San Diego.

**IMPORTANTE:** CUALQUIER USO CIENTÍFICO O TÉCNICO DE LOS DATOS QUE AQUÍ SE REMITEN TENDRÁN QUE CITAR EXPLÍCITAMENTE LA FUENTE DE LOS MISMOS: Datos suministrados como fruto del Convenio de colaboración entre el Ayuntamiento de A Coruña y el Instituto Universitario de Medio Ambiente de la Universidade da Coruña para la medida de los niveles de partículas PM<sub>10</sub> en la zona de Os Castros (A Coruña).

# ÍNDICE

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
METODOLOGÍA.....	1
Muestreo .....	1
Tratamiento de los filtros y medida gravimétrica .....	3
RESULTADOS.....	4
Niveles de PM <sub>10</sub> según medida gravimétrica.....	4
Niveles de PM <sub>10</sub> , PM <sub>2,5</sub> y PM <sub>1</sub> según espectrómetro láser.....	9
CONCLUSIONES.....	12
ANEXOS	
I. Gráficos de control de las condiciones de humedad y temperatura de la sala de balanzas para la pesada de los filtros con materia particulada PM <sub>10</sub> .....	13
II. Intercomparación del espectrómetro láser con el equipo gravimétrico de referencia.....	14
III. Gráficas de evolución horaria de los niveles de las tres fracciones granulométricas	17



## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La finalidad de esta colaboración es conocer los niveles de partículas en suspensión inferior a  $10\ \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) presentes en el aire en la zona de Os Castros, haciendo un estudio de su evolución temporal. En este informe parcial se indican los niveles diarios, el rango y las superaciones del valor límite de partículas  $\text{PM}_{10}$  desde enero a marzo de 2013, según el convenio de colaboración entre el Ayuntamiento y la Universidade da Coruña.

La selección del punto de muestreo se realizó conjuntamente con personal del área de Medio Ambiente del Ayuntamiento de A Coruña. El punto de muestreo se sitúa en las instalaciones del Complejo Deportivo San Diego (figura 1) y no se dispone de estación meteorológica ni ningún analizador de gases contaminantes en el mismo emplazamiento.



Figura 1. Punto de muestreo (Complejo Deportivo de San Diego).

## METODOLOGÍA

### MUESTREO

Para la recogida de las muestras se emplea un equipo automático de alto volumen DIGITEL DHA-80<sup>1</sup> que cumple los requisitos de la Norma UNE-EN 12341<sup>2</sup> (figura 2) para el muestreo de  $\text{PM}_{10}$ . El caudal de aspiración durante el muestreo ha sido de  $30\ \text{m}^3/\text{h}$ . El funcionamiento del equipo es el siguiente: el aire penetra por el cabezal de corte ( $\text{PM}_{10}$ ) por efecto de la aspiración de una bomba, y atraviesa el filtro para ser

<sup>1</sup> Equipo adquirido gracias a un Proyecto financiado por la Fundación ALCOA titulado “Levels of  $\text{PM}_{10}$  in the City of a Coruña” entre 2005-2006.

<sup>2</sup> Norma UNE-EN 12341:1999 Calidad del aire. Determinación de la fracción  $\text{PM}_{10}$  de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida de referencia.

finalmente expulsado por el extremo opuesto del equipo. Las partículas de diámetro seleccionado son retenidas sobre el filtro. El equipo cuenta con un sensor para la medida del caudal de aspiración y un programador para el control de tiempo de muestreo. Además dispone de un cambio automático de filtros con una autonomía para 15 filtros. El tiempo de muestreo es de 24 horas, desde las 0 hasta las 24 horas (UTC). Aunque el muestreo es diario, las muestras se recogen semanalmente y una vez a la semana se comprueba que los equipos de muestreo funcionan correctamente.



**Figura 2. Fotografías (exterior e interior) del equipo de muestreo DIGITEL DHA-80.**

En el punto de muestreo se dispone además de un espectrómetro láser GRIMM 1107 (figura 3). El monitor láser GRIMM 1107 permite medir en modo continuo los niveles de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$  (partículas de diámetro  $<2,5 \mu m$ ) y  $PM_1$  (partículas de diámetro  $<1 \mu m$ ). Este equipo realiza medidas del número de partículas en función del diámetro por medio de la dispersión del haz de un láser. Las partículas penetran en el equipo y generan señales a diferentes longitudes de onda en función de su diámetro, que son registradas por el detector. El número de cuentas por cada fracción granulométrica es después convertido a masa por medio de un algoritmo y finalmente expresado en  $\mu g/m^3$  de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$  y  $PM_1$ . Así, al conocer la distribución de las tres fracciones granulométricas del material particulado en suspensión en el aire se puede establecer la contribución de cada una al total de  $PM_{10}$ .

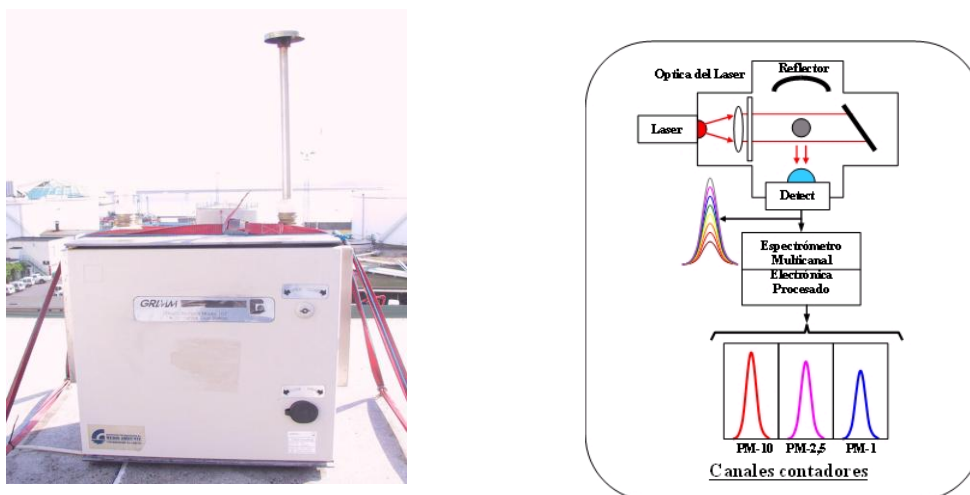


Figura 3. Fotografía y esquema de funcionamiento (cortesía de SIR S.A) del espectrómetro láser GRIMM 1107.

### TRATAMIENTO DE LOS FILTROS Y MEDIDA GRAVIMÉTRICA

Desde el 12/07/2013 el Instituto Universitario de Medio Ambiente está acreditado por la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC) para la realización de ensayos medioambientales: toma de muestra y determinación de  $PM_{10}$ . El alcance de la acreditación puede consultarse en el Anexo Técnico vigente en la página web de ENAC (<http://www.enac.es/documents/7020/a5c00c5d-9b05-4e37-8f46-a984c01be353>).

Para el muestreo se han empleado filtros de fibra de cuarzo Munktell MK360 de 150 mm de diámetro. Los filtros se manejan con pinzas de teflón y antes de su uso se comprueba, visualmente y empleando una lámpara de luz visible que no presentan defecto alguno, tales como orificios o pérdidas de material que ocasionarían errores en la recolección de la muestra.

Los filtros en blanco y los filtros con muestra  $PM_{10}$  se acondicionan, como mínimo 48 horas, antes de la pesada en una sala de balanzas acondicionada a  $20 \pm 1^\circ C$  de temperatura y  $50 \pm 5\%$  humedad relativa<sup>2</sup>. La balanza utilizada para la pesada se encuentra instalada en dicha sala y en cada sesión de pesada se comprueban las condiciones de la sala y se documentan (ver Anexo I, página 13).

Aunque se trata de la medida de  $PM_{10}$ , el tratamiento de los filtros se realizó según la norma relativa a la medida de  $PM_{2,5}$  por ser más restrictiva<sup>3</sup>. Al inicio de cada sesión de pesada se verifica el correcto funcionamiento de la balanza con pesas de referencia de masas similares a los filtros, concretamente con la de 0,5 y 1 g. Además, en el cuarto de balanzas se mantienen filtros blancos de referencia iguales a los que se usan en el muestreo y su peso se registra en cada sesión de pesada. Si las masas de los filtros

<sup>3</sup> Norma UNE-EN 14907:2006 Calidad de aire ambiente. Método de medición gravimétrica para la determinación de la fracción másica  $PM_{2,5}$  de la materia particulada en suspensión.

blancos de referencia han cambiado menos de 500  $\mu\text{g}$  desde la última sesión de pesada, su masa media se registra y se procede a la pesada de los filtros con la muestra. En caso contrario, no se pesan filtros con las muestras, hasta que la diferencia de pesada de los filtros blancos de referencia sea menor de los 500  $\mu\text{g}$ .

Los filtros que se usan en el muestreo se pesan dos veces con un intervalo de al menos 12 h, para confirmar que el peso del filtro es estable. Posteriormente se toma la media de las dos medidas como peso del filtro en blanco. Después del muestreo los filtros, con materia particulada  $\text{PM}_{10}$ , se mantienen en la sala de balanzas durante un mínimo de 48 h antes de la primera pesada y después en un intervalo de 24 a 72 h se realiza una segunda pesada. La masa del filtro  $\text{PM}_{10}$  se toma como la media de las dos pesadas.

A continuación se crea una base de datos con los valores de  $\text{PM}_{10}$  referidos al volumen de muestreo ( $\mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$ ). Los datos obtenidos se redondean a un número entero y en hora UTC (Tiempo Universal Coordinado), antes de su almacenamiento en la base de datos. La hora local sería la hora UTC+1h (desde el último domingo de octubre hasta el último domingo de marzo) y UTC+2h (desde el último domingo de marzo hasta el último domingo de octubre).

## RESULTADOS

### Niveles de $\text{PM}_{10}$ según medida gravimétrica

Según el Real Decreto 102/2011<sup>4</sup> el valor límite diario de  $\text{PM}_{10}$  para la protección de la salud humana (valor promedio de 24 horas) es de 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , que no se podrá superar en más de 35 ocasiones por año.

En la tabla 1 se muestran los valores promedio 24 horas de  $\text{PM}_{10}$ , con la incertidumbre asociada, correspondientes al primer trimestre del año 2014. El promedio diario de los niveles de  $\text{PM}_{10}$  en este período de muestreo es de 26  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , superior a los 21  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y 19,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  registrados el año anterior para el primer y último trimestre respectivamente.

---

<sup>4</sup> Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.



**Tabla 1. Niveles medios diarios de PM<sub>10</sub> e incertidumbre asociada, expresados en µg/m<sup>3</sup>, durante el mes de enero de 2014.**

<b>ENERO 2014</b>	<b>PM<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Incertidumbre (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>ENERO 2014</b>	<b>PM<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Incertidumbre (µg/m<sup>3</sup>)</b>
Miércoles 1	18	0,7	Viernes 17	12	0,6
Jueves 2	11	0,6	Sábado 18	14	0,6
Viernes 3	14	0,6	Domingo 19	18	0,7
Sábado 4	18	0,7	Lunes 20	19	0,7
Domingo 5	11	0,6	Martes 21	17	0,7
Lunes 6	20	0,7	Miércoles 22	36	0,9
Martes 7	32	0,8	Jueves 23	<i>sin dato</i>	-
Miércoles 8	26	0,7	Viernes 24	<i>sin dato</i>	-
Jueves 9	21	0,7	Sábado 25	<i>sin dato</i>	-
Viernes 10	32	0,8	Domingo 26	<i>sin dato</i>	-
Sábado 11	30	0,8	Lunes 27	<i>sin dato</i>	-
Domingo 12	19	0,7	Martes 28	<i>sin dato</i>	-
Lunes 13	16	0,7	Miércoles 29	<i>sin dato</i>	-
Martes 14	23	0,7	Jueves 30	24	0,7
Miércoles 15	16	0,6	Viernes 31	20	0,7
Jueves 16	15	0,6			

**Tabla 2. Niveles medios diarios de PM<sub>10</sub> e incertidumbre asociada, expresados en µg/m<sup>3</sup>, durante el mes de febrero de 2014.**

<b>FEBRERO 2014</b>	<b>PM<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Incertidumbre (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>FEBRERO 2014</b>	<b>PM<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Incertidumbre (µg/m<sup>3</sup>)</b>
Sábado 1	26	0,7	Sábado 15	13	0,6
Domingo 2	12	0,6	Domingo 16	11	0,6
Lunes 3	16	0,7	Lunes 17	11	0,6
Martes 4	15	0,6	Martes 18	15	0,6
Miércoles 5	26	0,7	Miércoles 19	11	0,6
Jueves 6	15	0,6	Jueves 20	15	0,6
Viernes 7	15	0,6	Viernes 21	15	0,6
Sábado 8	31	0,8	Sábado 22	21	0,7
Domingo 9	<i>sin dato</i>	-	Domingo 23	16	0,7
Lunes 10	<i>sin dato</i>	-	Lunes 24	17	0,7
Martes 11	<i>sin dato</i>	-	Martes 25	29	0,8
Miércoles 12	<i>sin dato</i>	-	Miércoles 26	25	0,7
Jueves 13	<i>sin dato</i>	-	Jueves 27	39	0,9
Viernes 14	<i>sin dato</i>	-	Viernes 28	39	0,9

**Tabla 3. Niveles medios diarios de PM<sub>10</sub> e incertidumbre asociada, expresados en µg/m<sup>3</sup>, durante el mes de marzo de 2014.**

MARZO 2013	PM <sub>10</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	Incertidumbre (µg/m <sup>3</sup> )	MARZO 2013	PM <sub>10</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	Incertidumbre (µg/m <sup>3</sup> )
Sábado 1	13	0,6	Lunes 17	46	1,0
Domingo 2	19	0,7	Martes 18	28	0,8
Lunes 3	40	0,9	Miércoles 19	40	0,9
Martes 4	24	0,7	Jueves 20	<i>sin dato</i>	-
Miércoles 5	22	0,7	Viernes 21	<i>sin dato</i>	-
Jueves 6	21	0,7	Sábado 22	<i>sin dato</i>	-
Viernes 7	34	0,8	Domingo 23	<i>sin dato</i>	-
Sábado 8	47	1,0	Lunes 24	<i>sin dato</i>	-
Domingo 9	31	0,8	Martes 25	<i>sin dato</i>	-
Lunes 10	54	1,1	Miércoles 26	<i>sin dato</i>	-
Martes 11	41	0,9	Jueves 27	<i>sin dato</i>	-
Miércoles 12	57	1,1	Viernes 28	<i>sin dato</i>	-
Jueves 13	57	1,1	Sábado 29	<i>sin dato</i>	-
Viernes 14	65	1,2	Domingo 30	<i>sin dato</i>	-
Sábado 15	49	1,0	Lunes 31	<i>sin dato</i>	-
Domingo 16	52	1,0			

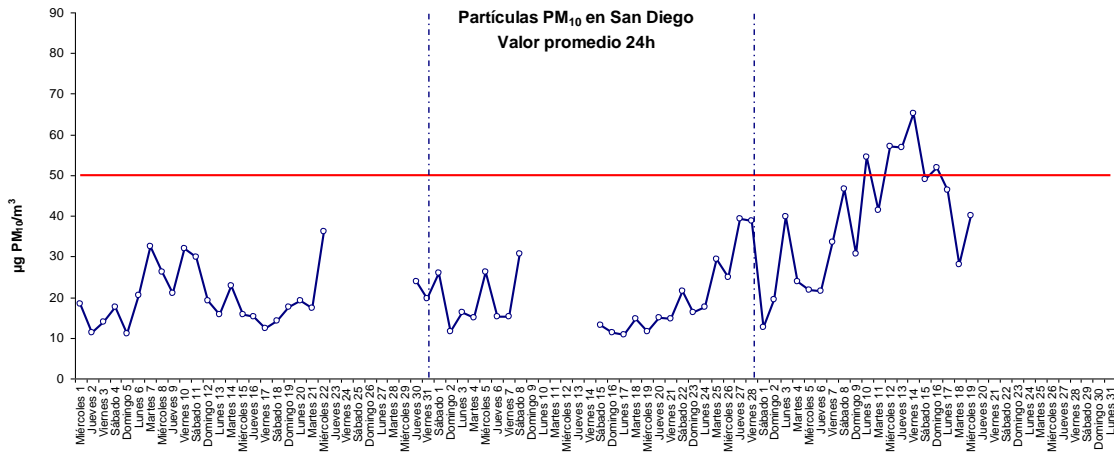
El porcentaje de muestras en este trimestre es del 72% con un total de 65 de las 90 posibles.

De todas las muestras validadas en este período, 5 superan el valor límite diario de 50 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>10</sub>; 14 muestras superan el valor de 35 µg/m<sup>3</sup> (UES)<sup>5</sup> lo que supone un 21,5 % del total de muestras y finalmente un total de 25 muestras superan el valor de 25 µg/m<sup>3</sup> (UEI)<sup>6</sup> lo que supone un 38,5 % del total.

A continuación, en la figura 4, se expresan los resultados en forma de gráfica donde se pueden ver la evolución diaria de los niveles de PM<sub>10</sub>. Los niveles más altos de PM<sub>10</sub> se producen durante los meses de enero y marzo, coincidiendo con períodos de pocas lluvias.

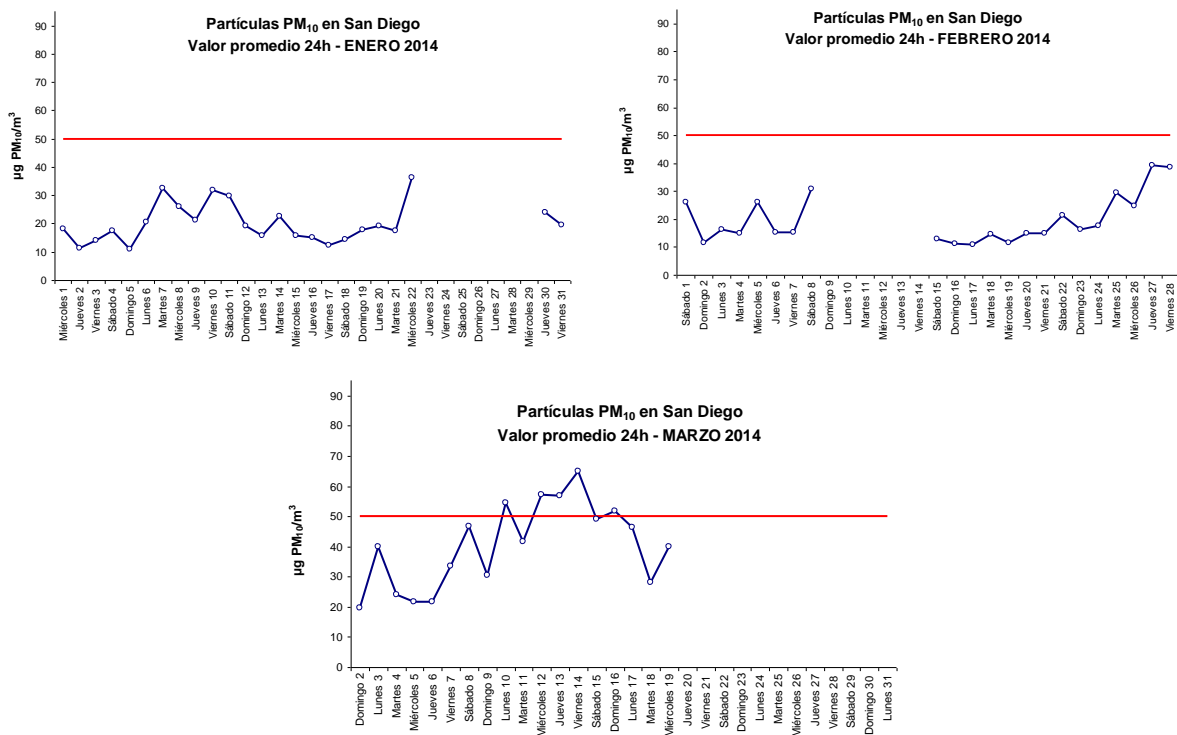
<sup>5</sup> *Umbral superior de evaluación*: nivel por debajo del cual puede utilizarse una combinación de medidas fijas y técnicas de modelización y/o mediciones indicativas para evaluar la calidad del aire ambiente. Si se superan los umbrales la medición fija será obligatoria (Real Decreto 102/2011).

<sup>6</sup> *Umbral inferior de evaluación*: nivel por debajo del cual bastan las técnicas de modelización o de estimación objetivas para evaluar la calidad del aire ambiente (Real Decreto 102/2011).



**Figura 4. Evolución del promedio 24 horas de los niveles de partículas PM<sub>10</sub> durante el primer trimestre de 2014.**

Como se puede observar en la figura 5 las superaciones se producen en el mes de marzo, con niveles en general muy bajos el resto del trimestre.



**Figura 5. Evolución del promedio diario de los niveles de partículas PM<sub>10</sub> por mes de muestreo durante el primer trimestre de 2014.**

Los niveles medios mensuales de PM<sub>10</sub> son de 20, 20 y 39 µg/m<sup>3</sup> para los meses de enero, febrero y marzo, respectivamente. En el mes de marzo se produce el máximo de este período de 65 µg/m<sup>3</sup>, mientras que los mínimos de 11 y 13 se producen en los meses de enero-febrero y marzo, respectivamente (figura 6).

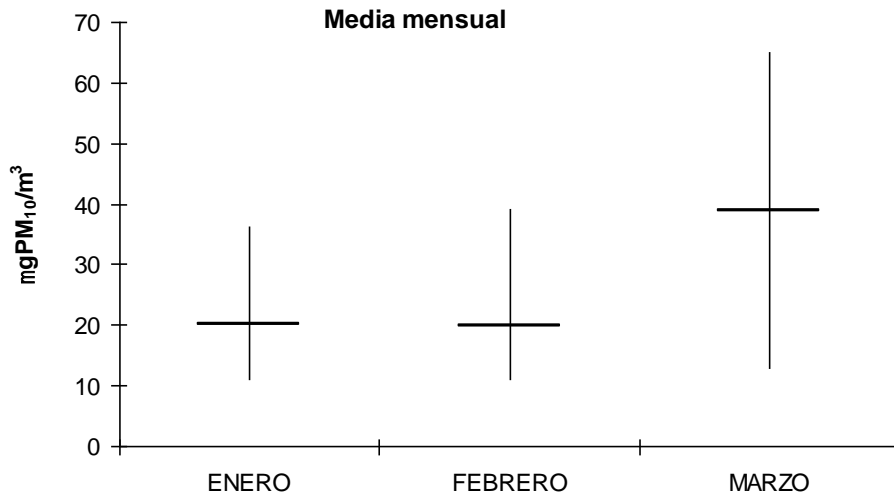


Figura 6. Valores medios, máximos y mínimos mensuales de PM<sub>10</sub>.

Se ha realizado una representación gráfica para observar la influencia de la precipitación para cada uno de los días de muestreo (figura 7). Los datos de precipitación han sido obtenidos de la estación de inmisión situada en el Castrillón y perteneciente al Ayuntamiento de A Coruña. Las lluvias se han producido a lo largo de estos primeros meses del año en períodos continuados, observando valores más altos de partículas los días de menor precipitación.

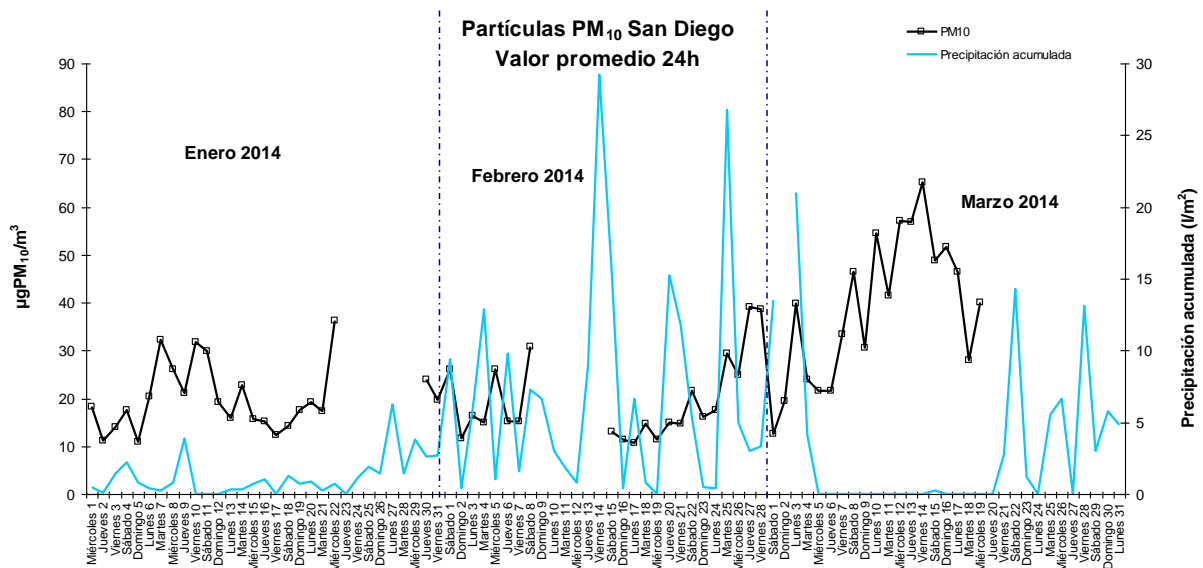
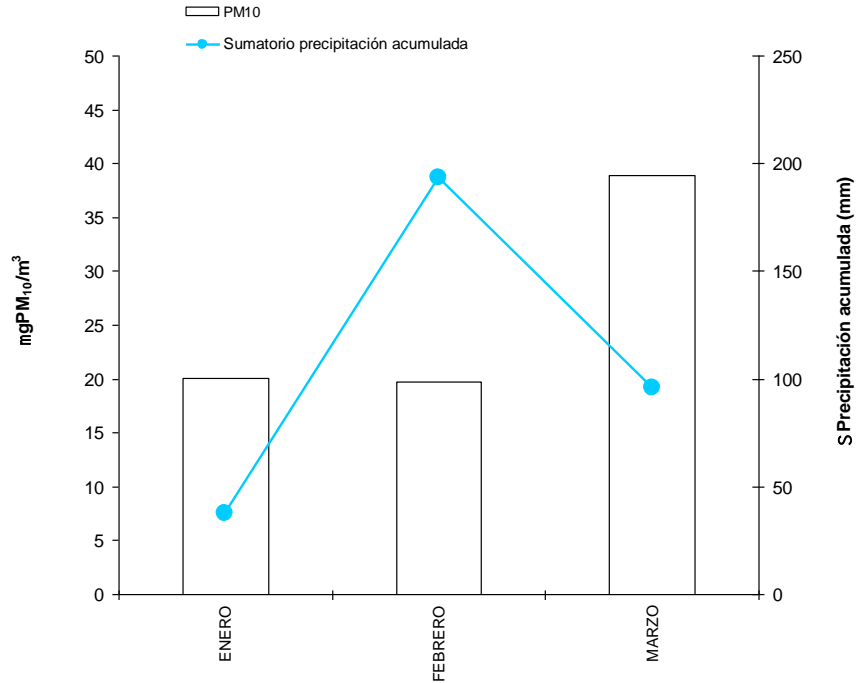


Figura 7. Influencia de la precipitación diaria en el promedio diario de partículas PM<sub>10</sub>.

Para evaluar la influencia de la precipitación en los niveles de materia particulada  $PM_{10}$  se ha representado el sumatorio de la precipitación acumulada en un mes frente a la media mensual de los niveles de  $PM_{10}$  (figura 8), observando la relación entre precipitación y los niveles de partículas.

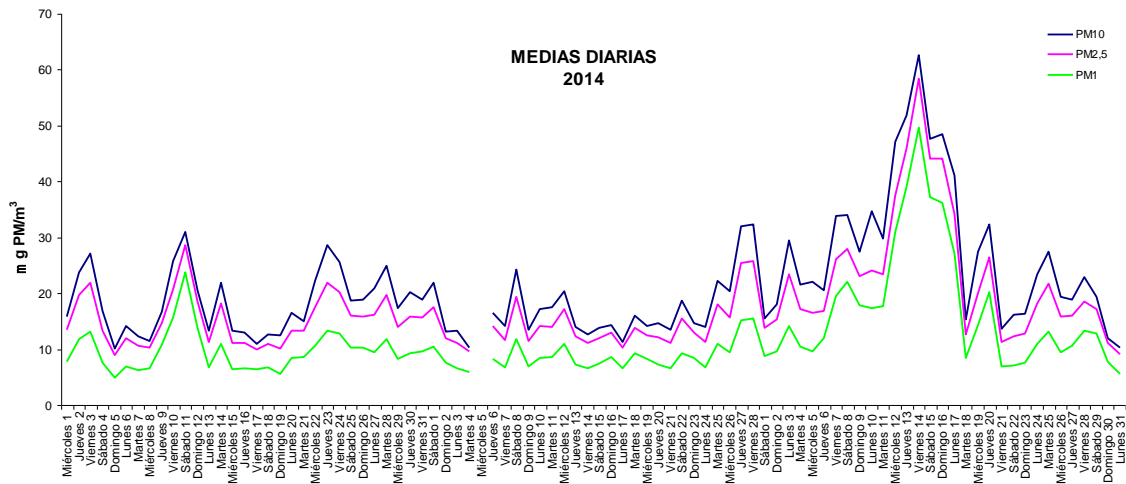


**Figura 8. Niveles promedio mensuales de  $PM_{10}$  y de sumatorio de precipitación acumulada durante el primer trimestre de 2014.**

### Niveles de $PM_{10}$ , $PM_{2,5}$ y $PM_1$ según espectrómetro láser

La evolución de la media diaria de las tres fracciones granulométricas se observa en la figura 9, en la que se representan los datos obtenidos directamente del equipo sin aplicarles el factor de corrección calculado para  $PM_{10}$  de 1,19 (anexo II, página 14). Este factor es inferior al obtenido en el año 2013 de 1,21 y ligeramente superior a 1,16 valor obtenido en el primer trimestre del año pasado.

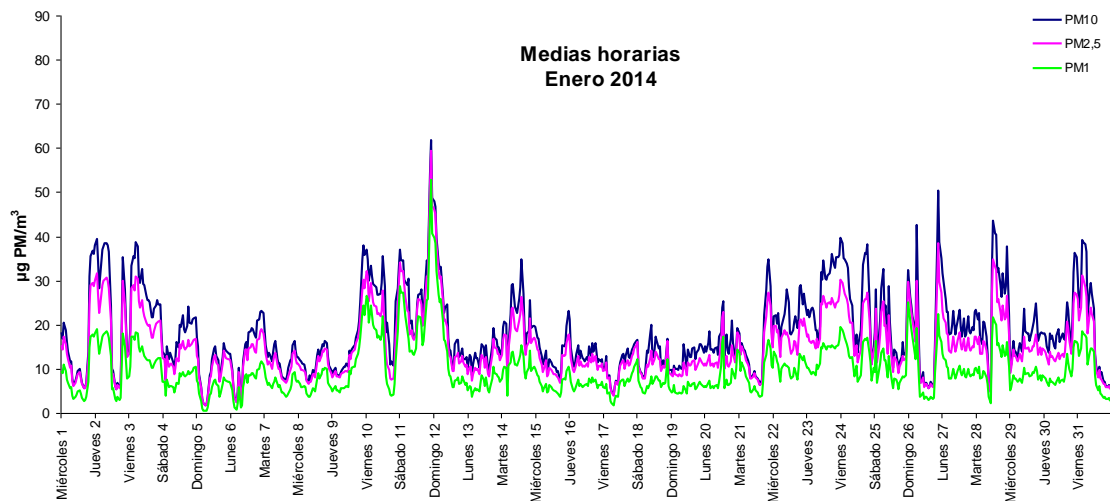
La granulometría del material particulado a su vez depende de la naturaleza de los focos emisores. Las ratios de las medias calculadas durante los tres meses son de 0,84; 0,55 y 0,65 para  $PM_{2,5}/PM_{10}$ ;  $PM_1/PM_{10}$  y  $PM_1/PM_{2,5}$ , respectivamente. Es decir, aproximadamente un 84% de la fracción de  $PM_{10}$  está formada por  $PM_{2,5}$  y un 55% se debe a  $PM_1$  y alrededor del 65% del  $PM_{2,5}$  está constituido por  $PM_1$ . Los valores son similares a los obtenidos para el primer trimestre del año 2013.

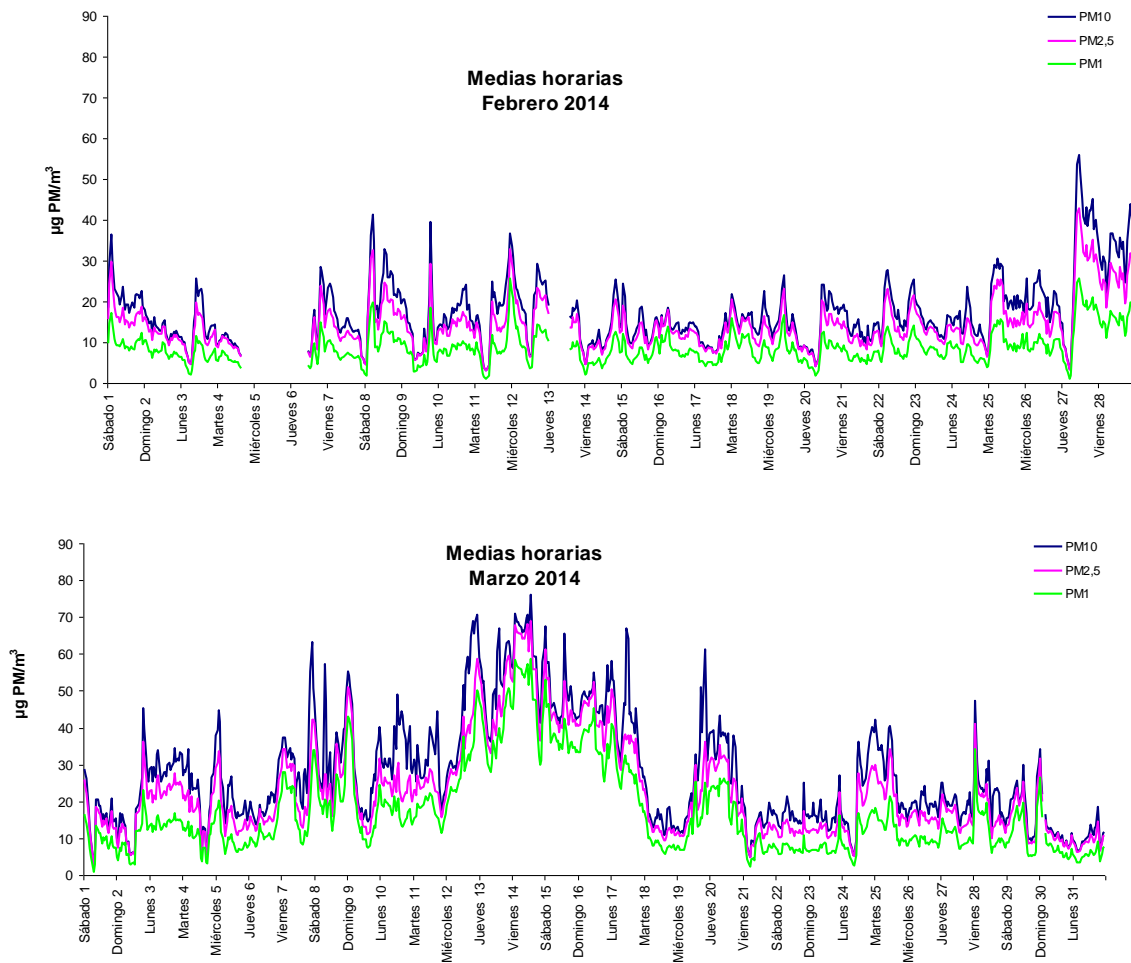


**Figura 9. Evolución de la media diaria de material particulado (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> y PM<sub>1</sub>) durante los meses de enero, febrero y marzo de 2014.**

Para poder establecer un patrón en cuanto a la variación de la granulometría a lo largo del día se ha obtenido la gráfica que se muestra en la figura 10. En la cual se pueden observar cuál es la franja horaria en la que se producen los máximos o mínimos de los niveles de partículas y cuáles son las diferencias entre las tres fracciones granulométricas en función de la hora del día.

Se observa una disminución de la contribución de la fracción PM<sub>1</sub> al PM<sub>2,5</sub>, siendo ésta mayoritaria en el PM<sub>10</sub>.





**Figura 10. Evolución de la media horaria de material particulado (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> y PM<sub>1</sub>) durante los meses de enero, febrero y marzo de 2014.**

## CONCLUSIONES

- El nivel medio diario de  $PM_{10}$  registrado en el punto de muestreo desde el 1 de enero hasta el 31 de marzo de 2013 es de  $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$  con 5 superaciones del valor límite diario de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- Los valores medios mensuales son de 20, 20 y  $39 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para los meses de enero, febrero y marzo, respectivamente.
- Los niveles más altos de  $PM_{10}$  se producen en los meses de enero y principalmente en marzo coincidiendo con períodos de menor precipitación.
- El UES ( $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se supera en 14 ocasiones (1, 2 y 11 veces) mientras que el UEI ( $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se supera en 25 ocasiones (5, 7 y 14 veces) en enero, febrero y marzo, respectivamente.
- En el estudio de la intercomparación del factor de conversión para el espectrómetro GRIMM se obtuvo un factor de 1,19, valor similar al obtenido durante el año 2013 de 1,21.
- La distribución granulométrica calculada se caracteriza por relaciones  $PM_{2,5}/PM_{10}=0,84$ ;  $PM_1/PM_{10}=0,55$  y  $PM_1/PM_{2,5}=0,65$ . Valores similares a los obtenidos durante el año 2013.



## ANEXO I. GRÁFICOS DE CONTROL DE LAS CONDICIONES DE HUMEDAD Y TEMPERATURA DE LA SALA DE BALANZAS PARA LA PESADA DE LOS FILTROS CON MATERIA PARTICULADA PM<sub>10</sub>

Siguiendo los requisitos de las Normas UNE-EN 12341:1999 y UNE-EN 14907:2006, los filtros de fibra de cuarzo se acondicionan durante 48 horas antes de la pesada y previamente al muestreo, a una temperatura de  $20 \pm 1$  °C y  $50 \pm 5$  % humedad relativa. En las figuras 11 y 12 se indican los registros tanto de humedad relativa como de temperatura de la sala de balanzas. En los días en que la sala no estaba acondicionada (figura 12) no se realizaron medidas gravimétricas.

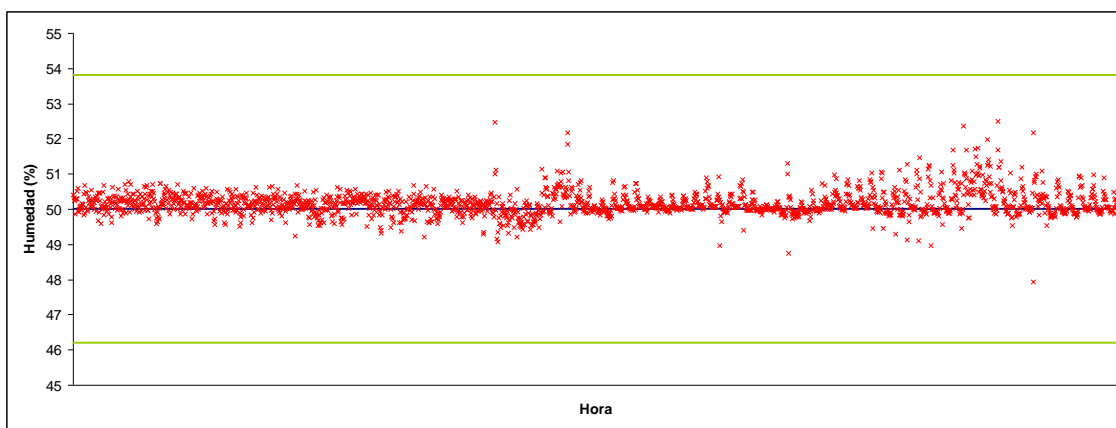


Figura 11. Carta de control del % de humedad relativa en la sala de balanzas.

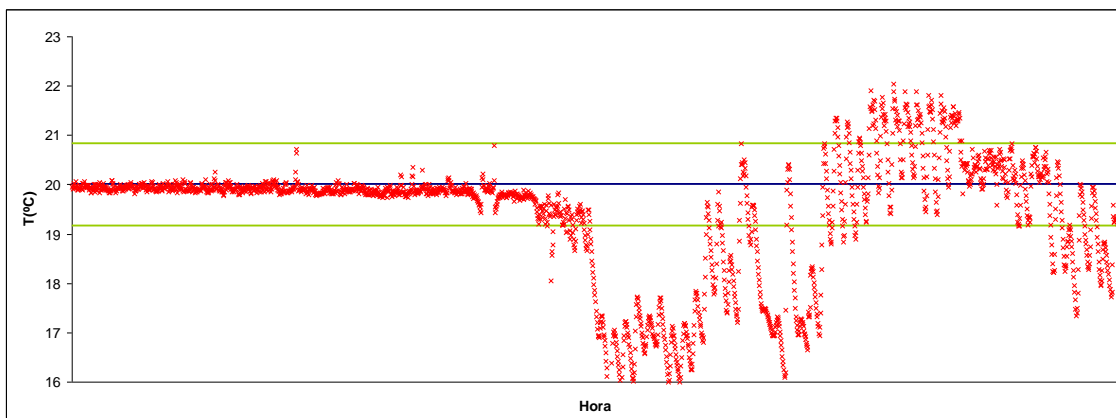


Figura 12. Carta de control de la temperatura (°C) en la sala de balanzas.

## ANEXO II. INTERCOMPARACIÓN DEL ESPECTRÓMETRO LÁSER CON EL EQUIPO GRAVIMÉTRICO DE REFERENCIA

Teniendo en cuenta la “Guía para la demostración de la equivalencia de los métodos de monitorización del aire ambiente” publicada en el 2010 y la Norma UNE-CEN/TS 16450 EX “Sistemas automáticos de medida de la concentración de materia particulada (PM<sub>10</sub>; PM<sub>2,5</sub>)” publicada el pasado marzo de 2014, se evaluará la equivalencia del sistema automático de medida para la medición de la concentración de materia particulada (método candidato, MC) con el método gravimétrico (método de referencia, MR). Se intercompararán dichos sistemas para establecer factores o ecuaciones que permitan calibrar los resultados de los sistemas automáticos de medida y que proporcionen, de este modo, datos que cumplan con los objetivos de calidad establecidos en las Directivas relativas a la calidad del aire. El término “corrección” se ha utilizado históricamente, pero es reemplazado en este contexto por el término “calibración” para la demostración de la equivalencia del método candidato para el monitoreo de la materia particulada.

Los requisitos para llevar a cabo el test de equivalencia propuesto son que como mínimo existan 40 pares de datos válidos y promediados en periodos de 24 horas. En principio, los pares de datos solamente se pueden quitar si hay razones técnicas para ello. No obstante, cuando se aplica el método de referencia pueden aparecer errores debido a la manipulación de los filtros. Por lo tanto, además, está permitido quitar hasta el 2,5% de los pares de datos considerados atípicos siempre y cuando existan al menos 40 pares de datos válidos para la comparación. Además, del total de datos completos, al menos el 20% de los resultados obtenidos usando el método de referencia debería ser mayor que el umbral de evaluación superior del límite anual (35 µg/m<sup>3</sup>). Por último, lo ideal sería disponer de datos en más de un emplazamiento pero en este caso se aplican igual como aproximación.

Una vez comprobado que se cumplen con los requisitos preestablecidos, se introdujeron los pares de datos en el macro Excel disponible en la web de la Comisión Europea: <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/assessment.htm>, que se puede descargar desde el link “Test the equivalence” en la sección “Equivalence”. Los resultados se presentan a continuación en la figura 13 y en la Tabla 4.

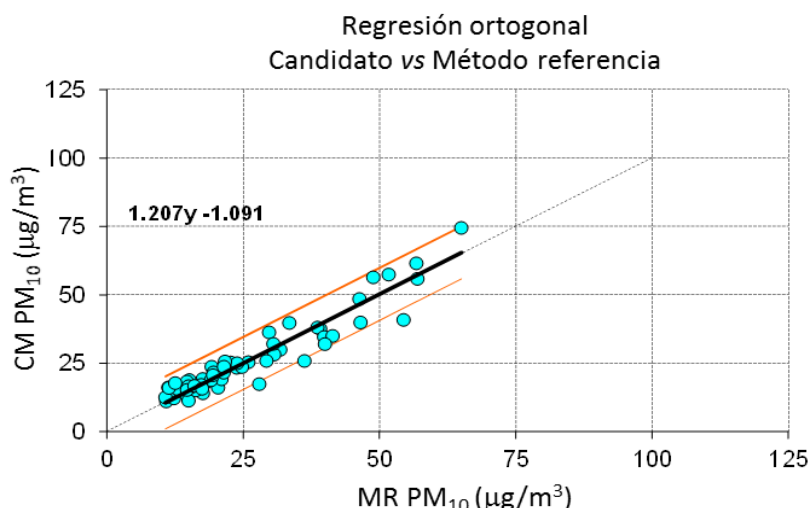


Figura 13. Representación gráfica de la regresión (test de equivalencia).

El test de equivalencia fue aplicado con referencia al valor límite (VL) de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a una incertidumbre establecida del método de referencia de  $0,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y al nivel de confianza del 97,5%.

Tabla 4. Resultados numéricos del test de equivalencia.

DATOS BRUTOS			RESULTADOS DESPUÉS DE LA CALIBRACIÓN		
Regresión	<b>1,207y + -1,091</b>		N (primavera)	19	n
Regresión (i=0)	<b>1,168y</b>		N (verano)	0	n
N	60	n	N (otoño)	0	n
			N (invierno)	41	n
Atípicos	3	n	Atípicos	3	%
Atípicos	5%	%	Atípicos	5%	%
Media MC	22,2	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Media MC	25,7	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Media MR	25,7	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Media MR	25,7	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Número de MR > 0.5LV	22	n	Número de MR > 0.5LV	24	n
Número de MR > LV	5	n	Número de MR > LV	5	n
RESULTADOS REGRASIÓN (DATOS BRUTOS)			RESULTADOS REGRASIÓN (CALIBRADO)		
Pendiente b	<b>0,828</b>	significativa	Pendiente b	<b>1,010</b>	
Incertidumbre de b	0,034		Incertidumbre de b	0,041	
Ordenada en el origen a	<b>0,903</b>		Ordenada en el origen a	<b>-0,255</b>	
Incertidumbre de a	1,002		Incertidumbre de a	1,209	
r <sup>2</sup>	0,902		r <sup>2</sup>	0,902	
Pendiente forzada pasar por origen	<b>0,856</b>	significativa			
Incertidumbre de b (forzada)	0,0164				
TEST DE EQUIVALENCIA (DATOS BRUTOS)			TEST DE EQUIVALENCIA (CALIBRADO)		
Incertidumbre de calibración	1,99	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<b>Calibración</b>	<b>1,207y -1,091</b>	
Incertidumbre calibración(forzada)	0,82	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<b>u(calibración)</b>	<b>1,99</b>	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Término aleatorio	3,60	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Término aleatorio	4,82	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Incertidumbre adicional (opcional)	0,00	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Incertidumbre adicional (opcional)	0,00	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Sesgo al valor límite	-7,67	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sesgo al valor límite	0,24	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Incertidumbre combinada	8,48	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Incertidumbre combinada	4,83	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Incertidumbre relativa expandida</b>	<b>33,9%</b>	falla	<b>Incertidumbre relativa expandida</b>	<b>19,3%</b>	pasó
Incertidumbre del MR	0,67	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Incertidumbre del MR	0,67	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Valor límite	50	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Valor límite	50	$\mu\text{g}/\text{m}^3$

Para cada conjunto de datos, se deberían aplicar los siguientes criterios, para aceptación de la función de calibración:

- La pendiente b es diferente no significativamente de 1:  $|b-1| \leq 2u_b$
- El término independiente a es diferente no significativamente de 0:  $|a| \leq 2u_a$

Como tanto la pendiente b y el término independiente a son significativamente distintos de 1 y 0, respectivamente, se aplica la calibración. Se obtiene un resultado satisfactorio ( $U_{relativa\ expandida} = 19,3\% < U_{max} = 25\%$ ), los métodos son equivalentes, siendo la función de calibración la siguiente, que se ha de aplicar a los datos obtenidos del método automático, en este caso el Monitor GRIMM  $\rightarrow 1,207 \cdot PM_{10\ automatico} (GRIMM) - 1,091$ , con una incertidumbre relativa expandida igual a 19,3%.

La ecuación de calibración que se debería aplicar en este caso al monitor GRIMM es:

$$[PM_{10\ gravimetrico}] = 1,207 \times [PM_{10\ automatico} (GRIMM)] - 1,091$$

### ANEXO III. GRÁFICAS DE EVOLUCIÓN HORARIA DE LOS NIVELES DE LAS TRES FRACCIONES GRANULOMÉTRICAS

A modo de ejemplo se indica la evolución horaria (figura 14) de las diferentes fracciones granulométricas en días seleccionados por su contenido alto o bajo de partículas. Observar los perfiles y las relaciones entre las diferentes fracciones granulométricas para algunos de los días de muestreo. Sería interesante conocer si existe algún patrón diario en la emisión de estas partículas.

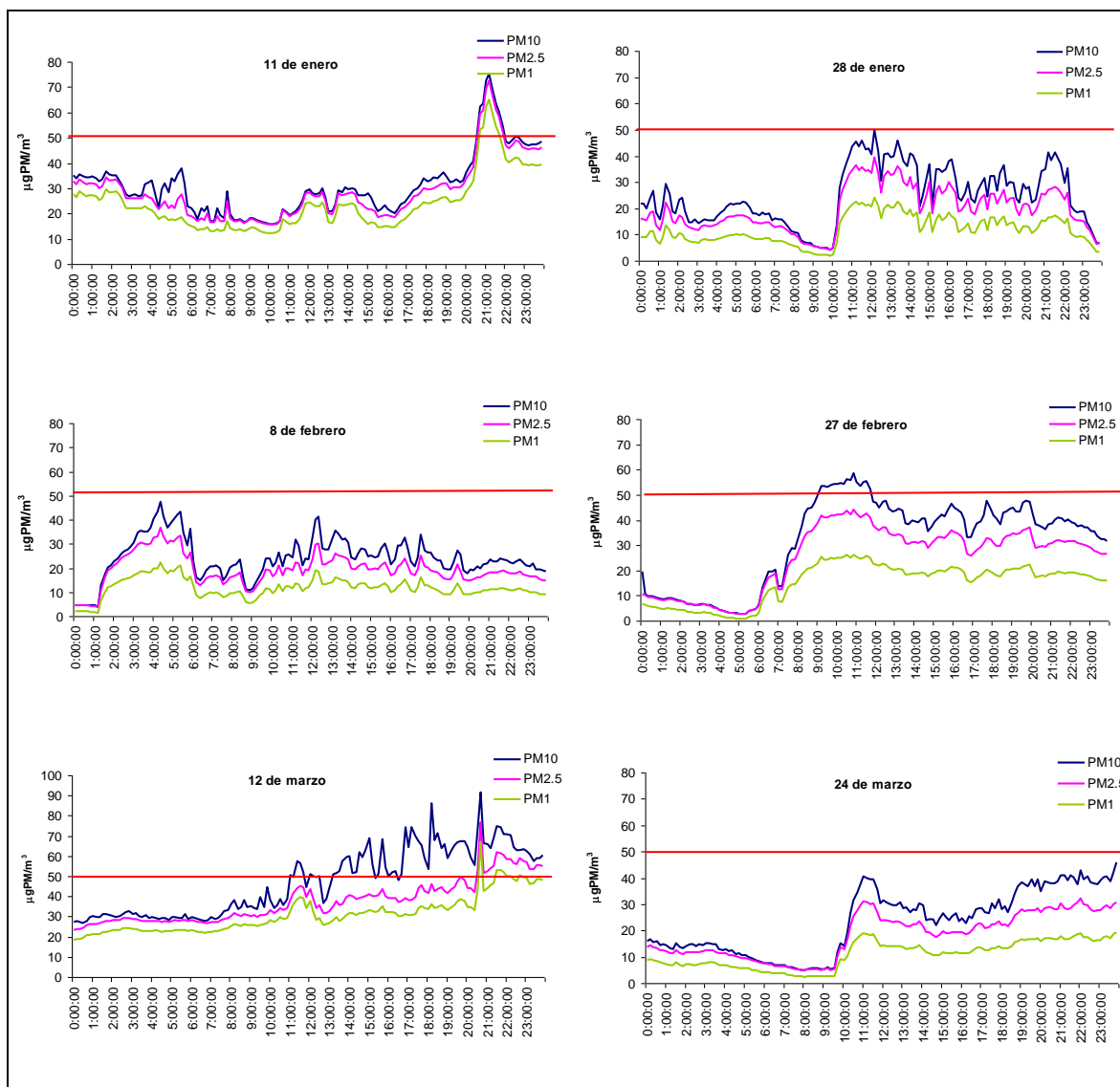


Figura 14. Evolución de la media horaria de material particulado ( $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2,5}$  y  $\text{PM}_1$ ) para diferentes días en el primer trimestre de 2014.