



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS
DE GRAN CANARIA

PROGRAMA DE
DOCTORADO CALIDAD
AMBIENTAL Y RECURSOS
NATURALES

*ESTUDIO DE LA APORTACIÓN
DE FUENTES NATURALES Y
ANTROPOGÉNICAS DEL
MATERIAL PARTICULADO
ATMOSFÉRICO Y SU
INFLUENCIA EN
EL FITOPLACTON
MARINO*

*TESIS
DOCTORAL*

2021



Yumara Beatriz Martín Cruz



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
Escuela de Ingenierías Industriales y Civiles

Estudio de la aportación de fuentes naturales y antropogénicas del material particulado atmosférico y su influencia en el fitoplancton marino

Autora:

Yumara Beatriz Martín Cruz

Directores:

Dr. Antonio José Vera Castellano
Dra. María Concepción Fífi Ling-Ling



TESIS DOCTORAL

Las Palmas de Gran Canaria, 2021

**D PABLO MARTEL ESCOBAR COORDINADOR DEL PROGRAMA DE
DOCTORADO CALIDAD AMBIENTAL Y RECURSOS NATURALES
DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**

INFORMA,

De que la Comisión Académica del Programa de Doctorado, en su sesión de fecha tomó el acuerdo de dar el consentimiento para su tramitación, a la tesis doctoral titulada "ESTUDIO DE LA APORTACIÓN DE FUENTES NATURALES Y ANTROPOGÉNICAS DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO Y SU INFLUENCIA EN EL FITOPLANCTON MARINO" presentada por la doctoranda D^a YUMARA BEATRIZ MARTÍN CRUZ y dirigida por los Doctores ANTONIO JOSÉ VERA CASTELLANO Y MARÍA CONCEPCIÓN FÍFÍ LING LING.

Y para que así conste, y a efectos de lo previsto en el Artº 11 del Reglamento de Estudios de Doctorado (BOULPGC 04/03/2019) de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, firmo la presente en Las Palmas de Gran Canaria, a de.....de dos mil veinteuno.

**UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
ESCUELA DE DOCTORADO**

Programa de doctorado: *CALIDAD AMBIENTAL Y RECURSOS NATURALES DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA.*

Título de la Tesis: *“ESTUDIO DE LA APORTACIÓN DE FUENTES NATURALES Y ANTROPOGÉNICAS DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO Y SU INFLUENCIA EN EL FITOPLANCTON MARINO”*

Tesis Doctoral presentada por **D^a YUMARA BEATRIZ MARTÍN CRUZ**

Dirigida por el **Dr. D ANTONIO JOSÉ VERA CASTELLANO**

Codirigida por el **Dra. D^a. MARÍA CONCEPCIÓN FÍFÍ LING LING**

Las Palmas de Gran Canaria, a 13 de mayo de 2021

El Director:

La Codirectora:

La Doctoranda:

(firma)

(firma)

(firma)

Agradecimientos

En primer lugar, quiero darle las gracias a Dios y a la Virgen Santísima por haberme permitido llegar a la meta en este largo recorrido de elaboración de esta tesis, por darme las fuerzas necesarias para ello.

Agradecerle también a mi madre María Gloria y a mi hermana Fayna su apoyo incondicional, por estar a mi lado disfrutando enormemente conmigo con alegría en los momentos de victoria y dándome fuerzas y esperanza en los momentos de desánimo. Han sido mis grandes pilares durante este recorrido y en todos los momentos de mi vida. Sin ellas, esta tesis no hubiera sido posible. Y a mi padre Clemente, que sé que desde el cielo me ha acompañado y ayudado.

A mis directores de tesis, Antonio José Vera Castellano y María Concepción Fífi Línq-Ling por ofrecerme la oportunidad de realizar este trabajo de investigación y por la confianza que han tenido en mí en todo momento.

En cuarto lugar, y no por ello menos importante, mi más sincero y profundo agradecimiento a Álvaro Gómez Losada, por ser una gran persona, por su inestimable ayuda, su entrega y su apoyo incondicional.

Agradecer también a la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria por la Concesión de la beca predoctoral.

También quiero extender mi agradecimiento a la administración de la Fundación Parque Científico Tecnológico de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria por permitirme la colocación de los equipos de muestreo.

Y como dice el dicho, los agradecimientos son siempre injustos porque siempre queda alguien detrás. Por eso, de todo corazón, quiero agradecer a todos aquellos que han puesto su granito de arena para que esta tesis llegará a su fin.

A todos, ¡muchísimas gracias!

Resumen

La identificación y contribución de fuentes emisoras a la concentración de material particulado atmosférico permite complementar la información proporcionada por estaciones de monitorización y resulta de gran ayuda, ya que aporta una información vital para desarrollar políticas de mejora de la calidad del aire.

Esta tesis se centra en el análisis de las fuentes emisoras de partículas que afectan a la zona sureste de la isla de Gran Canaria, caracterizada por diversos entornos físicos y donde se localizan importantes focos de emisión antropogénica (aeropuerto, central térmica, polígonos industriales). Para llevar a cabo dicho análisis se realizaron dos estudios. El primero de ellos, físico y de carácter retrospectivo, se efectuó a partir del análisis de las concentraciones diarias de partículas de diámetro menor de 10 μm (PM_{10}) y partículas de diámetro menor a 2,5 μm ($\text{PM}_{2.5}$). Se corresponden a los registrados durante un periodo de siete años (2011-2017) en cuatro estaciones de monitorización con diferentes tipologías (suburbana de fondo, urbana de fondo, urbana industrial y urbana de tráfico) y se usaron los modelos ocultos de Markov (HMM, técnica clúster) para una identificación previa de fuentes. En el segundo estudio, químico y de carácter prospectivo, se caracterizó químicamente el material particulado (PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$) en dos zonas costeras del sureste (Taliarte y Castillo del Romeral) de diferente tipología (suburbana de fondo y urbana industrial, respectivamente). Se usó la técnica de espectroscopia de absorción atómica para el análisis de especies metálicas (Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V, Zn, Ca, Ca^{2+} , Na^+ , K, K^+ , Mg, Mg^{2+}), la espectroscopía de absorción ultravioleta visible para la determinación de las concentraciones iónicas de SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ , y medidas volumétricas para el ion Cl^- . La identificación y contribución de fuentes se llevó a cabo con modelos receptores siendo éstos el cálculo de los factores de enriquecimiento (método estimativo) y la factorización de la matriz positiva (PMF) (método avanzado de cálculo). Finalmente, se valoró el efecto del material particulado en la concentración de clorofila-a (medida indirecta de la biomasa fitoplanctónica) aplicándose para este fin los modelos de mixturas finitas (FMM, técnica clúster). Se consideraron para el estudio las concentraciones mensuales de clorofila-a y polvo superficial del servidor GIOVANNI GES DISC (NASA) correspondiéndose a un periodo de 15 años (2003-2017).

Tras la aplicación de HMM, la serie temporal de concentraciones diarias de PM_{10} y $PM_{2,5}$ de las cuatro estaciones de medida se dividió en cuatro clústeres o regímenes de concentración: de fondo, aportes locales, entradas leves de calima y llegadas intensas de calima. La estimación del primer régimen es de ayuda en el diseño de políticas en las mejoras de la calidad del aire. En el caso de estudio, la concentración de fondo promedio en todas las estaciones fue de $12,7 \pm 2,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para la PM_{10} y $4,6 \pm 0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para la $PM_{2,5}$, existiendo diferencias significativas entre cada una de las zonas, según los resultados obtenidos en el Test de Kruskal-Wallis (p -valor $< 0,001$) y el coeficiente de divergencia ($< 0,02$). La contribución de esta concentración a la contaminación ambiental de PM_{10} y $PM_{2,5}$ fue alta, superior al 40 %.

Respecto al estudio químico, tras aplicar la PMF, en la zona de Taliarte, se identificaron seis fuentes de emisión para la PM_{10} y cinco para la $PM_{2,5}$. En el primer caso éstas fueron el material mineral (sobre todo por la llegada de las calimas), las actividades de construcción, el aerosol marino, las emisiones vehiculares (con especial relevancia de las emisiones de no escape), el tándem actividades agrícolas + tráfico y emisiones procedentes de polígonos industriales. En el segundo caso, las fuentes consideradas fueron la combustión de combustibles fósiles (puerto y tráfico), resuspensión del polvo de carretera, material mineral, sulfato de amonio combinado con emisiones de tráfico y el aerosol marino. En la zona de Castillo del Romeral, para la PM_{10} , se identificaron también seis fuentes: (1) material mineral, (2) emisiones de la central térmica, (3) resuspensión del polvo de carreteras, (4) emisiones vehiculares (tanto de escape como no escape), (5) aerosol marino y (6) minerales, con alto contenido de Mg, como el olivino.

Los resultados de los FMM dieron como resultado cuatro clústeres bien definidos, con un aumento gradual coincidente para cada variable. Tras un análisis de correlación entre los datos de cada grupo, se concluyó que el polvo superficial ejerce un efecto positivo sobre las comunidades fitoplanctónicas, ya que se observó incluso en aquellos meses en los que no se produjo entradas de calima, pudiéndose deber a la emisión de especies solubles como las generadas en el tráfico marítimo. Si bien es cierto este hecho, también se observó elevadas concentraciones de polvo no es un factor proporcional a un crecimiento fitoplanctónico.

La aplicación de los HMM a los datos de concentración de PM_{10} y $PM_{2,5}$ ha permitido disponer de una idea general de la contaminación atmosférica por material particulado en la zona de estudio. En base a los resultados obtenidos y, a pesar de las fuentes de emisión antropogénicas anteriormente mencionadas, la zona sureste, que engloba aproximadamente a la tercera parte de la densidad poblacional de las islas, presentó una calidad del aire aceptable, con concentraciones medias tanto diarias como anuales de material particulado inferiores a los límites establecidos

por la Directiva 2008/CE/50. El uso de la PMF a las concentraciones de las especies analizadas químicamente permitió, no sólo identificar las fuentes de emisión en dos zonas determinadas, sino establecer la diferencia entre ambas en términos de contribución.

Índice general

| | |
|--|--------------|
| Antecedentes | XIX |
| Objetivo | XXIII |
| Estructura de la tesis | XXV |
| 1. Marco teórico | 1 |
| 1.1. La atmósfera. Características principales | 1 |
| 1.2. Contaminación atmosférica | 3 |
| 1.3. El material particulado atmosférico | 3 |
| 1.3.1. Definición y clasificación | 4 |
| 1.3.2. Efectos del material particulado | 16 |
| 1.4. Marco normativo | 18 |
| 2. Zona de estudio | 21 |
| 2.1. Climatología en Canarias | 21 |
| 2.2. Fuentes del material particulado en Canarias | 24 |
| 2.2.1. Fuentes antropogénicas | 24 |
| 2.2.2. Fuentes naturales | 25 |
| 2.3. Polvo sahariano y Canarias | 26 |
| 2.3.1. Zonas fuente de polvo sahariano en Canarias | 27 |
| 2.3.2. Frecuencia y estacionalidad | 28 |
| 2.3.3. Efectos | 30 |
| 3. Metodología | 33 |
| 3.1. Análisis de contribución de fuentes. | 34 |
| 3.1.1. Estudio físico. | 34 |
| 3.1.2. Estudio químico | 38 |
| 3.2. Influencia en el fitoplancton marino | 57 |

| | |
|---|------------|
| 3.3. Estudio de las masas de aire - modelo HYSPLIT | 58 |
| 3.4. Soporte informático | 63 |
| 4. Resultados y discusión | 65 |
| 4.1. Análisis estadístico descriptivo. Fase retrospectiva | 65 |
| 4.1.1. Efecto de la meteorología | 73 |
| 4.1.2. Estudio de las masas de aire de largo transporte. | 82 |
| 4.2. Regímenes de concentración usando HMM | 85 |
| 4.2.1. Análisis de la concentración de fondo o <i>background</i> | 87 |
| 4.2.2. Estudio de las aportaciones locales | 97 |
| 4.2.3. Detección de episodios africanos y estimación de su contribución | 99 |
| 4.3. Caracterización química del material particulado | 104 |
| 4.3.1. Metales traza | 106 |
| 4.3.2. Iones solubles | 112 |
| 4.3.3. Fracción insoluble | 122 |
| 4.3.4. Estimación del grado de enriquecimiento | 124 |
| 4.4. Contribución de fuentes mediante modelos receptores | 127 |
| 4.4.1. Factores de enriquecimiento | 127 |
| 4.4.2. Análisis de correlación | 135 |
| 4.4.3. Factorización de la matriz positiva | 137 |
| 4.5. Efecto del material particulado sobre el fitoplancton marino. | 146 |
| 4.5.1. Evolución temporal entre 2003-2017. | 146 |
| 4.5.2. Análisis de correlación. | 149 |
| 4.5.3. Análisis clúster. | 150 |
| 5. Conclusiones | 157 |
| 6. Producción científica y futuras líneas de investigación | 161 |
| A. Análisis clúster de retrotrayectorias | 163 |
| A.1. Altura: 250m | 163 |
| A.2. Altura: 1500m | 165 |
| A.3. Altura: 2400m | 166 |
| B. Mapas Visor GRAFCAN | 169 |
| B.1. Mapa: tipo de cultivos | 170 |
| B.2. Mapa: ocupación del suelo | 171 |

| | |
|--|------------|
| B.3. Mapa: fuerza erosiva de viento | 172 |
| C. Resultado adicionales de la PMF | 175 |
| C.1. Categoría en función de la relación señal/ruido | 175 |
| C.2. Q_{true}/Q_{exp} por iteración | 177 |
| C.3. Resultados de la regresión | 178 |
| C.4. Contribución de factores por muestras | 180 |
| C.4.1. PM ₁₀ Taliarte | 180 |
| C.4.2. PM _{2,5} Taliarte | 183 |
| C.4.3. PM ₁₀ Castillo del Romeral | 185 |

Índice de figuras

| | | |
|------|--|----|
| 1. | Mapas de calidad del aire en Europa | XX |
| 2. | Imagen MODIS. Episodio de calima de 23/02/2020. | XX |
| 1.1. | Estructura vertical de la atmósfera | 1 |
| 1.2. | Clasificación del material particulado atmosférico. | 4 |
| 1.3. | Distribución del material particulado en función del número, superficie y masa de partículas. Distinción de modas. | 9 |
| 1.4. | Áreas afectadas del tracto respiratorio humano en función del tamaño de partículas | 10 |
| 1.5. | Esquema de formación de los nitratos orgánicos | 13 |
| 1.6. | Evolución de la normativa sobre el material particulado. | 18 |
| 2.1. | Tipos de clima en Canarias. | 21 |
| 2.2. | Características climatológicas de las vertientes norte y sur de las islas. | 24 |
| 2.3. | Porcentaje de emisión de fuentes de origen antropogénico en Canarias. | 25 |
| 2.4. | Fuentes de polvo sahariano en Canarias durante el invierno y el verano | 27 |
| 2.5. | Distribución mensual y porcentual de los episodios de calima ocurridos en las islas en los últimos diez años | 28 |
| 2.6. | Imagen de satélite de un episodio de calima en superficie (estación fría) y en altura (estación cálida) | 29 |
| 2.7. | Resumen gráfico de los efectos del polvo sahariano | 30 |
| 2.8. | Nota de prensa del periódico La Provincia, con la cancelación de vuelos a causa de la calima. 05/02/2019. | 31 |
| 2.9. | Bloom de Trichodesmium en La Garita, Telde | 32 |
| 3.1. | Esquema del proceso metodológico llevado a cabo en este estudio. | 34 |
| 3.2. | Situación de las estaciones de estudio. | 35 |
| 3.3. | Imagen de satélite de las estaciones de estudio y su entorno. | 36 |

| | |
|--|----|
| 3.4. Identificación de las principales fuentes antropogénicas que pueden afectar a la ubicación de estudio y distancia media entre ambas | 39 |
| 3.5. Colocación de los filtros para su acondicionamiento previo. | 40 |
| 3.6. Captador de alto volumen (CAV) utilizado | 41 |
| 3.7. Diferentes modelos de predicción de polvo sahariano. | 42 |
| 3.8. Ejemplos de los tipos de muestras tomadas. | 42 |
| 3.9. Reparto del filtro para las especies químicas analizadas | 44 |
| 3.10. Bombas de Teflón para realizar la digestión con ácido fluorídrico. | 44 |
| 3.11. Análisis de metales totales por espectrofotometría de absorción atómica con cámara de grafito | 45 |
| 3.12. Cambios de color producidos durante el análisis de Si mediante el método de azul de molibdeno | 47 |
| 3.13. Patrones para realizar la curva de calibrado para el análisis de SO_4^{2-} | 48 |
| 3.14. Patrones para realizar la curva de calibrado para el análisis de NH_4^+ | 49 |
| 3.15. Grupos principales de técnicas aplicadas para el análisis de contribución de fuentes. | 50 |
| 3.16. Características y ejemplos de los cuatro grupos principales de los modelos receptores | 52 |
| 3.17. Página principal del servidor GIOVANNI GES DISC de la NASA. | 58 |
| 3.18. Ejemplo de retrotrayectoria correspondiente a un día de muestreo | 60 |
| 3.19. Ejemplo de la técnica clúster del software HYSPLIT y diagrama TSV asociado | 60 |
| 3.20. Distribución de los sectores geográficos en base a las regiones fuente del aerosol que llega a Canarias. | 61 |
| 3.21. Interfaz de los resultados dados por el programa EPA PMF 5.0 | 64 |
| 4.1. Evolución de las concentraciones de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ en las cuatro estaciones de estudio desde 2011 hasta 2017. | 66 |
| 4.2. Número de superaciones ($\text{PM}_{10} > 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en función de dos niveles de intensidad | 69 |
| 4.3. Evolución estacional de la ratio $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ para cada estación durante el periodo de estudio. | 71 |
| 4.4. Rosa de los vientos para cada una de las estaciones de medida en invierno, primavera, verano y otoño | 74 |
| 4.5. Diagrama bipolar bivariado para la concentración de PM_{10} y de $\text{PM}_{2,5}$, $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ y el factor de correlación $\text{PM}_{2,5}-\text{PM}_{10}$ integrados con la velocidad y dirección del viento para la zona de Parque de San Juan. | 78 |

| | |
|--|-----|
| 4.6. Diagrama bipolar bivariado para la concentración de PM_{10} y de $PM_{2,5}$, $PM_{2,5}/PM_{10}$ y el factor de correlación $PM_{2,5}-PM_{10}$ para la zona de Castillo del Romeral, integrados con la velocidad y dirección del viento de la Torre Meterológica de Tirajana. | 80 |
| 4.7. Porcentaje de días para el periodo de estudio (2011-2017) para cada una de las trayectorias consideradas a diferentes alturas. | 83 |
| 4.8. Distribución de la serie temporal correspondiente a cada estación durante el periodo de estudio (2011-2017) tras aplicar HMM. | 86 |
| 4.9. Evolución anual (2011-2017) de la concentración de fondo de PM_{10} y de $PM_{2,5}$. | 90 |
| 4.10. Líneas de tendencia para la concentración de fondo usando EL método Theil-Sen | 92 |
| 4.11. Perfiles mensuales y diarios de la concentración de fondo de PM_{10} y $PM_{2,5}$ para las áreas estudiadas (2011-2017). | 94 |
| 4.12. Clasificación de la concentración de fondo mensual de la PM_{10} y de la $PM_{2,5}$ usando FMM | 96 |
| 4.13. Perfil diario de la aportación local en cada una de las estaciones estudiadas (2011-2017). | 99 |
| 4.14. Análisis clúster a partir de las retrotrayectorias diarias correspondientes al periodo de estudio (2011-2017), a 250m, 1500m y 2400m, usando el software HYSPLIT. | 100 |
| 4.15. Variación interanual de la contribución de las entradas de polvo sahariano a la concentración de material particulado | 102 |
| 4.16. Retrotrayectorias para dos episodios de calima ocurrido en el año 2017. | 103 |
| 4.17. Diagramas circulares del ratio $PM_{2,5}/PM_{10}$ para cada metal en la zona de Taliarte | 111 |
| 4.18. Niveles de concentración de iones solubles en el punto de Castillo | 115 |
| 4.19. Evaluación del ratio $PM_{2,5}/PM_{10}$ en la zona de Taliarte (sin calima) | 117 |
| 4.20. Balance iónico entre la suma total de cationes y aniones | 119 |
| 4.21. Ratio NO_3^-/SO_4^{2-} en cada punto de muestreo. | 121 |
| 4.22. Ratio fracción soluble/insoluble en cada punto de muestreo y diferentes régimen de calima | 124 |
| 4.23. Ratios metal/PM en la zona de Taliarte para cada régimen de calima para PM_{10} | 126 |
| 4.24. Factores de enriquecimiento terrestre y marino de las especies estudiadas correspondientes a cada punto de muestre | 127 |
| 4.25. Contribución porcentual de cada fuente considerada en la concentración de cada especie para ambos puntos de muestreo. | 131 |
| 4.26. Balance másico global (diagrama de sectores) y por día (diagrama de barras) para cada zona de estudio | 133 |

| | |
|---|-----|
| 4.27. Matrices de correlación con la fracción antropogénica estimada de cada una de las especies estudiadas en los dos puntos de muestreo | 136 |
| 4.28. Diagramas de dispersión entre la PM observada (datos de entrada) y PM predicha por el modelo | 137 |
| 4.29. Clúster de retrotrayectorias para 2015 y 250 m de altitud | 149 |
| 4.30. Matriz de correlación entre la clorofila-a (mg/m^3), polvo superficial ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) y temperatura superficial del mar (SST, $^{\circ}\text{C}$). | 149 |
| 4.31. Análisis clúster con modelos de mixtura finita entre la clorofila y el polvo superficial. 151 | |
| 4.32. Episodio de calima de diciembre de 2015 | 153 |
| 4.33. Episodio de calima de marzo de 2015 | 154 |
| 4.34. Estudio de retrotrayectorias para los episodios de calima (marzo y diciembre) haciendo uso del HYSPLIT | 155 |
| A.1. Análisis clúster de retrotrayectorias mediante el software HYSPLIT para 250 m y en cada año de estudio | 164 |
| A.2. Análisis clúster de retrotrayectorias mediante el software HYSPLIT para 1500 m y en cada año de estudio | 166 |
| A.3. Análisis clúster de retrotrayectorias mediante el software HYSPLIT para 2400 m y en cada año de estudio | 167 |
| B.1. Mapa sobre el tipo de cultivo en cada zona | 171 |
| B.2. Mapa sobre la ocupación del suelo | 172 |
| B.3. Mapa sobre el grado de erosión del suelo debido al viento | 173 |
| C.1. Coeficiente Q_{true}/Q_{exp} para cada iteración | 177 |
| C.2. Concentración de PM_{10} y contribución de cada factor para cada una de las muestras analizadas; Taliarte | 182 |
| C.3. Concentración de $\text{PM}_{2,5}$ y contribución de cada factor para cada una de las muestras analizadas; Taliarte | 184 |
| C.4. Concentración de PM_{10} y contribución de cada factor para cada una de las muestras analizadas; Castillo del Romeral | 187 |

Índice de tablas

| | |
|--|----|
| 1.1. Valores límites establecidos para PM_{10} y $PM_{2,5}$ según la Directiva 2008/50/CE | 18 |
| 1.2. Categorías de la calidad del aire de la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire, Gobierno de Canarias | 19 |
| 3.1. Estaciones de monitorización ambiental seleccionadas en este estudio y sus principales características. | 35 |
| 3.2. Principales características de los tipos de filtros para el muestreo de material particulado | 40 |
| 3.3. Sectores geográficos y tipología del aerosol en Canarias en función de la región fuente de las masas de aire. | 61 |
| 3.4. Coordenadas correspondientes a cada sector geográfico. | 62 |
| 4.1. Parámetros estadísticos para las series temporales de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en la estación de Castillo del Romeral entre 2011-2017. | 67 |
| 4.2. Parámetros estadísticos para las series temporales de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en la estación de Camping Temisas entre 2011-2017. | 67 |
| 4.3. Parámetros estadísticos para las series temporales de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en la estación de Parque de San Juan entre 2011-2017. | 68 |
| 4.4. Parámetros estadísticos para las series temporales de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en la estación de San Agustín entre 2011-2017. | 68 |
| 4.5. Parámetros estadísticos para las variables meteorológicas estudiadas: temperatura, humedad relativa y velocidad del viento por torre meteorológica. | 74 |
| 4.6. Análisis de correlación de Spearman entre PM_{10} , $PM_{2,5}$ y las variables meteorológicas | 76 |
| 4.7. Resultados del análisis de regresión loglineal entre las concentraciones de material particulado y las variables meteorológicas. | 77 |

| | |
|---|-----|
| 4.8. Resumen estadístico de las concentraciones de PM ₁₀ por sector geográfico a 250 m y resultados del Test de Kruskal-Wallis. | 84 |
| 4.9. Resultados de HMM para la concentración de fondo durante el periodo de estudio (2011-2017). | 88 |
| 4.10. Contribución anual (%) de la concentración <i>background</i> a la contaminación ambiental. | 91 |
| 4.11. Aportación local anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de cada una de las estaciones estudiadas (2011-2017). | 97 |
| 4.12. Resumen estadístico de cada régimen de calima | 101 |
| 4.13. Niveles de concentración y contribución de dos episodios de calima correspondiente al régimen 4 durante el año 2017. | 103 |
| 4.14. Valores medios del material particulado y sus componentes para cada punto de muestreo. | 104 |
| 4.15. Parámetros estadísticos para cada uno de los regímenes de calima estudiados. . . | 106 |
| 4.16. Parámetros estadísticos de cada metal analizado de la PM ₁₀ en Taliarte en función de los distintos regímenes de calima. | 109 |
| 4.17. Parámetros estadísticos de cada metal analizado de la PM _{2,5} en Taliarte en función de los distintos regímenes de calima. | 110 |
| 4.18. Parámetros estadísticos de cada ion soluble analizado de la PM ₁₀ en Taliarte en función de los distintos regímenes de calima | 113 |
| 4.19. Parámetros estadísticos de cada ion soluble analizado de la PM _{2,5} en Taliarte en función de los distintos regímenes de calima. | 116 |
| 4.20. Factor de neutralización de cada catión en los dos puntos de muestreo. | 121 |
| 4.21. Parámetros estadísticos de Ca, K y Mg (fracción insoluble) analizado de la PM ₁₀ en Taliarte en función de los distintos regímenes de calima | 122 |
| 4.22. Factores de enriquecimiento para PM ₁₀ y PM _{2,5} en función de la calima en la zona de Taliarte. | 129 |
| 4.23. Porcentaje de contribución de cada factor a cada especie química analizada en Taliarte, PM ₁₀ | 138 |
| 4.24. Porcentaje de contribución de cada factor a cada especie química analizada en Taliarte, PM _{2,5} | 141 |
| 4.25. Porcentaje de contribución de cada factor a cada especie química analizada en Castillo, PM ₁₀ | 143 |

| | |
|---|-----|
| 4.26. Evolución anual y estacional de las concentraciones de clorofila-a y temperatura superficial del mar en la zona de estudio. | 147 |
| 4.27. Evolución anual y estacional de las concentraciones de polvo superficial (total y PM _{2,5}) en la zona de estudio. | 148 |
| 4.28. I-AFRIC para 2015 (a 250 m). | 149 |
| 4.29. Factores de correlación de Spearman (ρ) para cada mes del periodo de estudio (2003-2017) entre la clorofila-a y el polvo superficial | 150 |
| 4.30. Valores medios de clorofila-a y polvo superficial para cada clúster. | 151 |
| 4.31. Tabla resumen entre dos episodios de calima para el año 2015. | 155 |
| | |
| C.1. Categorización de las variables en función de la relación Señal/Ruido, Taliarte PM ₁₀ | 175 |
| C.2. Categorización de las variables en función de la relación Señal/Ruido, Taliarte PM _{2,5} | 175 |
| C.3. Categorización de las variables en función de la relación Señal/Ruido, Castillo PM ₁₀ | 176 |
| C.4. Diagnóstico de la regresión; Taliarte, PM ₁₀ | 178 |
| C.5. Diagnóstico de la regresión; Taliarte, PM _{2,5} | 179 |
| C.6. Diagnóstico de la regresión; Castillo, PM ₁₀ | 180 |

Antecedentes

La atmósfera es un bien común indispensable para la vida en el planeta, ya que protege de la radiación ultravioleta del sol (capa de ozono), proporciona el oxígeno para la respiración y participa de forma básica en el ciclo hidrológico. Lamentablemente, en las últimas décadas, también se ha convertido en el lugar de descarga de muchas sustancias o formas de energía debido a la industrialización y avance tecnológico, provocando “*molestia grave, riesgo o daño para la seguridad o la salud de las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza*” (definición de contaminación atmosférica de la *Ley 34/2007, del 15 de noviembre de la calidad del aire y protección de la atmósfera*). Debido a esto, el control de la calidad del aire es crucial para mejorar las políticas medioambientales con el fin de reducir las emisiones de estos contaminantes a niveles no dañinos para la salud y el medioambiente.

Si bien es cierto que durante las últimas décadas se ha logrado reducir bastante las emisiones de contaminantes a la atmósfera gracias a las medidas legislativas, las concentraciones de estos contaminantes siguen siendo elevadas, sobre todo en las zonas urbanas (*Agencia Europea de Medio Ambiente*), por lo que continúa siendo un gran problema para la población. En 2016, el 91 % de la población mundial estaba expuesta a concentraciones superiores a las fijadas en las Directrices de la OMS (*WHO, 2018*). Además, el problema de la contaminación atmosférica se agrava debido a su carácter fronterizo, ya que los contaminantes emitidos en una zona pueden agravar la calidad del aire en otra.

El material particulado es uno de los principales contaminantes atmosféricos y el que más afecta a las personas. Las partículas con un diámetro igual o inferior a $10\ \mu\text{m}$ pueden alojarse en los pulmones y las de diámetros inferiores a $2.5\ \mu\text{m}$ pueden entrar directamente al sistema sanguíneo, provocando enfermedades cardiovasculares y respiratorias. Pero también este contaminante provoca un gran daño ambiental, con efectos perjudiciales sobre la diversidad de ecosistemas (*EPA*).

Las actuales estaciones de monitorización de la calidad del aire proporcionan información

sobre los niveles de concentración de partículas, pero no permiten determinar el origen o naturaleza de las mismas. Tras ser arrastradas por el viento, estas partículas se depositan a varios kilómetros de distancia y, según su composición química, son capaces de reducir los nutrientes del suelo (*EPA*) o actuar como fertilizantes, influyendo en los ciclos biogeoquímicos de los organismos marinos (*Yadav et al., 2016*). La composición química del material particulado depende de las fuentes que lo generan, lo que hace que el estudio de su contribución sea esencial a la hora de realizar acciones de control de este contaminante en los casos que procedan de actividades antropogénicas (*Nagar et al., 2020*).

En la presente tesis, se estudió el material particulado en Gran Canaria, una de las islas del Archipiélago Canario. En términos generales, la calidad del aire en esta zona es aceptable (Figura 1), según se registran en las estaciones de monitoreo, no excediendo los límites establecidos por la Normativa vigente por las fuentes antropogénicas propias de cada zona.

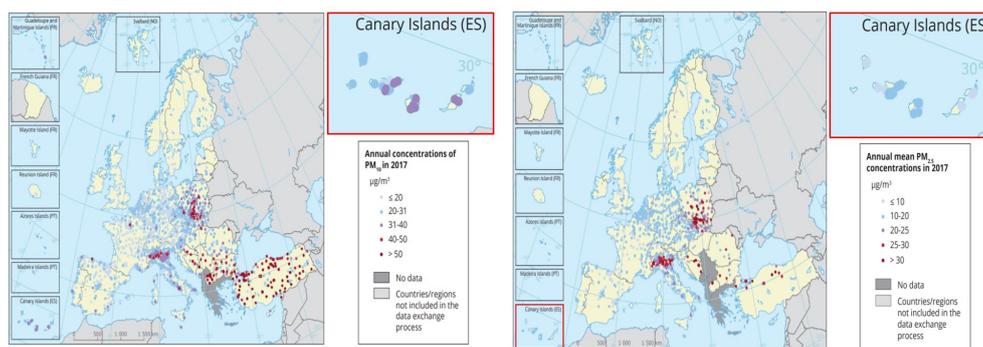


Figura 1 – Mapas de calidad del aire en Europa. A la izquierda, PM_{10} , a la derecha, $PM_{2,5}$.

No obstante, sí se producen superaciones con concentraciones que hasta cuadruplican el valor límite, debido a las advecciones de polvo procedentes de los desiertos del Sáhara y Sahel. El 23 de febrero de 2020 se produjo la mayor entrada de calima en los últimos 20 años, elevando la concentración de PM_{10} hasta los $2000 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 40 veces más que el valor límite permitido (Figura 2). Estas entradas de polvo, las cuales no están sujetas a medidas de mitigación, constituyen la principal fuente de partículas de origen mineral en el archipiélago canario, pero, dependiendo de su recorrido, llegan a las islas enriquecidas por las emisiones de las industrias y refinerías de Marruecos y Argelia, según un estudio realizado

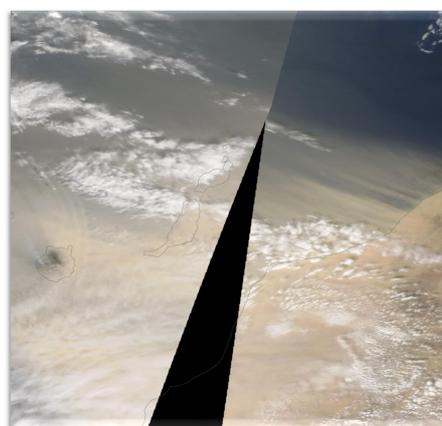


Figura 2 – Imagen MODIS. Episodio de calima de 23/02/2020.

por *Rodríguez et al. (2020)* en la zona de Izaña, Tenerife. Esto se traduce en un aumento en las concentraciones de metales antropogénicos, tales como el Zn, el Cr o el Ni. Además de estos metales, el polvo sahariano es una gran fuente de Fe y otros nutrientes, que fertilizan las aguas canarias. Como ejemplo, se puede citar el crecimiento masivo de *Trichodesmium erythraeum* en el verano de 2017, cuya causa principal fue la entrada de calimas, elevadas temperaturas del mar y ausencia de vientos alisios.

Los estudios sobre identificación y contribución de fuentes en las islas son muy escasos; de hecho, sólo puede citarse un estudio publicado recientemente por *López-García et al. (2020)* en una zona rural. Esta escasez y su inexistencia en zonas con una amplia diversidad de fuentes antropogénicas y naturales, unida a la relevancia de la información que puede suministrar en el desarrollo de las políticas ambientales, ha motivado la realización de esta tesis doctoral.

Objetivo

El objetivo principal de esta tesis es el estudio tanto físico como químico del material particulado atmosférico en la zona sureste de la isla de Gran Canaria para estimar la contribución de las principales fuentes emisoras a la concentración de PM_{10} y $PM_{2,5}$ y analizar el efecto de estas partículas en el ecosistema marino.

Para alcanzar dicho objetivo se realizó un estudio retrospectivo, en el que se fijaron los siguientes objetivos específicos:

- ∅ Caracterizar físicamente las concentraciones diarias de PM_{10} y $PM_{2,5}$ de una serie temporal de siete años (2011-2017) mediante un análisis estadístico descriptivo en zonas con diferentes fuentes de emisión (suburbana de fondo, urbana de fondo, urbana industrial y urbana de tráfico).
- ∅ Estimar la concentración de fondo o "*background*" de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en las zonas mencionadas, además de determinar los aportes locales y la contribución y la evolución de las entradas de polvo sahariano utilizando técnicas clúster y estadística bivariada.
- ∅ Estudiar el efecto del material particulado en la producción primaria marina de la zona.

También se llevó a cabo un estudio prospectivo, con los siguientes objetivos:

- ∅ Caracterizar químicamente las fracciones PM_{10} y $PM_{2,5}$ en dos zonas costeras, pero con diferentes fuentes antropogénicas.
- ∅ Estudiar, de forma preliminar, las fuentes de emisión de fracciones en base a la caracterización química realizada, mediante el cálculo de los factores de enriquecimiento, estudio de ratios y matrices de correlación.
- ∅ Identificar y analizar la contribución de las principales fuentes naturales y antropogénicas de ambas zonas mediante el modelo receptor de la factorización de la matriz positiva.

Estructura de la tesis

Esta tesis está estructurada en seis capítulos, bibliografía y anexos. Tras exponer los antecedentes y el objetivo del estudio, se presenta una breve base teórica en el **capítulo 1**, en el que se describen las principales características del material particulado atmosférico. A lo largo del **capítulo 2**, se resumen los rasgos climatológicos de la zona de estudio y se muestran las fuentes antropogénicas y naturales más importantes. Debido a la recurrencia de las entradas de polvo sahariano a las islas, en el mencionado capítulo se hace énfasis en dicha fuente, exponiendo aspectos como la estacionalidad.

En el **capítulo 3** se describe la metodología aplicada para llevar a cabo los dos estudios mencionados, exponiendo aspectos como los criterios de selección de cada una de las estaciones analizadas en el estudio retrospectivo y el trabajo de campo y de laboratorio correspondientes a la fase prospectiva. Asimismo, se explican con cierto detalle las técnicas estadísticas utilizadas: técnicas clúster, modelos receptores para la contribución de fuentes y modelos informáticos como el HYSPLIT.

Los resultados obtenidos en cada uno de los estudios se muestran y discuten en el **capítulo 4**, que a su vez se divide en tres subcapítulos. El primero de ellos se centra en la caracterización física del aerosol, con su correspondiente análisis estadístico descriptivo y estimación de diferentes regímenes de concentración obtenidos tras el uso de las técnicas clúster. En el segundo, se presenta la caracterización química del aerosol, que incluye estadística descriptiva y análisis de identificación y contribución de fuentes con la aplicación de los modelos receptores. El capítulo finaliza con el estudio del efecto del material particulado sobre la producción primaria marina.

Las principales conclusiones correspondientes a cada uno de los análisis se exponen en el **capítulo 5**. Con el fin de ampliar la investigación realizada, en el **capítulo 6** se muestran las futuras líneas de investigación, las cuales enriquecerían los resultados obtenidos, sobre todo, a nivel químico.

Finalmente, se exponen la **bibliografía** y tres **anexos**, los cuales recogen información com-

plementaria del análisis clúster de retrotrayectorias llevado a cabo con el software HYSPLIT y de la aplicación de la factorización de la matriz positiva, así como información gráfica de apoyo del Visor GRAFCAN.

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. La atmósfera. Características principales

Del griego *atmos* (vapor) y *shaira* (globo), la atmósfera es una capa delgada gaseosa que cubre la superficie terrestre, protegiéndola del ambiente exterior. Presenta un espesor aproximado de 2000 km, aunque el 75 % de su masa total se concentra en los primeros 11 km. A pesar de su delgadez, la atmósfera no es uniforme, dividiéndose en varias capas de espesor, composición y propiedades físicas diferentes, influidas por los procesos biológicos, geoquímicos, las radiaciones procedentes del Sol o la atracción gravitatoria de la Tierra. Se han propuesto diversas clasificaciones, aunque la más antigua y la que mejor se adapta al problema de la contaminación atmosférica es la basada en el perfil de temperaturas. De esta manera, se tiene la troposfera, la estratosfera, la mesosfera y la termosfera, con tres puntos de inversión de temperatura intermedios: la tropopausa, la estratopausa y la mesopausa (Figura 1.1).

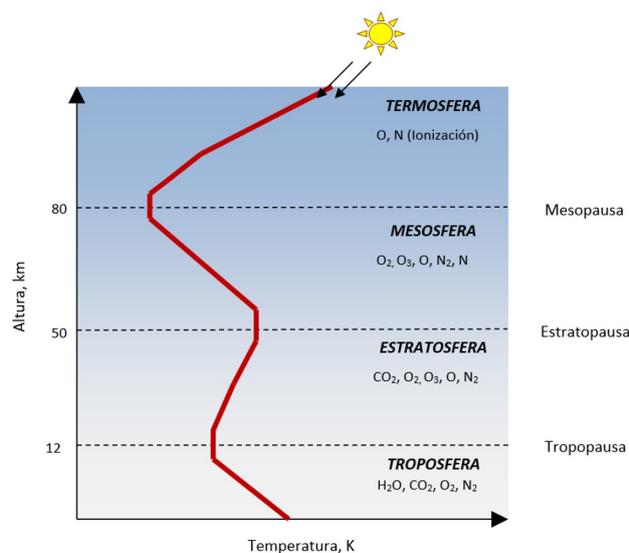


Figura 1.1 – Estructura vertical de la atmósfera. Elaboración propia a partir de diversas fuentes.

La troposfera es la capa que se encuentra en contacto con la superficie terrestre. Presenta un espesor medio de 12 km, aunque éste puede variar en función de la latitud y época del año, siendo máximo en el ecuador y mínimo en los polos, aumentando en verano y disminuyendo en invierno. Este descenso se debe a que el aire cerca de la superficie se calienta por efecto de la radiación solar visible y UV cercana. Esta radiación es re-emitida por la superficie terrestre en forma de radiación térmica, que va disminuyendo a medida que se aleja de la misma. La temperatura no sólo disminuye verticalmente ($-6,6^{\circ}\text{C}/\text{km}$) sino que también varía horizontalmente. Estos gradientes de temperaturas son los responsables de los movimientos horizontal y vertical de las masas de aire, manteniéndolo en constante movimiento. El límite máximo de la troposfera se conoce como tropopausa, y en ella el comportamiento de la temperatura cambia, lo que supone un impedimento para la mezcla de gases a ambos lados de esta capa límite. En este punto de inversión, la temperatura tampoco es uniforme, pudiendo variar desde los -80°C en el ecuador hasta los -50°C en los polos. La tropopausa es de gran importancia en la eliminación de los contaminantes que llegan a la estratosfera, debido al lento intercambio de materia en ambas direcciones.

La capa inferior de la troposfera, la más afectada por los procesos de transporte e intercambio con la superficie terrestre se denomina capa fronteriza. Presenta un espesor constante oscilando entre los 100 y 3000 m, pudiendo variar en función del tiempo y las condiciones meteorológicas. En dicha capa, el tiempo de respuesta a los estímulos del suelo (rozamiento, evaporación, intercambio de calor o emisión de contaminantes, entre otros) suele ser de una hora o inferior. La parte de esta capa más cercana a la superficie terrestre se conoce como capa de mezcla. Con una estratificación inestable y una mezcla vertical pronunciada, su espesor se podría equiparar con la altura a la cual se dispersan los contaminantes.

El aire troposférico presenta, en términos de composición en volumen, dos componentes mayores, que son el nitrógeno y el oxígeno y dos menores, el argón y el dióxido de carbono. Aparte del argón, en la atmósfera se encuentran cuatro gases nobles más, que son el neón ($1,82 \cdot 10^{-3} \%$), el helio ($5,24 \cdot 10^{-3} \%$), el kriptón ($1,14 \cdot 10^{-4} \%$) y el xenón ($8,7 \cdot 10^{-6} \%$). Asimismo, hay gases trazas como el metano ($1,6 \cdot 10^{-4} \%$), el hidrógeno ($5 \cdot 10^{-5} \%$) o el óxido nitroso ($3 \cdot 10^{-5} \%$). Otro elemento fundamental presente en la atmósfera es el vapor de agua, el cual, a diferencia de los componentes anteriores, presenta una proporción muy variable. El vapor de agua está presente en la atmósfera gracias a los procesos de evaporación de mares, ríos o lagos y desaparece de la misma por fenómenos de condensación o precipitación. Su proporción puede variar entre 3% en volumen en la pluri selva tropical y menos del 1% en volumen en el desierto

o regiones frías.

1.2. Contaminación atmosférica

La atmósfera juega un papel vital en el mantenimiento del planeta. Protege de los rayos cósmicos, proporciona el oxígeno para la respiración y participa de forma básica en el ciclo hidrológico, entre otras muchas cosas. Pero, lamentablemente, también se ha convertido en el lugar de descarga de muchos contaminantes, generando la contaminación atmosférica. Por lo tanto, una definición coherente y concisa de la misma es la siguiente, dada por *Ley 34/2007, del 15 de noviembre, de la calidad del aire y protección de la atmósfera* (<https://www.boe.es/eli/es/l/2007/11/15/34/com>).

Presencia en la atmósfera de materias, sustancias o formas de energía que impliquen molestia grave, riesgo o daño para la seguridad o la salud de las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza

De la definición anterior, se pueden deducir tres tipos de contaminación atmosférica:

- **De naturaleza física:** ocasionada por ondas mecánicas y/o electromagnéticas o bien por emisiones radiactivas.
- **De naturaleza química:** por la presencia de especies químicas, ya sean en estado gaseoso o particulado. Se incluyen tanto las emitidos directamente a la atmósfera (contaminantes primarios) como las que se forman como consecuencia de reacciones en la misma (contaminantes secundarios).
- **Contaminación de naturaleza biológica:** debida a la presencia de microorganismos y otras entidades biológicas, como puede ser el caso de un agente patógeno o alérgeno o un compuesto volátil producido por la actividad microbiana.

1.3. El material particulado atmosférico

En el presente estudio se ha tratado la contaminación atmosférica de naturaleza química por la presencia del material particulado y, más concretamente, por la fracción inorgánica. A lo largo de este ítem, se presentan las principales características de este contaminante.

1.3.1. Definición y clasificación

El **material particulado atmosférico** se define como el **conjunto de partículas sólidas y/o líquidas (excepto el agua pura)** (Naing y Lee, 2020). A partir de su definición, se deduce una de las principales características de este contaminante atmosférico, su **heterogeneidad**, reflejada tanto en su formación como composición, dando lugar a multitud de efectos. Por este motivo, para su caracterización se tomarán en cuenta cuatro factores: la fuente, el mecanismo de formación, el tamaño de partícula y, por último, la composición del mismo. De esta manera, el material particulado puede clasificarse como se muestra en el esquema de la Figura 1.2.

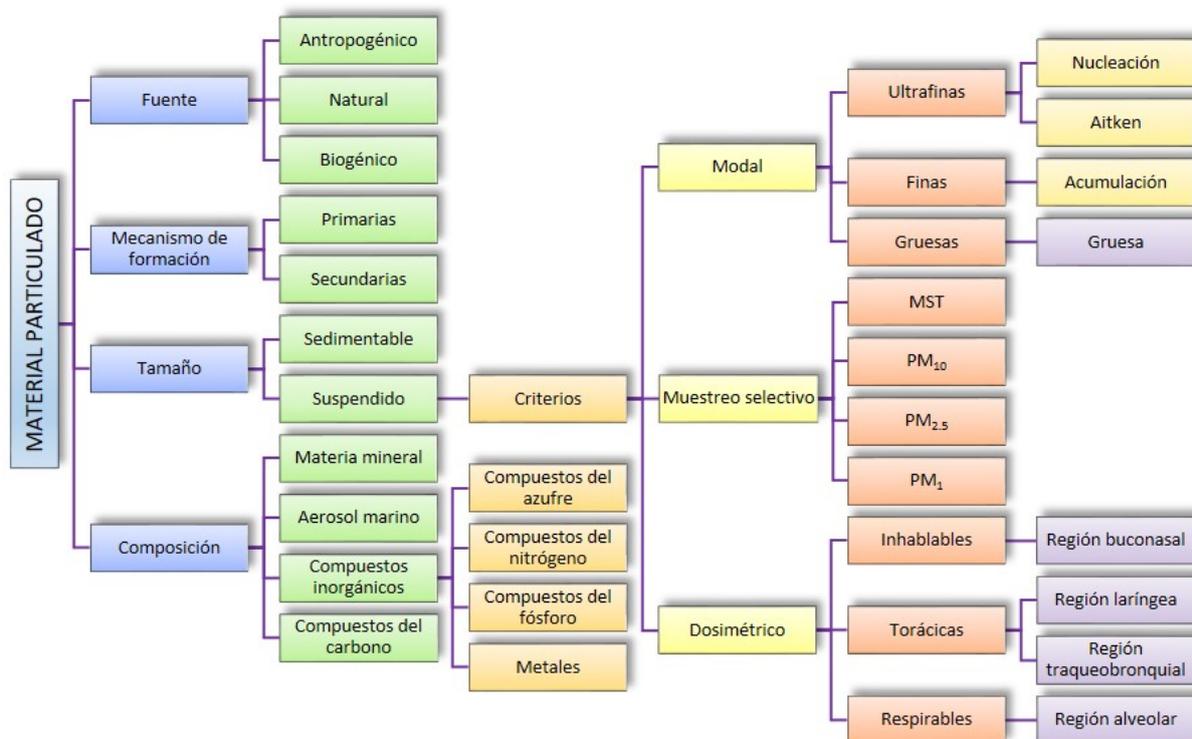


Figura 1.2 – Clasificación del material particulado atmosférico.

✓ Fuentes del material particulado atmosférico:

Bajo la categoría de **partículas antropogénicas** se encuentran las originadas en procesos de combustión en industrias, la quema de biomasa, el uso doméstico y el tráfico, caracterizándose por presentarse, mayormente, en forma de materia carbonosa. Además, hay que añadir las partículas emitidas en las actividades metalúrgicas y las originadas a partir de gases contaminantes (Yatkin y Bayram, 2008; Hernández-Escamilla et al., 2015; Novack et al., 2020, Jaafari et al., 2021).

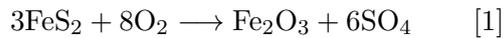
Teniendo en cuenta el **origen natural**, los mayores productores de partículas a nivel global

serían los océanos, con la ruptura de olas, y los desiertos. Con efecto puntual, están las erupciones volcánicas e incendios forestales, con grandes inyecciones de cenizas en la troposfera (*Yatkin y Bayram, 2008; Hernández-Escamilla et al., 2015; Novack et al., 2020, Jaafari et al., 2021*).

Por último, estaría el material particulado de **origen biológico**, incluyendo el polen de las plantas, así como bacterias y virus, presente en todo tipo de atmósfera (*Fu et al., 2012; Rahman et al., 2019*).

✓ *Mecanismo de formación*

Como en los contaminantes en general, las partículas pueden ser **primarias** o **secundarias**. En las primeras, que son aquellas que se emiten directamente a la atmósfera, se pueden incluir las partículas generadas en los procesos de combustión. Como ejemplo de éstas últimas se puede citar el óxido de hierro (III), originado en la combustión de un carbón que contiene pirita, según muestra la siguiente reacción:



O el óxido de calcio, formado cuando parte del carbonato de calcio presente en las cenizas del carbón se calcina, gracias al calor, en óxido de calcio:



Dentro del grupo de las partículas de origen natural, se encuentra el aerosol marino, el polvo levantado del suelo o procedente de los desiertos, así como las emisiones en erupciones volcánicas e incendios forestales.

En cuanto a las partículas secundarias, que son aquellas que se forman "*in situ*" en la atmósfera gracias a la reacción entre los contaminantes y los componentes de la misma, se pueden citar los sulfatos procedentes del SO_2 o los nitratos, de los NO_x . Tienen un origen predominante antrópico.

✓ *Tamaño de partículas*

El estudio del tamaño de las partículas es de gran importancia, ya que permite conocer su comportamiento y su grado de peligrosidad.

El parámetro para discriminar al material particulado por tamaño es su diámetro. Cuando se trata de una partícula líquida, no se presenta ninguna dificultad, al ser la misma esférica. En cambio, cuando se trabaja con material sólido, el procedimiento no es tan sencillo. Esto se debe a que toma multitud de formas, en la gran mayoría, irregulares, no pudiendo determinar un único diámetro. Como ejemplo, se encuentran las partículas de cuarzo que son poliédricas, mientras que las de talco son cilíndricas. Para solventar esta situación, se considera éste el diámetro equivalente, siendo el diámetro de una esfera equivalente a la partícula con la que comparte una propiedad física determinada, pudiendo ser el área superficial, el área o el volumen, dando lugar a diferentes tipos de diámetros equivalentes.

En base a lo dicho anteriormente, la primera clasificación del material particulado teniendo en cuenta su diámetro dependerá de la facilidad de permanencia en el aire. De esta manera, se diferencia entre **partículas sedimentables** y **partículas en suspensión**.

Las primeras son partículas cuyos tamaños habituales se encuentran comprendidas entre 25 y 100 μm , con un diámetro típico entre los 50-60 μm . Debido a estos valores, su velocidad de sedimentación es bastante alta, lo que les permite sedimentar rápidamente por la acción de la gravedad.

Las partículas en suspensión, por el contrario, son aquellas cuyo diámetro es inferior a 10 μm , llegando incluso al de nanómetros. Esto le confiere una menor velocidad de sedimentación. Para clasificar el material particulado en suspensión, se pueden seguir tres criterios: *modal*, *de muestreo selectivo* o *dosimétrico*.

A). *Criterio modal*

Según este criterio, se discrimina el material particulado teniendo en cuenta el mecanismo de formación de las partículas, identificándose diferentes rangos o *modas*: nucleación, Aitken, acumulación y gruesa (Nøjgaard et al., 2012; Vu et al., 2015; Caudillo et al., 2020; Lee et al., 2021). Las características principales de cada moda se presentan a continuación:

- *Moda de nucleación* ($<0,02 \mu\text{m}$):

Las partículas pertenecientes a este grupo presentan un diámetro inferior a los 20 nm, con la mayor concentración en número de partículas entre 5-15 nm. A pesar de su pequeño tamaño, su vida media en la atmósfera es de unas cuantas horas, ya que aumentan su tamaño rápidamente por procesos de coagulación con otras partículas o bien por procesos de condensación. La vía de formación de estas partículas se conoce como nucleación atmosférica o conversión gas-partícula. Los principales precursores gaseosos son el ácido sulfúrico y el amoníaco, con la intervención también de algunos compuestos orgánicos volátiles. Este proceso de nucleación tiene lugar en ambientes tan variados como áreas forestales o penachos de contaminación, viéndose favorecido por descensos en la temperatura y/o incrementos en la humedad relativa. Son partículas principalmente antropogénicas, siendo el tráfico la fuente emisora más importante, por el contacto de los gases de combustión a temperatura ambiente. Asimismo, existe la posibilidad de que puedan ser emitidas directamente a la atmósfera como carbono elemental, procedentes de procesos de combustión a altas temperaturas o de calefacciones domésticas.

- *Moda Aitken (0,02 - 0,1 μm)*

Haciendo honor a su descubridor *John Aitken (en 1897)*, esta moda, perteneciente también a las partículas ultrafinas, presenta diámetros comprendidos entre 0,020 y 0,01 μm . Pueden tener un origen primario tanto natural como antropogénico. Un ejemplo podría ser el hollín producido en los procesos de combustión, principalmente en los motores diesel. También pueden formarse en la atmósfera, a partir de procesos de coagulación de partículas de la moda anterior, por condensación y/o por reacciones en fase líquida (con compuestos inorgánicos).

- *Moda de acumulación (0,1 - 1/2.5 μm):*

Ya pasando a la categoría de partículas finas, se encuentra la moda de acumulación, con la mayor densidad de partículas en el rango 0,15-0,25 μm . En cuanto al límite superior, éste varía en función del campo científico donde se esté estudiando. De esta manera, para ciencias atmosféricas es de 1 μm , mientras que en epidemiología y calidad del aire se amplía hasta los 2.5 μm . Proceden de la moda anterior; las partículas Aitken van aumentando su tamaño por medio de reacciones en fase líquida con las gotas de agua de las nubes. La transferencia de masa es máxima en las nubes, debido a la velocidad de reacción y al gran volumen de agua en las mismas, a pesar del escaso tiempo de reacción. Esto provoca que las partículas de esta moda presenten en el mayor tiempo de residencia en la atmósfera. Como ejemplo de éstas, se pueden citar los sulfatos. El 90 % de los mismos se generan por medio de la reacción de oxidación en fase líquida del dióxido de azufre en las nubes.

- *Moda gruesa* ($>1/2.5 \mu\text{m}$):

Al igual que ocurre con la moda anterior, su tamaño de partida difiere en función de la disciplina que las estudie, con diámetros superiores a $1 \mu\text{m}$ para las ciencias atmosféricas, y a $2,5 \mu\text{m}$ en estudios en epidemiología y calidad del aire. Una de las principales características de esta moda es su reducido número de partículas, aunque presenta una elevada masa. La mayor parte se genera por procesos naturales, como erosión de la superficie terrestre o formación de aerosoles marinos, pero también se originan por procesos antropogénicos, como los procesos de combustión, refinado de petróleo, etc. Considerando un origen secundario, estas partículas pueden ser formadas por la reacción entre las partículas primarias de origen cristalino o marino con los gases presentes en el aire. El nitrato sódico a partir de la reacción entre el ácido nítrico y el cloruro sódico puede ser un ejemplo de lo indicado:



En función de la moda que se trate, el material particulado se distribuye de manera diferente atendiendo al número, superficie y masa de partículas, según lo demuestra un estudio llevado por el Dr. Hans C. Hasson, durante dos semanas en una estación de tráfico en Estocolmo. Los resultados se muestran en la Figura 1.3:

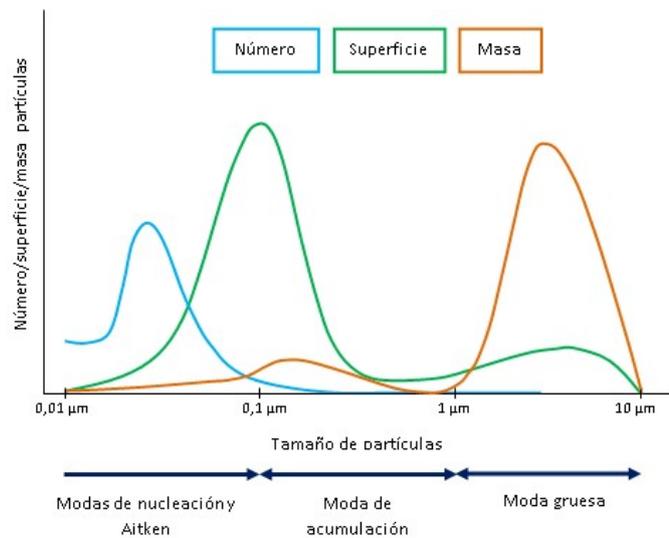


Figura 1.3 – Distribución del material particulado en función del número, superficie y masa de partículas. Distinción de modas.

A). Criterio muestreo selectivo

Cuando se muestrea material particulado para el estudio de la calidad del aire, no se recurre a las modas anteriormente descritas sino a la cantidad de material particulado en un volumen dado. La medida de concentración más habitual es el $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Se establecen cuatro parámetros en función del tamaño de corte de los sistemas de captación, los cuales están basados en el diámetro aerodinámico (d_a). Estos parámetros son:

- **MST**: concentración de partículas suspendidas totales.
- **PM₁₀**: concentración de partículas que atraviesan un cabezal de tamaño selectivo con un $d_a < 10 \mu\text{m}$ y un rendimiento de corte del 50 %.
- **PM_{2,5}**: concentración de partículas que atraviesan un cabezal de tamaño selectivo y un $d_a < 2.5 \mu\text{m}$ con un rendimiento de corte del 50 %.
- **PM₁**: concentración de partículas que atraviesan un cabezal de tamaño selectivo y un $d_a < 1 \mu\text{m}$ con un rendimiento de corte del 50 %.

A). Criterio dosimétrico

Uno de los principales efectos del material particulado sobre el ser humano es la afectación al sistema respiratorio. El criterio que se va a estudiar está fundamentado en la capacidad de las partículas en llegar a cada uno de los compartimentos de dicho sistema (Figura 1.4). Se diferencian tres tipos de partículas:

- **Inhalables:** afectan a la región nasofaríngea. Presentan diámetros entre 30 y 10 μm .
- **Torácicas:** afectan desde la laringe hasta el árbol bronquial. Presentan un diámetro comprendido entre 10 y 2.5 μm .
- **Respirables:** afectan a la región alveolar y tienen un tamaño inferior a 2.5 μm .

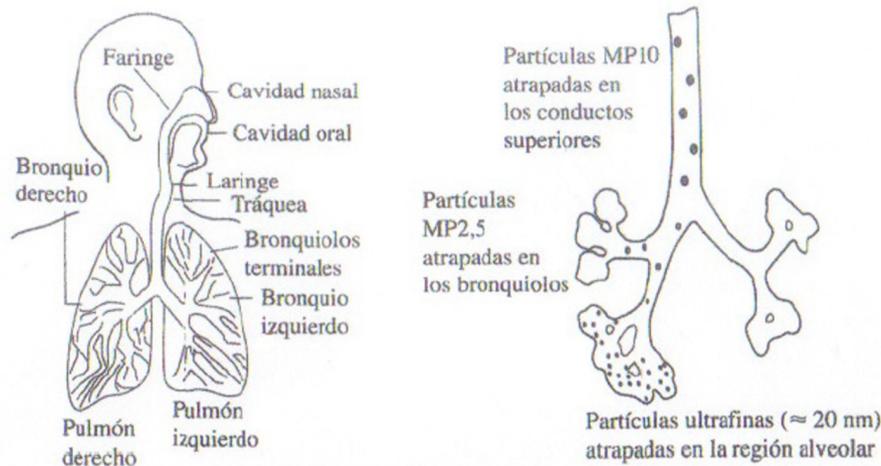


Figura 1.4 – Áreas afectadas del tracto respiratorio humano en función del tamaño de partículas (Figueruelo & Marino, 2004).

✓ **Composición del material particulado**

La composición del material particulado es muy variada, distinguiéndose cuatro grupos:

A). *Material mineral*

De origen predominantemente natural, constituye la fracción mayoritaria de material particulado en cuanto a masa (Jaafar et al., 2014). Estas partículas son emitidas a la atmósfera directamente por la acción del viento sobre la superficie terrestre, tanto por procesos de erosión como por levantamiento de polvo en las zonas desérticas. Constituye la principal fuente natural de material particulado (Gobbi et al., 2019).

A pesar que el polvo procedente de las superficies desérticas constituye el mayor suministro de materia mineral (Brattich et al., 2015), la misma también puede tener un origen antropogénico. Como ejemplo, se pueden citar las actividades de construcción, la minería o la fabricación de cerámicas o cementos, tanto en el desarrollo de la actividad como en la manipulación y transporte de materias primas. El tráfico rodado también puede ser una posible fuente, con la erosión del firme de rodadura.

Debido a su procedencia, son partículas gruesas principalmente y con una composición química muy variada, en función de las características de la región fuente. Teniendo en cuenta la mineralogía propia de las zonas desérticas, predominan los compuestos metálicos como la calcita (CaCO_3), el cuarzo (SiO_3) o la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), y en menor, medida, sulfato de calcio (CaSO_4) y óxidos de hierro (Fe_2O_3), entre otros (*Nowak et al. 2018*). Considerando el resto de actividades mencionadas, se pueden incluir metales tales como el Ba, Zn o Cr, procedentes de la resuspensión del polvo de las carreteras (*Pun et al., 2017; Zhang et al., 2020*).

A). *Aerosol marino*

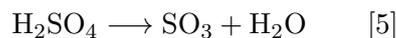
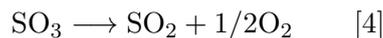
Constituye la segunda mayor fuente de material particulado en cuanto a masa total de emisión a escala global (*Cardoso et al. 2018*). De origen natural y primario, se forma a través de dos vías: ruptura de burbujas de aire que alcanzan la superficie oceánica y agitación de la superficie de mares y océanos por la acción del viento (*EEA Technical Report 2012*). Juega un papel importante tanto en la química como en la física atmosférica (*Li et al., 2016*).

A causa de su origen marino, el compuesto presente por excelencia es el NaCl, aunque también se observan otros iones los de Mg^+ , Ca^+ , K^+ , SO_4^{2-} y HCO_3^- , también presentes en la sal marina. Al ser solubles en agua, su tamaño varía en función de la humedad relativa, aunque, como la materia mineral, se encuentran mayoritariamente dentro del rango de las gruesas.

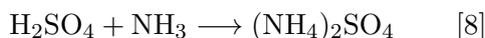
A). *Compuestos inorgánicos*

- *Compuestos de azufre:*

Dentro de este grupo destacan los sulfatos, compuestos originados principalmente a partir de las reacciones de oxidación de sus precursores gaseosos, fundamentalmente el dióxido de azufre (*Zhang et al., 2014*), como se observa en las siguientes reacciones ([4], [5] y [6]).



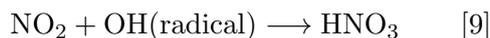
Este ácido sulfúrico disociado reacciona con los componentes ya presentes en la atmósfera, como puede ser el NaCl [7], propio del aerosol marino anteriormente descrito o con componentes gaseosos como el amoníaco, la sustancia con carácter básico más abundante en la troposfera [8].



Entre las fuentes antropogénicas de los sulfatos predomina la combustión de combustibles fósiles como el carbón o el gas natural (*Zhang et al. 2014*). Como fuente natural se pueden citar las erupciones volcánicas (*Pattantyus et al., 2018*). A pesar que gran parte de los sulfatos son de origen secundario, también pueden ser emitidos directamente a la atmósfera formando parte del aerosol marino (*C. Pio et al., 2020*) o procediendo de la material mineral (ej. yeso (CaSO_4)) (*Engelbrecht et al., 2014*).

- *Compuestos de nitrógeno:*

Los compuestos de nitrógeno presentes en la atmósfera son los nitratos y el amonio. Son iones secundarios generados por la reacción de los NO_x y del NH_3 con el resto de componentes presentes en la atmósfera. Comenzando por los nitratos, las reacciones correspondientes son las siguientes ([9] y [10]):



Sus fuentes antropogénicas son las emisiones vehiculares y la combustión de los combustibles fósiles (tales como el carbón o gas natural) (*Zhang et al., 2014*). Los NO_x de origen natural pueden ser generados por procesos de nitrificación en suelos, tormentas eléctricas o incendios forestales.

Aparte de los nitratos inorgánicos, en la atmósfera también se encuentran nitratos orgánicos como el nitrato de peroxiacetilo (NPA), resultado de las combinaciones entre los alquenos y los óxidos de nitrógeno. Se engloban dentro de los oxidantes fotoquímicos, graves contaminantes que tienen la capacidad de oxidar materiales no inmediatamente oxidables por el oxígeno gaseoso. El proceso de formación se presenta en la Figura 1.5.

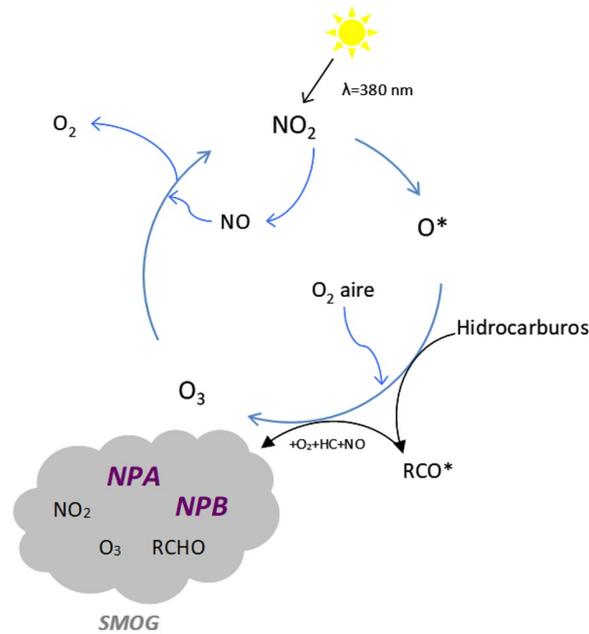
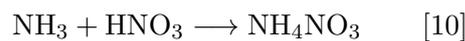
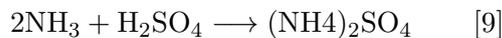


Figura 1.5 – Esquema de formación de los nitratos orgánicos: nitrato de peroxiacetilo (NPA) y nitrato de peroxibencilo (NPB). Elaboración propia a partir de Martín et al., 2015.

En segundo lugar, como ya se comentó, se encuentra el NH_4^+ , generado por la reacción de NH_3 con los dos ácidos mencionados, como se representa en las siguientes reacciones ([11] y [12]).



Entre sus fuentes de emisión se pueden citar los procesos industriales y las actividades agrícolas y ganaderas, con la consiguiente generación de NH_3 , y por consiguiente, de NH_4^+ . No obstante, también puede ser emitido directamente, ya que ambas sales se emplean como fertilizante (Ye et al., 2015; Speight, 2017), o por la quema de biomasa (Wu et al., 2020).

- *Especies metálicas:*

Se encuentran en la atmósfera normalmente a niveles traza (abundancia $\leq 0,1\%$ en masa o niveles de concentración $< 1 \text{ mg/l}$). Se pueden diferenciar entre metales ligeros como el Na o el Ca, y metales pesados, como el Fe, Zn, Cd o Cu. Químicamente, se consideran metales pesados a aquellos que presentan una densidad igual o superior a cinco veces la densidad del agua. No todos los metales pesados se consideran tóxicos para el medio ambiente salvo metales como el Hg, Pb, Cd, Tl, Cu, Zn o el Cr. Por tal motivo, cuando a contaminación ambiental se refiere, el término "metales pesados" engloba a aquellos que presentan efectos medioambientales semejantes

a los metales mencionados con anterioridad. Esto lleva a que el Al, el Be o el Ti, también sean considerados como metales pesados, a pesar de que presentan densidades bajas, iguales a $2,70 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1,85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $4,51 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Dentro de este grupo, también se considera al As, a pesar de considerarse un semi-metal. Éste además de tener una densidad alta ($5,72 \mu\text{g}/\text{m}^3$), presenta propiedades de carácter ambiental que hacen posible que sea englobado en dicho grupo (Doménech y Peral, 2006).

La peligrosidad de estos metales reside en que no son fácilmente degradables, ni química ni biológicamente. Además, presentan la capacidad de bioacumularse y biomagnificarse (se acumulan en los organismos vivos, alcanzando concentraciones mayores que las que se obtienen en alimentos o medioambiente, aumentando dichas concentraciones a medida que se asciende en la cadena trófica). Esto provoca efectos tóxicos de tipología diferente, puesto que los seres humanos no han desarrollado vías para combatir sus efectos (tomado del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación del Gobierno de España).

Como fuentes de emisión para los primeros, se tiene el aerosol marino, principal responsable de Na particulado atmosférico (Morillas et al., 2016), o el polvo mineral, que aporta Al, Ca, Fe, K o Si (Lokorai et al., 2021). Asimismo, estos metales pueden tener también contribución antropogénica, como puede ser la combustión de carbón. Como ejemplo de esto se encuentra el Ca, que puede ser emitido a la atmósfera en la industria cementera, en actividades de construcción de edificios o en los gases de escape de vehículos (Ghosh et al, 2018). En el caso del potasio ocurre algo similar. Con un origen natural como puede ser el crustal y el aerosol marino, este metal se considera también como indicador de la quema de biomasa de leña y vegetación (Ghosh et al, 2018).

En el segundo tipo, se incluyen metales como el Cu, Ti, Zn, Cd, Co, Cr, Li, Mg, Ni, Se o V, procedentes principalmente de fuentes antropogénicas, aunque también pueden tener un origen natural como ocurre con Ti y Mn. Las fuentes antropogénicas son las siguientes:

1. *Actividades mineras*: en ellas se emiten metales tales como As, Cd, Cu, Ni, Pb y Zn, tanto en las actividades de extracción de minerales, como en la manufactura y transporte, con la consiguiente pérdida del metal (Blandet et al., 2019; Schneider et al., 2019).
2. *Fundición*: el procesado de minerales para obtener el metal en cuestión emite partículas metálicas a la atmósfera, siendo una fuente predominante sobre todo para elementos volátiles tales como el Cd, As, Pb o Tl (Doménech y Peral, 2006).
3. *Industria metalúrgica*: debido al procesado térmico genera metales en forma de partículas

- de aerosol. Como ejemplo, se pueden citar el Cr, Cu, Mn, Pb, Sn, Zn o Co (*Sadeghi, 2020*).
4. *Corrosión metálica*: como los tejados galvanizados (recubiertos con Zn) (*Doménech y Peral, 2006*).
 5. *Agricultura*: uso de fertilizantes a base de fosfatos y de compuestos fitosanitarios (pesticidas, herbicidas o fertilizantes). Ejemplos: As, Cu, Cd, Mn, Pb, Zn.
 6. *Uso de calefacción*: en las que se pueden citar metales como Hg o Cd.
 7. *Incineración de residuos urbanos y biomasa*: Cr, Cu, Mn, Ni, Zn, Hg, Cd, Tl, As. *Akbari et al. 2021*).
 8. *Quema de combustibles fósiles (principalmente carbón)*: esta actividad genera una considerable cantidad de metales, los cuales están presentes en el combustible en cuestión en pequeñas cantidades. A altas temperaturas, estos metales se volatilizan, siendo incorporados a la atmósfera en las cenizas volátiles. A modo de ejemplo: Mn, Co, Ni, Cu, Cd, Cr, Zn, As, Sb, Se, V (*Manousakas et al., 2015*).
 9. *Tráfico*: los productos de escape de los vehículos de motor llevan consigo metales, tales como el Mn, utilizándose como aditivo en las gasolinas sin plomo. Por otro lado, la abrasión de los neumáticos y frenos originan la emisión de Zn y Cd. Además de estos metales, también se pueden encontrar en las emisiones de vehículos metales como el Cu, Ni o Co (*Saggu et al., 2020*)

En cuanto al tamaño, los metales originados a partir de fuentes naturales como resuspensión del polvo o antropogénicas como las actividades agrícolas o la producción de cemento, entre otras, se encuentran principalmente como partículas gruesas. En cambio, los metales en partículas finas son emitidos por procesos de combustión, emisión del tráfico, entre otras (*Bryd et al., 2011*). Asimismo, en la atmósfera se pueden encontrar en forma elemental o formando sales, influyendo éste hecho en su tamaño.

A). *Compuestos del carbono*

Dentro de este grupo, se incluyen todas aquellas especies que presenten un átomo de carbono en su estructura. De esta manera, se distinguen tres subgrupos: carbono elemental, materia orgánica y materia inorgánica.

El carbono elemental, debido a su gran capacidad de absorción de la radiación, con naturaleza grafitica, es el equivalente al "black carbon". Se encuentra en el rango de partículas ultrafinas emitidas directamente a la atmósfera por medio de procesos de combustión incompletos.

La materia orgánica, por su parte, hace alusión a aquellas especies con cadenas de carbono, como los hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles (COV) tanto naturales como antropogénicas. En el primer caso, se pueden citar los terpenos y aceites vegetales emitidos por los bosques de coníferas y las grandes manchas arbóreas (el α -pineno o el isopreno). Teniendo en cuenta la actividad humana, se citan el tráfico, la producción de productos químicos orgánicos o el refinado del petróleo como posibles fuentes de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). Pero estas partículas no sólo tienen un origen primario; pueden formarse in situ en la atmósfera mediante procesos de condensación de los COVs, generados tanto natural como antropogénicamente.

Por último, es posible encontrar en el aire cantidades limitadas de carbono en forma de carbonatos, constituyendo así la materia inorgánica. Principalmente, se encuentra en forma de CaCO_3 y MgCO_3 , de origen tanto natural como antropogénico.

1.3.2. Efectos del material particulado

Existe una gran multitud de efectos del material particulado, los cuales se detallan a continuación

✓ *Seres humanos*

El material particulado es considerado como uno de los contaminantes más perjudiciales para el ser humano, siendo el responsable de graves enfermedades respiratorias y cardiovasculares (*Bottle et al., 2020; Kyung y Jeang, 2020*), provocando, incluso, muertes prematuras (*Burnet et al., 2018*). Estudios realizados han demostrado que este contaminante atmosférico puede causar alrededor de 3,3 millones de muertes prematuras anualmente en todo el mundo (*WHO, 2012; Mamali et al., 2018*) La gravedad de sus efectos sobre este sistema va aumentando conforme disminuye el tamaño de partículas (*Bottle et al., 2020*). Las de mayor tamaño quedan retenidas

en la nariz y faringe, donde pueden crear episodios de rinitis, alergia o sinusitis. Partículas más pequeñas ($PM_{2,5}$) penetran en la región pulmonar atravesando, en el caso de las partículas ultrafinas (PM_1), la barrera alveolo-capilar, pasando al sistema sanguíneo o linfático, siendo afectados otros órganos como el tracto gastrointestinal.

✓ *Vegetación terrestre y organismos fotosintéticos*

El material particulado también resulta perjudicial para las plantas; al depositarse en las hojas tamponan los estomas, dificultando los procesos de fotosíntesis y retrasando su crecimiento. En cambio, en los organismos fotosintéticos marinos (fitoplancton), diversos metales presentes en el material particulado sirven como micronutrientes una vez son incorporados al océano (*Gallisai et al., 2014*). Si bien es cierto este papel vital, en elevadas concentraciones dichas especies pueden presentar efectos tóxicos sobre estos organismos (*Yang et al., 2019*).

✓ *Clima*

El clima del planeta también se ve afectado por el material particulado influyendo en el balance de radiación terrestre por medio de dos vías. La primera de ellas, directa, absorbiendo y dispersando la luz solar entrante, como puede ser el caso de las partículas del "black carbon"; la segunda, indirecta, al actuar como condensador de nubes y formación de núcleos de hielo. En conjunto, esto provoca un enfriamiento global de la Tierra, con un forzamiento de $-1W/m^2$ en la parte alta de la atmósfera (*Zhang et al., 2014*).

✓ *Materiales de construcción y estructuras*

En primer lugar, se tiene la degradación de los mismos, aumentando su velocidad de corrosión. Esto es más evidente en zonas costeras, debido a la composición del aerosol marino, basado en iones cloruros (*Morillas et al., 2020*). En segundo lugar, algunas partículas como las emitidas por el tráfico o las generadas en los tubos de escape de los vehículos a motor, poseen una gran densidad óptica y ennegrecen las superficies receptoras.

✓ *Efecto óptico*

Sin duda el más visible, ya que reduce la visibilidad. Este efecto se acusa cuando la humedad relativa es alta, ya que, por procesos de condensación, se origina la aparición de nieblas y brumas (<https://www.epa.gov/pm-pollution/health-and-environmental-effects-particulate-matter-pm>, consultado 05 de agosto de 2020). En presencia de polvo sahariano en suspensión, la visibilidad puede verse reducida hasta 1 km.

1.4. Marco normativo

La evolución de la legislación en lo referente al material particulado es la que se muestra, muy brevemente, en el gráfico adjunto (Figura 1.6).

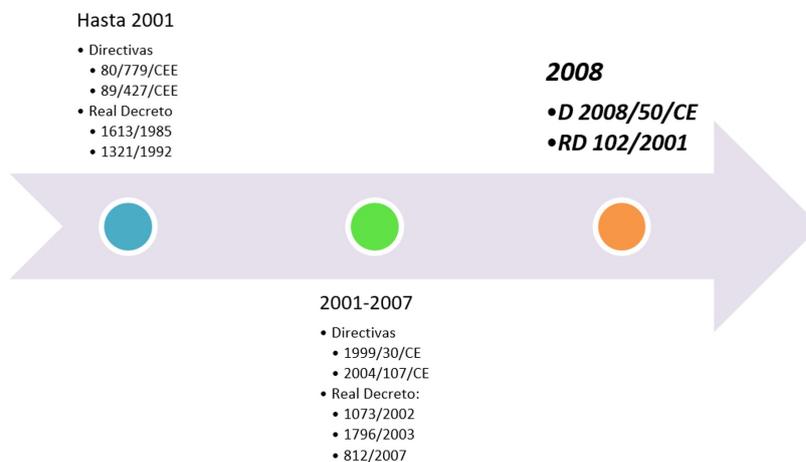


Figura 1.6 – Evolución de la normativa sobre el material particulado.

A nivel nacional, el control sobre las emisiones de este contaminante atmosférico se llevó a cabo mediante la concentración de humos negros y de la materia total en suspensión (MST), a través de los *RD 1613/1985* y *1321/1992*, derivados de las *Directivas 80/779/CE* y *89/427/CE*. En 2001, la *Directiva 1999/30/CE* establece nuevos estándares sobre la calidad del aire; a nivel nacional, se traduce en la incorporación del parámetro PM_{10} para el control del material particulado, en vez de los humos negros y la MST (*RD 1073/2002*). En 2008, se sustituyen las Directivas anteriores por la *Directiva 2008/50/CE*, la cual, entre otras cosas, permite el control de la fracción fina ($PM_{2,5}$) del material particulado, debido a la peligrosidad que presenta para la salud humana. En España, se legisla por medio del *RD 102/2011*, derogando a los RD anteriores (*1073/2002*, *1796/2003* y *812/2007*), permitiendo así unificar el control de la calidad del aire en un único documento legislativo. Actualmente, en lo que a valores límite se refiere, se continúa con dicha normativa, los cuales se recogen en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 – Valores límites establecidos para PM_{10} y $PM_{2,5}$ según la *Directiva 2008/50/CE*

| PM_{10} | | | |
|---------------|---|----------------------|---------------------|
| Periodo medio | Valor límite | Margen de tolerancia | Fecha objetivo |
| 1 día | $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ (≤ 35 veces/año) | 50 % | En vigor (1/1/2005) |
| Año civil | $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ | | En vigor (1/1/2005) |
| $PM_{2,5}$ | | | |
| Periodo medio | Valor límite | Margen de tolerancia | Fecha objetivo |
| Año civil | $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ | | 1/1/2020 |

En base a estos valores límites, se ha establecido el índice de la calidad del aire (ICA), entendiéndose como un indicador de calidad del aire diario. En el caso de Canarias, se encuentra la *Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire*, del Gobierno de Canarias, distinguiéndose tres categorías partiendo de las concentraciones de PM₁₀ (Tabla 1.2).

Tabla 1.2 – Categorías de la calidad del aire de la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire, Gobierno de Canarias

| Índice de calidad del aire (ICA) | PM ₁₀ (24h, µg/m ³) |
|----------------------------------|--|
| Buena | >50 |
| Regular | ≥50-90 |
| Mala | ≥90 |

Capítulo 2

Zona de estudio

El estudio desarrollado en esta tesis se realizó en Gran Canaria (Islas Canarias). En este capítulo, se comentarán dos rasgos importantes a la hora de estudiar la contaminación por material particulado: la climatología propia de lugar y las fuentes predominantes del mismo.

2.1. Climatología en Canarias

Debido a su situación geográfica, las islas se ven afectadas por las llegadas de determinadas masas de aire, que dan lugar a tres tipos de clima diferentes. Estos se muestran en la Figura 2.1, junto a algunas de sus principales características:

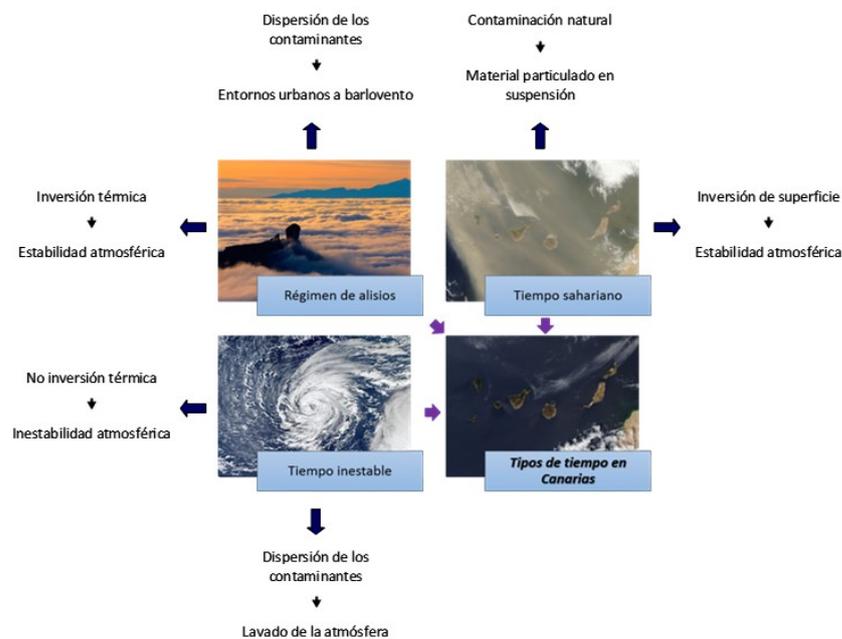


Figura 2.1 – Tipos de clima en Canarias.

- *Régimen de alisios*

Las Islas Canarias se encuentran entre 28-29° desde el Ecuador, muy próximas al trópico de Cáncer. Debido a esta cercanía, el clima del archipiélago debería ser más caluroso; en cambio no es así, debido a la entrada de una masa de aire tropical marítima, conocida como vientos alisios. Se tratan de vientos constantes que soplan desde las zonas polares de los dos hemisferios (altas presiones) a las zonas ecuatoriales (bajas presiones). En el caso de Canarias, son debidos a las diferencias de altas presiones, situadas al norte, que se corresponden con el anticiclón de las Azores, y las de bajas presiones, situadas al sur del archipiélago. Debido a su situación latitudinal y a la proximidad del anticiclón de las Azores, las islas se ven afectadas durante casi todo el año por estos vientos, confiriéndoles más humedad y suavizando las temperaturas, con una atmósfera bastante estable.

Estos vientos presentan dos componentes en Canarias: vientos alisios inferiores, frescos y húmedos, procedentes del NE y vientos alisios superiores, procedentes del NO, cálidos y secos. Las diferencias de temperatura y humedad entre ambos dan lugar a unos de los rasgos climatológicos de Canarias: una estructura vertical anómala, con la presencia de una capa de inversión térmica^o, dando lugar a dos regiones bien diferenciadas: la capa de mezcla marítima en la baja troposfera y la troposfera libre. Las propiedades de esta capa de inversión no son constantes. Comenzando por la altura, se tiene que oscila entre los 600 m en verano y los 1700 m en invierno. En cuanto al espesor, el mismo puede adquirir valores de unos pocos metros hasta un millar. Por último, la intensidad de la misma es variable, desde unas pocas décimas de grado hasta llegar a rabasar los 10 °C.

Como consecuencia de esta capa de inversión, el aire en la parte inferior es más turbio, disminuyendo la temperatura a medida que va aumentando la altura; el aire de la parte superior es más limpio, invirtiéndose el perfil de temperatura con la altitud. Estas frecuentes inversiones térmicas hacen que sea mucho más importante la circulación horizontal del aire que la vertical, impidiendo los ascensos del mismo o fenómenos convectivos que dan lugar a precipitaciones. De ahí, que en régimen de alisios la estructura de la atmósfera es estable, con lloviznas sólo en el norte de las islas. Esto da lugar a la formación del conocido manto de nubes; nubosidad estratiforme, muy persistente que se estanca en las vertientes septentrionales de las islas, con altitudes mayores que la capa de inversión. Esta capa de nubes está constituida por minúsculas gotas de agua, que no se ven afectadas por la acción de la gravedad a causa de su tamaño, y no precipitan en forma de lluvia, quedando a merced del viento. Debido a la altitud de algunos relieves insulares, estas nubes quedan atrapadas, creando ambientes muy húmedos, con escasa visibilidad a causa de la niebla. Además de esta estabilidad atmosférica, debido a que los vientos alisios inferiores

(frescos y húmedos) discurren a nivel del mar y de forma prácticamente continuada desde mayo a octubre, son los responsables de la dispersión de contaminantes en las zonas de barlovento.

Cuando al anticiclón de las Azores se desplaza hacia el Océano Pacífico, se produce la intrusión de dos masas de aire, la sahariana o la polar marítima, dando lugar a dos tipos de climas totalmente opuestos entre sí. Los mismos se detallan a continuación.

1. *Tiempo inestable*

La estabilidad atmosférica descrita anteriormente se ve afectada por las advecciones de masas de aire tanto polar marítima como polar continental, con una frecuencia destacada en invierno, cuyo centro de presión asociado es la borrasca del Frente Polar, con vientos dominantes del NW. Este tipo de tiempo es el responsable de la mayoría de las precipitaciones que ocurren en el Archipiélago, con temperaturas bajas y humedad relativa alta.

Las invasiones de estas masas de aire se producen a altitudes altas, sobre los 1500 – 2000 m, por encima de la capa de inversión térmica. Al llegar cargadas de aire frío, la inversión térmica típica desaparece, al no existir esa diferencia de temperatura. Esto deja lugar a un fuerte gradiente vertical, ocasionando el tiempo inestable correspondiente. En lo que a contaminación se refiere, durante este tiempo, se produce la eliminación de los contaminantes, básicamente, por el lavado de la atmósfera a causa de las marcadas precipitaciones.

▪ *Tiempo sahariano o tiempo del sur*

Debido a su gran proximidad al continente africano, el archipiélago canario se ve afectado por la llegada de masas de aire tropical continental procedente del Sáhara, cuyo centro de presión es una depresión térmica, con vientos dominantes del SE. Los rasgos climatológicos de este tiempo son aumento térmico, disminución considerable de la humedad relativa y escasas precipitaciones y, por consiguiente, una estabilidad atmosférica. Dicha estabilidad se debe a la presencia de una inversión de superficie.

Los tres tipos de climas anteriores son genéricos del Archipiélago; en cambio, debido a que se trata de un territorio fragmentado, se encuentran diferencias entre las islas, distinguiendo, en función de la latitud, islas bajas, intermedias y altas. Entre estas últimas se sitúa Gran Canaria, ya que su pico máximo sobrepasa la capa de inversión, alcanzando la zona de aire limpio y seco, con la componente superior de los alisios. Asimismo, dentro de una misma isla, se producen

los denominados "microclimas". Estas diferencias dan lugar a dos vertientes en las islas. En el esquema adjunto (Figura 2.2), se observan las características de cada una.

| Vertiente norte | Vertiente sur |
|--|---|
| <p style="text-align: center;">Zona baja Hasta 200m. Influencia brisas marinas. Entre 200-600m. Pérdida de influencia del mar. Oscilaciones de temperatura</p> <p style="text-align: center;">Zona media Entre 600-1500m. Clima frío y húmedo. Nubes</p> <p style="text-align: center;">Zona alta Superior a 1500m. Sólo en islas altas. Aire seco y cálido</p> | <p style="text-align: center;">Zona baja Costera y seca. Mayor aridez y mayor variación de temperatura</p> <p style="text-align: center;">Zona media Precipitaciones fuertes e intensas. No influencia benefactora de los alisios.</p> <p style="text-align: center;">Zona alta Similar a la vertiente norte</p> |

Figura 2.2 – Características climatológicas de las vertientes norte y sur de las islas.

2.2. Fuentes del material particulado en Canarias

2.2.1. Fuentes antropogénicas

En cuanto a las fuentes antropogénicas del material particulado en Canarias, se citan, en primer lugar, las centrales térmicas. El 95% de la energía eléctrica es generada por procesos de combustión, a través de diez centrales termoeléctricas, distribuidas por todo el Archipiélago (*Gobierno de Canarias, Consejería de Transición Ecológica, Lucha contra el Cambio Climático y Planificación Territorial*). En Gran Canaria se encuentran la Central Térmica de Juan Grande (en San Bartolomé de Tirajana, con 697MW de potencia (*Informe de Declaración Ambiental de la Planta Térmica de Juan Grande, 2019*) y la Central Térmica de Jinámar (en Las Palmas de Gran Canaria, con 415,6MW de potencia). A la generación de energía, se suman el tráfico rodado y marítimo como segunda fuente antropogénica predominante. Esto se muestra en el gráfico adjunto tras el estudio de emisiones en Canarias en 2012 (Figura 2.3).

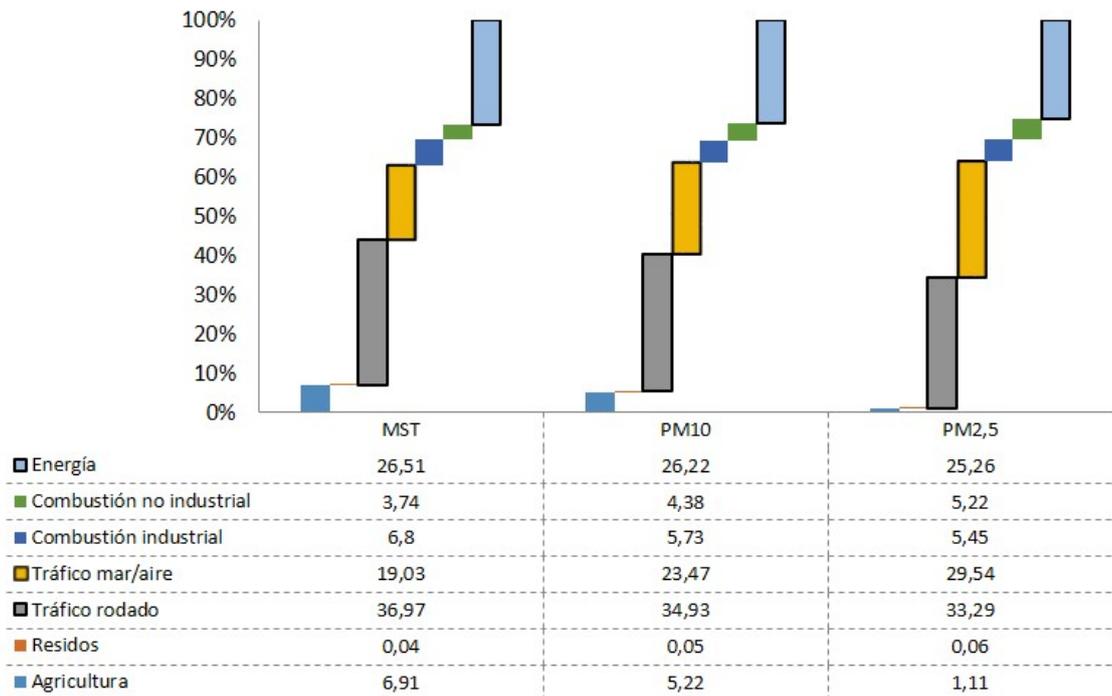


Figura 2.3 – Porcentaje de emisión de fuentes de origen antropogénico en Canarias.

2.2.2. Fuentes naturales

Entre las fuentes de origen natural presentes en Gran Canaria se encuentran el aerosol marino, por su carácter insular y, las entradas de polvo sahariano, por su gran cercanía al continente africano, conocidas como “calimas”. El origen natural de ambas fuentes no significa su inocuidad a lo que efectos se refiere. El aerosol marino afecta al forzamiento radiactivo (*Kang et al., 2019*), a la carga eléctrica atmosférica, por la cantidad de iones que libera (*Mallet, 2018*), además de intervenir en procesos de corrosión de los materiales de las zonas cercanas a su emisión (*Yu et al., 2019; Teresa Palomar et al., 2017*) y deterioro de materiales como el yeso por la migración de iones (*Morillas et al., 2015*). Por último, en ambientes marinos y costeros, la acidez del aerosol es mayor, por su alto contenido en cloruros y sulfatos (*Zhou et al., 2018*).

La importancia del polvo sahariano no es menor, sino todo lo contrario, afectando, incluso al ser humano. Según *Stafoggia et al. (2016)*, los efectos en la salud humana del polvo sahariano pueden ser equiparables con los del aerosol antropogénico. El aumento considerable en la concentración de partículas menores de $10\ \mu\text{m}$ provoca un repunte de las enfermedades respiratorias, como el asma (*Díaz et al., 2017*), además de ser un medio adecuado para la supervivencia y proliferación de microorganismos perjudiciales para la salud (*Díaz et al., 2017; Federici et al., 2018*).

Además, debido a su procedencia desde el norte de África, dicho polvo llega a las islas enriquecido con contaminantes de origen antropogénicos, procedentes de las industrias de Argelia y Marruecos. Esto se reafirma con los estudios realizados por *Querol et al (2009)* en la Península Ibérica y Melilla.

No sólo por los efectos que produce dicho polvo y la carga antropogénica asociada sino por la gran frecuencia con la que las islas son sometidas a estas masas de polvo, su estudio es de gran importancia. En el siguiente epígrafe se tratará con mayor detalle.

2.3. Polvo sahariano y Canarias

Las regiones áridas y semiáridas son las principales fuentes de materia mineral del planeta (*Gobbi et al., 2019*). Se encuentran localizadas en el denominado “cinturón de polvo”, que comprende los desiertos entre el Norte de África hasta Mongolia-China (*WMO, 2018*). De dicho cinturón, destaca el desierto del Sáhara, con un 70 % de contribución de las emisiones de materia mineral a nivel mundial (*Michèlle van der Does et al., 2018*).

Debido a las altas temperaturas alcanzadas durante el día y a la escasa humedad relativa (<10%), regularmente se produce una resuspensión masiva de grandes cantidades de sedimentos que llegan a alcanzar varios kilómetros de altura, creándose un flujo de aire vertical. El desplome de temperaturas durante la noche provoca que dichas partículas se queden durante bastante tiempo suspendidas en la atmósfera. Debido a la acción de los vientos, estas masas de aire cargadas de partículas, de diferentes niveles de concentración, recorren miles y miles de kilómetros, adquiriendo diferentes rutas en función de la climatología (*Cuadros et al., 2015; Gross et al., 2016*).

La ruta principal de transporte de este tipo de polvo se sitúa en dirección oeste, cruzando el Océano Atlántico, llegando hasta América (*Mandija et al., 2018*). A lo largo de este recorrido, el Archipiélago Canario se ve bastante afectado, a causa de su gran cercanía a continente africano, como se ya comentó anteriormente.

A continuación, se desarrollan cuáles son las principales fuentes de este polvo, la frecuencia con la que se producen y afectan al Archipiélago, estacionalidad de los episodios, culminando con los principales efectos que producen estas advecciones.

2.3.1. Zonas fuente de polvo sahariano en Canarias

A causa de la gran extensión que presenta el desierto del Sáhara, se establecen varias localizaciones de marcada emisión de polvo (*Gross et al., 2016*). Entre ellas, se citan la Depresión de Bodèlè en la República del Chad (la más importante) (*H. von Suchodoletz et al., 2014*), la zona Centro de Egipto-Sudán del Norte y la Sur de Argelia-Norte de Malí (cerca de Ahaggar massif), entre otras.

En el caso de Canarias, la emisión de polvo se produce al noroeste de África, comprendiendo los países de Sáhara Occidental y parte de Mauritania, Marruecos y Argelia, encontrándose algunas diferencias entre las llegadas de este material particulado en función de la estacionalidad, como se muestra en la Figura 2.4 (*Alonso-Pérez, 2007*).

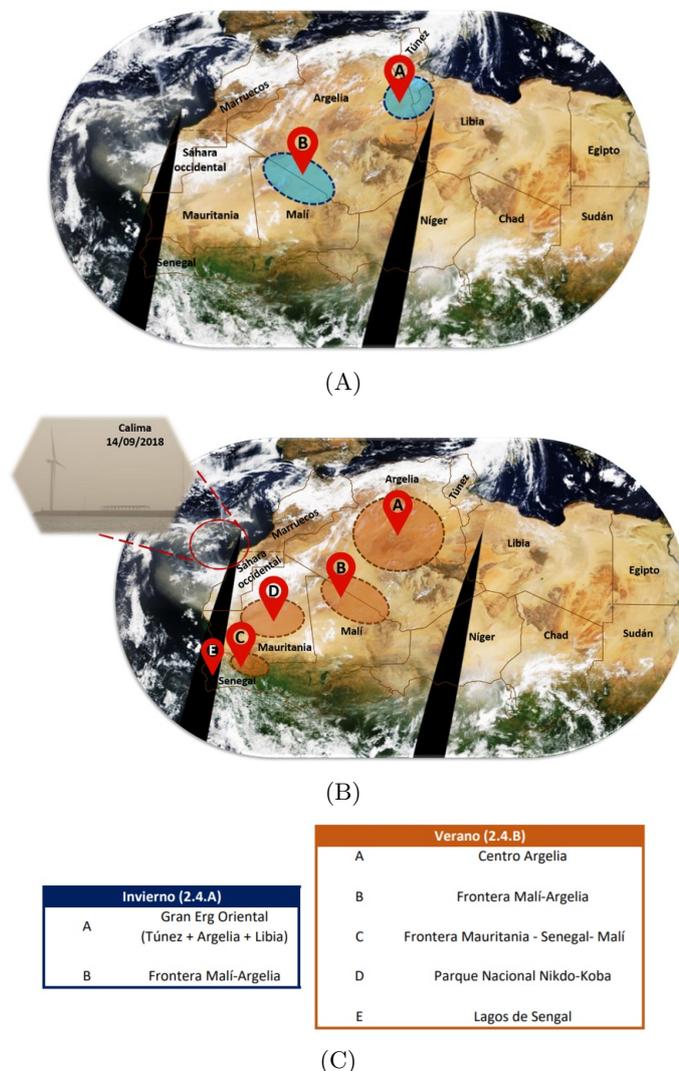


Figura 2.4 – Fuentes de polvo sahariano en Canarias en invierno (A) y verano (B). El episodio mostrado en la figura se produjo el 14/09/2018, originado por una tormenta ocurrida en Marruecos, provocando una gran entrada de polvo a las islas. En la última imagen se muestra la leyenda correspondiente.

2.3.2. Frecuencia y estacionalidad

No sólo existen diferencias en las fuentes de emisión del polvo sahariano según la estacionalidad, sino también en la frecuencia e intensidad de cada episodio, ya que la llegada de los mismos viene determinada por ciertos procesos a escala sinóptica.

En cuanto a la frecuencia, estas advecciones de polvo son predominantes durante los meses correspondientes a la época fría, con menor incidencia durante la primavera. Estos resultados son avalados por los estudios realizados por *Dorta (1999)*, *Gelado et al., (2002)*, *Sarthou et al. (2003)*, *Alonso-Pérez (2007)* y *Querol et al. (2008)*, entre otros. En el gráfico adjunto (Figura 2.5), se presenta una distribución de los episodios de calima ocurridos en los últimos diez años en Canarias.

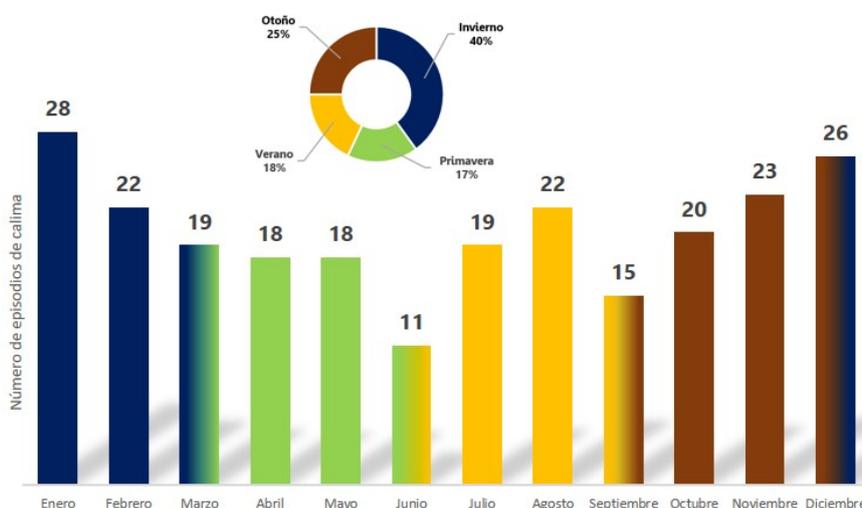


Figura 2.5 – Distribución mensual y porcentual de los episodios de calima ocurridos durante los últimos diez años. Elaboración propia a partir de los informes elaborados por el CSIC, CIEMAT y Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente del Gobierno de Canarias.

Respecto a la intensidad de los episodios, se encuentran marcadas diferencias entre las estaciones fría y cálida, generándose dos vías de entrada (*Hans von Suchodoletz et al., 2013*), dominadas por la presencia de un anticiclón del Norte de África.

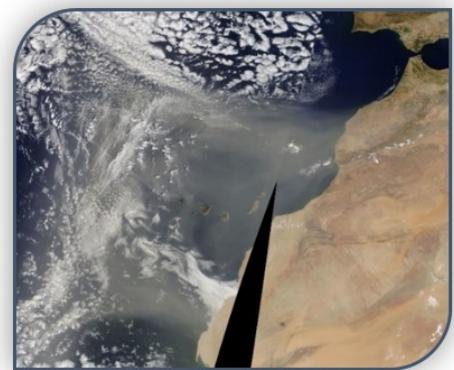
En la época fría, las chimeneas cargadas de partículas originadas sobre el Sáhara por el calentamiento excesivo y la baja humedad relativa cubren la baja troposfera, a alturas inferiores a los 2 km, invadiendo, incluso, capas inferiores a la de mezcla. Debido a que el citado anticiclón se desplaza longitudinalmente entre la zona atlántica y el mar Mediterráneo, estas intensas plumas de polvo llegan a Canarias, ocasionando los episodios más intensos del año. Por lo tanto, en estas circunstancias, sí se superan de manera considerable los valores de PM_{10} a nivel

superficial, llegando incluso a los $800 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Los episodios ocurridos al final de la estación, comienzo de la primavera suelen venir acompañados de precipitaciones, dando lugar a lo que se conoce como “lluvia de barro”.

Durante el verano, se produce un intenso calentamiento de la superficie desértica del Sáhara, lo cual provoca marcados procesos de inyección vertical de partículas hasta niveles altos de la atmósfera. Asociado a dicho calentamiento, se produce una baja térmica norteafricana, situando al anticiclón norteafricano en altura y reduciendo el efecto del anticiclón de las Azores. Ambas condiciones favorecen el desplazamiento de la masa de polvo originada hacia las Islas Canarias. Dicha masa de polvo es menos intensa que la generada durante el invierno, pero se produce de forma casi continua, conociéndose con el nombre de “capa de aire sahariano”. Debido a que las intrusiones de polvo se producen en altura, las concentraciones de material particulado en superficie no se ven muy afectadas, salvo que las condiciones meteorológicas permitan un ligero transporte vertical.



(A)



(B)

Figura 2.6 – Episodio de calima en superficie-estación fría (26/02/2002) (A) y en altura-estación cálida (09/08/2017) (B). Imágenes tomadas del satélite MODIS-Terra.

Aparte de lo descrito anteriormente, se pueden producir entradas puntuales de polvo sahariano en Canarias debido determinadas situaciones de inestabilidad sobre el continente africano que da lugar a tormentas de arena en el Sáhara y norte de Argelia. Estas entradas de polvo son muy breves pero intensas, teniendo lugar en la baja troposfera. Suelen ir acompañadas de precipitaciones y ocurrir durante el otoño e inicio del invierno.

2.3.3. Efectos

Los efectos del polvo sahariano cubren un gran abanico de sectores afectados, que van desde el sanitario hasta el socioeconómico, como se puede ver en el diagrama siguiente (Figura 2.7).

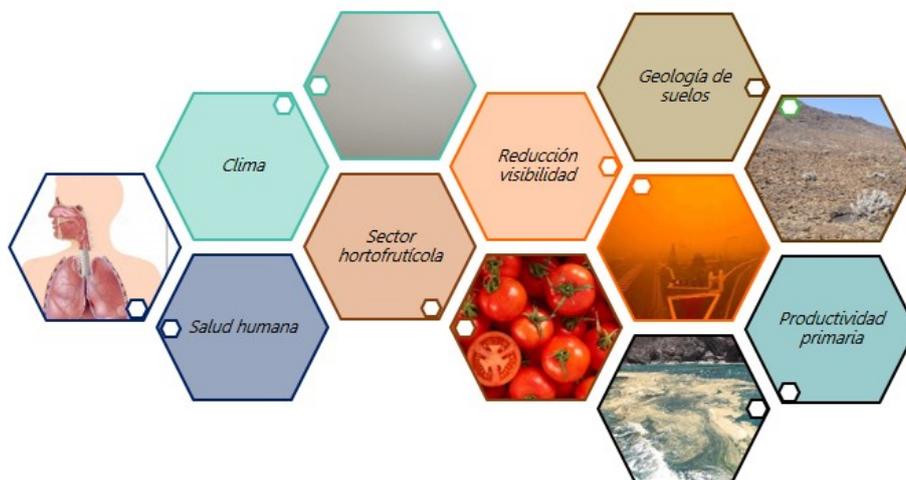


Figura 2.7 – Resumen gráfico de los efectos del polvo sahariano

Reiterando lo dicho en el epígrafe 2 de este capítulo, durante la llegada de estos eventos, se produce un repunte en las **enfermedades respiratorias**, entre las que se pueden citar el asma o la rinitis o enfermedades más severas, causando la muerte del individuo. Aunque la granulometría predominante es la gruesa, llegando incluso a los $25 \mu\text{m}$, estos eventos están cargados también de partículas pequeñas, inferiores a los $10 \mu\text{m}$ que penetran en el sistema respiratorio y alcanzan zonas más amplias cuanto más pequeñas son. No sólo la granulometría del material particulado es fundamental, sino también su composición química y biológica.

Otro de los sectores implicados en el **hortofrutícola**. Debido al depósito de este material particulado en las frutas, se producen efectos tales como alteración de la velocidad de maduración o disminución de la efectividad de la polinización, entre otros. Como ejemplo, se puede citar el cultivo de tomate. Durante intrusiones severas de calima, las pérdidas ocasionadas en este cultivo pueden oscilar entre un 15-30% (*Proyecto Climaat*).

Como es lógico, el efecto más notorio es la **reducción de la visibilidad**. Durante episodios intensos, ésta se reduce por debajo de los 3000 m. Este efecto tiene sus mayores repercusiones en el transporte, sobre todo, en el aéreo. A modo de ejemplo, el pasado 5 de febrero, tres vuelos con destino a La Palma tuvieron que ser desviados por la intensa calima que azotaba dicha isla (Figura 2.8).



Figura 2.8 – Nota de prensa del periódico La Provincia, con la cancelación de vuelos a causa de la calima. 05/02/2019.

Por último, no sólo el clima se ve afectado, puesto que, durante el evento, se hacen notar los rasgos termohigrométricos propios de desierto, como aumento de temperatura o humedad relativa considerablemente baja. Las entradas de calima alteran la composición del suelo, con un 30 % del material procedente de la calima. Se ha notificado en islas como Lanzarote o Fuerteventura la presencia de cuarzo o mica, minerales cuya génesis no guarda relación con la geología basáltica de estas dos islas. El océano también es receptor de este material particulado, con depósitos extraordinariamente mayores que en tierra firme. Diversos estudios señalan que los ciclos bioquímicos de elementos trazas y nutrientes se ven afectados por la presencia de partículas en este material litogénico, trayendo consigo *modificaciones en la productividad marina*. En los últimos 15 años, el Archipiélago ha sido testigo de varios "blooms" de una cianobacteria, la *Trichodesmium spp*, organismo fijador de nitrógeno atmosférico, contribuyendo con prácticamente la mitad de la fijación de nitrógeno en los océanos. Dichos episodios ocurrieron en agosto de 2004, octubre de 2011 y, más recientemente, durante los meses de verano de 2017 (Figura 2.9). Este último fue de mayor envergadura y duración, de ahí, su mayor relevancia. Uno de los factores comunes entre los tres episodios de blooms fue la *intrusión de polvo sahariano*, con su consiguiente depósito de hierro y fósforo, nutrientes esenciales para el desarrollo de estos microorganismos.



Figura 2.9 - Bloom de Trichodesmium en La Garita, Telde. Imagen tomada del periódico CanariasAhora.

Capítulo 3

Metodología

Como ya se expuso al comienzo, uno de los objetivos principales de esta tesis es la contribución de fuentes. Para su realización, como paso previo y con carácter retrospectivo, se han aplicado técnicas clúster a las concentraciones de PM_{10} y $PM_{2,5}$, clasificando la serie temporal en diferentes regímenes de concentración. Las técnicas utilizadas fueron los modelos ocultos de Markov (HMM) y los modelos de mixtura finita (FMM). El análisis de contribución de fuente propiamente dicho se realizó con modelos receptores, aplicando la factorización de la matriz positiva, a partir de la caracterización química de material particulado, constituyendo la fase prospectiva. Para determinar el efecto del material particulado atmosférico sobre el fitoplancton marino se usaron los modelos de mixturas finitas. En la Figura 3.1 se muestra, a modo de resumen, la metodología que se ha aplicado. Este capítulo se divide en cuatro partes:

- I. En primer lugar, se expone cómo se han realizado los dos estudios, tanto físico como químico, para llevar a cabo el análisis de contribución de fuentes. Asimismo, se presentan las principales características de cada metodología estadística.
- II. En segundo lugar, se indica cómo se realizó el estudio de la relación entre el material particulado y el fitoplancton marino, de igual manera que en el ítem anterior.
- III. En tercer lugar, se explica el procedimiento desarrollado para el estudio de las masas de aire exteriores, por medio de HYSPLIT.
- IV. En cuarto lugar, se expone el soporte informático utilizado para desarrollar todos los cálculos que han sido necesarios.

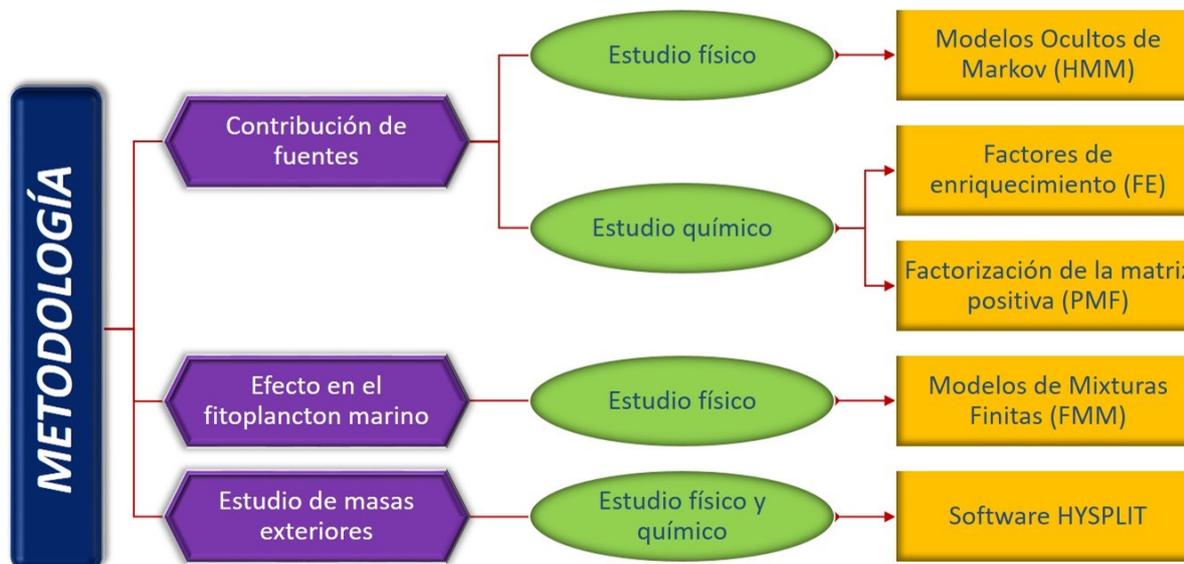


Figura 3.1 – Esquema del proceso metodológico llevado a cabo en este estudio.

3.1. Análisis de contribución de fuentes.

3.1.1. Estudio físico.

- Zona de estudio

Los datos de concentración de material particulado fueron tomados de la *Red de control y calidad del aire* del Gobierno de Canarias. Dispone de 14 estaciones de monitorización en Gran Canaria, de las cuales nueve se sitúan en el área de estudio, el sector sureste. Se ha considerado esta zona, ya que presenta una gran variedad de entornos físicos, así como importantes fuentes antropogénicas como el aeropuerto de la isla, con un flujo de pasajeros igual a 13.261.405 en el año 2019, dos polígonos industriales y la Central Térmica del Barranco de Tirajana, con una potencia de 697MW. Se han elegido cuatro estaciones con diferentes tipologías: Castillo del Romeral (CR), Camping Temisas (CT), Parque de San Juan (PSJ) y San Agustín (SA). La localización de cada estación así como sus características se presentan en la Figura 3.2 y Tabla 3.1, respectivamente.

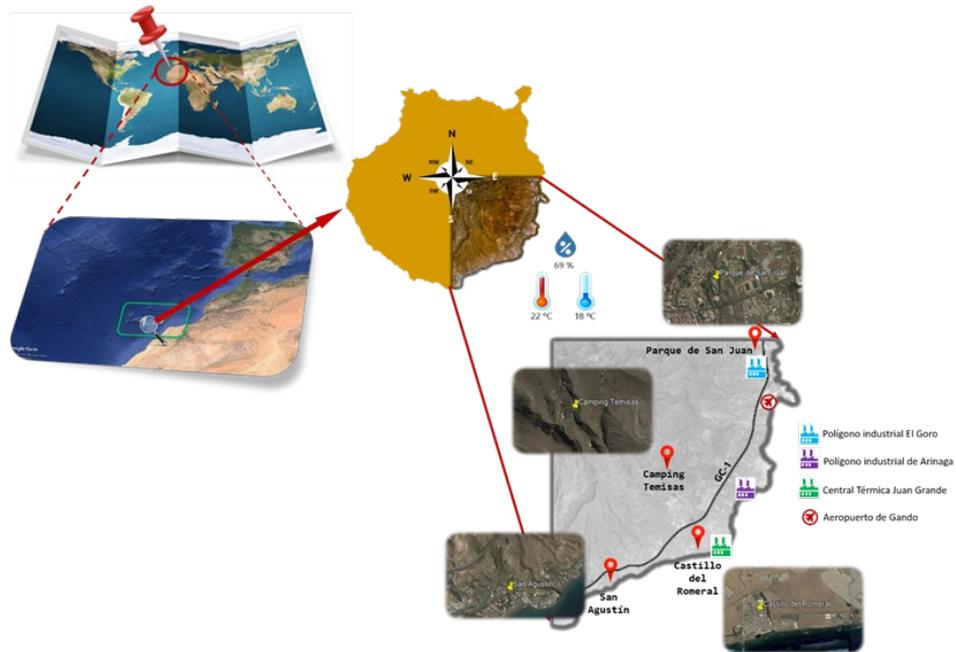


Figura 3.2 – Situación de las estaciones de estudio.

Tabla 3.1 – Estaciones de monitorización ambiental seleccionadas en este estudio y sus principales características.

| Lugar | Localización | Altitud (m.a.s.l.) | Tipo de área | Fuente de emisión |
|-------|-------------------------|--------------------|--------------|-------------------|
| CR | 27°47'58" N 15°27'39" W | 12 | Urbana | Industrial |
| CT | 27°53'53" N 15°29'17" W | 460 | Suburbana | De fondo |
| PSJ | 28°00'11" N 15°24'40" W | 113 | Urbana | De fondo |
| SA | 27°46'19" N 15°32'28" W | 17 | Urbana | Tráfico |

Nota: CR-Castillo del Romeral; CT-Camping Temisas; PSJ-Parque de San Juan; SA-San Agustín

CT es considerada como la estación de fondo de la isla, ya que presenta una baja densidad poblacional, viéndose ligeramente afectada por fuentes locales. PSJ es considerada como urbana de fondo, ya que no está fuertemente afectada por emisiones industriales y de tráfico, sino por las actividades agrícolas cercanas y el tráfico local. CR es fuertemente influenciada por actividades industriales tales como la Central Térmica ya mencionada y actividades de extracción de áridos. Finalmente, en SA, el tráfico es la fuente predominante, siendo bastante afectado por la autopista. Debido a su cercanía al mar, tanto CR como SA pueden estar bastante influenciadas por el aerosol marino. En la Figura 3.3. se muestra cada estación, observándose con mayor detalle el entorno.



Figura 3.3 – Imagen de satélite de las estaciones de estudio y su entorno.

- Metodología estadística

Como ya se ha comentado, el estudio retrospectivo se llevó a cabo por medio del uso de técnicas clúster. Las mismas permiten clasificar las observaciones en grupos homogéneos con características similares pero diferentes al resto de los grupos (*Scrucca, 2016*), lo cual hace que se consideren un estudio previo a los análisis de contribución de fuentes (*Gómez-Losada, 2016*). En esta tesis se han empleado dos de ellas: los HMM y los FMM. En este apartado se desarrolla la primera de ellas, puesto que ha sido la técnica central del estudio retrospectivo. Esta técnica fue desarrollada por el matemático ruso Andrey Andreyevich y fue utilizado por primera vez en los años 70. Su primera aplicación fue en el reconocimiento de voz y se ha aplicado con éxito en el análisis de secuencias biológicas desde finales de la década de 1980 (*Franzese y Iuliano, 2019*). Respecto a su uso en el ámbito medioambiental es bastante idóneo, ya que considera la dependencia temporal entre los datos, lo cual hace que los HMM sean adecuados para el análisis de los series temporales (*Zuchinni and McDonald, 2009*), como los niveles de concentración de contaminantes atmosféricos proporcionados por las estaciones de monitoreo de la calidad del aire (*Wang et al., 2020*).

Se trata de un proceso doblemente estocástico formado por dos mecanismos probabilísticos interrelacionados, en el que uno es un proceso subyacente y oculto (serie de estados ocultos), mientras que el otro es una secuencia de observación de la serie temporal determinada por el

estado actual de una cadena de Markov dada (Rabiner, 1989). Su principio básico es que los eventos observados no tienen una correspondencia uno a uno con los estados, sino que están vinculados a través de la distribución de probabilidad.

Considerando en este caso que cada clúster sigue una distribución gaussiana, cada uno de ellos están caracterizados por el valor de la media y la desviación típica. La estimación de estos valores se basa en el problema de estimación de máxima verosimilitud, el cual se resuelve por medio del algoritmo de Expectación - Maximización (EM). El mismo realiza las estimaciones de forma iterativa, alternando entre dos etapas. En la primera de ellas, la de expectación, la probabilidad logarítmica se calcula a partir de los datos observados, constituyendo la primera estimación, maximizándose en la fase de maximización y dando lugar a una nueva estimación. El proceso iterativo continua hasta cumplirse un criterio de detección, existiendo tres posibilidades: el número máximo de iteraciones, la diferencia mínima (ε) entre las estimaciones de probabilidad dadas en cada paso (E y M) y una combinación de ambos. En el caso de estudio, se optó por la tercera opción, con un valor de $\varepsilon = 10^{-8}$ y 2000 iteraciones.

Como ya se ha comentado, como resultado de la aplicación de una de estas técnicas clúster, la serie temporal estudiada se divide en un determinado número de grupos, los cuales se pueden considerar como regímenes de concentración. Esto permite asociar a cada uno, una fuente de emisión de contaminación. Dicha asociación se utilizó por primera vez en la *Tesis Doctoral de Gómez-Losada (2016)*, llevándose a cabo la identificación de fuentes previa. Para conocer el número de clúster más óptimo se aplicó el Criterio de Información Bayesiano (BIC) (Schwarz, 1978). Se consideró como solución final la que presentase el menor valor de este parámetro, correspondiéndose así con el mejor ajuste. La ecuación para su cálculo es la siguiente (ecuación 3.1):

$$BIC = -2\log(L) + K\log(N) \quad (3.1)$$

Donde:

L es la distribución de probabilidad.

K es el número de parámetros del modelo.

N es el número de datos utilizados para llevar a cabo el modelo.

Los resultados obtenidos tras usar HMM fueron completados con el Test de Kruskal-Wallis. Se trata de una prueba no paramétrica y determina si dos o más muestras pertenecen a la misma población (*Theodorsson-Norheim, 1986*). Es una prueba de rangos, en la que la observación más pequeña recibe el valor 1, la siguiente más pequeña el valor 2 y así sucesivamente con el conjunto de datos. Es una prueba idónea para cuando se estudian conjuntamente una variable medida y otra nominal. En este caso, dicho test fue aplicado a las concentraciones correspondientes al primer clúster, catalogado como la concentración de fondo o “background”. Debido a la importancia de la estimación de la misma, como ya se explica más adelante en la sección de resultados, se consideró interesante estudiar las posibles diferencias entre cada una de las zonas. Así, la variable nominal fue la tipología de cada estación estudiada y la variable medida los niveles de concentración. Finalmente, para cuantificar dichas diferencias, se calculó el valor del coeficiente de divergencia por pares (COD).

3.1.2. Estudio químico

- Zona de estudio

La toma de muestras de material particulado (PM_{10} y $PM_{2,5}$) se llevó a cabo también en el sureste de la isla en dos zonas costeras: en el *Parque Científico Tecnológico de Taliarte-TL*, *Telde* y en la *Casa Parroquial en Castillo del Romeral-CR*, *San Bartolomé de Tirajana*. Se ha optado por estas dos localizaciones por los siguientes motivos:

- I. Ambas están muy cerca de la costa y, por lo tanto, muy afectadas por el aerosol marino. Esto permite una comparación entre ambas puesto que están bastante alejadas.
- II. Si bien es cierto que comparten el factor marino, ambas presentan tipologías diferentes. Según se comentó con anterioridad, CR se ve bastante influenciado por actividades de origen industrial, siendo además urbana. En el caso de TL, la misma se puede considerar como una zona suburbana, ya que combina núcleos residenciales con zonas de terreno y de fondo, puesto que no se ve afectada por una fuente predominante, sino por el tráfico de la zona y actividades agrícolas cercanas (Figura 3.4)



(A)



(B)

Figura 3.4 – Identificación de las principales fuentes antropogénicas que pueden afectar a la ubicación de estudio y distancia media entre ambas. **A)** Taliarte **B)** Castillo del Romeral.

- Pretratamiento y determinación gravimétrica.

El medio de retención utilizado han sido filtros de cuarzo circulares, de 15 cm de diámetro, por las grandes ventajas que presenta (Tabla 3.2), por su baja concentración metálica de su blancos.

Tabla 3.2 – Principales características de los tipos de filtros para el muestreo de material particulado. En azul se ha remarcado el tipo de filtro utilizado.

| Tipo de filtro | Ventajas | Desventajas | Aplicación |
|------------------------------|--|---|-------------------|
| ...de fibra de vidrio | Resistencia térmica (~500°C) Químicamente estable No higroscópico | Restos de sulfato | Amplio uso |
| ...de fibra de cuarzo | Resistencia térmica (~800°C) Químicamente estable No higroscópico ↓ [metales] | Friable | Amplio uso |
| ...de fibra de celulosa | Económico Fácil extracción | Hidroscópico ↓ resistencia térmica ↓ eficacia de retención ↓ resistencia química | Uso limitado |

Note: Fuente: NTP 799; INSHT y Method IO-3.1; EPA

Estos filtros fueron primeramente calentados a 400 °C en una estufa convencional de laboratorio durante cuatro horas aproximadamente. Esto se realizó con el fin de eliminar la materia orgánica propia del filtro. Acto seguido, se procedió a estabilizar el contenido de humedad del filtro, siendo la más baja posible. Para ello, fueron dispuestos como se muestra en la Figura 3.5, en el interior de una habitación con humedad y temperaturas controladas (45-50 % y 20-25°C), durante un día como mínimo. Pasado este tiempo, se procedió a la pesada de cada filtro en una balanza analítica, con una precisión de 0,1 mg. Cada 24 horas se realizó una pesada, repitiendo el proceso hasta peso constante. El uso de las bandejas con rejillas permiten que el filtro se acondicione por ambas caras de igual manera, lo cual se traduce en el alcance más temprano en la estabilidad del peso.



Figura 3.5 – Colocación de los filtros para su acondicionamiento previo.

Para realizar el muestreo, se usaron captadores de alto volumen, con un ciclo y caudal de muestreo de 24 horas y 30 m³/h, respectivamente (Figura 3.6).



Figura 3.6 – Captador de alto volumen (CAV) utilizado. La tonalidad sepia de la imagen se debe a la presencia de calima intensa durante la toma de muestras.

Previamente se comprobó la existencia de polvo sahariano en las islas. En los casos en los que se producía un episodio, la toma de muestra fue continua, desde el inicio hasta la finalización del mismo. En ausencia de calima, las muestras se tomaron en días aleatorios. Para el pronóstico de dichas advecciones fueron consultados los modelos numéricos de predicción tales como el *BSC-DREAM8b* y *NMMB/BSC-Dust*, ambos pertenecientes al *Barcelona Supercomputing Center (BSC)* y *AEMET* (<https://ess.bsc.es/bsc-dust-daily-forecast>), el *Modelo de Predicción de la Universidad de Atenas*, *SKIRON* (<http://forecast.uoa.gr>) y el *Sistema Caliope*. Además de la concentración de polvo en superficie, estos modelos también aportan otras variables que verifican la advección de polvo, como el espesor óptico o los perfiles de concentración con la altura (Figura 3.7).

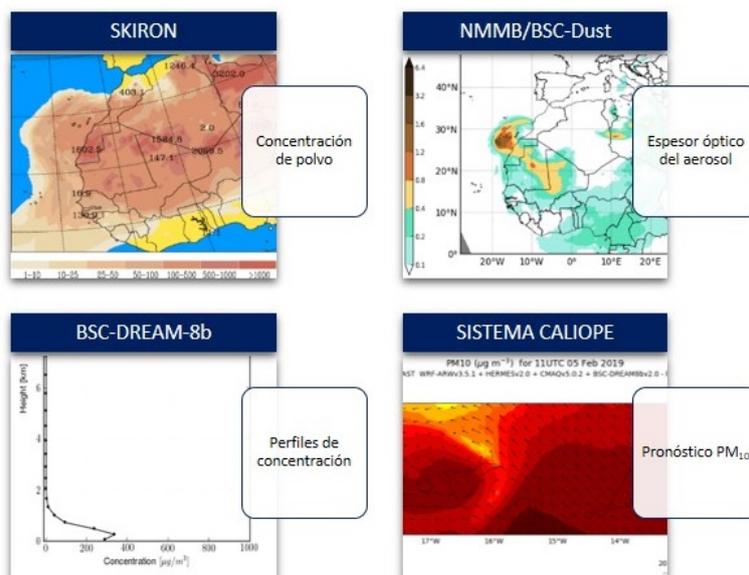


Figura 3.7 – Diferentes modelos de predicción de polvo sahariano.

Se tomaron un total de 120 muestras en Taliarte, distribuidas uniformemente entre PM_{10} y $PM_{2,5}$ y 45 muestras en Castillo del Romeral solamente de PM_{10} . Las de $PM_{2,5}$, debido a un fallo técnico en uno de los captadores, no se consideraron representativas. En la Figura 3.7, se observa claramente la diferencia entre un día con calima y un día sin la misma.

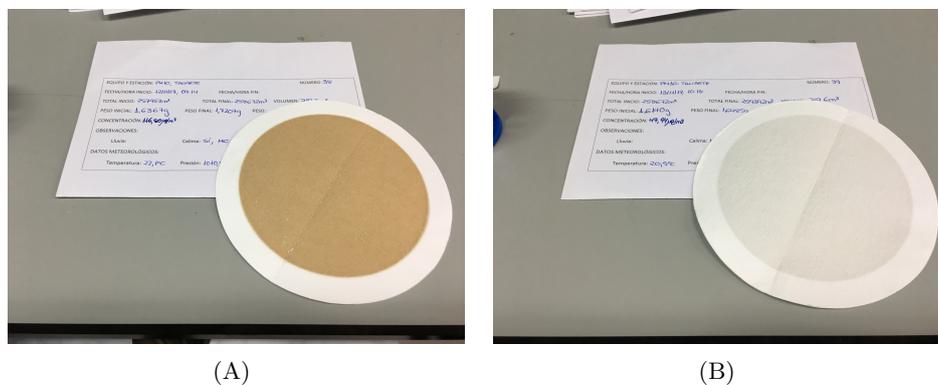


Figura 3.8 – Ejemplos de los tipos de muestras tomadas: (A) Día con calima (B) Día sin calima.

Las muestras fueron acondicionadas de igual manera que los filtros en blanco. Tras permanecer un día a temperatura y humedad constantes, se realizaron las pesadas hasta valor constante. Una vez alcanzado, se determinó la concentración de material particulado en la muestra en cuestión. Para ello, se dividió la diferencia entre el peso final y el inicial por el volumen de aire tomado, dato proporcionado por el propio captador.

Realizada la determinación gravimétrica, los filtros fueron doblados a la mitad, con la parte sucia hacia el interior, puestos en sobres con las especificaciones correspondientes y colocados

en nevera a 4 °C hasta su posterior análisis químico.

- Caracterización química

El material particulado es una mezcla compleja de partículas emitidas lo cual le confiere una caracterización química muy variada. En este estudio, se han analizado los siguientes grupos de especies:

1. **Metales pesados.** Los metales elegidos fueron Al, Fe, Ti, Si, Mn, Cd, Cu, Cr, Co, Ni, V y Zn. Los primeros se consideran trazadores de polvo mineral, favoreciendo a la identificación de dicha fuente, mientras que el resto presenta una gran carga antropogénica. Asimismo, estos metales juegan un papel vital en el crecimiento de fitoplancton.
2. **Metales ligeros.** También se han considerado otros metales como el Ca, Mg y K, que no entran dentro de la categoría de metales pesados. Son de gran utilidad como indicadores de contribución de suelos.
3. **Iones solubles.** Se incluyen los iones metálicos Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ y los Cl^- . La cuantificación de estas especies es muy útil para determinar el grado de acidez, además de intervenir de forma considerable en la identificación de aerosol marino.
4. **Iones secundarios solubles.** En este último grupo se incluyen los SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ . Estos iones también juegan un papel importante en la acidez del aerosol y en su mayoría son el resultado de la interacción del material particulado con los gases presentes en el atmósfera, como el SO_2 o los NO_x .

Como se utilizó un filtro por día, para llevar a cabo la caracterización descrita, dicho filtro se dividió en cuatro partes, como se muestra en la Figura 3.9.

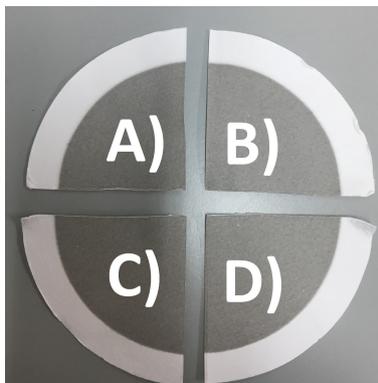


Figura 3.9 – Reparto de cada cuarto del filtro para cada grupo de especies químicas analizadas. **A)** Metales totales; **B)** Metales e iones solubles; **C)** Iones secundarios solubles; **D)** Reserva, en el caso de repetir alguna muestra.

El procedimiento analítico para la determinación de cada grupo se describe a continuación.

A. Metales totales:

Para la cuantificación de la fracción metálica total se llevó a cabo una digestión ácida aplicado tanto a las muestras de material particulado como a los filtros en blancos, esto último con el fin de eliminar las interferencias metálicas por la propia composición de los filtros. El procedimiento llevado a cabo es el siguiente:

- 1º) Un cuarto de filtro fue troceado en una bomba de Teflón de 60 ml, añadiendo 2,5 ml de HNO_3 y 5 ml de HF, con el fin de asegurar la total digestión del filtro y, por lo tanto, obtener la mayor concentración total de los metales. Estas bombas son las que se muestran en la Figura 3.10:



Figura 3.10 – Bombas de Teflón para realizar la digestión con ácido fluorídrico.

- 2º) Tras asegurar el cierre total de las bombas, las mismas se colocaron en una estufa convencional de laboratorio durante unas 6 horas como mínimo a 90 °C.
- 3º) Transcurrido dicho tiempo, las bombas de teflón se sacaron de la estufa y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Una vez frías, se les añadieron 2,5 ml de HClO₄, para eliminar la posible materia orgánica que haya podido quedar en las muestras.
- 4º) Añadido el último ácido, las muestras se llevaron a total sequedad. Para ello, se calentaron con placas calefactoras, hasta unos 200 °C.
- 5º) El residuo seco generado se diluyó con HNO₃ hasta una acidez final igual al 2% y enrasando con agua ultrapura Mili-Q, hasta los 50 ml.
- 6º) En estado acuoso, las muestras fueron analizadas con un espectrofotómetro de absorción atómica con cámara de grafito (Figuras 3.11(A) y 3.11(B)).

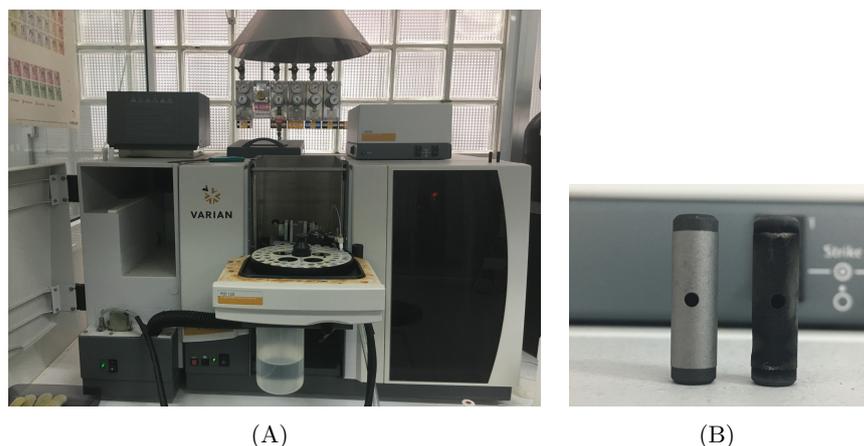


Figura 3.11 – Análisis de metales totales por espectrofotometría de absorción atómica con cámara de grafito. (A) Espectrofotómetro (B). Tubos de grafito utilizados. Comparación entre un tubo sin estrenar (izquierda) y ya desechado por el uso (derecha)

Siguiendo el citado procedimiento, se determinó la concentración de los metales pesados mencionados, además del Ca, Mg y K totales. La concentración del Na total no se determinó, debido a los altísimos niveles de este elemento, lo cual hizo inviable su determinación con cámara de grafito.

Para el análisis del Si, se aplicó el método de azul de molibdeno, el cual se basa en la formación de un complejo coloreado de Si-Mo, que posteriormente es analizado por espectrofotometría de absorción UV-Visible. Se contemplan dos etapas importantes. En la primera de ellas, se forma el ácido molibdosilicio, un heteropoliácido de color amarillo,

siendo la reacción correspondiente la que se muestra a continuación:



En la segunda etapa, se lleva a cabo la reducción del heteropoliácido formado, dando lugar al complejo de Si-Mo, de color azul intenso, como se muestra a continuación:



Como se puede ver, los elementos principales para aplicar este método son un ácido fuerte y una fuente de Mo(VI) para que se produzca el heteropoliácido y un reductor, normalmente en disolución acuosa, para la formación del complejo. La concentración de los dos primeros es de vital importancia, ya que son los que controlan todo el proceso (*Nagul et al., 2015*). En el caso de estudio, se procedió de la siguiente manera, tras varios ensayos. A 10 ml de muestra se le adicionó, en primer lugar, 2 ml de H_3BO_3 al 3%. Tomando de base el estudio realizado por *Proost et al. (2008)*, la adición de este ácido elimina las interferencias de los iones fluoruros mediante la formación de complejos B-F^- . Además de estar presentes en la muestra desde un inicio, la digestión se realizó con ácido fluorhídrico, pudiendo quedar trazas, aunque se haya calentado a sequedad total el residuo. La mezcla se dejó reposar entre tres y cinco minutos para la complejación de los iones F^- . Transcurrido este tiempo, se añadió 10 ml de una disolución de heptamolibdato amónico tetrahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) al 5%. Acto seguido, se llevó la disolución a pH bastante ácido ($\text{pH} \approx 1,4$) con la adición de unos 100 μl de H_2SO_4 concentrado (98%). Se dejó reaccionar la mezcla durante 45 minutos y a temperatura ambiente para la formación del complejo del ácido molidosilícico, observándose finalmente la coloración amarilla propia del mismo (Figura 3.12(A)). A continuación, se añadió 5 ml de una disolución de ácido oxálico y tartárico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) con el fin de eliminar las interferencias a causa de los iones PO_4^{-3} y la presencia de hierro y se dejó reposar durante tres minutos. Finalmente, se añadió 1 ml del agente reductor, siendo en este caso, el ácido ascórbico, con una concentración del 10%. Tras agitación vigorosa, se consideró un tiempo de reacción de 30 minutos, observándose la coloración azul intensa del complejo Si-Mo final (Figura 3.12(B)). La lectura espectrofotométrica se tomó a una longitud de onda igual a 812 nm, en la cual se obtuvo el mayor valor de absorbancia. Asimismo, cabe añadir que, como se observa en las imágenes, se empleó en todo el proceso matraces de plástico, para evitar la posible transferencia del vidrio.



Figura 3.12 – Cambios de color producidos durante el análisis de Si mediante el método de azul de molibdeno. **A)** Primera etapa: formación del ácido molibdosilícico; **B)** Segunda etapa: formación del complejo coloreado (β -ácido molibdosilícico).

Si bien es cierto que se obtuvo la determinación de Si con éxito, como se puede observar en las imágenes, durante los días con polvo en suspensión intenso, se registraron concentraciones muy bajas, siendo prácticamente nulas. Esto no resultó lógico, ya que, en base a lo consultado en la literatura, el Si es uno de los elementos más abundantes en este tipo de material particulado por su gran abundancia en la corteza terrestre, en forma de cuarzo (SiO_2), compuesto principal en la composición de cualquier tipo de arena.

Una posible explicación a los resultados obtenidos pueden ser las interferencias propias del método, las cuales no hayan sido debidamente solventadas a pesar de que se añadieron los compuestos necesarios para ello. Este método analítico también se utiliza para la determinación de fosfatos (Nagul *et al.*, 2015), los cuales pueden estar presentes en altas concentraciones en el polvo del Sahara. Los mismos pueden consumir gran parte del heptamolibdato amónico, inhibiendo la formación del ácido molibdosilícico por la formación de otros heteropoliácidos. Éstos, a su vez, también consumen parte del reductor. Debido a los resultados obtenidos, se consideró que el método de azul de molibdeno para la determinación de Si en muestras de aerosol con alto contenido de otros elementos como el Fe o los fosfatos no ha sido totalmente perfeccionado, no teniendo en cuenta las muestras analizadas en el estudio estadístico y constituyendo uno de los aspectos a mejorar en un futuro.

B. Metales solubles y cloruros:

Para el caso de los metales solubles, se troceó otro cuarto de filtro en botes de plástico, realizándose una extracción acuosa con agua Mili-Q en un baño ultrasónico durante 60 minutos. Finalizada la extracción, se filtró cada muestra para retirar los trozos de filtros y se analizaron con un espectrofotómetro de absorción atómica con cámara de grafito como

en el caso anterior.

Para la determinación de los Cl^- , se llevó a cabo una volumetría de doble precipitación por el *Método de Morh*, utilizándose el AgNO_3 como agente valorante y el K_2CrO_4 como indicador.

C. Iones secundarios solubles:

Otro cuarto de filtro se destinó a la cuantificación de iones secundarios solubles, realizándose también una extracción acuosa con agua Mili-Q y asistida con ultrasonidos. Del volumen total de muestras, se tomaron tres alícuotas iguales para el correspondiente análisis de cada ion aplicando, para ello, técnicas espectroscópicas de absorción molecular UV-Visible. Dichas técnicas se describen a continuación.

■ *Determinación de SO_4^{2-} :*

El principio de esta técnica analítica se basa en la precipitación de los iones SO_4^{2-} en forma de cristales de BaSO_4 . Para ello, a la alícuota correspondiente se añadió 1 ml de la solución precipitante, agitando vigorosamente. Transcurrido unos 20 minutos, tiempo necesario para la formación de los mencionados cristales, se realizó la medición espectrofotométrica a una $\lambda=425$ nm. (Figura 3.13).



Figura 3.13 – Patrones para realizar la curva de calibrado para el análisis de SO_4^{2-} . Se puede apreciar el aumento de la turbidez en la muestra por la formación de los cristales de BaSO_4 , de color blanquecino.

■ *Determinación de NO_3^- :*

La determinación de este ion por espectroscopía UV-Visible se ve afectada por la interferencia a causa de la materia orgánica, ya que ambas especies absorben a la misma longitud de onda; también se ve influenciado por las sustancias coloidales presentes. Para eliminar dichas interferencias, se añadió a cada muestra 1 ml de HCl. Acto seguido, se procedió con la determinación analítica a 220 nm. y a continuación,

una medida a 275 nm para suprimir por completo la interferencia de la materia orgánica. De esta manera:

$$\lambda_{(muestra)} = \lambda_{(220nm)} - 2 \cdot \lambda_{(275nm)} \quad (3.4)$$

■ **Determinación de NH_4^+ :**

La técnica para la determinación del amonio es el proceso de **Nesslerización**, que consiste en la reacción de una disolución alcalina de K_2HgI_4 (**Reactivo Nessler**) con las sales de amonio presente en las muestras, dando como producto una suspensión coloidal de color pardo (en función de la intensidad). Para ello, el procedimiento a seguir es el siguiente. En primer lugar, se ajustó el pH sobre 10,5, añadiendo una gota de NaOH 1M y 4 gotas de tartrato doble de Na-K. Estabilizado el pH, se añadió 2 ml del Reactivo Nessler para asegurar que la reacción fuese completa, dejando reposar las muestras unos 30 minutos. Tras varias pruebas, se observó que la máxima absorbancia se alcanzó a $\lambda=400nm$, realizándose la medición a esta longitud de onda. La graduación de color tomada por las muestras se observa en la Figura 3.14.



Figura 3.14 – Patrones para realizar la curva de calibrado para el análisis de NH_4^+ . Se puede ver la graduación de color debido a la formación de la sustancia coloidal.

■ Metodología estadística

El análisis de contribución de fuentes (CF) es la técnica por la cual se identifican las fuentes de emisión de los contaminantes atmosféricos, en este caso del material particulado, y la contribución de cada una de ellas a los niveles ambientales (*Bellis et al., 2014, Mircea et al., 2020*). La información obtenida es esencial para la mejora del diseño de las políticas ambientales, permitiendo la elaboración de planes de acción y la evaluación de las medidas reductoras (*Thunis et al., 2019*). Asimismo, es una vía para la cuantificación de la contaminación de diferente índole (transporte a larga distancia y/o transfronterizo, fuentes naturales, entre otras), permitiendo la

identificación de contaminantes de especial interés por sus efectos en la salud humana y medio ambiente, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos o los metales pesados.

Existen tres grandes familias de técnicas para el análisis de contribución de fuentes (*Bellis et al., 2019*), mostrándose la definición de cada una en la Figura 3.15.

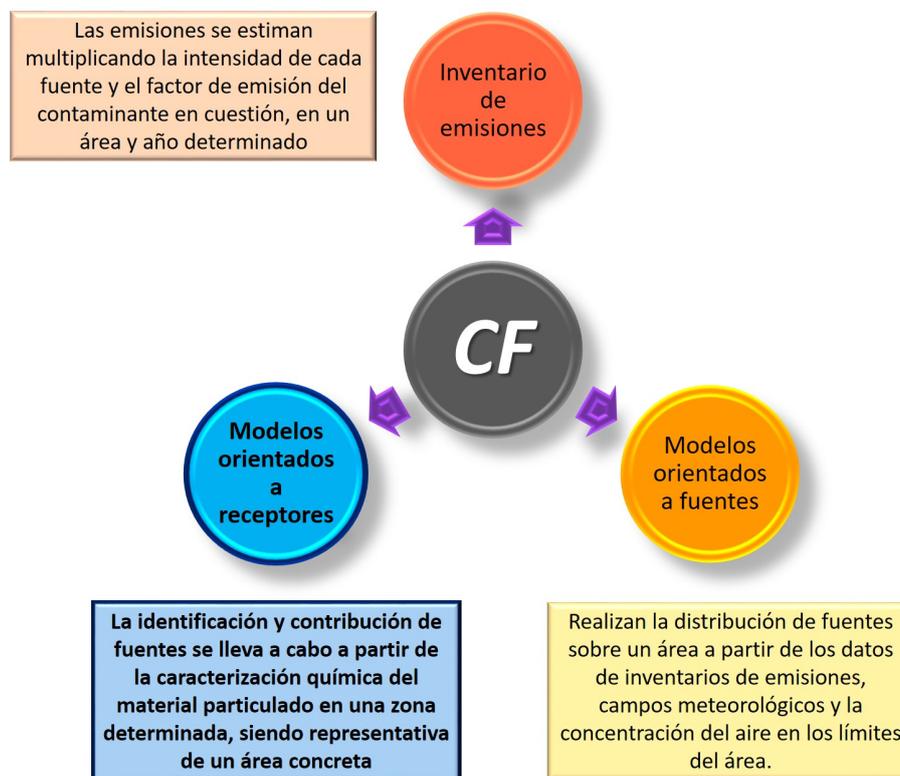


Figura 3.15 – Grupos principales de técnicas aplicadas para el análisis de contribución de fuentes.

En la presente tesis se realizó el estudio con modelos receptores, ampliamente utilizados para identificar las fuentes del material particulado atmosférico a partir de los datos obtenidos en el punto receptor, lo cual conlleva al análisis de una gran cantidad de compuestos químicos del mismo, tanto en ambientes urbanos como regionales. Además, no precisan de un conjunto extenso de datos, siendo ejecutables con recursos informáticos sencillos y requiriendo poco almacenamiento (*Mircea et al., 2020*). Por tales motivos, las aplicaciones de estos modelos en las investigaciones científicas han aumentado considerablemente en las últimas décadas, con las consiguientes mejoras en las capacidades de estos modelos (*Bellis et al., 2019*). Si bien es cierto que presenta muchas ventajas, el empleo de estos modelos para la identificación de fuentes no es idóneo cuando existe colinealidad entre los factores, es decir, cuando varias fuentes con una composición similar impactan en el punto receptor. Por tal razón, previo a la aplicación de estos métodos, se debe tener un buen conocimiento de los procesos atmosféricos y de la naturaleza química de las fuentes de emisión (*Bellis et al., 2019*).

El principio común para todas las técnicas incluidas dentro de los modelos receptores es la **conservación de la masa entre la fuente de emisión y el punto de muestreo**, pudiéndose aplicar un balance de masa para la identificación y contribución de fuentes, el cual es expresado por la siguiente ecuación:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (3.5)$$

Donde:

x_{ij} es la concentración de la especie j -ésima en la muestra i -ésima.

g_{ik} es la matriz de contribución de la fuente p -ésima a la muestra i -ésima.

f_{kj} es la matriz de concentración de la especie j -ésima en la fuente p -ésima.

e_{ij} es la incertidumbre en la medida de cada especie receptora (contaminantes de estudio) con el fin de obtener una solución estadística del balance de masa mencionado en vez de una solución matemática analítica.

Para cumplirse este balance de masa se deben cumplir cuatro supuestos, comunes para todos los modelos receptores, aunque con mayor rigurosidad en unos más que en otros. Estos supuestos son los siguientes:

1. Los perfiles de origen no cambian significativamente con el tiempo.
2. Los contaminantes analizados no deben reaccionar químicamente ni sufrir reparto de fases (sólido-gas o sólido-líquido) entre la fuente emisora y el punto receptor. Tomando de base este supuesto, los metales son excelentes especies receptoras, debido a su gran estabilidad química y poca biodegradabilidad, siendo una garantía para el uso de estos métodos en el caso de estudio.
3. Los datos obtenidos pueden considerarse como representativos de la zona geográfica estudiada.
4. Se utilizan métodos comparables para los sitios receptores a lo largo del estudio.

Existe una gran variedad de modelos receptores con diferentes grados de complejidad, pasando desde expresiones matemáticas simples hasta modelos con procesamiento previo y posterior de datos. Aunque todos los modelos receptores están basados en las concentraciones de los contaminantes en cuestión medidas en el punto receptor, existen tres tipos de datos de entrada en función del modelo del que se trate: concentraciones máxicas de los contaminantes, perfiles de fuentes y datos meteorológicos (velocidad y dirección del viento, retrotrayectorias), teniendo en cuenta otro tipo de información como el día de la semana en los denominados métodos extendidos. No obstante, la mayor discrepancia entre las diferentes técnicas es el grado de conocimiento previo sobre la fuente antes de la aplicación de la misma. En la Figura 3.16 se muestran los cuatro grupos principales, con sus características y algunos ejemplos.

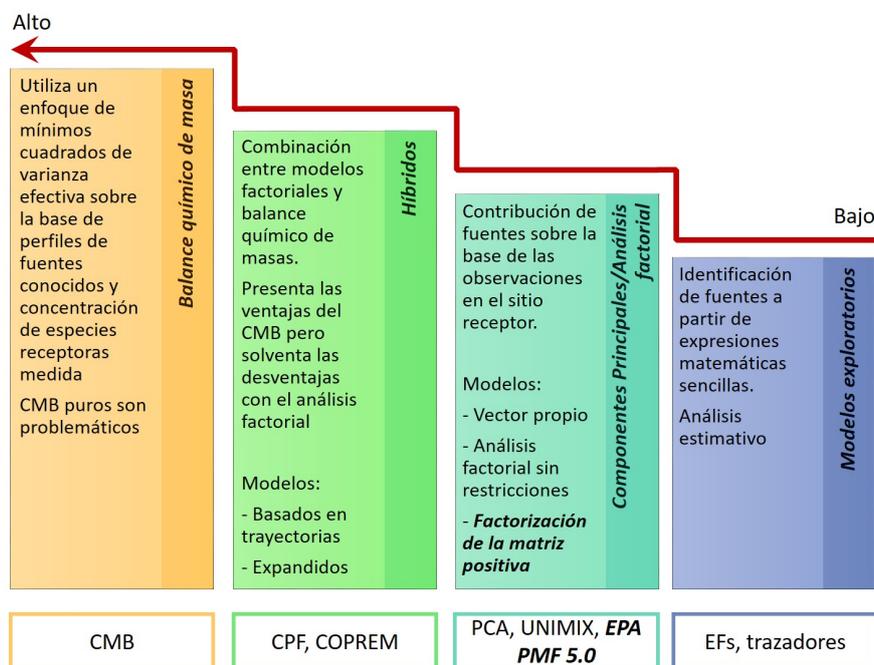


Figura 3.16 – Características (recuadro sombreado) y ejemplos (recuadro en blanco) de los cuatro grupos principales de los modelos receptores. EFs, factores de enriquecimiento; PCA (en inglés), Principal Components Analysis; PMF (en inglés), Positive Matrix Factorization; CPF (en inglés), Conditional Probability Function; COPREM (en inglés), COntstrained Physical REceptor Models. La flecha roja indica el nivel de conocimiento previo que exige cada técnica sobre la fuente de emisión. (Elaboración propia a partir de Viana et al. (2008) y Bellis et al. (2013)).

En el caso de estudio, se han aplicado varias técnicas de las mostradas en la Figura 3.16. Por un lado, se calcularon los factores de enriquecimiento, el cual fue complementado por un estudio de ratios que ha permitido estimar el porcentaje de concentración de la especie correspondiente a las tres fuentes principales: mineral (o terrestre), marina y antropogénica. Por otro lado, se aplicó una de las técnicas de análisis factorial, siendo la PMF. A continuación se expone el

procedimiento de cálculo seguido para cada una de ellas.

A) Factores de enriquecimiento

El cálculo de los factores de enriquecimiento fue desarrollado ya en la década de los años 70 y permite estimar la contribución de una fuente predominante en una especie en comparación con las restantes. Expresa la relación entre las proporciones elementales entre las concentraciones en la muestra y el medio de referencia:

$$FE = \frac{(X/R)_{aire}}{(X/R)_{medio}} \quad (3.6)$$

Donde X es la concentración del metal en cuestión y R la concentración del metal de referencia. El numerador se corresponde con el cociente de concentraciones en las muestras de aire, y el denominador el mismo cociente en la corteza terrestre o en la sal marina, determinando así el factor de enriquecimiento terrestre (FET) o marino (FEM), respectivamente. Así, un valor de FE **menor que 10** indica que el metal no está enriquecido, por lo que la mayor parte del mismo está originado por una fuente terrestre. Un valor **superior a 10** alude a un enriquecimiento significativo del metal, con una contribución antropogénica bastante elevada. Finalmente, en el caso que el FE sea **mayor que 100**, el metal presenta un enriquecimiento excesivo, lo cual significa que el mismo es emitido en su totalidad por fuentes antropogénicas (*Yodav y Satsangi, 2013*). Ídem en el caso de los factores de enriquecimiento marino.

Los metales de referencia de origen crustal más ampliamente utilizados en la literatura son Al, Fe o Si, por su gran abundancia en la corteza terrestre (*Mohammed et al., 2017; Di Vaia et al., 2018*). Más recientemente, se han considerado metales como Ti, Zr o Sr. En el caso de estudio, como criterio de selección, se valoró la relación [Al]/[Ti] en las muestras de aire y se comparó con la misma relación en la corteza terrestre. Existen muchos estudios sobre la composición de la corteza terrestre (*Rudnick and Gao, 2003*), los cuales resultan muy útiles cuando no se disponen de datos geoquímicos de la zona de estudio. En este caso, como las Islas Canarias son de origen volcánico, la geología de las mismas está principalmente compuesta por roca basáltica, por lo que se ha considerado la composición de muestras de referencias de esta roca, tomada de la base de datos **GeoReM** (*Geological and Environmental Reference Materials*). Así:

$$([Al]/[Ti])_{muestra} > ([Al]/[Ti])_{corteza} \implies \text{Al enriquecido, Ti como referencia}$$

$$([Al]/[Ti])_{muestra} < ([Al]/[Ti])_{corteza} \implies \text{Ti enriquecido, Al como referencia}$$

Para el caso del cálculo del factor enriquecimiento marino, los metales de referencia mayormente considerados son el Na y el Mg. Siguiendo el mismo criterio que para el terrestre, se tiene que:

$$([Na]/[Mg])_{muestra} > ([Na]/[Mg])_{corteza} \implies \text{Na enriquecido, Mg como referencia}$$

$$([Na]/[Mg])_{muestra} < ([Na]/[Mg])_{corteza} \implies \text{Mg enriquecido, Na como referencia}$$

Tras analizar las comentadas relaciones, en más del 90% de las muestras, se obtuvo enriquecimiento para Al, tomando por ende Ti como metal de referencia. En el caso de factor de enriquecimiento marino, si bien es cierto que la composición terrestre de Mg es prácticamente el triple que la de Na, en la mayoría de las muestras, este último estuvo ligeramente enriquecido, por lo que se optó por Mg como metal de referencia marino.

A pesar que se han tomado los metales mencionados como referencia, la existencia de una única fuente emisora de los mismos es prácticamente imposible, por lo que estos factores se han tomado únicamente a nivel orientativo.

B) Factorización de la matriz positiva - EPA 5.0

La factorización de la matriz positiva (PMF) es el método factorial más utilizado y resuelve el problema de factorización ponderada con restricciones de no negatividad utilizando incertidumbres experimentales como datos de entrada, lo que permite el tratamiento individual (escalado) de la matriz (Patero, 1997).

Para el análisis en cuestión, se utilizó el software EPA (*Environmental Protection Agency*) PMF 5.0, considerando como datos de entrada las concentraciones de cada especie y la incertidumbre asociada. Previo a la introducción de los datos, se realizó un estudio estadístico básico, eliminando los *outliers*. Los datos faltantes así como los *outliers* eliminados fueron sustituidos

por el valor medio y las concentraciones inferiores al límite de detección (LD), por la mitad del LD. Las incertidumbres fueron determinadas con las ecuaciones siguientes, utilizando una u otra en función de la relación entre la concentración de la especie y el LD (*Juda et al., 2020; Clemente et al., 2021*). Este último se calculó como tres veces la desviación estándar de siete medidas de filtros blancos (*Brughan et al., 2018; Jain et al., 2018*).

$$u_{ij}(x_{ij} < LD_j) = x_{ij} + 2/3LD_j \quad (3.7)$$

$$u_{ij}(LD_j < x_{ij} < 3LD_j) = 0,2x_{ij} + 2/3LD_j \quad (3.8)$$

$$u_{ij}(x_{ij} > 3LD_j) = 0,1x_{ij} + 2/3LD_j \quad (3.9)$$

Donde x_{ij} hace referencia a la concentración de la especie j -ésima en la muestra i -ésima; LD_j , el límite de detección de la especie j -ésima. Los coeficientes 0,1 y 0,2 fueron determinados empíricamente por *Zabalza et al. (2006)*.

En el caso de la incertidumbre asociada a la concentración de material particulado se determinó en base a la Norma EN 14907:2005 (*Ambient air quality - Standard gravimetric measurement method for the determination for the PM_{2,5} mass fraction of suspended particulate matter. European Standard CEN, Brussels*), aplicando la ecuación 3.10.

$$u_T = \sqrt{(u_c^2 + u_m^2/V^2 + C^2 \cdot u_f^2/100^2)} \quad (3.10)$$

Donde:

u_c es la incertidumbre de campo. Tomando de base la experiencia realizada por *Lagler et al. (2011)*, en el *JRC Scientific and Technical Report*, se tomó un valor de 0,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM₁₀ y 2,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{2,5}.

u_m es la incertidumbre másica. Este valor incluye, de acuerdo a la EN 14907, la incertidumbre asociada a la balanza, la repetibilidad en las medidas de peso tanto de los filtros en blanco como de los usados y, por último, el efecto flotante.

u_f es la incertidumbre del flujo de aire. Tiene en cuenta la asociada al contador de gas, a los sensores de temperatura y presión y la propia deriva del flujo. Tomando los valores obtenidos en el estudio de *Lagler et al. (2011)*, se obtuvo una incertidumbre total igual a 6,3 %.

V y C hacen referencia al volumen total muestreado en m^3 y la concentración másica de PM₁₀ y PM_{2,5} en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente.

Una vez introducidos los datos de entrada (concentraciones e incertidumbres), se evaluó la

calidad de las variables en función de la relación señal/ruido (S/N), pudiendo clasificarlas en **malas** ($S/N < 0,2$), **débiles** ($0,2 \leq S/N < 2$) y **fuertes** ($S/N \geq 2$). En este caso, en la zona de Taliarte para PM_{10} se consideraron, en primera instancia, los metales pesados junto con Ca y K. Se consideró la fracción total de estos dos últimos elementos y no la iónica solamente debido a la diversidad de fuentes que presentan además del aerosol marino (fracción soluble). En el caso de Na^+ , Mg^{2+} , sí se consideró solamente la fracción soluble, debido a la predominancia de éstos en el aerosol marino y la importancia de esta fuente en la zona. Junto a estos dos iones, también se incluyeron en el análisis los SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ y Cl^- . En total, se estudiaron 20 variables, de las cuales tres se consideraron débiles por el valor de S/N, siendo el Cd, Cu y el Zn. De igual manera, en la $PM_{2,5}$ se tomaron para el estudio las mismas variables que para el estudio de la PM_{10} , excepto los Cl^- y con la salvedad que se consideró la fracción total también de Mg. En base a literatura, este elemento en la fracción fina es generado en gran medida por el tráfico, siendo el aerosol marino menos importante. En este caso, cinco de las variables fueron consideradas como débiles (Ti, Ni, Cu, Cr y Cd). En la zona de Castillo, se estudiaron 19 variables (metales e iones solubles), considerando como débiles el Zn, Cr y Cd. Para el estudio de esta zona se consideró la fracción total de Ca, K y Mg, ya que la influencia del aerosol marino no es muy intensa, como lo ratificó los pocos datos disponibles de Cl^- , razón por la cual este elemento no fue considerado en el análisis. Por el mismo motivo (escasez de datos) en ninguna de las zonas se estudió el Si. Los valores de S/N para cada especie y en cada zona se muestran en las tablas del Apéndice C.1.

Para resolver la ecuación del balance de materia, la PMF ajusta los valores de g_{ik} y f_{kj} hasta que se minimize la función Q (3.11) para un valor determinado de fuentes (p).

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (3.11)$$

Donde:

n y m, el número de variables y muestras, respectivamente.

u_{ij} es la incertidumbres medidas.

e_{ij} , las incertidumbres del modelo, tomando como expresión la del balance de materia:

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} \quad (3.12)$$

Para obtener la mejor solución posible, es decir, el número de factores óptimos, el primer criterio a seguir fue el valor de $Q_{teorico}$, aproximadamente igual a $nm-p(n+m)$. Un buen ajuste se

consigue cuando este valor se encuentra muy próximo a los valores de Q_{robust} y Q_{true} , proporcionadas por la EPA PMF en cada una de las iteraciones efectuadas. El primer valor de Q es calculado excluyendo los *outliers* y el segundo con todos los datos. Para un buen ajuste, ambos términos a su vez deben ser muy similares; una diferencia de más de 1,5 veces daría lugar a un modelo inconsistente (Bellis et al., 2019). En el caso de estudio, se realizaron varios ensayos, desde 5 a 8 factores y con diferentes porcentajes de incertidumbre adicional al conjunto de datos de entrada, entre 0-15%. Los valores de Q_{true}/Q_{exp} obtenidos en cada ensayo se muestran en el Apéndice C.2.

Como criterios adicionales para la elección del número de factores, se tuvieron en cuenta los valores residuales escalados, siendo el ratio entre la incertidumbre del modelo y la de los datos de entrada. Para un buen ajuste, estos residuales deben distribuirse simétricamente y estar comprendidos entre -3 y +3, siendo preferibles valores menores y no muy cercanos a 0. En el caso de estudio, en la mayoría de las especies se cumplió esta sentencia, dando por óptimo el ajuste elegido. Por último, la idoneidad de la solución considerada también se evaluó mediante los valores de R^2 entre los valores observados y los predichos, así como los diagramas G, los cuales indican la existencia o no de colinealidad entre los factores.

3.2. Influencia en el fitoplancton marino

Para analizar el efecto del material particulado sobre el fitoplancton marino se analizaron los datos mensuales de clorofila-a (en mg/m^3) y de masa de polvo superficial (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) durante un periodo total de 15 años (2003-2017). Los valores de ambos parámetros fueron adquiridos de GIOVANNI del Centro de Servicios de Información y Datos de Ciencias de la Tierra (GES DISC) de la NASA. Se trata de un servidor web que proporciona la información de diferentes sensores satelitales en forma de series temporales, mapas, gráficos y análisis avanzados en diferentes formatos. Además de brindar delimitación temporal, también se puede seleccionar el área geográfica de estudio. Para ello, bien se suministran las coordenadas en grados decimales o bien delimitando con el cursor. En la Figura 3.17 se muestra la página principal de dicho servidor.

The screenshot shows the GIOVANNI web interface. At the top, it says 'EARTHDATA Find a DAAC' and 'GIOVANNI The Bridge Between Data and Science v 4.34'. Below that, there's a yellow banner for 'MERRA-2 reprocessed September 2020 data...'. The main area has a 'Select Plot' section with 'Time Series, Area-Averaged' selected. A date range is set from '2003-01-01' to '2017-12-31'. A 'Select Region' field contains coordinates '-15.3686,27.9667,-15.3167,28'. On the left, there's a 'Select Variables' sidebar with categories like 'Observations', 'Disciplines', and 'Measurements'. A table of variables is displayed, showing columns for Variable, Units, Source, Temp. Res., Spat. Res., Begin Date, and End Date. The table lists several variables related to chlorophyll and fluorescence.

| Variable | Units | Source | Temp. Res. | Spat. Res. | Begin Date | End Date |
|--|---|------------|------------|---------------|------------|------------|
| <input type="checkbox"/> Chlorophyll a Concentration (OCTS_L3m_CHL_v2014) | mg m-3 | OCTS | Monthly | 9 km | 1996-11-01 | 1997-06-30 |
| <input type="checkbox"/> Concentration of Particulate Organic Carbon (OCTS_L3m_POC_v2014) | mg m-3 | OCTS | Monthly | 9 km | 1996-11-01 | 1997-06-30 |
| <input type="checkbox"/> Total chlorophyll (NOBM_MON_vR2017) | mg m-3 | NOBM Model | Monthly | 0.67 x 1.25 ° | 1998-01-01 | 2015-12-31 |
| <input type="checkbox"/> Total chlorophyll (NOBM_DAY_vR2017) | mg m-3 | NOBM Model | Daily | 0.67 x 1.25 ° | 1998-01-01 | 2015-12-31 |
| <input type="checkbox"/> Chlorophyll a concentration (MODISA_L3m_CHL_v2018) | mg m-3 | MODIS-Aqua | Monthly | 4 km | 2002-07-04 | 2021-01-31 |
| <input type="checkbox"/> Chlorophyll a concentration (MODISA_L3m_CHL_8d_4km_v2018) | mg m-3 | MODIS-Aqua | 8-Daily | 4 km | 2002-07-04 | 2021-01-24 |
| <input type="checkbox"/> Normalized fluorescence line height (MODISA_L3m_FLH_v2018) | mW cm ⁻² um ⁻¹ sr ⁻¹ | MODIS-Aqua | Monthly | 4 km | 2002-07-04 | 2021-01-31 |
| <input type="checkbox"/> Normalized fluorescence line height (MODISA_L3m_FLH_8d_4km_v2018) | mW cm ⁻² um ⁻¹ sr ⁻¹ | MODIS-Aqua | 8-Daily | 4 km | 2002-07-04 | 2021-01-24 |

Figura 3.17 – Página principal del servidor GIOVANNI GES DISC de la NASA.

En el caso de estudio, los datos de clorofila-a del satélite Modis Aqua y la masa de polvo superficial del MERRA-2 Model, fueron estudiados en un área comprendida por las siguientes coordenadas decimales: -15.3686, 27.9667, -15.3167, 28.00. Como variable complementaria al estudio, se descargaron los datos mensuales de la temperatura superficial del mar, del satélite Modis Aqua.

La metodología llevada a cabo se basó en los modelos de mixturas finitas (FMM). Es una técnica clúster con un principio básico similar a los HMM, pero diseñada para datos independientes. Esta ha sido la razón por la cual se ha utilizado en este estudio, ya que, al tratarse de datos mensuales, se ha perdido la dependencia temporal. Al igual que para los HMM, se utilizó el algoritmo EM para realizar la parametrización del método. Como resultado, se obtuvo un determinado número de clúster caracterizados por los valores medios de cada una de las variables, por lo que se llevó a cabo estadística bivariada. Por último, indicar que el número óptimo de clúster fue determinado mediante el criterio BIC ya comentado.

Los resultados obtenidos tras aplicar FMM fueron complementados con análisis de correlación de Spearman. A pesar que, debido al gran tamaño de la muestra (2500 datos) se podría considerar la normalidad, se optó por este tipo de correlación ya que es la que se ha utilizado durante el desarrollo de la tesis.

3.3. Estudio de las masas de aire - modelo HYSPLIT

El cálculo de retrotrayectorias es muy importante en el estudio de aerosoles atmosféricos, ya que indican la procedencia de las masas de aire que llegan a un área determinada y las cuales transportan consigo el contaminante en cuestión. Por lo tanto, este análisis permite la

discriminación entre aportes locales y externos, siendo así de gran utilidad en la identificación, por ejemplo, de los aportes de polvo sahariano.

Para el cálculo de retrotrayectorias se aplicó el *modelo HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory)* (Draxler y Hess, 1998), de Air Resources Laboratory (ARL), National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). En dicho modelo, se aplica un enfoque Lagrangiano, con referencia móvil para los cálculos de advección y difusión del movimiento de la trayectoria desde su punto inicial. Asimismo, se trata de un *modelo híbrido*, ya que también aplica la metodología Euleriana para determinar la concentración del contaminante a partir de una cuadrícula tridimensional fija.

Para que el HYSPLIT ejecute el análisis necesita datos meteorológicos, aceptando solamente aquellos que hayan sido convertidos a una proyección de mapa conformal (Estereográfico Polar, Lambert o Mercator) o una malla regular de latitud-longitud. La ARL utiliza los datos del servicio meteorológico NCEP (National Centers for Environmental Prediction, EEUU). Se encuentran tres sistemas operativos, entre los que se encuentra el *GDAS (Global Data Assimilation System)* (Su et al., 2015), que es el que se usó en este estudio. Dicho sistema operativo se ejecuta durante cuatro veces al día, con un intervalo de 6 horas, y los datos son convertidos a cuadrículas de latitud-longitud (360 x 180) de 1 grado en superficies de presión.

HYSPLIT utiliza tres supuestos para determinar las retrotrayectorias a partir de los datos meteorológicos: *modelo isobárico*, *modelo isoentrópico* y *modelo de velocidad vertical* (Su et al., 2015, Draxler et al., 2020). En este caso, se optó por el último modelo, el cual utiliza el campo de velocidades vertical del viento, dando información, no sólo de la procedencia de las masas de aire, sino de la variación que sufre a su paso por diferentes regiones.

Una vez elegida la base de datos y el modelo, por medio de la plataforma READY (Rolph et al., 2017), se calcularon las retrotrayectorias con 5 días hacia atrás (*120 horas*) y a diferentes alturas: cerca de la superficie (*250m*), en las proximidades de la capa límite (*1500m*) y en la troposfera libre (*2400m*). (Figura 3.18).

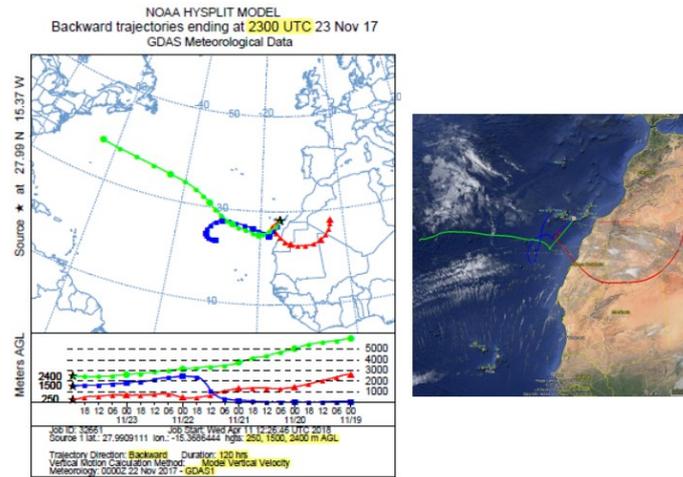


Figura 3.18 – Ejemplo de retrotrayectoria correspondiente a un día de muestreo, remarcando las condiciones iniciales mencionadas con anterioridad. Se puede ver la diferencia en la procedencia de cada masa de aire, así como los perfiles de comportamiento en función de la altura. Se acompaña una imagen de GoogleEarth con las retrotrayectorias señaladas, siendo una de las herramientas de HYSPLIT.

Aparte de estudiar la retrotrayectoria para días concretos haciendo uso del READY, por medio de la versión para PC, HYSPLIT proporciona el estudio de masas de aire a partir de *técnicas clúster* o de conglomerados, cuya finalidad es agrupar todas las retrotrayectorias muy próxima entre sí, logrando así una simplificación de la información. Esta técnica ha resultado muy útil como complemento en las series temporales propias del estudio retrospectivo, con el consiguiente manejo de un gran volumen de datos (Figura 3.19).

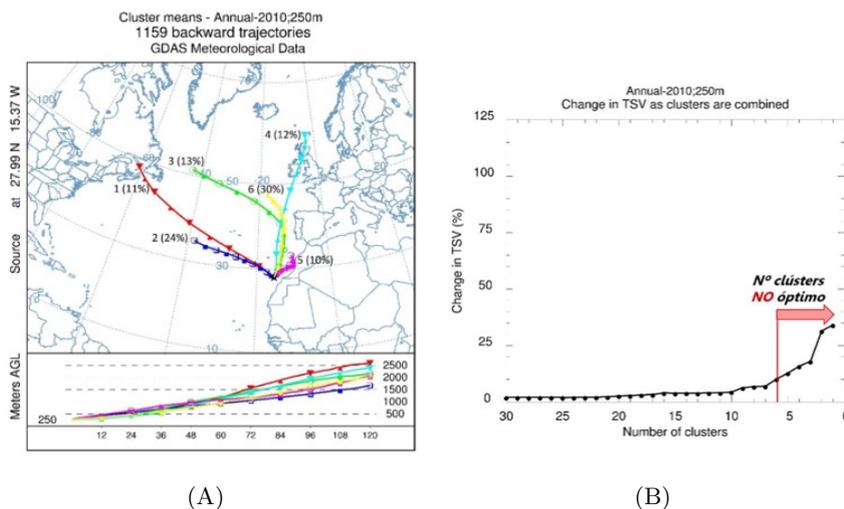


Figura 3.19 – (A) Ejemplo de la técnica clúster del software HYSPLIT correspondiente al 2010 a 250m; estudio retrospectivo (B). Diagrama TSV para la elección óptima del número de clústers.

Para determinar el número de clústeres adecuado, se valoró la varianza total entre clústers o índice *TSV* (*Total Spatial Variance*), a medida que iba disminuyendo el número de éstos. La

selección óptima se alcanza cuando se produce un incremento repentino de este índice (Figura 3.19(B)). En el caso de estudio, se decidieron tomar **6 clústers**.

El cálculo de retro trayectorias (diarias o clúster), como ya se ha comentado, permite conocer el origen y recorrido de las masas de aire que llegan a una localización de interés para su posterior estudio. Esto conlleva a conocer los factores determinantes en la composición química del material particulado en estudio, favoreciendo a su tipificación. En el caso de Canarias, acorde a estudios previos realizados (Viana, 2003), se distinguen cuatro localizaciones origen principales de material particulado, dando lugar a cuatro sectores geográficos bien diferenciados. (Tabla 3.3 y Figura 3.20).

Tabla 3.3 – Sectores geográficos y tipología del aerosol en Canarias en función de la región fuente de las masas de aire. Elaboración propia a partir de Viana (2003).

| Sector geográfico | Dirección | Características |
|----------------------|-----------|--|
| Europeo | 20-60° | Partículas antropogénicas por la gran actividad industrial |
| Africano | 60-180° | Polvo mineral de los desiertos del Sáhara y Sahel |
| Atlántico Ecuatorial | 180-270° | Aerosol marino enriquecido con partículas antropogénicas de las áreas industriales de Norteamérica |
| Atlántico Norte | 270-20° | Aerosol marino enriquecido con partículas minerales procedentes de las áreas desérticas de la zona norteafricana |

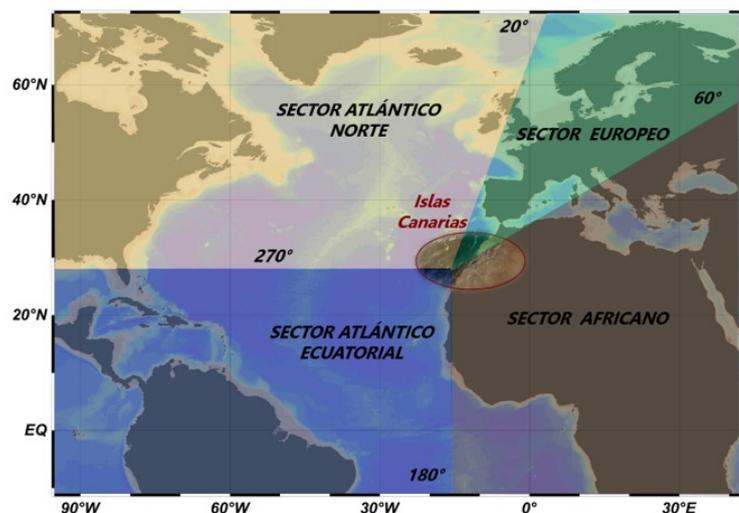


Figura 3.20 – Distribución de los sectores geográficos en base a las regiones fuente del aerosol que llega a Canarias.

Además de proporcionar información gráfica, el soporte HYSPLIT suministra las coordenadas exactas por las que ha transcurrido la masa de aire durante las 120 h anteriores al día de estudio. Dicha información se utilizó para calcular los índice de permanencia (IP), siendo un parámetro adimensional introducido por *Alonso-Pérez, (2007)* y que representa el porcentaje de horas en los que una determinada masa de aire ha transcurrido por un determinado sector geográfico. Estos índices dan información sobre el transporte a larga distancia sobre una zona de estudio en concreto, permitiendo analizar su efecto en la concentración de material particulado. Los aportes externos, como en el caso de las advecciones de polvo sahariano, constituyen una fuente importante de este contaminante atmosférico en las islas. Por otro lado, la actividad industrial de Europa puede traer consigo partículas finas enriquecidas en metales como Ti.

Partiendo de los cuatro sectores geográficos establecidos, se determinaron los índices de africanidad, atlanticidad (norte y ecuatorial) y europicidad. Se determinaron para las diferentes alturas ya comentadas: en la superficie (250 m), en las proximidades de la capa límite ($\sim 1500\text{m}$) y por encima de la capa límite (2400m). La ecuación para su cálculo se muestra a continuación:

$$IP = \frac{Horas_{(sector)}}{Horas_{(totales)}} * 100 \quad (3.13)$$

Para distinguir dicho índice por su procedencia, se utilizó un algoritmo de elaboración propia en el software de código abierto R. Mediante el mismo, se leyeron las coordenadas de las retrotrayectorias correspondientes a cada día de estudio y se contabilizaron las horas para un sector concreto cuando la masa de aire pasaba por el correspondiente intervalo de coordenadas. Es decir, en el caso del cálculo del índice de africanidad, solamente se contabilizaron las horas en las que la masa de aire había transcurrido por una área comprendida entre 30 E - 20 N y 16 O - 36 N. En los días en los que la masa de aire no siguió este recorrido, el valor del índice de africanidad fue igual a 0. En la Tabla 3.4 se muestran estas coordenadas por sector.

Tabla 3.4 – *Coordenadas correspondientes a cada sector geográfico.*

| Sector geográfico | Coordenadas | | | |
|-------------------|-------------|-----------|-----------|------------|
| | Lat. máx | Lat. mín. | Long. máx | Long. mín. |
| ATLANT-NORTE | 90 °N | 30 °N | 135 °O | 10,5 °O |
| ATLANT-ECUAT | 29 °N | 0 °N | 135 °O | 10,5 °O |
| EUROPA | 90 °N | 36 °N | 50 °E | 10,5 °O |
| AFRICANO | 36N °N | 20 °N | 30 °E | 16 °O |

Tras aplicar este algoritmo, se obtuvieron índices de permanencias puros y mixtos. El primer caso, alude a que la masa de aire durante los cinco días anteriores a la fecha en cuestión procedió de un sólo sector geográfico. Como ejemplo se pueden citar las entradas de polvo sahariano o

los vientos alisios del Atlántico Norte. El segundo caso se refiere a la situación en la que la masa de aire recorrió varios de los sectores definidos, como en el caso del recorrido de la masa de aire que pasa por Europa y entra a las islas por el este, pasando previamente por la zona de Marruecos. Se consideró interesante estas situaciones con el fin de analizar, como ya se ha dicho, su influencia en el material particulado.

3.4. Soporte informático

Gran parte de la metodología estadística desarrollada a lo largo de esta tesis se ha llevado a cabo con el software de código abierto R. Además de los índices de africanidad recientemente comentados y de la estadística descriptiva de cada uno de los estudios, se han utilizados paquetes adicionales propios de este programador. Los mismos se presentan a continuación:

- a. **depmixS4** (*Visser y Speekenbrink, 2010*): fue diseñado para desarrollar los HMM. Frente al resto de paquetes con el mismo fin, presenta la ventaja de ser fácilmente extensible, permitiendo a los usuarios añadir nuevas distribuciones de respuesta y nuevos modelos de transición, como los modelos de observación continua. Además, puede ajustar modelos de transición con matrices dependientes del tiempo.
- a. **mClust** (*Scrucca et al., 2016*): fue elaborado para el agrupamiento, la clasificación y la estimación de densidades basados en los FMM.
- a. **openair** (*Carslaw y Ropkins, 2012*): las concentraciones de los contaminantes atmosféricos así como los datos meteorológicos constituyen las variables de entrada (series temporales especialmente). En este estudio, se ha utilizado para la representación de los diagramas polares bivariados, con el fin de estudiar el efecto de la velocidad y dirección del viento en la concentración de material particulado.
- a. **MASS** (*Venables y Ripley, 2002*): fue utilizado en esta investigación para la aplicación del Test de Kruskal-Wallis.

La otra parte importante de esta tesis, la que corresponde al estudio de identificación y contribución de fuentes por medio de la PMF, se llevó a cabo con el programa EPA PMF 5.0, desarrollado por científicos de la EPA (*Environmental Protection Agency de los Estados Unidos*). Como datos de entrada, requiere las concentraciones de cada una de las especies estudiadas, con la incertidumbre asociada a las mismas. Tras fijar el número de iteraciones y de factores que se desean estudiar, se procede a correr el programa, ofreciendo los valores de Q obtenidos para cada

iteración. Una vez seleccionado el número de factores óptimo, el programa muestra los resultados gráficos correspondientes, como el análisis de residuos o la contribución de cada factor, como ya se explicó en el apartado anterior. En la Figura 3.21 se presenta una captura de pantalla con los resultados del programa.

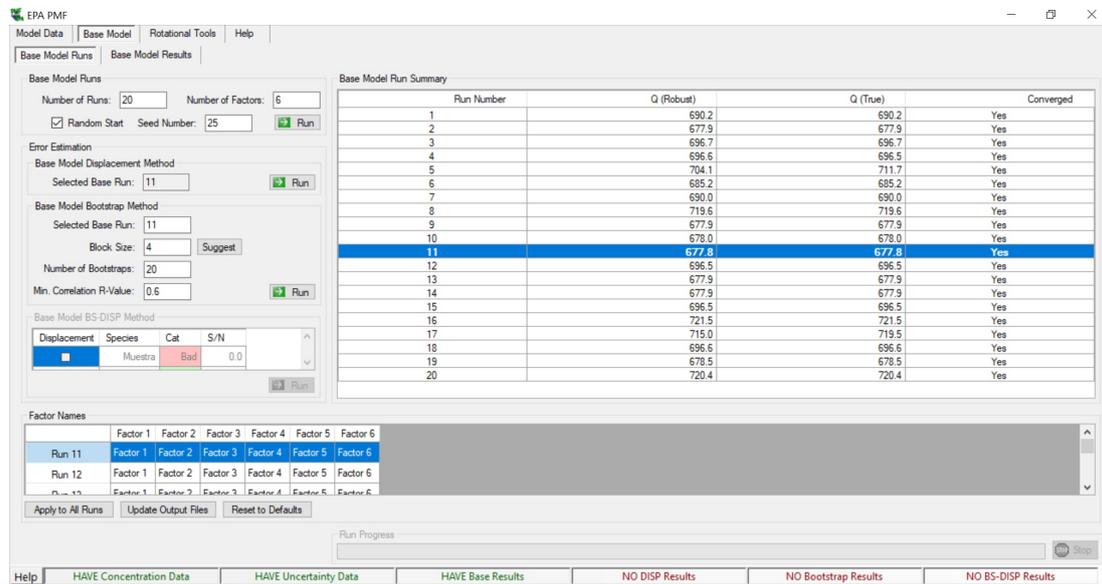


Figura 3.21 – Interfaz de los resultados dados por el programa EPA PMF 5.0

Por último, como material de apoyo para la elaboración de las bases de datos se utilizó el Excel y para la representación gráfica de los resultados obtenidos se utilizó el R.

Capítulo 4

Resultados y discusión

Como ya se expuso al inicio, el estudio de contribución de fuentes se realizó en el sureste de la isla de Gran Canaria, ya que es la zona que cuenta con la mayor diversidad de entornos. Presenta una gran aportación natural por las superficies extensas de terreno abierto y, junto con la capital de Las Palmas de Gran Canaria, la mayor actividad antropogénica de la isla. Asimismo, esta zona se ve bastante influenciada por las entradas de polvo sahariano. Para abarcar el estudio de dichas fuentes, se han llevado a cabo dos estudios. En primer lugar, se presenta el estudio físico, con carácter retrospectivo, tomando cuatro zonas con fuentes de emisión heteróneas. En segundo lugar, se desarrolló un estudio químico, discriminando las fuentes del material particulado en dos zonas a partir de su caracterización química. Por último, se comenta el efecto de este contaminante atmosférico en el fitoplancton marino. Los resultados obtenidos se detallan y discuten en este capítulo.

4.1. Análisis estadístico descriptivo. Fase retrospectiva

En la Figura 4.1 se muestra la evolución de las concentraciones de PM_{10} y $PM_{2,5}$ durante el periodo de estudio en las cuatro zonas seleccionadas. Un alto porcentaje de los datos de concentración fueron inferiores a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, siendo los valores límites establecidos por la Normativa para la PM_{10} y la $PM_{2,5}$, respectivamente. Dichos resultados indicaron una calidad del aire aceptable en cada zona estudiada, a pesar de las fuentes antropogénicas en dos de ellas, industrial (CR) y tráfico (SA).

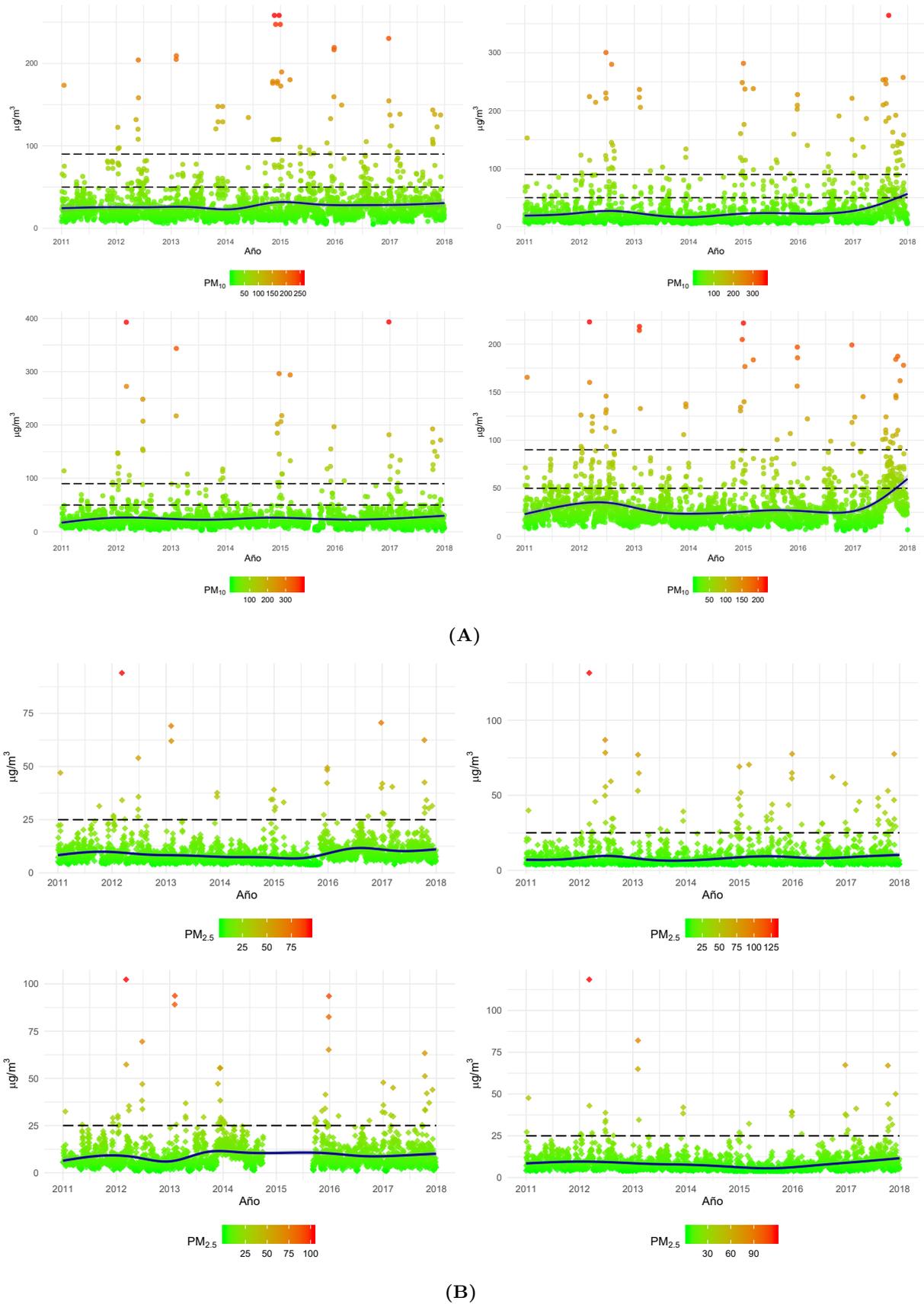


Figura 4.1 – Evolución de las concentraciones de PM_{10} (A) y $PM_{2.5}$ (B) en las cuatro estaciones de estudio desde 2011 hasta 2017. **CR**: superior izquierda; **CT**: superior derecha; **PSJ**: inferior izquierda; **SA**: inferior derecha.

Lo anterior se ratificó con los valores medios para cada año, mostrados en las Tablas 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4. Dichos valores fueron inferiores a $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, límite anual establecido por la Normativa. Debido a que no se cuenta con el 100% de los datos, se determinó el valor del Percentil 90,4 ($P_{90,4}$), siendo el 36 valor más alto de una serie temporal de material particulado (*Querol, 2018*). Es decir, es el resultante tras eliminar las 35 veces/año en las que puede superarse la concentración de PM_{10} , de acuerdo al *Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire (Anexo II)*: $(365-35)/365=0,904$. En términos generales, el valor de este percentil fue inferior a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, salvo en algunos años.

Tabla 4.1 – Parámetros estadísticos para las series temporales de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ en la estación de Castillo del Romeral entre 2011-2017.

| Año | $\mu \pm sd$ | | $P_{90,4}$ | | Superaciones | |
|---------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| | PM_{10} | $\text{PM}_{2,5}$ | PM_{10} | $\text{PM}_{2,5}$ | PM_{10} | $\text{PM}_{2,5}$ |
| 2011 | 24,36±15,93 | 9,11±4,79 | 42,00 | 14,36 | 15 | 2 |
| 2012 | 25,22±22,17 | 8,97±7,21 | 48,28 | 14,29 | 33 | 6 |
| 2013 | 27,31±23,21 | 8,44±6,02 | 48,80 | 13,59 | 30 | 4 |
| 2014 | 27,20±32,79 | 7,18±3,90 | 38,45 | 10,63 | 23 | 2 |
| 2015 | 30,15±27,94 | 7,55±5,74 | 53,55 | 12,93 | 42 | 4 |
| 2016 | 26,50±20,91 | 10,76±5,46 | 45,01 | 15,98 | 28 | 6 |
| 2017 | 29,33±22,56 | 10,49±6,24 | 48,96 | 17,08 | 33 | 10 |
| Global* | 27,18±24,33 | 8,91±5,84 | | | | |

*No se determinó ni el $P_{90,4}$ ni las superaciones, puesto que sólo se refieren al periodo anual.

Tabla 4.2 – Parámetros estadísticos para las series temporales de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ en la estación de Camping Temisas entre 2011-2017.

| Año | $\mu \pm sd$ | | $P_{90,4}$ | | Superaciones | |
|---------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| | PM_{10} | $\text{PM}_{2,5}$ | PM_{10} | $\text{PM}_{2,5}$ | PM_{10} | $\text{PM}_{2,5}$ |
| 2011 | 19,37±15,07 | 6,92±3,90 | 37,65 | 11,67 | 15 | 1 |
| 2012 | 26,55±37,50 | 9,13± | 11,33 | 18,54 | 45 | 15 |
| 2013 | 21,02±25,23 | 7,46±7,10 | 41,06 | 13,31 | 27 | 5 |
| 2014 | 17,94±24,68 | 7,08±6,02 | 30,33 | 12,07 | 15 | 3 |
| 2015 | 24,82±32,53 | 9,91±9,79 | 49,78 | 19,01 | 34 | 15 |
| 2016 | 22,24±23,20 | 7,75±6,18 | 43,88 | 13,79 | 29 | 6 |
| 2017 | 39,35±45,83 | 9,53±8,67 | 85,43 | 17,30 | 82 | 20 |
| Global* | 24,47±31,36 | 8,25±8,01 | | | | |

*No se determinó ni el $P_{90,4}$ ni las superaciones, puesto que sólo se refieren al periodo anual.

Tabla 4.3 – *Parámetros estadísticos para las series temporales de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en la estación de Parque de San Juan entre 2011-2017.*

| Año | $\mu \pm sd$ | | $P_{90,4}$ | | Superaciones | |
|---------|--------------|-------------|------------|------------|--------------|------------|
| | PM_{10} | $PM_{2,5}$ | PM_{10} | $PM_{2,5}$ | PM_{10} | $PM_{2,5}$ |
| 2011 | 20,96±14,18 | 8,08±4,94 | 40,01 | 15,35 | 12 | 3 |
| 2012 | 25,71±35,49 | 7,37±8,97 | 46,01 | 15,00 | 28 | 9 |
| 2013 | 24,71±26,62 | 9,43±9,77 | 43,25 | 18,07 | 26 | 8 |
| 2014 | 24,52±23,91 | 10,90±4,94 | 34,61 | 17,48 | 12 | No det |
| 2015 | 26,79±32,26 | 13,05±14,26 | 44,34 | 26,23 | 20 | No det |
| 2016 | 21,89±25,27 | 8,44±4,73 | 37,86 | 14,51 | 8 | 4 |
| 2017 | 26,43±26,32 | 9,46±8,01 | 47,54 | 16,92 | 27 | 12 |
| Global* | 24,38±26,97 | 9,08±7,91 | | | | |

*No se determinó ni el $P_{90,4}$ ni las superaciones, puesto que sólo se refieren al periodo anual.

*No det: no determinada por una gran falta de datos.

Tabla 4.4 – *Parámetros estadísticos para las series temporales de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en la estación de San Agustín entre 2011-2017.*

| Año | $\mu \pm sd$ | | $P_{90,4}$ | | Superaciones | |
|---------|--------------|------------|------------|------------|--------------|------------|
| | PM_{10} | $PM_{2,5}$ | PM_{10} | $PM_{2,5}$ | PM_{10} | $PM_{2,5}$ |
| 2011 | 27,70±14,69 | 8,85±4,43 | 46,43 | 14,52 | 24 | 1 |
| 2012 | 34,47±25,32 | 9,25±8,01 | 62,62 | 16,18 | 53 | 5 |
| 2013 | 27,43±22,13 | 8,49±6,73 | 47,88 | 14,01 | 29 | 5 |
| 2014 | 23,51±19,87 | 6,98±3,23 | 36,40 | 10,62 | 16 | 1 |
| 2015 | 27,27±24,89 | 5,73±4,24 | 47,32 | 8,54 | 29 | 3 |
| 2016 | 24,54±17,89 | 7,40±4,84 | 42,43 | 11,93 | 25 | 3 |
| 2017 | 39,73±29,20 | 10,15±6,84 | 73,54 | 17,29 | 92 | 12 |
| Global* | 29,23±23,10 | 8,13±5,87 | | | | |

*No se determinó ni el $P_{90,4}$ ni las superaciones, puesto que sólo se refieren al periodo anual.

La presencia de picos puntuales del $P_{90,4}$ hizo necesaria la determinación del número de superaciones al año. Se obtuvieron valores elevados, como es el caso de CT, con 82 días en 2017. Para estimar con más detalle las posibles causas de estas superaciones, se establecieron dos intervalos de PM_{10} : entre 50-90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y superior a los 90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y se realizó un estudio estacional. Los resultados se muestran en la Figura 4.2:

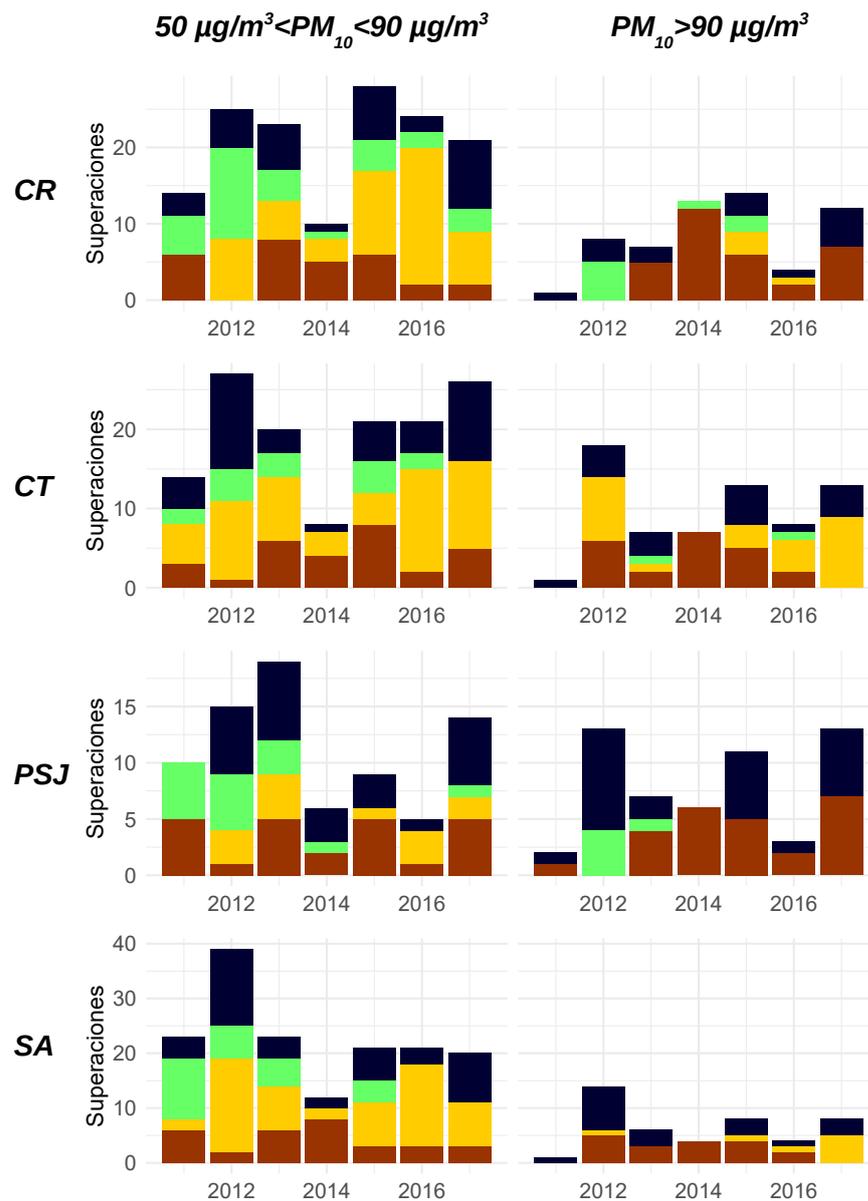


Figura 4.2 – Número de superaciones ($\text{PM}_{10} > 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en función de dos niveles de intensidad: alto ($50 < \text{PM}_{10} < 90 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y muy alto ($\text{PM}_{10} > 90 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La escala de colores representa las cuatro estaciones del año: invierno (azul marino), primavera (verde), verano (amarillo), otoño (marrón).

Las superaciones obtenidas para el primer intervalo están distribuidas para las áreas de estudio en las cuatro estaciones del año, con cierta prevalencia en verano. Como posibles causas se pueden citar el aumento del tráfico por las vacaciones, sobre todo en la zona de SA, y la resuspensión del polvo del suelo por un aumento en las temperaturas y disminución de la humedad relativa, propio de la época estival. También hay que considerar el efecto de la capa de aire sahariano, tratándose de entradas de mayor duración pero menos intensas, con una media de PM_{10} sobre los $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y las cuales son más frecuentes en los meses de junio a agosto.

Como estas entradas se producen sobre todo en altura, afectan en mayor medida a CT por su localización, razón por la cual, durante el verano, se producen picos de concentración bastante elevados (superior a $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Situación contraria se obtuvo para el segundo intervalo, en el que las concentraciones de PM_{10} alcanzaron valores bastantes elevados. Este tipo de superaciones fue más frecuentes en los meses de otoño e invierno en las estaciones de baja altura (CR, CT y PSJ), pudiéndose corresponder, en gran medida, a aportes directos desde el Norte de África, debidos a tormentas locales cercanas a las islas. Durante el invierno (los meses de febrero y marzo) suelen producirse también entradas de este material litógeno, siendo las más intensas del año (*Viana, 2003*).

Para ratificar lo dicho anteriormente, se realizó un análisis cluster de las retrotrayectorias diarias durante cada año de estudio (Apéndice A). Se pudo comprobar que en el 2017, un 13% de las mismas procedían del Norte de África a 250 m, mientras que a 750 m, un 23%, lo cual concuerda con que, durante el presente año, se obtuvieran valores altos del $\text{P}_{90,4}$ y mayor número de superaciones en la mayoría de las estaciones, especialmente en CT, al situarse a mayor altura. En el caso de SA, debido a la gran cercanía con CR, los valores obtenidos pueden deberse a una confluencia de polvo sahariano y alguna fuente local, ya que en la última estación no se registraron tantas superaciones.

Las fuentes emisoras de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ son muy variadas, lo cual se traduce en diferentes propiedades físicas y químicas. Una de las vías para identificar dichas fuentes es el estudio de la ratio $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ (*Gómez-Losada y Pires, 2020*), obteniéndose los siguientes valores medios para cada estación: $0,37 \pm 0,17$ para CR, $0,39 \pm 0,11$ para CT, $0,41 \pm 0,15$ para PSJ y $0,31 \pm 0,10$ para SA. En todos los casos, dicha ratio media fue menor a 0,50, lo cual indicó un predominio de la fracción gruesa ($\text{PM}_{10-2,5}$). Esta idea se reforzó en la última estación, donde se obtuvo el menor valor, a pesar de tratarse de un área influenciada de manera significativa por el tráfico y, por lo tanto, por las emisiones de partículas finas. Esto puede deberse precisamente a las emisiones de no escape de dicho tráfico, como la abrasión de neumáticos y de frenos, o la resuspensión del polvo de carretera, aumentando la concentración de PM_{10} , como se puede observar en la Tabla 4.4.

Con el fin de estudiar con más detalle la ratio $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$, analizando la tendencia central o la variabilidad de los datos, se representa para cada área estudiada en la Figura 4.3, discriminando por año de estudio y por estación del año. Se ha procedido a un estudio estacional para analizar la influencia de actividades como el aumento del tráfico por los desplazamientos

vacacionales entre otros factores.

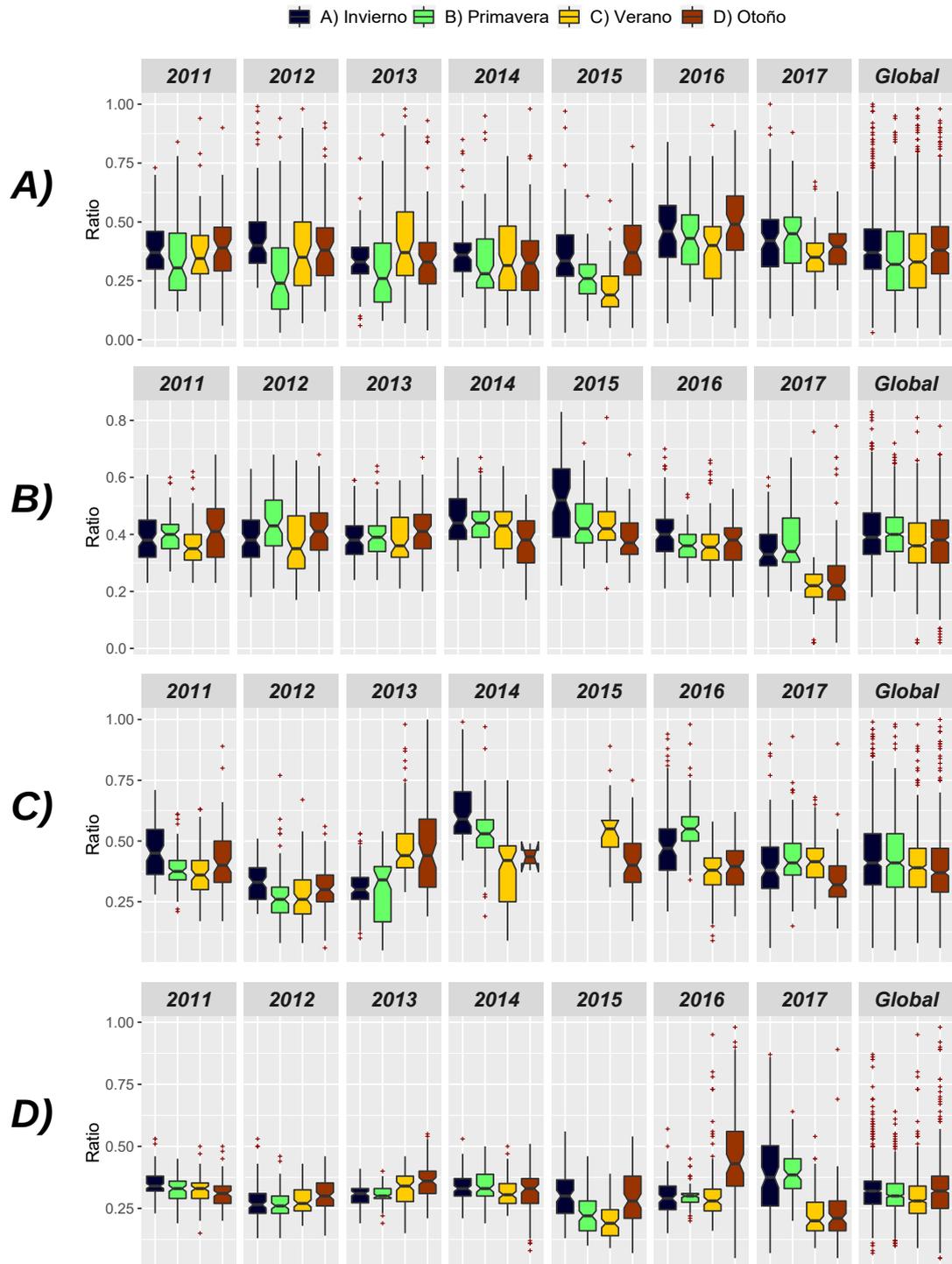


Figura 4.3 – Evolución estacional de la ratio $PM_{2.5}/PM_{10}$ para cada estación durante el periodo de estudio. **A)**: Castillo del Romeral; **B)**: Camping Temisas; **C)**: Parque de San Juan; **D)**: San Agustín.

Debido a que el tamaño de cada muestra es elevado (en torno a 2400 datos diarios), se calcularon unas muescas en las medianas de cada caja, las cuales representan los intervalos de confianza al 95 %, calculados por medio de la siguiente expresión (*Guisande y Vaamonde, 2013*):

$$IC95 = m \pm 1,58xRIC\sqrt{n} \quad (4.1)$$

Donde: m es la mediana; RIC, el rango intercuartílico; n, el número de observaciones de cada muestra

La ausencia de solapamiento entre las muescas de cada caja permite afirmar con un alto grado de confianza que las medianas de cada población difieren significativamente entre sí, lo que sucede en este caso. Además de la falta de solapamiento, la representación obtenida es aceptable, ya que las muescas ocupan una posición clara dentro del rango intercuartílico.

Para el periodo total de estudio en las cuatro zonas, la mediana fue inferior a 0,5, lo que ratificó el predominio de la fracción gruesa. Como ya se comentó, fue más notorio en SA, la cual presentó un RIC más bajo que el resto de las zonas, siendo, prácticamente, la mitad. Esta poca variabilidad puede ser un indicativo de una fuente común y constante de PM₁₀ y PM_{2,5}, como puede ser el tráfico intenso en SA, una zona cercana a la autopista y muy turística. Durante los meses de verano, dicha ratio disminuyó, posiblemente por el aumento de la concentración de PM₁₀ debido al aumento del tráfico (turismo estival), por las entradas de calima menos intensas pero más duraderas, siendo una causa de aumento de la fracción gruesa o, por último, por la resuspensión de los terrenos colindantes por la elevación de las temperaturas. El comportamiento anual en esta zona es bastante homogéneo, salvo algunos años, pudiéndose deber a actividades puntuales.

En el caso de CR, aunque también es afectada por el tráfico, esta zona está influenciada por la Central Térmica cercana, la cual, dependiendo de la dirección y velocidad del viento, puede ser una gran fuente de partículas finas. De ahí que presentó mayor variabilidad, con mayores rangos intercuartílicos. En este caso, también se observó un descenso en verano, por las mismas razones expuestas para SA.

La estación de PSJ fue la que presentó los valores de mediana más elevado y una variabilidad bastante marcada. Este hecho queda justificado por la tipología de la zona, siendo considerada como urbana de fondo, viéndose afectada por muchas fuentes, ya sean antropogénicas como el tráfico de la zona, o naturales como la resuspensión de terrenos colindantes. Las mismas no son constantes, no siendo posible establecer un patrón de comportamiento fijo, lo cual se ratificó con

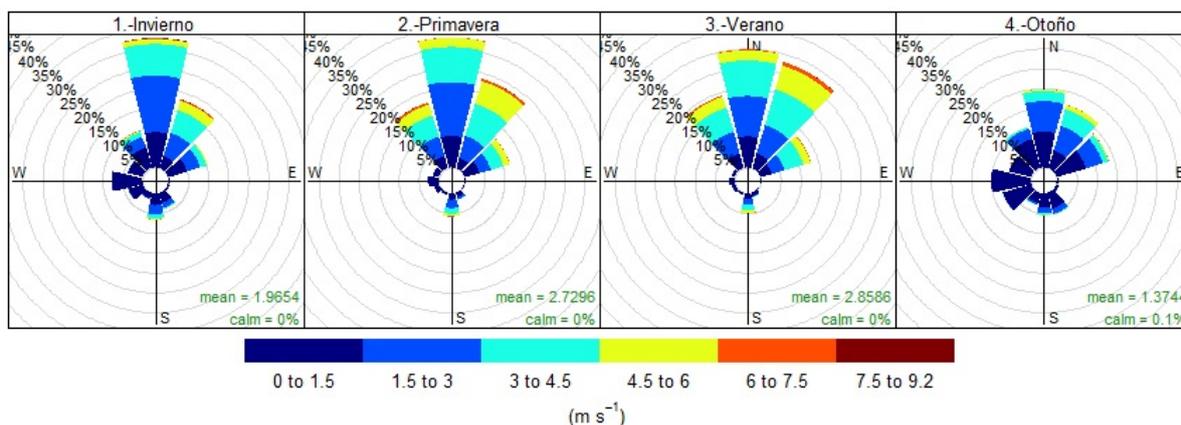
la evolución por año.

4.1.1. Efecto de la meteorología

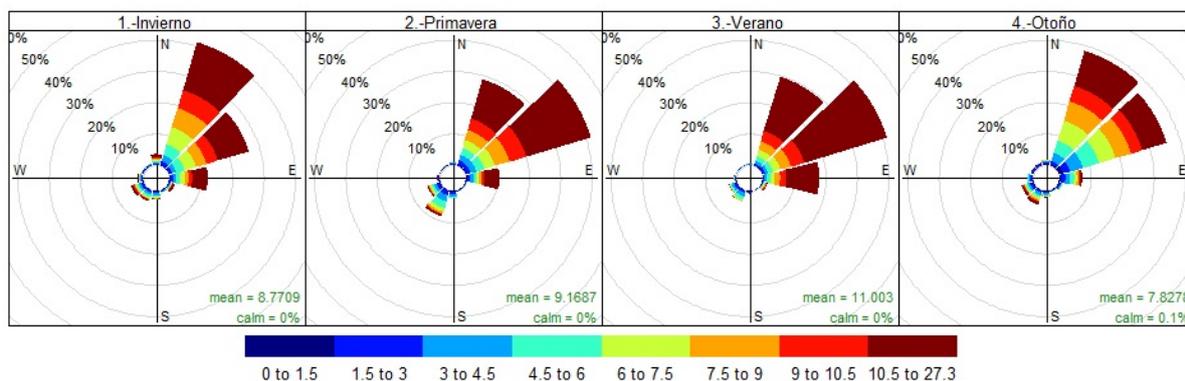
La meteorología juega un papel muy importante en la dispersión o permanencia del material particulado en la atmósfera. La temperatura puede favorecer las reacciones fotoquímicas entre los componentes de ésta, provocando la formación de otros compuestos así como la conversión de gas a partícula. La humedad relativa, debido al crecimiento higroscópico, afecta directamente al tamaño de las partículas, aumentando su velocidad de sedimentación mediante proceso de coagulación. La velocidad del viento facilita la mezcla de aerosol y la dirección del mismo puede dar una idea del efecto de determinadas fuentes en la concentración del material particulado (*Whang et al., 2015*). Para estudiar la influencia de la meteorología en los niveles de este contaminante en el presente estudio, se obtuvieron los datos correspondientes de dos estaciones meteorológicas: una situada en Tirajana, utilizada para el estudio correspondiente a las estación de medida de CR, y la otra situada en la propia estación de medida de PSJ. CT no se ha tenido en cuenta en este análisis, al no contar con una torre meteorológica cercana. En el caso de SA, aunque la estación de Tirajana se encuentre relativamente cerca, debido a su similitud con CR se ha optado solamente por una de ellas. Los datos medios horarios de temperatura (T), humedad relativa (HR) y velocidad de viento (VV) para las dos estaciones de medida y para cada estación del año se muestran en la Tabla 4.5. Se ha optado por los valores de los percentiles 5% y 99% en vez del mínimo y el máximo, con el fin de evitar situaciones extremas, como las calimas, las cuales pueden traer consigo un aumento notorio de temperaturas. Respecto a la dirección del viento, en la Figura 4.4 se muestra la rosa de los vientos para cada una de las estaciones meteorológicas.

Tabla 4.5 – Parámetros estadísticos para las variables meteorológicas estudiadas: temperatura, humedad relativa y velocidad del viento por torre meteorológica.

| Estación | T, °C | | | | HR, % | | | | VV, m/s | | | |
|--|-------|-----|-----------------|-------------------|-------|----|-----------------|-------------------|---------|-----|-----------------|-------------------|
| | Media | DS | P ₉₉ | P _{0,05} | Media | DS | P ₉₉ | P _{0,05} | Media | DS | P ₉₉ | P _{0,05} |
| Torre meteorológica de Tirajana | | | | | | | | | | | | |
| Invierno | 18,4 | 2,7 | 11,1 | 26,4 | 65 | 14 | 42 | 94 | 2,7 | 1,4 | 0,1 | 6,0 |
| Primavera | 19,7 | 3,3 | 13,1 | 28,6 | 69 | 11 | 34 | 90 | 2,2 | 1,3 | 0,1 | 5,5 |
| Verano | 19,6 | 2,6 | 15,2 | 29,2 | 71 | 11 | 12 | 97 | 2,3 | 1,2 | 0,1 | 5,5 |
| Otoño | 20,5 | 3,5 | 12,7 | 29,0 | 69 | 13 | 35 | 91 | 2,6 | 1,2 | 0,2 | 6,9 |
| Parque de San Juan | | | | | | | | | | | | |
| Invierno | 16,9 | 2,6 | 24,0 | 12,8 | 65 | 14 | 98 | 42 | 2,0 | 1,5 | 5,9 | 0,2 |
| Primavera | 20,1 | 2,9 | 27,7 | 15,8 | 68 | 11 | 88 | 50 | 2,7 | 1,6 | 6,3 | 0,2 |
| Verano | 23,3 | 2,5 | 29,9 | 19,5 | 70 | 12 | 93 | 45 | 2,9 | 1,6 | 6,3 | 0,3 |
| Otoño | 20,2 | 3,1 | 28,4 | 15,6 | 69 | 13 | 45 | 100 | 1,4 | 1,3 | 5,0 | 0,1 |



(A)



(B)

Figura 4.4 – Rosa de los vientos para cada una de las estaciones de medida para invierno, primavera, verano y otoño. **A)** Parque de San Juan; **B)** Torre meteorológica de Tirajana.

En el caso de la estación del PSJ predominaron los vientos del primer cuadrante para las cuatro estaciones, destacando la componente N, con una frecuencia del 32 % durante el invierno

y primavera, un 30 % en verano y, en menor medida en otoño, con un 20 %, con una distribución más acusada en esta última estación y velocidades inferiores a 4,5 m/s fundamentalmente. Asimismo, durante la primavera y verano fueron también importantes los vientos del NE, con frecuencias del 24 % y 30 %, respectivamente y NO, con prácticamente el 20 % durante ambas estaciones.

Como en el caso anterior, los vientos del primer cuadrante fueron los predominantes en la zona de Castillo, aunque con componentes diferentes a PSJ. Durante el invierno y otoño, con una frecuencia del 50 % y 42 % respectivamente, la componente fue NNE. Por el contrario, en las dos estaciones del año restantes, con más del 40 %, la componente mayoritaria fue ENE. En comparación con la zona anterior, se registraron valores de velocidad bastante superior, tomando especial relevancia en verano.

En los dos epígrafes siguientes se muestra la influencia de la meteorología en las concentraciones de PM_{10} y $PM_{2,5}$:

- Variación en función de la temperatura, humedad relativa y velocidad de viento

Para estudiar el efecto de estas tres variables meteorológicas, se llevó a cabo en primer lugar el análisis de correlación de Spearman. Aunque con significaciones estadísticas bastante elevadas (Tabla 4.6), los valores de ρ obtenidos fueron muy bajos, descartando, por tanto, cualquier correlación posible.

Tabla 4.6 – Análisis de correlación de Spearman entre los dos tamaños de partículas y las variables meteorológicas (*T*, temperatura; *HR*, humedad relativa; *VV*, velocidad de viento).

| <i>Parque de San Juan</i> | | | | | | |
|--|------------------|-------------------|-------------------------------------|----------|----------|----|
| | PM ₁₀ | PM _{2,5} | PM _{2,5} /PM ₁₀ | T | HR | VV |
| PM ₁₀ | 1 | | | | | |
| PM _{2,5} | 0,74*** | 1 | | | | |
| Ratio | -0,49*** | -0,15*** | 1 | | | |
| T | 0,16*** | 0,07*** | 0,15*** | 1 | | |
| HR | -0,21*** | -0,11*** | -0,19*** | -0,19*** | 1 | |
| VV | 0,08*** | 0 | 0,31*** | -0,17*** | -0,19*** | 1 |
| <i>Torre meteorológica de Tirajana</i> | | | | | | |
| | PM ₁₀ | PM _{2,5} | PM _{2,5} /PM ₁₀ | T | HR | VV |
| PM ₁₀ | 1 | | | | | |
| PM _{2,5} | 0,79*** | 1 | | | | |
| Ratio | -0,49*** | -0,15*** | 1 | | | |
| T | 0,19*** | 0,12*** | -0,21*** | 1 | | |
| HR | -0,26*** | -0,13*** | 0,22*** | -0,21*** | 1 | |
| VV | 0,07*** | -0,06*** | -0,18*** | 0,05*** | -0,17*** | 1 |

En segundo lugar, para estimar la posible relación entre las variables meteorológicas y las concentraciones de ambos tamaños de partículas así como de la ratio, se realizó un análisis de regresión loglineal múltiple, partiendo de la ecuación 4.2. Se optó por este modelo de regresión, en base a los estudios realizados por *Manju et al.*, (2018), ya que no existe una relación lineal entre las variables estudiadas. Los resultados se muestran en la Tabla 4.7, los cuales demostraron falta de relación, debido a que el valor de R^2 fue prácticamente nulo en ambas zonas.

$$\log_{10}(PM) = \alpha + \beta_1 \cdot T + \beta_2 \cdot HR + \beta_3 \cdot VV \quad (4.2)$$

Tabla 4.7 – Resultados del análisis de regresión loglineal entre las concentraciones de material particulado y las variables meteorológicas.

| Parque de San Juan | | | | | | | | |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|
| | PM_{10} | | | | $PM_{2,5}$ | | | |
| Coefficiente | α | β_1 | β_2 | β_3 | α | β_1 | β_2 | β_3 |
| Valor | 1,51 | 0,085 | -0,006 | 0,003 | 0,93 | 0,069 | -0,004 | -0,008 |
| Significación | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** |
| R^2 | 0,07 | | | | 0,02 | | | |
| $PM_{2,5}/PM_{10}$ | | | | | | | | |
| Coefficiente | α | β_1 | | β_2 | | β_3 | | |
| Valor | 1,51 | 1,51 | | β_2 | | β_3 | | |
| [0.10cm] Significación | 1,51 | 1,51 | | β_2 | | β_3 | | |
| R^2 | 0,08 | | | | | | | |
| Torre meteorológica de Tirajana | | | | | | | | |
| | PM_{10} | | | | $PM_{2,5}$ | | | |
| Coefficiente | α | β_1 | β_2 | β_3 | α | β_1 | β_2 | β_3 |
| Valor | 1,07 | 0,022 | -0,005 | 0,006 | 0,78 | 0,010 | -0,001 | -0,003 |
| Significación | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** | *** |
| R^2 | 0,11 | | | | 0,04 | | | |
| $PM_{2,5}/PM_{10}$ | | | | | | | | |
| Coefficiente | α | β_1 | | β_2 | | β_3 | | |
| Valor | -0,30 | -0,013 | | 0,004 | | -0,009 | | |
| Significación | *** | *** | | *** | | *** | | |
| R^2 | 0,13 | | | | | | | |

- Influencia de la dirección y velocidad del viento

Con el fin de determinar fuentes predominantes de material particulado, los datos obtenidos en cada zona se integraron con los valores de la dirección y velocidad del viento mediante los diagramas bipolares bivariados (*Grange et al., 2016*). Además de estudiarse sobre las concentraciones de material particulado, también se han realizado dichos diagramas para el valor de la ratio $PM_{2,5}/PM_{10}$ y el factor de correlación entre ambos. El análisis de la zona de Parque de San Juan se muestra la Figura 4.5.

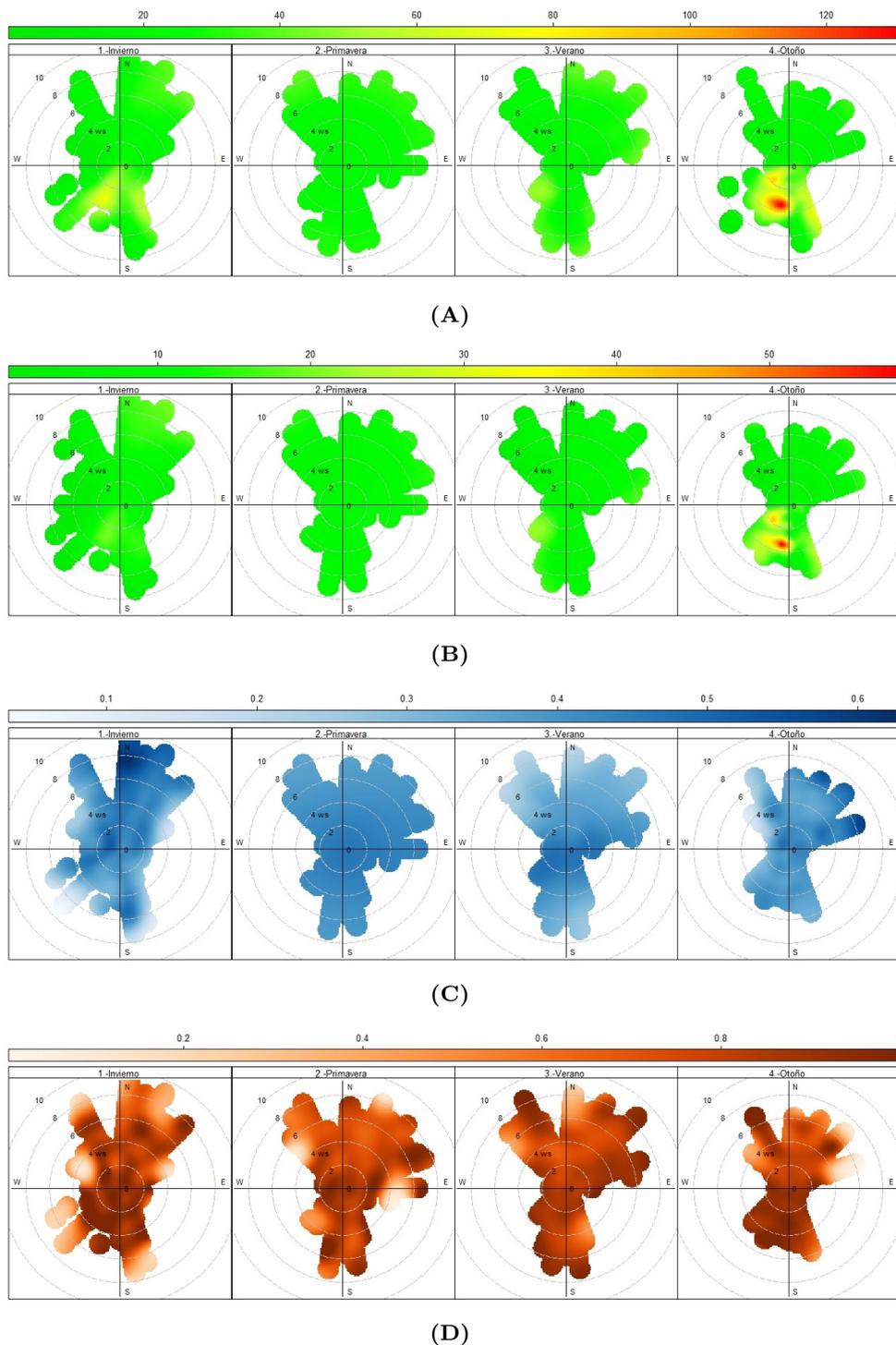


Figura 4.5 – Diagrama bipolar bivariado para la concentración de PM_{10} (A) y de $PM_{2,5}$ (B), $PM_{2,5}/PM_{10}$ (C) y el factor de correlación $PM_{2,5}-PM_{10}$ (D) integrados con la velocidad y dirección del viento para la zona de Parque de San Juan.

Con respecto a las concentraciones de PM_{10} y $PM_{2,5}$ se observó una gran homogeneidad en los datos durante las estaciones de primavera y verano, con valores medios en torno a los $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{10} y $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para $PM_{2,5}$. Durante el otoño, en cambio, se registraron niveles de ambas fracciones en el cuarto cuadrante (S-SEE) sobre los $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para la PM_{10} y 60

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ para la $\text{PM}_{2,5}$. Estos altos niveles de concentración de material particulado se pueden corresponder con los episodios de calima, a lo cual se le puede añadir el hecho de producirse solamente durante la estación otoñal y con la dirección de entrada de dichos episodios. Una situación similar se obtuvo durante el invierno para el caso de la PM_{10} , con un efecto menos intenso.

En cuanto al estudio de la ratio, se obtuvo un valor máximo igual a 0,6. Dicha ratio fue muy estable durante la primavera para toda la rosa de vientos y cualquier valor de velocidad. Durante la época estival, para velocidades más altas, el valor de la ratio disminuyó hasta valores comprendidos entre 0,2 y 0,3, lo cual indica un predominio de la fracción gruesa. Esto puede ser debido a la influencia de emisiones cercanas como el aumento de la resuspensión de partículas por la correspondiente elevación de las temperaturas, o bien, por las emisiones de no escape por un mayor tránsito vehicular a causa de las vacaciones. Durante el invierno, la mayor ratio se produjo al norte y a velocidades más altas. Teniendo en cuenta que la dirección predominante durante esta época del año fue la misma (Figura 4.4), dicho predominio de partículas finas pudo deberse a una fuente casi constante como puede ser las emisiones de la Central Térmica de Jinámar, situada a 4 km.

Finalmente, en lo referente al factor de correlación, fueron notorios los altos valores de dicho coeficiente sobre todo en el cuarto cuadrante durante el invierno y otoño. Esto indica que el aumento de concentración de ambas fracciones de material particulado de las dos primeras imágenes se debe a una fuente común, como pueden ser las calimas ya mencionadas. Para el caso de las otras dos estaciones se observó una mayor homogeneidad en toda la rosa de vientos; si bien es cierto, con algunos puntos tanto de poca como mucha correlación, pero no representativos.

En cuanto a la zona del Castillo del Romeral y en lo que respecta a la torre meteorológica de Tirajana, los diagramas polares correspondientes se muestran en la Figura 4.6:

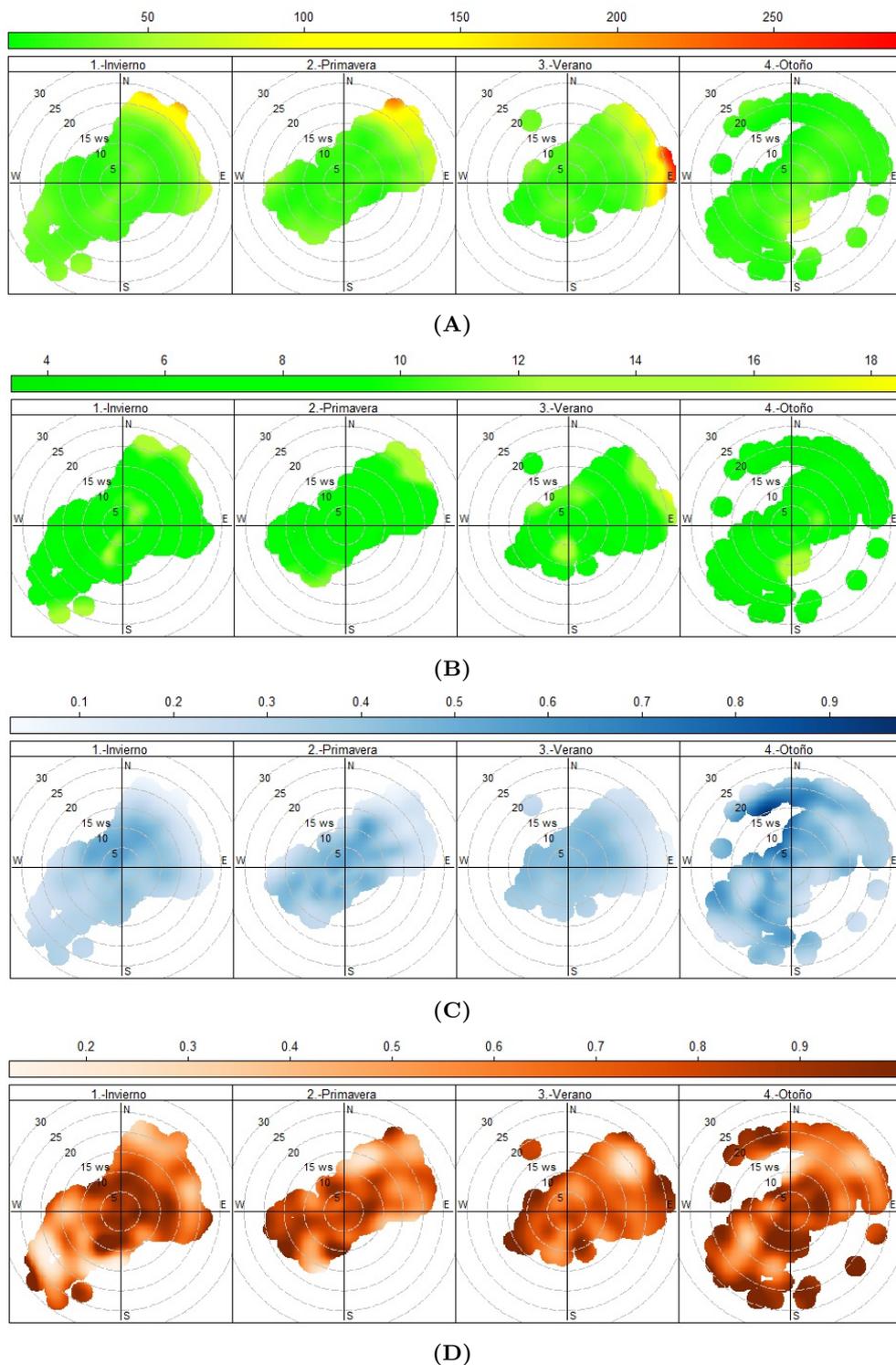


Figura 4.6 – Diagrama bipolar bivariado para la concentración de PM_{10} (A) y de $PM_{2,5}$ (B), $PM_{2,5}/PM_{10}$ (C) y el factor de correlación $PM_{2,5}-PM_{10}$ (D) para la zona de Castillo del Romeral, integrados con la velocidad y dirección del viento de la Torre Meteorológica de Tirajana.

A diferencia de la estación anterior, las concentraciones más elevadas de PM_{10} , llegando incluso a los $250 \mu g/m^3$, se alcanzaron a velocidades altas, superiores a los 20 m/s, lo que

indicó la influencia del transporte a larga distancia. Asimismo, debido a que los niveles de concentración de $PM_{2,5}$ fueron inferiores a los $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, se trató de la emisión de partículas principalmente gruesas. Una posible fuente es la resuspensión por la acción del viento del material de las montañas de áridos, producto de las actividades de extracción que se habían desarrollado en la zona, a una distancia aproximada de 2.5 km de la estación de medida. Este hecho se observó en las primeras estaciones del año, siendo más acusado en el verano. El aumento de temperaturas facilitaría la resuspensión de polvo del suelo por la mayor sequedad. Asimismo, a la extracción de áridos, hay que añadir la resuspensión del polvo propio de las extensiones de superficies de terrenos abiertos y muy áridos que cubren el sector N-E, precisamente donde son más frecuentes los vientos de la zona. En cambio, durante el otoño, las concentraciones de PM_{10} fueron bajas, inferiores a los $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sin observarse ningún pico de concentración como los comentados. Una explicación plausible puede ser la velocidad del viento. Así como durante el invierno, la primavera y el verano hubo un predominio de vientos con velocidades altas, superiores a los 10,5 m/s, durante el otoño la velocidad el viento fue mucho más variada, con frecuencias distribuidas entre los diferentes intervalos considerados de esta variable. Esto pudo provocar que la resuspensión del polvo por la acción de viento fuese menos intensa.

Respecto a la ratio $PM_{2,5}/PM_{10}$, por lo general, fue bastante bajo, sobre todo a velocidades altas, con valores próximos a 0,1, la cual indicó el predominio de partículas gruesas y, en consecuencia, las fuentes de emisión comentadas. Los valores más altos, siendo muy próximos a 1, se obtuvieron en el sector N-W en otoño y a velocidades altas, sobre los 20 m/s, por lo que la fuente de emisión se encontró a distancia, como puede ser el tráfico de la autopista. Aunque los vientos en esta dirección no fueron predominantes, la poca fuerza de los vientos que sí lo son permitirían la llegada del material particulado de esta fuente.

Por último, estudiando el factor de correlación, se pudo considerar el papel del tráfico local. Esto se deduce de los altos coeficientes de correlación a bajas velocidades. El tráfico, además de partículas emitidas en el escape, puede ser una fuente importante de partículas gruesas, originadas por la abrasión de pastillas y discos de frenos, de neumáticos o de la superficie asfáltica (*Pulles et al., 2012*). Estos valores son inferiores en verano, ya que la mayor resuspensión de los terrenos colindantes por el aumento de las temperaturas pueden ser una fuente adicional de PM_{10} . Continuando con esta estación del año, en la zona de mayor concentración de PM_{10} , el factor de correlación también fue alto, lo cual puede indicar que, además de la extracción de áridos, existe una fuente extra, como puede ser la actividad industrial de la Central Térmica y el muelle de descarga próximo, con la conjunta emisión de partículas finas, aunque no con niveles

elevados, como se puede ver en la Figura 4.6B.

4.1.2. Estudio de las masas de aire de largo transporte.

Estudiado el efecto de la meteorología local, en este apartado se presenta el estudio descriptivo de las masas de aire que llegan a la zona de estudio desde larga distancia, partiendo de los sectores geográficos explicados en Metodología: africano, atlántico-norte, atlántico-ecuatorial y europeo. Para estudiar cada una, se procedió a determinar el índice de procedencia para cada día del periodo de estudio (2011-2017), siguiendo el enfoque ya expuesto por *Alonso-Pérez, 2007* para los índices de africanidad. Utilizando un algoritmo de elaboración propia en RStudio y utilizando los datos obtenidos del estudio de retrotrayectorias del HYPSPPLIT, se determinó el número de horas en los cinco días anteriores, en los que la masa de aire pasó por uno de los sectores mencionados. Tras este cálculo, se consideraron seis procedencias en total: africana, atlántica-norte, atlántica-ecuatorial, mixta-africana, mixta-europea y mixta. Las procedencias mixtas aluden a las masas de aire que pasan por África o Europa más otro sector o bien por los dos sectores atlánticos, respectivamente. Este estudio se realizó para las tres alturas de estudio. En la Figura 4.7 se muestra el porcentaje de días del periodo estudiado y discriminando por meses.

A nivel superficial, como se puede verificar con los estudios realizados por *Viana et al. (2013)*, las entradas de polvo sahariano se producen durante los meses finales de otoño y comienzo del invierno. A alturas superiores, en cambio, se producen entradas durante todos los meses, con gran prevalencia en julio y agosto, sobre todo a 2400 m, debido a la existencia de la capa de aire sahariana, siendo cuasi constante. Respecto a las masas de aire procedentes del Atlántico-Ecuatorial ocurre algo similar, siendo más notoria por encima de los 1500m. Se trata de corrientes de aire que pueden traer consigo también material litogénico, procedentes del Norte de África. En cuanto al sector atlántico-norte, se alcanzaron porcentajes superiores al 20 % en baja altura, siendo más predominantes durante los meses centrales (junio, julio y agosto), debido posiblemente a la presencia de los vientos alisios. En alturas superiores, disminuye ligeramente la aportación de esta procedencia, combinándose con otros sectores (procedencia mixta).

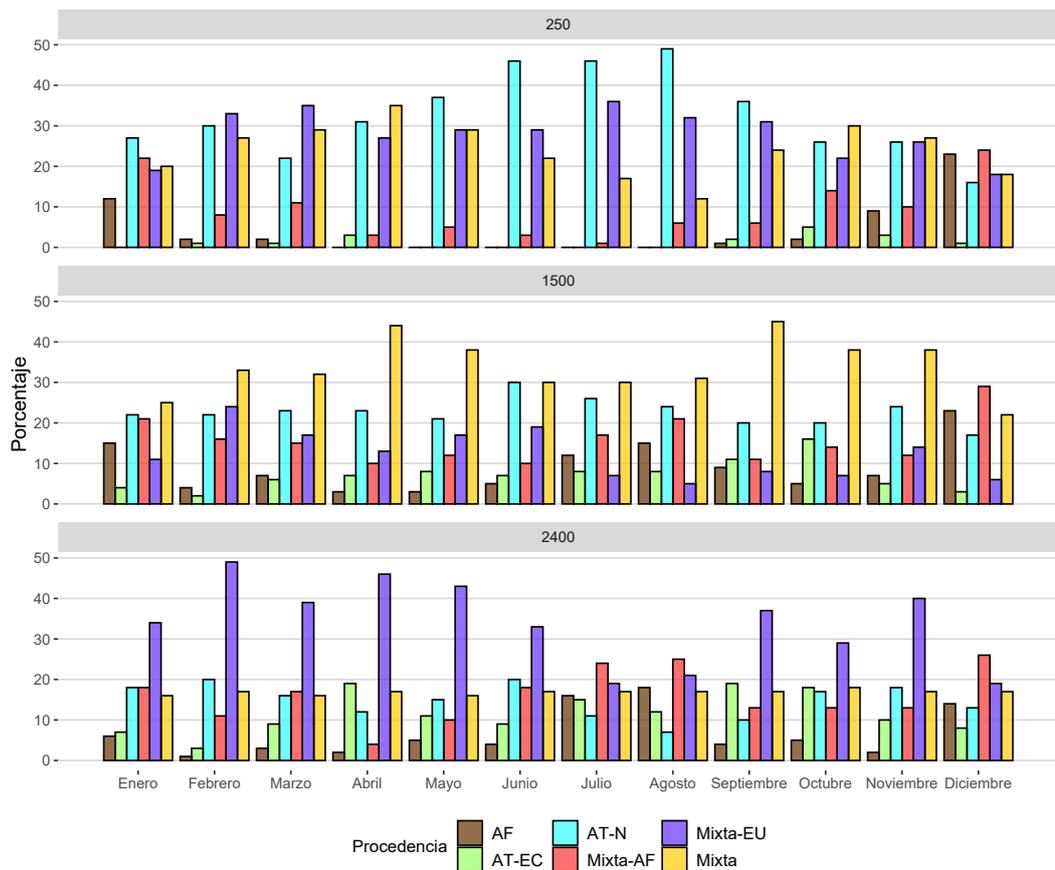


Figura 4.7 – Porcentaje de días para el periodo de estudio (2011-2017) para cada una de las trayectorias consideradas a diferentes alturas.

Con el fin de estudiar el efecto del transporte a larga distancia desde diferentes sectores en la concentración de material particulado, se muestra la Tabla 4.8, en la cual se presenta un resumen estadístico por sector geográfico y los resultados del Test de Kruskal-Wallis. Se tomaron los valores de material particulado de la estación de PSJ, por su tipología, considerada como urbana de fondo, y por su altura, estando por debajo de los 250m. CT, a pesar de ser la estación de referencia de la isla, se encuentra a una mayor altura. Por último, CR y SA, si bien es cierto que se localizan a baja altura, las mismas presentan fuentes antropogénicas definidas (industrial y tráfico respectivamente) no siendo muy representativas, estando afectadas por la contaminación local.

Tabla 4.8 – Resumen estadístico de las concentraciones de PM_{10} por sector geográfico a 250 m y resultados del Test de Kruskal-Wallis.

| PM ₁₀ | | | | | | |
|-------------------|----------------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| | AF | AT-N | AT-EC | MIX-AF | MIX-EU | MIX |
| M±sd | 61,70±63,00 | 15,73±8,12 | 15,66±7,00 | 50,69±53,85 | 24,46±12,10 | 18,74±13,24 |
| P ₅₀ | 40,13 | 14,63 | 16,08 | 34,00 | 22,94 | 15,71 |
| CV | 102 | 52 | 45 | 106 | 50 | 71 |
| Rango | 9,04-343,67 | 1,63-88,42 | 5,21-34,46 | 3,83-393,29 | 3,87-90,67 | 2,33-122,38 |
| P ₉₅ | 195,73 | 29,41 | 26,92 | 151,63 | 46,00 | 41,34 |
| P ₅ | 14,94 | 5,39 | 5,91 | 11,90 | 8,05 | 6,64 |
| p-valor | 2,2·10 ⁻⁶ | | | | | |
| PM _{2,5} | | | | | | |
| | AF | AT-N | AT-EC | MIX-AF | MIX-EU | MIX |
| M±sd | 17,20±14,47 | 6,20±3,65 | 6,60±3,50 | 14,71±10,08 | 10,00±7,46 | 8,23±7,70 |
| P ₅₀ | 13,003 | 5,38 | 6,13 | 12,72 | 8,49 | 6,40 |
| CV | 84 | 59 | 53 | 69 | 75 | 94 |
| Rango | 3,83-82,54 | 1,00-21,25 | 1,00-12,95 | 2,00-93,54 | 1,00-102,33 | 1,00-93,71 |
| P ₉₅ | 52,45 | 13,80 | 12,15 | 32,05 | 20,50 | 17,55 |
| P ₅ | 4,99 | 1,67 | 1,20 | 4,46 | 2,71 | 2,13 |
| p-Valor | 2,2·10 ⁻⁶ | | | | | |

Como se puede observar, los niveles de PM_{10} más bajos se alcanzaron cuando las masas de aire procedieron del Atlántico Norte y Ecuatorial. Atendiendo a sus valores máximos, la concentración de PM_{10} fue bastante alta para el primer sector, lo cual pudo deberse a una contaminación puntual local, ya que el P_{95} fue bastante inferior. Otra posible razón puede ser la influencia de la masa de aire a 1500, la cual rozó ligeramente la zona de Marruecos. Analizando la fracción fina, para estos dos sectores, se obtuvieron niveles de concentración bajos, sin observar ninguna anomalía.

En lo que respecta al sector europeo, el cual, como ya se ha comentado, es mixto con el resto de sectores salvo el africano, presentó niveles de concentración de PM_{10} también bastante bajos, inferior a los valores límites establecidos por Normativa. Como en el caso anterior, el valor máximo fue bastante alto, siendo corregido por el P_{95} , pero el cual estuvo muy cercano al límite de los $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Esto puede deberse a la actividad industrial propia de Europa, con su consecuente repercusión también en la fracción fina.

Finalmente, en cuanto al sector africano, se obtuvieron valores tanto de PM_{10} como de $PM_{2,5}$

bastante superiores al resto. De dicho factor hay que destacar la gran variación de los datos, con coeficientes de variación incluso mayores al 100 % y rangos muy altos. El P_5 indicó que el 5 % de los datos analizados presentó concentraciones inferiores a los $195,73 \mu\text{g}/\text{m}^3$, registrándose niveles de PM_{10} igual a $14,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como es el caso del 11/1/2013. Tras comprobar la procedencia con el HYSPLIT, y teniendo en cuenta que se trata de la estación fría, un posible factor de estos valores tan bajos con procedencia africana pudo ser la falta de material litogénico desde el Norte de África por la baja fuerza de viento.

4.2. Regímenes de concentración usando HMM

La aplicación de técnicas clúster como los HMM, puede considerarse como un análisis previo a la contribución de fuentes de material particulado. Esto se debe a que, mediante estas técnicas, el conjunto de datos de concentraciones de material particulado se divide en diferentes regímenes de concentración, caracterizados por una curva gaussiana con su correspondiente valor de la media (μ) y desviación estándar (sd), como ya se explicó en Metodología.

Como resultado de aplicar HMM, la serie temporal de cada una de las estaciones de monitoreo seleccionada a lo largo del periodo de estudio (2011-2017) se dividió en cuatro regímenes de concentración, cuya interpretación, en base a estudios realizados por (Gómez-Losada et al., 2016), se corresponden con la **concentración de fondo** (régimen 1), **aportaciones antropogénicas** (régimen 2), **calimas** (régimen 3) y **calimas intensas** (régimen 4). En la Figura 4.8 se muestra la curva gaussiana que caracteriza a cada régimen, siendo evaluados en los epígrafes siguientes.

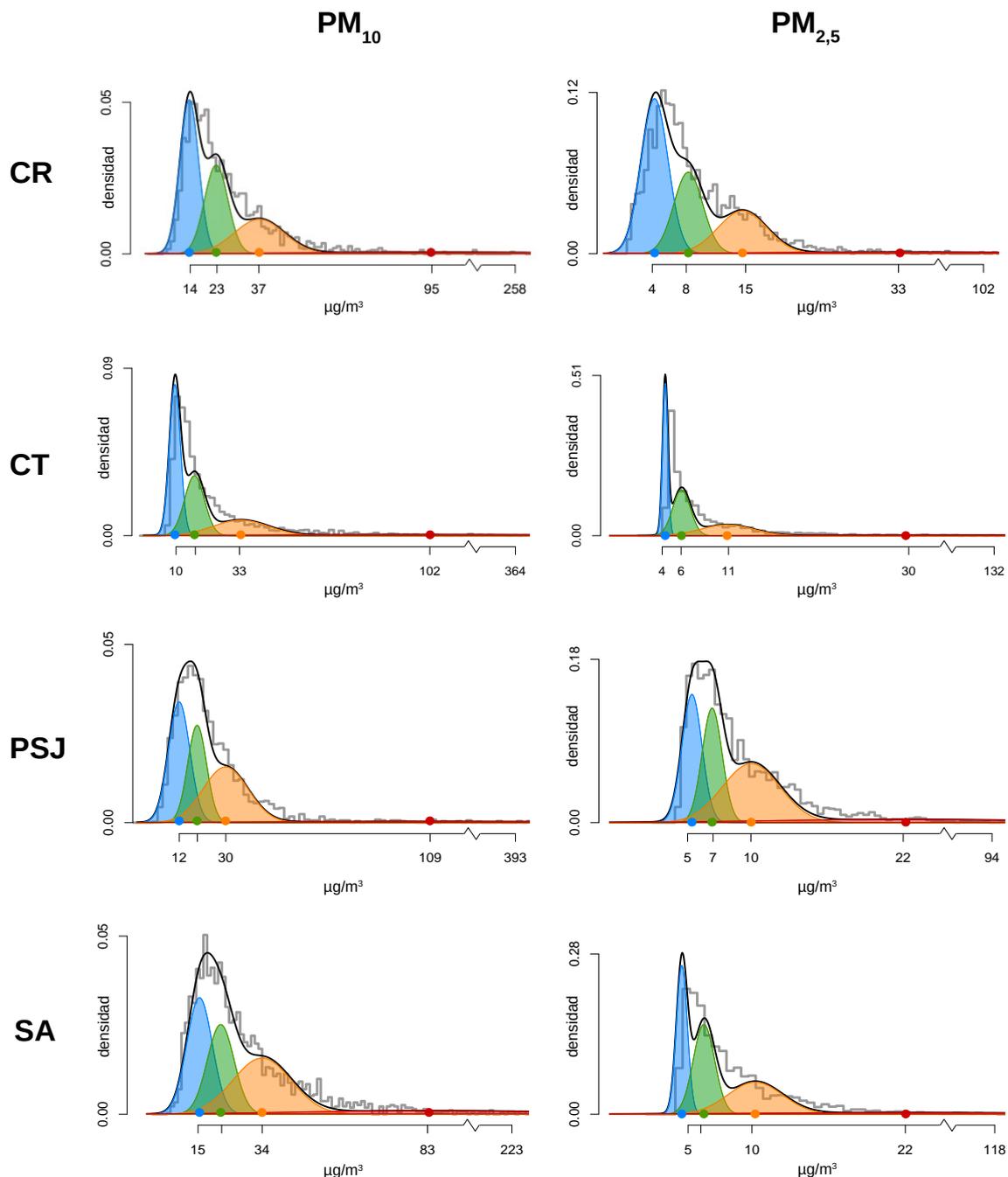


Figura 4.8 – La distribución de la serie temporal correspondiente a cada estación durante el periodo de estudio (2011-2017) se representa por el histograma (en gris) y ajustada por cuatro curvas gaussianas. La concentración de fondo (rég. 1), la aportación local (rég. 2) y cada una de las contribuciones de polvo sahariano (rég. 3 y 4) están sombreadas en azul, verde, naranja y rojo, respectivamente. El valor medio de cada régimen está representado en el eje x con un punto de su respectivo color.

4.2.1. Análisis de la concentración de fondo o *background*

La estimación de los niveles de contaminación de fondo, o también conocida como concentración *background* constituye la primera etapa para la mejora en el diseño de las políticas medioambientales. Se define como la concentración de material particulado que no se ve afectada por emisiones locales, pudiéndose considerar como la suma de las contribuciones naturales y antropogénicas, y por lo tanto, una concentración de referencia *Gómez-Losada et al., 2016*.

Existen muchos estudios que caracterizan la concentración de material particulado en estaciones de fondo tanto urbanas como suburbanas (*Keuken et al., 2013; Pu et al., 2014; Cesari et al., 2018; Gluščić et al., 2020; Juda-Rezler et al., 2020*). Sin embargo, las concentraciones de material particulado obtenidas en estos estudios deben considerarse como concentraciones de fondo promedio respecto a zonas influenciadas por fuentes antropogénicas, pero no como una concentración de fondo adecuada de la zona estudiada. En consecuencia, los estudios sobre la estimación de la concentración de fondo real son escasos en la literatura, no sólo en áreas con influencia antropogénicas sino en las estaciones consideradas como de fondo. Asimismo, la estimación de la concentración de fondo por mediciones directas no es factible, ya que puede verse afectada por las condiciones meteorológicas y la química atmosférica. Por tales motivos, una buena solución es el uso de técnicas estadísticas como los HMM.

4.2.1.1 *Estimación de la concentración de fondo usando HMM*

Los resultados obtenidos tras la caracterización de la concentración de fondo se muestran en la Tabla 4.9. La concentración de fondo de PM_{10} más baja fue obtenida en la estación de Camping Temisas, siendo la estación de referencia para la isla. Las estaciones urbanas (PSJ, CR y SA) mostraron un incremento en comparación con CT, aproximadamente igual al 10 %, 40 % y 50 %, respectivamente. Contrariamente, las concentraciones de fondo en la $PM_{2,5}$ entre las estaciones fueron muy similares. No obstante, es remarcable la variabilidad en la estación de PSJ, posiblemente debido a las contribuciones de áreas urbanas cercanas y actividades industriales por la acción del viento. En la Tabla 4.9 también se muestra el valor de la ratio entre la concentración de fondo de $PM_{2,5}$ y la de PM_{10} , indicando que la contribución de las partículas gruesas es más notoria en las estaciones de CR y SA, sobre todo en esta última. Una posible causa es la contribución debida al tráfico (abrasión de los frenos, resuspensión del polvo de carretera, entre otros). En CR las emisiones debidas a otras actividades industriales (generación de energía, transporte por vehículos pesados, etc.) ubicadas en sus cercanías son muy posiblemente las

responsables de que el aerosol *background* sea un 7% más rico en PM_{2,5} en comparación con SA.

Tabla 4.9 – Resultados de HMM para la concentración de fondo durante el periodo de estudio (2011-2017).

| Estación | PM _{2,5} | | | | | PM ₁₀ | | | | | PM _{2,5} /PM ₁₀ ratio |
|----------|-------------------|----|----------|----|-----|------------------|-----|----------|----|------|---|
| | μ | sd | <i>n</i> | CV | rg | μ | sd | <i>n</i> | CV | rg | |
| CR | 14 | 3 | 27 | 16 | 4-7 | 5 | 1 | 37 | 24 | 6-22 | 0.4 |
| CT | 10 | 2 | 31 | 6 | 4-5 | 4 | 0,3 | 43 | 21 | 4-16 | 0.5 |
| PSJ | 11 | 3 | 35 | 37 | 1-8 | 4 | 1 | 30 | 34 | 5-16 | 0.4 |
| SA | 15 | 3 | 37 | 5 | 4-6 | 5 | 1 | 34 | 22 | 7-23 | 0.3 |

μ , media; sd, desviación estándar; rg, rango ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

n, porcentaje de observaciones de fondo en la serie temporal; CV, coeficiente de variación (%)

Para estudiar más en profundidad las diferencias entre los niveles de fondo para cada una de las tipologías de estación estudiadas, se realizó un análisis de contraste de medias mediante el Test de Kruskal-Wallis, rechazando la hipótesis nula cuando el p-valor fuese menor que el nivel de significación ($\alpha=0,05$). Como análisis complementario al mencionado test, también se calculó el coeficiente de divergencia entre pares de estaciones (*Hamma et al., 2020*), mediante la siguiente expresión matemática:

$$COD = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \left[\frac{(x_{ij} - x_{ik})}{(x_{ij} + x_{ik})} \right]^2} \quad (4.3)$$

Donde x_{ij} y x_{ik} son las concentraciones de fondo estimadas por HMM para el día i en las estaciones seleccionadas j y k , y p el número de observaciones (*Wongphatarakul et al., 1998*). En este caso, sólo se consideraron aquellos días en los que el régimen de concentración dado por HMM fuese la concentración de fondo en las dos estaciones en cuestión.

Según *Wilson et al. (2005)*, un COD igual a cero indica que no existe ninguna diferencia entre las concentraciones de los dos lugares estudiados, mientras que un COD cercano a 1 es un indicativo de la absoluta heterogeneidad entre ambos conjuntos de datos. De esta manera, se puede considerar que existe una diferencia significativa entre ambos lugares con valores de este coeficiente superiores a 0,2.

Tanto en la PM₁₀ como en la PM_{2,5}, tras el contraste de hipótesis y el cálculo del coeficiente de divergencia, se demostró que las diferencias entre las concentraciones de fondo para cada

estación fueron significativas (p -valor $< 0,001$ y $COD > 0,2$) en la mayoría de los pares de estaciones).

Los niveles de concentración de fondo obtenidos en este estudio en todas las estaciones estudiadas fueron menores a los escasos estudios relacionados. *Gómez-Losada et al. (2015)* estimaron la concentración de fondo en tres ciudades de España (Sevilla, Jaén y Granada) en un periodo de estudio de tres años. La ratio entre las concentraciones del último estudio y las concentraciones obtenidas en el presente estudio fueron aproximadamente igual a 1,8 en estaciones suburbanas de fondo, 1,6 en estaciones urbanas de fondo y 1,4 en estaciones urbanas de tráfico. *Gao et al. (2019)* y *Wang et al. (2019)* obtuvieron concentraciones de fondo tres y nueve veces superior a la obtenida en este estudio, respectivamente.

Respecto a la $PM_{2,5}$, debido a la escasez de estudio en la zona atlántica, la comparación se ha realizado con estudios realizados en la zona de Asia y Sudamérica. *Gao et al. (2015)* obtuvieron concentraciones de fondo cinco veces mayor en Tianjin y Jinan, *Wang et al. (2019)*, concentraciones de fondo ocho veces mayor en Xiajiang y *Valencia et al. (2020)*, niveles de concentración cuatro veces mayor en Quito (Ecuador) en comparación con las obtenidas en el presente estudio. No obstante, en Taiwan, un entorno también isleño, la concentración de fondo de $PM_{2,5}$ fue muy similar a la obtenida en este estudio, con una media anual igual a $4,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (*Wang et al., 2020*).

■ *Evolución temporal*

En la Figura 4.9 se muestra la evolución anual de la concentración de fondo para cada estación, la cual fue también estimada aplicando HMM a cada año. Debido a los bajos y constantes niveles de concentración, la estación de CT se ratifica como la estación de referencia para la isla, con rango estimado de $2,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y de $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{10} y $PM_{2,5}$, respectivamente. En el caso de la estación de PSJ, a pesar de que también se trata de una estación de fondo, presenta una mayor variabilidad en los datos interanuales, con rangos de $8,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{10} y $2,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para $PM_{2,5}$. Esta variabilidad puede ser explicada por estar ubicada en un ambiente urbano, siendo afectada por las actividades y tráfico de la zona.

En el caso de las dos estaciones restantes, CR y SA, las cuales están afectadas por una fuente antropogénica predominante, la concentración de fondo en el caso de la PM_{10} fue más constante en la primera, con un rango aproximado de $3,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, frente al rango obtenido en SA, de $6,7$

$\mu\text{g}/\text{m}^3$. Este resultado obtenido para la última estación puede deberse al decrecimiento entre los años 2013-2014 y el incremento posterior en 2017, producido posiblemente por actividades de construcción en la zona. En cuanto a la evolución anual de $\text{PM}_{2,5}$, la situación es contraria. La estación de SA presentó unos valores bastante constantes a lo largo del periodo de estudio. En el caso de CR es remarcable el aumento ocasionado en 2016 (44%), el cual puede ser explicado por una emisión anómala de material particulado en la Central Térmica (*Declaración Mediambiental de la Central Térmica del Barranco de Tirajana, 2017*).

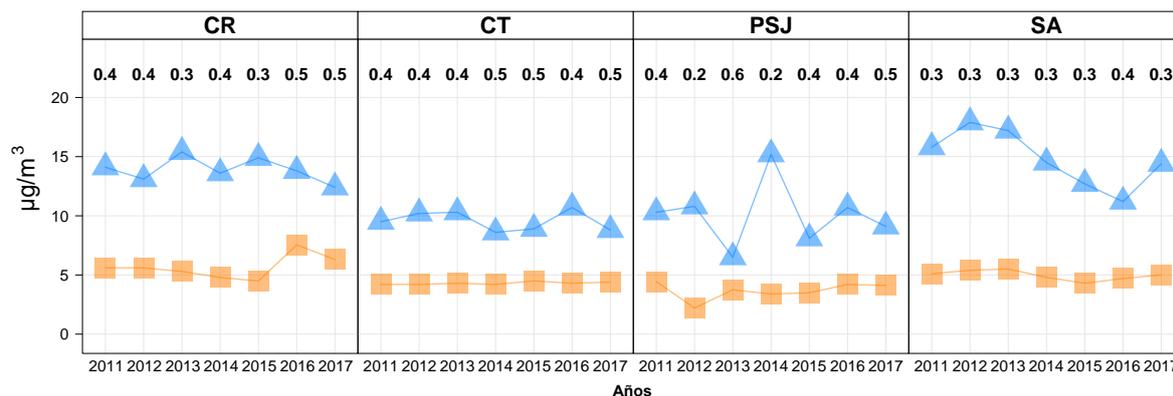


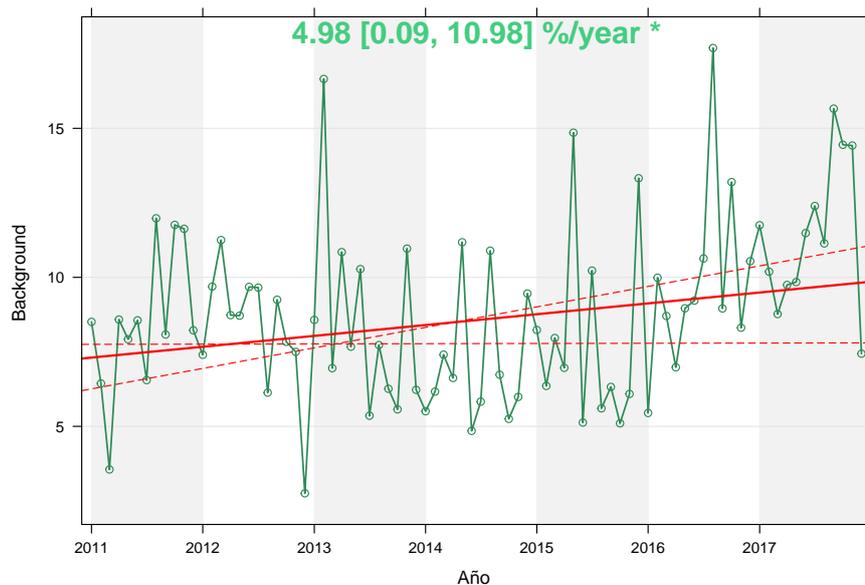
Figura 4.9 - . Evolución anual (2011-2017) de la concentración de fondo de PM_{10} (azul) y de $\text{PM}_{2,5}$ (naranja). Los números en negrita representa la ratio entre la concentración de fondo de $\text{PM}_{2,5}$ y la concentración de fondo de PM_{10}

La concentración de fondo representa la mínima concentración, en este caso de material particulado, a la cual está expuesta continuamente la población de una zona concreta. En la Tabla 4.10 se muestra la contribución de esta concentración a la contaminación ambiental para cada año de estudio. El porcentaje medio en ambos tamaños fue aproximadamente un 10% mayor en las estaciones afectadas por fuentes antropogénicas (CR y SA) que en las estaciones de fondo (CT y PSJ). Estos resultados pueden ser explicados por la baja influencia de una fuente antropogénica predominante en estas últimas, lo que provoca que la concentración de material particulado sea más variable. Dicho de otra manera, en las estaciones de CR y SA, debido a la predominancia de una fuente fija, una ligera variación en los niveles de concentración prácticamente no son perceptible, provocando una mayor constancia en los niveles.

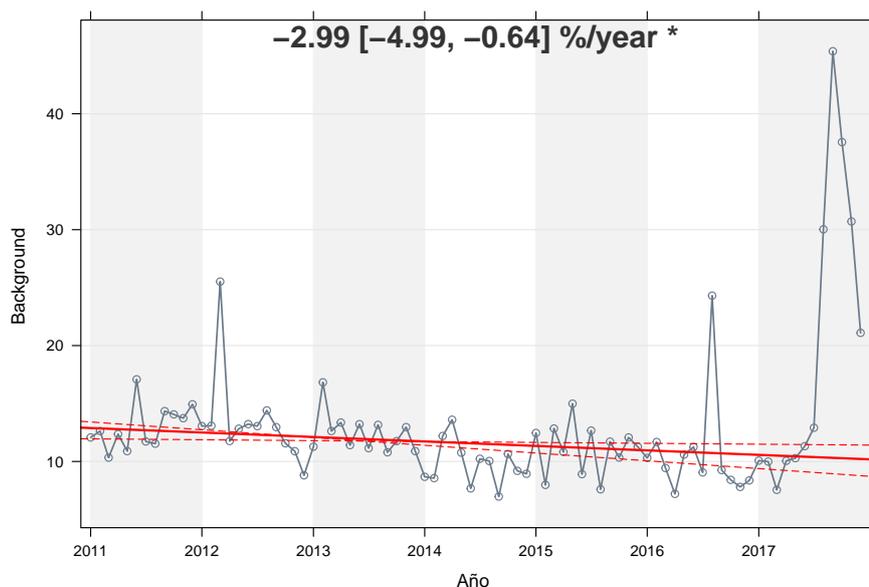
Tabla 4.10 – Contribución anual (%) de la concentración background a la contaminación ambiental.

| Año | CR | | CT | | PSJ | | SA | |
|--------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| | PM ₁₀ | PM _{2,5} |
| 2011 | 59 | 59 | 49 | 60 | 49 | 55 | 57 | 57 |
| 2012 | 48 | 64 | 38 | 47 | 45 | 30 | 52 | 58 |
| 2013 | 62 | 65 | 49 | 59 | 26 | 40 | 53 | 65 |
| 2014 | 55 | 68 | 48 | 63 | 62 | 31 | 62 | 69 |
| 2015 | 49 | 61 | 36 | 48 | 30 | 26 | 47 | 75 |
| 2016 | 52 | 72 | 48 | 58 | 49 | 50 | 46 | 63 |
| 2017 | 42 | 61 | 22 | 49 | 35 | 43 | 36 | 49 |
| Media | 52 | 64 | 42 | 55 | 42 | 39 | 52 | 62 |

Con el fin de evaluar de forma más precisa la evolución que han seguido las concentraciones de fondo durante el periodo de estudio, se procedió a realizar un análisis de tendencia. Para ello se partió de los datos medios mensuales determinados por HMM y se estimó la tendencia de la serie temporal mediante el cálculo de su pendiente, por el método Theil-Sen, utilizando la librería *Openair* de R. Los resultados obtenidos (Figura 4.10) sólo fueron estadísticamente significativos para las partículas PM₁₀ y únicamente en las estaciones que no eran de fondo (SA y CR). En CR, la tendencia es positiva, con un crecimiento de 0,36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ al año, mientras que en SA, la tendencia fue negativa, con un descenso de 0,58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ al año.



(A)



(B)

Figura 4.10 – Líneas de tendencia para la concentración de fondo usando El método Theil-Sen (A). Castillo del Romeral; (B). San Agustín. La información numérica indica el porcentaje de crecimiento por año (primer término) y los intervalos de confianza calculados a partir del nivel de significación (segundo término).

Las diferencias en las concentración de fondo de cada área estudiada no sólo se observaron en la evolución anual. La Figura 4.11 muestra los perfiles mensuales y diarios de las concentraciones de fondo, estimadas tras aplicar HMM a cada resolución temporal. Analizando el perfil mensual, es destacable el aumento de concentración durante los meses de julio y agosto en la estación

de SA tanto para PM_{10} como para $PM_{2,5}$. Esta última está localizada en un enclave turístico, y teniendo en cuenta que la fuente antropogénica predominante es el tráfico, dicho aumento puede ser consecuencia del turismo estival. Con respecto a los perfiles diarios correspondientes a PM_{10} , los niveles más altos de concentración de fondo se registraron en las estaciones de CR y SA, en el intervalo horario entre 5h y 18h, debido posiblemente a la actividad antropogénica realizada en ambas áreas, con una distribución bimodal en ambos casos. No obstante, se observó una diferencia en la intensidad de los picos en cada estación. En SA existe una gran similitud entre los picos, a causa del tráfico en horas punta. En CR, la intensidad de ambos picos difirió bastante, a causa, de manera muy posible, de las actividades de extracción de áridos llevadas a cabo cerca del área estudiada. Tras analizar la dirección del viento, se observó que dichas actividades constituyen una de las principales fuentes antropogénicas de partículas gruesas en CR. En el caso de PSJ, también presentó una distribución bimodal como el resto de estaciones urbanas estudiadas, pero con una franja horaria mayor, entre las 6h y las 21h. Esto puede ser debido a la influencia de fuentes cercanas a la zona como la autopista o las actividades agrícolas. Por último, CT, debido a su localización, presentó una evolución cuasiconstante a lo largo del día. Respecto a los perfiles diarios de $PM_{2,5}$, tanto en CR como en SA, también se obtuvo una distribución bimodal, considerándose en ambos casos un perfil de tráfico debido a la hora a la que se produjo cada modo. Igualmente, en PSJ, se consideró el mismo perfil, aunque se observó nuevamente el retraso horario.

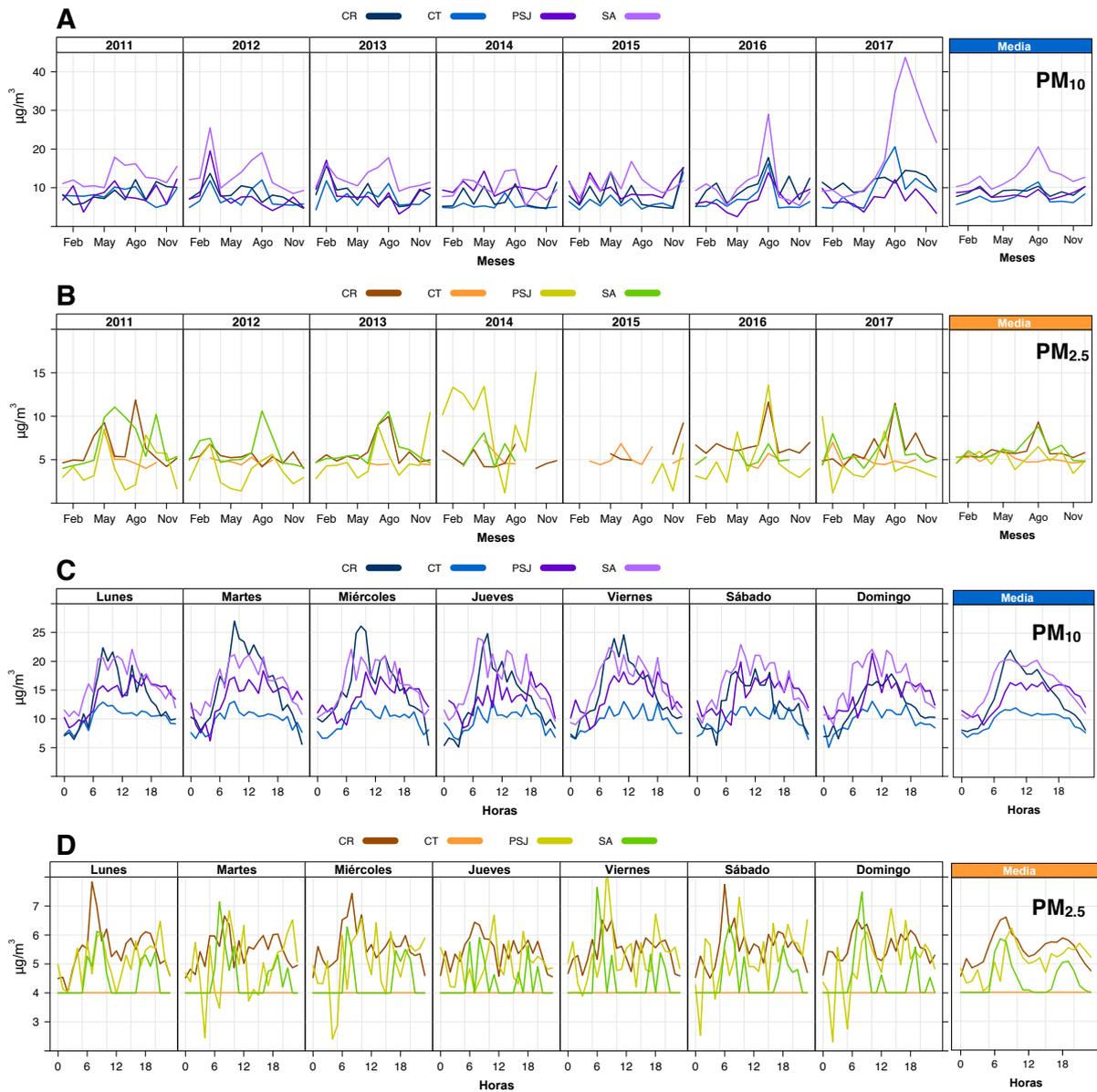


Figura 4.11 – Perfiles mensuales (A y B) y diarios (C y D) de la concentración de fondo de PM₁₀ y PM_{2.5} para las áreas estudiadas (2011-2017)

A pesar de la predominancia de varias fuentes antropogénicas importantes, como pueden ser el tráfico, la generación de energía por medio de una central térmica o la extracción de áridos, la calidad del aire en las zonas estudiadas es aceptable, con concentraciones de fondo tanto anual como diarias tanto en PM₁₀ como en PM_{2.5} inferiores a los límites establecidos en las directrices de la OMS y de la Directiva 50/CE/2008.

■ *Análisis bivariado de la concentración de fondo*

Con el fin de estimar el valor de la concentración de fondo más representativo en cada área estudiada, el conjunto de datos de concentración de fondo se dividió en diferentes regímenes de concentración como hasta ahora. Debido a que se utilizaron los datos mensuales de concentración de fondo, los cuales fueron estimados por HMM, la dependencia temporal no se puede considerar, siendo necesaria la aplicación de los FMM con análisis bivariado. De esta manera, la concentración de fondo mensual fue caracterizada por el valor de la media y la desviación estándar, considerando, como valor más representativo, el valor de estas variables correspondientes al clúster con mayor número de datos.

La Figura 4.12 muestra los resultados obtenidos tanto para PM_{10} como para $PM_{2,5}$ para cada zona desde 2011 hasta 2017. En el caso de la PM_{10} , se obtuvieron tres clústeres bien diferenciados en todas las estaciones, salvo en SA, en la cual se detectaron cuatro. Este cuarto clúster presenta los mayores valores de media y desviación estándar y agrupa los datos correspondientes a los últimos meses del año 2017. Como se observó en el estudio de la evolución anual, estos datos se pueden deber a la emisión inusual de material particulado en la zona. Con respecto al clúster más representativo (más del 50 % de los datos), los valores de media y desviación estándar para cada área fueron $7.9 \pm 2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $7.4 \pm 2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $9.7 \pm 3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $9.8 \pm 3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para CT, PSJ, CR y SA, respectivamente. Como se puede observar, existe una gran similitud entre los valores medios de las estaciones de fondo por un lado y los valores propios de estaciones afectadas por fuentes antropogénicas por el otro. La influencia de una fuente antropogénica predominante incrementó en un 30 % la concentración de fondo de referencia (CT), aproximadamente.

En cuanto a la $PM_{2,5}$, también se observaron tres clústeres bien diferenciados, excepto en CT, la cual presente un clúster deslocalizado con una baja representatividad. La media y desviación estándar correspondiente al clúster más representativo (más del 60 % de los datos) para cada estación fueron los siguientes: $4,4 \pm 0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en CT, $3,6 \pm 1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PSJ, $5,0 \pm 1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en CR y $4,8 \pm 0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en SA. En este caso, a diferencia de lo que ocurrió con la PM_{10} , los valores medios de concentración de fondo estimados por HMM presentaron una gran similitud con los obtenidos en este análisis, lo cual indica que la concentración de fondo de la fracción fina no está tan afectada por picos de emisión de material particulado.

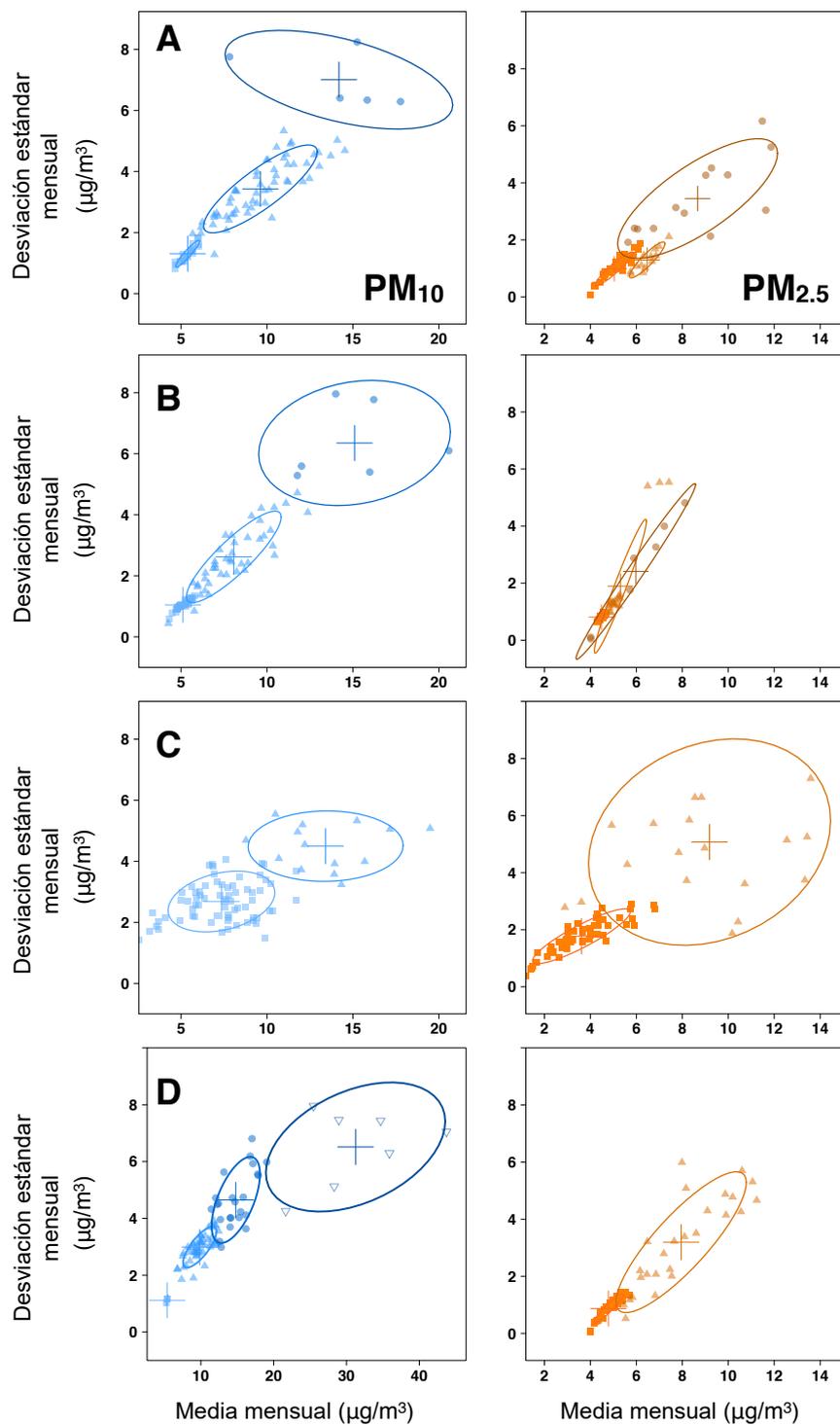


Figura 4.12 – Clasificación de la concentración de fondo mensual de la PM_{10} (naranja) y de la $PM_{2.5}$ (azul) usando FMM. Cada clúster es representado usando diferentes símbolos y las cruces indican la concentración media y la desviación estándar. La forma de las elipses se corresponden con la covarianza de cada clúster. (A). Castillo del Romeral (CR); (B). Camping Temisas (CT); (C). Parque de San Juan (PSJ); (D). San Agustín (SA).

4.2.2. Estudio de las aportaciones locales

En la sección anterior, se estudió el primero de los cuatro regímenes de concentración estimados con HMM. A lo largo de esta sección, se analiza el segundo, correspondiente a las aportaciones locales de la zona. Dicho de otra manera, aquellas contribuciones de material particulado sobre la concentración de fondo generadas por las actividades locales de la zona. Partiendo de esta consideración, se puede definir dicha aportación local de la siguiente manera:

$$AL = \mu_2 - \mu_1 \quad (4.4)$$

Donde AL es la aportación local, μ_2 es el valor medio que caracteriza al segundo régimen de concentración dado por HMM y μ_1 , el valor medio de la concentración de fondo anteriormente estudiada. En la Tabla 4.11 se muestran los valores medios interanuales para cada una de las estaciones estudiadas (PM₁₀ y PM_{2,5}).

Tabla 4.11 – Aportación local anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de cada una de las estaciones estudiadas (2011-2017).

| Año | CR | | CT | | PSJ | | SA | |
|------------------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| | PM ₁₀ | PM _{2,5} |
| 2011 | 9,6 | 3,1 | 7,0 | 0,9 | 8,9 | 1,5 | 10,0 | 2,2 |
| 2012 | 10,5 | 2,9 | 9,1 | 1,3 | 8,8 | 2,3 | 10,7 | 3,0 |
| 2013 | 10,2 | 1,8 | 8,0 | 1,6 | 8,8 | 1,6 | 8,8 | 1,7 |
| 2014 | 8,7 | 1,7 | 7,1 | 1,2 | 6,9 | 1,5 | 7,8 | 1,7 |
| 2015 | 12,3 | 1,8 | 8,8 | 1,8 | 8,2 | 1,7 | 9,7 | 2,2 |
| 2016 | 10,0 | 2,4 | 8,0 | 1,8 | 8,5 | 2,0 | 8,3 | 3,0 |
| 2017 | 10,3 | 2,1 | 11,2 | 1,8 | 10,2 | 1,4 | 10,9 | 2,6 |
| Media | 10,2 | 2,3 | 8,4 | 1,5 | 8,6 | 1,7 | 9,5 | 2,3 |
| Desviación estándar | 0,9 | 2,3 | 1,2 | 1,5 | 0,9 | 0,3 | 1,0 | 2,3 |
| Rango intercuartílico | 0,6 | 2,3 | 1,4 | 1,5 | 0,5 | 0,4 | 1,8 | 2,3 |

En general, los valores de aportación local en cada una de las estaciones fueron aceptables, con valores medios inferiores a los $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Analizando la PM₁₀, las estaciones que presentaron los mayores valores medios fueron CR y SA. Ambas están afectadas por dos potentes fuentes antropogénicas y, sobre todo la primera de ellas, con una emisión variable como la originada en actividades de extracción de áridos, con bastante aporte de partículas gruesas. Asimismo, ambas estaciones están muy cerca del mar, con el consiguiente aporte del aerosol marino. Por otro lado,

estación que presentó mayor variabilidad interanual fue CT, con un coeficiente de variación del 15 %. Una explicación plausible puede ser la localización de la estación. La misma, como ya se ha comentado, está situada en una zona de terrenos abiertos, lo cual se traduce en eventos esporádicos de resuspensión del suelo por efecto de la meteorología. Asimismo, debido a que carece de una fuente predominante, las emisiones debidas al tráfico local pueden provocar picos puntuales de concentración de material particulado. La siguiente estación más variable es la de SA, debido, posiblemente, al intenso tráfico de la zona, considerando la emisión de material particulado por la resuspensión del polvo de carretera o la abrasión de neumáticos y frenos, ambas fuentes de partículas gruesas. En cuanto a la $PM_{2,5}$, los mayores valores se obtuvieron en CR y SA, por el efecto de cada fuente antropogénica. La variabilidad en todas las estaciones fue mayor que en la PM_{10} , con coeficientes de variación superior al 20 %, pero muy similares en las cuatro estaciones, lo que indica una fuente común, posiblemente, el tráfico propio de cada zona.

En la Figura 4.13 se muestra la evolución horaria en cada una de las estaciones, la cual ratifica lo dicho anteriormente. Es el caso de CT, presentando los mayores valores de aporte local en la PM_{10} , durante las zonas centrales del día, debido al aumento de temperaturas y por tanto, mayor resuspensión del suelo. En cambio, dicha aportación se mantiene cuasiconstante en la $PM_{2,5}$, lo que apoya que se trata de emisiones de partículas gruesas. CR, por su parte, presenta una gran variabilidad en la PM_{10} , debido, posiblemente, a las actividades de extracción de áridos, cuya influencia puede venir dada por la mayor o menor velocidad de viento.

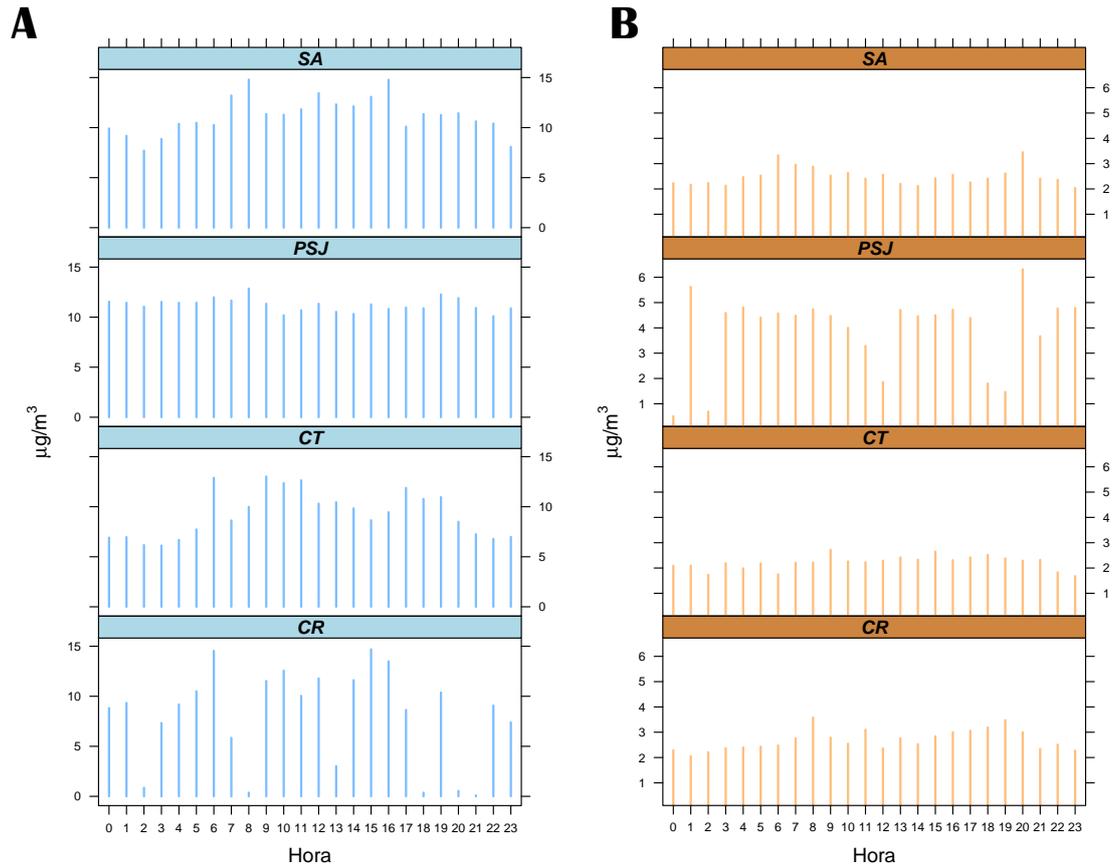


Figura 4.13 – Perfil diario de la aportación local en cada una de las estaciones estudiadas (2011-2017). **A)** PM_{10} ; **B)** $PM_{2,5}$

4.2.3. Detección de episodios africanos y estimación de su contribución

Como se comentó al inicio del capítulo, el tercer y cuarto régimen informan sobre la contribución de material particulado desde aportes externos que llegan al área en cuestión, correspondiéndose en mayor medida, en el caso de Canarias, con los episodios de aire africano, siendo la intensidad de cada episodio el factor diferenciador entre cada régimen.

La frecuencia de las entradas de polvo sahariano a las islas depende en gran medida de la altura a la que se producen, como se observa en la Figura 4.14, siendo más frecuentes a los 1500m de altitud. Por consiguiente, la contribución de estas advecciones de polvo a la concentración de material particulado también se ve condicionada por este factor. En el caso de producirse en superficie (<250m), el efecto sobre los niveles de material particulado es muy severo. En cambio, si se produce en altura (~1500m), el efecto es mucho menor, siempre y cuando las condiciones meteorológicas permiten un descenso vertical.

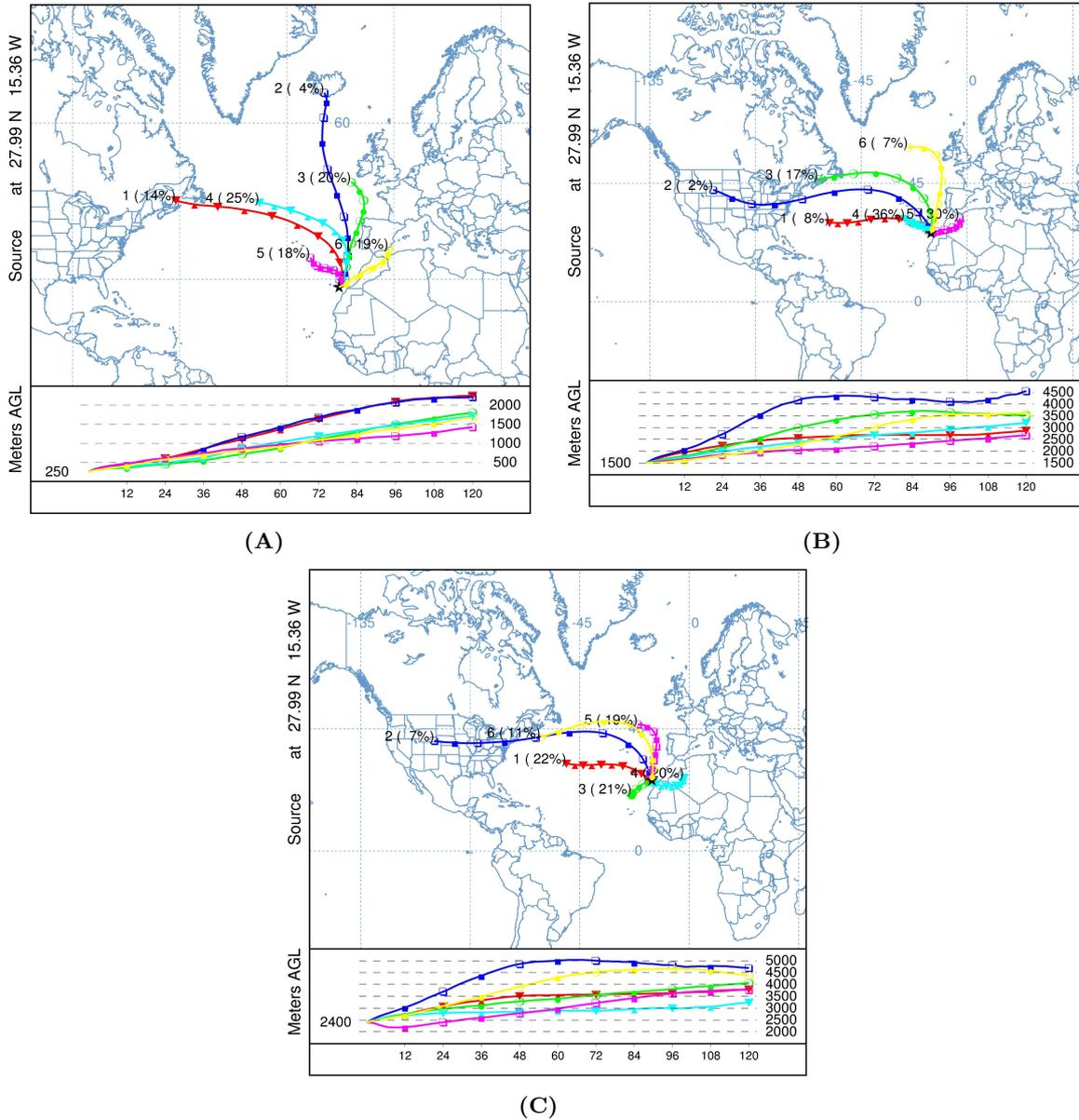


Figura 4.14 – Análisis clúster a partir de las retro trayectorias diarias correspondientes al periodo de estudio (2011-2017), a 250m (A), 1500m (B) y 2400m (C), usando el software HYSPLIT. Cada cluster está enumerado y definido por la retro trayectoria media (línea coloreada) y el porcentaje de retro trayectorias incluidas en el mismo (número entre paréntesis).

Cuando se aplican los HMM a una serie temporal, la misma se divide en diferentes regímenes de concentración, siendo posible al desarrollar el algoritmo de Maximización-Expectación, el cual se basa en un proceso iterativo. Estudios realizados por *Gómez-Losada et al. (2016)*, demostraron la viabilidad de los HMM en la identificación y cuantificación de estos episodios en comparación con el tradicional método del cálculo del percentil 40. No obstante, debido a una contaminación local en el área de estudio, la concentración de material particulado puede incrementarse bastante, e incluso, con valores superiores a los $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, concentraciones típicas de

una entrada de polvo africano. Para una mayor certeza de que los días que se están estudiando se corresponden con entradas de polvo, los resultados obtenidos por HMM se han cribado haciendo uso de los índices de africanidad. De esta manera, se consideraron como días con intrusión africana aquellos en los que coincide el régimen 3 o 4 dados por HMM y que la procedencia de la masa de aire en las alturas estudiadas (250, 1500 y 2400 m) sea el continente africano.

Además del cribado explicado con anterioridad, para poder comparar la aportación de cada entrada de calima, ya sea episodios correspondientes al tercer o cuarto régimen, en este apartado se analizaron tres de las cuatro estaciones estudiadas hasta ahora. Esto se realizó con el objetivo de estimar el efecto a diferentes altura: CT, a 460 m, PSJ, a 112 m y CR, a 12 m. Como SA y CR están a la misma altitud, se ha optado solamente por una de ellas. Los parámetros propio de cada régimen para cada estación se muestran en la Tabla 4.12:

Tabla 4.12 – Resumen estadístico de cada régimen de calima

| Estación | <i>n</i> | μ | <i>sd</i> | <i>rango</i> | <i>n</i> | μ | <i>sd</i> | <i>rango</i> |
|----------|-------------------|-------|-----------|--------------|------------------|-------|-----------|--------------|
| | Calimas suaves | | | | Calimas intensas | | | |
| | PM ₁₀ | | | | | | | |
| CR | 404 | 38,6 | 9,0 | 50,7 | 127 | 98,0 | 47,8 | 220,4 |
| CT | 410 | 41,0 | 13,5 | 66,3 | 127 | 126,8 | 61,5 | 314,4 |
| PSJ | 384 | 36,5 | 8,3 | 43,1 | 104 | 116,2 | 70,8 | 343,1 |
| | PM _{2,5} | | | | | | | |
| CR | 332 | 13,2 | 5,2 | 66,6 | 85 | 25,3 | 14,7 | 86,6 |
| CT | 409 | 11,0 | 2,9 | 14,0 | 157 | 30,9 | 17,4 | 114,8 |
| PSJ | 355 | 14,6 | 3,2 | 17,0 | 85 | 34,6 | 18,4 | 90,3 |

Analizando la PM₁₀, una explicación plausible de la ligera diferencia entre las estaciones puede ser la altitud de cada estación. La estación de CT presenta los mayores valores medios, pudiendo estar afectada por las entradas de polvo a altitudes superiores a 250m en mayor medida que el resto. Esta idea se corrobora con el hecho de los que episodios de calima suave son más numerosos en dicha estación, por el depósito de material particulado desde la capa de aire sahariana. La estación de PSJ, al estar más al norte de la isla, se ve menos afectada por las advecciones de polvo, las cuales llegan por el sur.

Con el fin de evaluar más detalladamente estas entradas de polvo, se estimó su contribución interanual por medio de la diferencia entre el valor de concentración de material particulado

(de cada régimen) y el valor medio del régimen 2, correspondiente a los aportes locales (Figura 4.15(A)). Destacar que las contribuciones propias del régimen 4 (Figura 4.15) presentan una gran variabilidad entre los años de estudio, no pudiéndose establecer una tendencia clara, y con valores de contribución muy altos, superiores a los $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la PM_{10} y a los $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la $\text{PM}_{2.5}$. En cambio, las contribuciones en el régimen 3 (Figura 4.15(B)) son aproximadamente cinco veces menos que en el anterior régimen, no superando los $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la PM_{10} y a los $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la $\text{PM}_{2.5}$, salvo algunas excepciones. Una de ellas es el caso de CT, con contribuciones de hasta $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la PM_{10} , lo cual pudo ser debido a que, al estar a más altitud, como ya se ha comentado, el aporte de las calimas en altura fuese mayor. Otra situación anómala es el valor de contribución superior a $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el caso de $\text{PM}_{2.5}$ en la estación de CR en el año 2016, lo que cual pudo haber sido consecuencia de un fallo técnico en la toma de muestras.

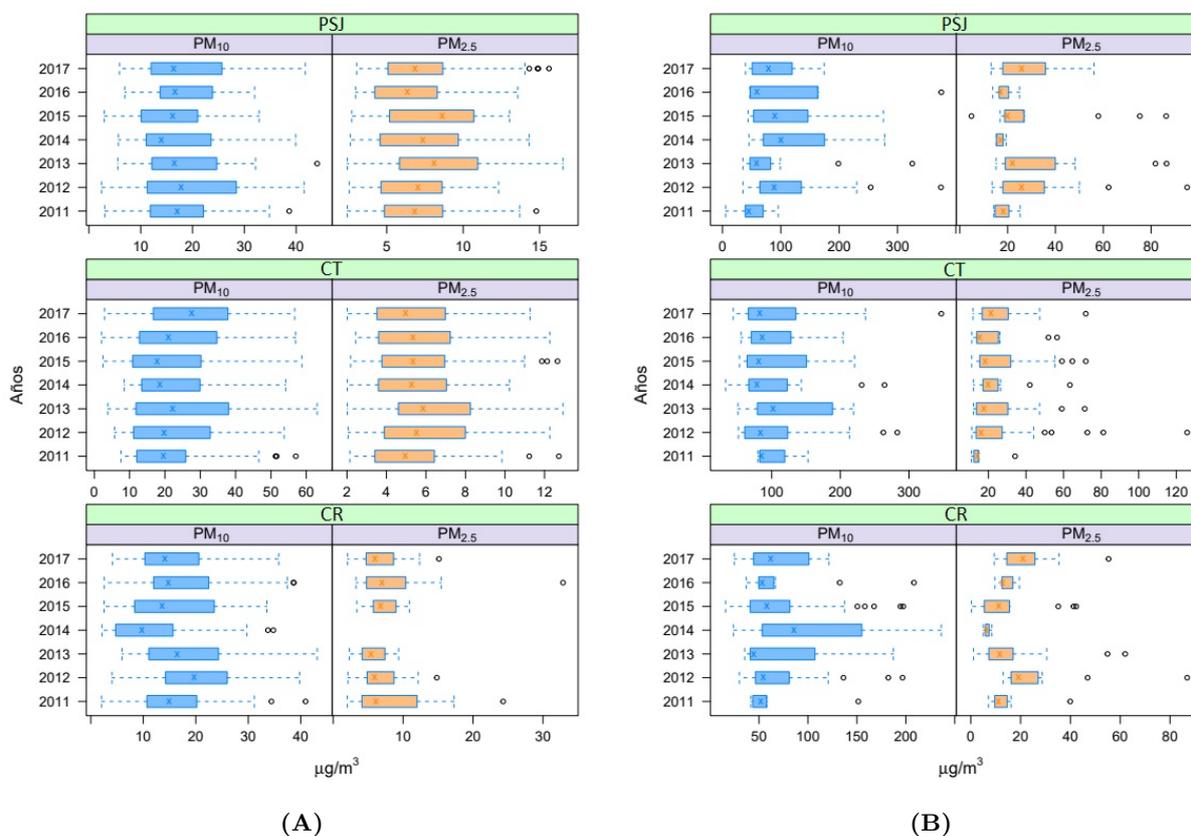


Figura 4.15 – Variación interanual de la contribución de las entradas de polvo sahariano a la concentración de material particulado. (A) calimas suaves; (B) calimas intensas.

En la Tabla 4.13, se muestra la concentración de MP y la correspondiente contribución de dos episodios correspondientes a calimas intensas ocurridos durante el año 2017, puesto que en dicho año se llevó a cabo también la caracterización química de ambas entradas de polvo. La primera entrada de calima (Figura 4.16(A)) afectó en mayor medida a la estación de CT, con

valores de contribución de polvo bastante elevados. La segunda (Figura 4.16(B)), se produjo en la superficie hasta capas altas de la atmósfera, con el consiguiente incremento del material particulado en todas las estaciones estudiadas.

Tabla 4.13 – Niveles de concentración y contribución de dos episodios de calima correspondiente al régimen 4 durante el año 2017.

| | 07/08 | 08/08 | 09/08 | 10/08 | 13/10 | 14/10/ | 15/10 | 16/10 |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| CR | | | | | | | | |
| PM ₁₀ | 61,42 | 48,38 | 38,35 | 64,21 | 108,00 | 143,46 | 104,38 | 102,25 |
| Contribución | 39,41 | 26,37 | 46,34 | 42,20 | 85,99 | 121,45 | 82,37 | 80,24 |
| PM _{2,5} | — | — | — | — | 62,43 | 42,54 | 28,13 | 30,79 |
| Contribución | — | — | — | — | 55,34 | 35,44 | 21,03 | 23,69 |
| CT | | | | | | | | |
| PM ₁₀ | 253,83 | 181,71 | 246,35 | 212,42 | 192,08 | 127,13 | 89,13 | 100,63 |
| Contribución | 236,54 | 164,41 | 229,06 | 195,12 | 174,79 | 109,83 | 71,83 | 83,33 |
| PM _{2,5} | 48,17 | 30,54 | 42,85 | 33,63 | 53,00 | 32,96 | 23,21 | 25,67 |
| Contribución | 42,44 | 24,81 | 37,12 | 27,90 | 42,27 | 27,23 | 17,48 | 19,94 |
| PSJ | | | | | | | | |
| PM ₁₀ | 72,88 | — | — | — | 192,67 | 167,67 | 116,50 | 125,63 |
| Contribución | 54,48 | — | — | — | 174,27 | 149,27 | 98,10 | 107,23 |
| PM _{2,5} | — | — | — | — | 63,33 | 51,17 | 33,46 | 33,04 |
| Contribución | — | — | — | — | 58,12 | 43,96 | 26,25 | 25,83 |

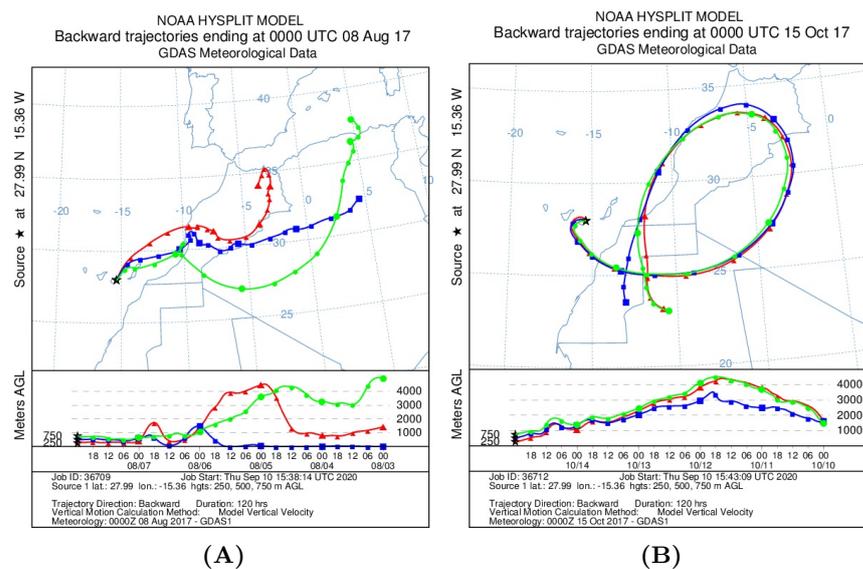


Figura 4.16 – Retrotrayectorias para cada episodio de calima ocurrido en el año 2017: (A) Primer episodio; (B) Segundo episodio

4.3. Caracterización química del material particulado

Los datos de concentración tanto del material particulado como de cada una de las especies analizadas químicamente en ambos puntos de muestreo se muestran en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14 – Valores medios del material particulado y sus componentes para cada punto de muestreo.

| Parámetros | Unidad | Taliarte; PM ₁₀ n=56 | Taliarte; PM _{2,5} n=49 | Castillo; PM ₁₀ n=41 |
|-------------------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| PM | µg/m ³ | 64,95±36,11 | 21,43±9,71 | 41,71±41,07 |
| Metales traza | | | | |
| Al | ng/m ³ | 2430,93±3306,55 | 645,00±435,69 | 1852,38±3274,24 |
| Ba | ng/m ³ | 38,51±20,93 | 26,39±12,09 | 129,54±55,98 |
| Cd | ng/m ³ | 0,91±0,71 | 0,54±0,55 | 1,13±1,00 |
| Cr | ng/m ³ | 114,41±136,81 | 31,59±35,36 | 12,90±15,72 |
| Cu | ng/m ³ | 16,98±38,35 | 5,91±5,80 | 84,44±58,28 |
| Fe | ng/m ³ | 1062,48±1617,88 | 304,44±375,77 | 1176,82±1499,35 |
| Mn | ng/m ³ | 27,73±31,80 | 5,25±4,54 | 72,69±103,59 |
| Ni | ng/m ³ | 18,81±10,80 | 10,96±9,78 | 18,13±12,62 |
| Si | ng/m ³ | 533,67±705,26 | 188,00±192,69 | 2523,30±6058,20 |
| Ti | ng/m ³ | 89,85±131,19 | 17,41±22,95 | 207,37±362,45 |
| V | ng/m ³ | 9,90±8,28 | 5,81±3,37 | 6,07±7,65 |
| Zn | ng/m ³ | 74,81±70,39 | 46,98±30,38 | 110,43±229,40 |
| Iones solubles | | | | |
| Ca ²⁺ | ng/m ³ | 1433,95±1705,57 | 231,56±222,18 | 474,01±403,05 |
| Cl ⁻ | ng/m ³ | 7616,38±5803,28 | 1498,36±1070,54 | 2060±1183,84 |
| K ⁺ | ng/m ³ | 255,44±131,30 | 49,96±34,88 | 101,68±72,64 |
| Mg ²⁺ | ng/m ³ | 632,15±453,84 | 93,77±41,77 | 215,34±97,10 |
| Na ⁺ | ng/m ³ | 6734,88±4258,59 | 1933,90±1163,96 | 2330,05±1578,77 |
| NH ₄ ⁺ | ng/m ³ | 292,88±175,76 | 181,79±194,56 | 304,58±222,70 |
| NO ₃ ⁻ | ng/m ³ | 2019,06±880,16 | 726,71±431,05 | 2168,28±914,93 |
| SO ₄ ²⁻ | ng/m ³ | 4525,18±1521,44 | 2575,41±1412,68 | 2459,93±852,65 |
| Fracción insoluble | | | | |
| Ca | ng/m ³ | 5957,31±5498,41 | 2004,68±1575,86 | 3320,17±4683,13 |
| K | ng/m ³ | 803,25±872,89 | 183,04±127,26 | 124,72±109,66 |
| Mg | ng/m ³ | 900,28±945,09 | 491,72±485,15 | 452,62±266,03 |

En el caso de Taliarte, el valor medio de la PM₁₀ superó el límite establecido por la Directiva 2008/50/CE, fijado en 50 µg/m³, y en el caso de la PM_{2,5}, si bien es cierto que no lo supera, se aproxima bastante al límite, igual a 25 µg/m³. Esto se debió a los episodios de intrusión

sahariana ocurridos durante el periodo de muestreo, los cuales han sido identificados utilizando las técnicas clúster explicadas en la sección correspondiente al estudio retrospectivo. En el caso de Taliarte, la estación más próxima es la de Parque de San Juan, y para verificar si los regímenes de concentración dados para esta estación son de utilidad en dicho punto de muestreo, se calcularon los coeficientes de divergencia entre las concentraciones de material particulado entre ambos puntos. Como ya se indicó, para que se pueda considerar que no hay diferencia significativa, dicho coeficiente debe ser, al menos, inferior a 0,2. En el caso de estudio, fue igual a 0,28, por lo que no se puede tomar dicha estación. Como alternativa, se usaron los FMM a los datos de concentración del material particulado, no pudiéndose utilizar los HMM por la falta de dependencia temporal, al no llevar a cabo un muestreo continuo. El mismo procedimiento se llevó a cabo en el caso de Castillo, identificándose simplemente un día con intrusión sahariana intensa, con un valor de concentración igual a $283,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y no viéndose afectados los niveles de concentración por las calimas leves. Eliminando dicho valor, la concentración media en la zona de Castillo es igual a $35,65 \pm 13,72 \mu\text{g}/\text{m}^3$, cumpliendo adecuadamente la Normativa vigente.

Para valorar el efecto de dichas entradas de polvo sahariano en la zona de Taliarte se discriminó entre días sin calima (que incluye los niveles de fondo y aportaciones antropogénicas locales), calima leve y calima intensa. En la Tabla 4.15 se muestran los valores medios así como otros parámetros estadísticos para cada régimen. Durante los episodios de calima intensa, los niveles de concentración de material particulado, especialmente los de PM_{10} fueron bastante elevados, con un valor medio que prácticamente triplicó el límite permitido. Con una menor intensidad, se observó una situación similar para las calimas leves. El efecto de las mismas en la $\text{PM}_{2,5}$ fue menos acusado. Las partículas más gruesas presentan una mayor capacidad para sedimentar aunque se trate de una calima en altura y siempre y cuando las condiciones meteorológicas lo permitan. Las partículas finas, en cambio, se mantienen más tiempo en suspensión, no afectando tanto a nivel superficial. Finalmente, en los días sin intrusión sahariana, los valores medios estuvieron por debajo del límite propuesto por Normativa. Comparando la PM_{10} de Taliarte con la de Castillo, se obtuvo una ligera diferencia, presentando un nivel de concentración medio mayor en el primer punto, a pesar de la central térmica y el tráfico más intenso en el segundo punto. Una posible razón puede ser el aerosol marino, afectando con mayor intensidad en la zona de Taliarte. Dicha fuente puede ser también la causante de los máximos obtenidos, superiores a los $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La ratio entre la $\text{PM}_{2,5}$ y la PM_{10} en cada una de las situaciones fue diferente, siendo igual al 42 % en ausencia de calima, un 31 % en calima suave y un 29 % en calima intensa. Esto es debido al aumento de las partículas gruesas con la llegada de las calimas, sobre todo en las más intensas.

Tabla 4.15 – Parámetros estadísticos para cada uno de los regímenes estudiados: n , número de observaciones; μ , valor medio; σ , desviación estándar.

| Parámetros | Sin calima | Calima leve | Calima intensa |
|-----------------------------|-------------|-------------|----------------|
| Taliarte, PM ₁₀ | | | |
| n | 31 | 17 | 8 |
| $\mu \pm \sigma$ | 42,10±11,55 | 73,57±11,18 | 135,14±35,62 |
| Rango | 19,18-57,57 | 58,55-93,72 | 101,21-213,32 |
| Taliarte, PM _{2,5} | | | |
| n | 31 | 13 | 5 |
| $\mu \pm \sigma$ | 17,81±8,39 | 22,88±5,23 | 39,09±6,00 |
| Rango | 5,00-32,26 | 16,68-33,64 | 34,20-49,07 |

4.3.1. Metales traza

Antes de comenzar con la presentación de los resultados, hay que indicar que, a pesar que se analizó Si, el mismo no se ha tenido en cuenta, debido a que tanto en Taliarte como en Castillo solamente se detectó en un número reducido de muestras. Debido a que los valores nulos se obtuvieron en condiciones de calima intensa, se consideraron algunas interferencias por la presencia de metales muy predominantes como el Fe, no considerando, por lo tanto, un valor representativo.

Respecto a los metales traza, cabe destacar en primer lugar las elevadas concentraciones de Ba, Cu, Mn y Zn en Castillo con respecto a Taliarte. Para valorar más dicha diferencia y tomando como base el estudio de *Rodríguez et al. (2019)*, en el que se expone que las calimas pueden ser una vía de arrastre de las emisiones antropogénicas de Marruecos y Argelia, se aplicó el test de Dunn, prueba posthoc para el test de Kruskal-Wallis, a las muestras de cada metal para sustraer la aportación de calima en aquellos casos en los que se obtuvieran diferencias significativas. Se aplicó un test no paramétrico, ya que se dispone de un número reducido de muestras y por lo tanto, no siguen una distribución normal. Como se comentó anteriormente, durante el periodo de muestreo, sólo se detectó un día de intensa calima en Castillo. Eliminando dicho día, las concentraciones medias de los metales no variaron, no considerando influencia alguna.

Tras aplicar el contraste de medias mencionado, Ba y Mn presentaron diferencias significativas entre la presencia de calima y la ausencia de la misma (Tabla 4.16). Así, la concentración de Mn (sin calima) en Castillo fue aproximadamente siete veces superior, de Ba (sin calima), cuatro veces, de Cu, cinco veces y del Zn, con menor intensidad, con un ratio Castillo/Taliarte igual a 1,5. En los cuatro casos, una explicación plausible puede ser el tráfico, siendo más intenso en la

zona de Castillo. Tanto Cu como Ba son utilizados como trazadores de tráfico, ya que se emplean en la fabricación de las pastillas de frenos como material de fricción (BaSO_4) y de refuerzo (fibras de Cu) y son liberados a la atmósfera por el desgaste de las mismas durante el frenado (*Cai et al., 2020*). En el caso del Zn, es liberado por el desgaste de los neumáticos (*Hooftman et al., 2016*). Estos elementos están presentes en las emisiones de escape, tanto en las originadas por la combustión del combustible (Ba y Cu) (*Wang et al., 2021*) como del aceite lubricante (Cu y Zn) (*Pulles et al., 2012*). También hay que considerar el Mn, utilizándose como aditivo de la gasolina (*Ghosh et al., 2018*), siendo también emitido en las fuentes mencionadas anteriormente. Al tráfico también se pueden sumar las emisiones de la Central Térmica próxima al punto de muestreo, a sólo 2 km de distancia. Aparte de las fuentes antropogénicas consideradas, el punto de muestreo de Castillo está influenciado por el arrastre de material litogénico a causa de la acción del viento sobre las extensas superficies de tierra que lo rodean, pudiendo contribuir a la concentración de estos metales, y en especial, de Mn y Ba.

Otro metal en el que se observó gran diferencia entre los puntos de muestreo fue en el caso del Cr, obteniéndose mayores concentraciones en la zona de Taliarte. Aplicando nuevamente el contraste de medias y eliminando el efecto de las calimas intensas, la concentración de este metal sigue siendo elevada, con una ratio Taliarte/Castillo en torno a siete. Entre las fuentes más predominantes de Cr en la atmósfera se pueden citar los procesos de combustión en la industria (*Brown et al., 2014*), las emisiones de escape vehicular (*Wang et al., 2021*) y las actividades de elaboración y manufactura en las plantas siderúrgicas (*Massimi et al., 2019; Zhao et al., 2020*). Debido a que tanto las emisiones industriales como el tráfico en la zona de Taliarte son menores que en Castillo, los resultados obtenidos pueden deberse a los trabajos de mantenimiento de la flota pesquera en el muelle de la zona.

Dos de los metales analizados en este estudio están legislados de acuerdo a la Directiva 2008/50/CE, siendo Cd y Ni, con valores límites anuales de 5 ng/m^3 y 20 ng/m^3 , respectivamente. Aunque los valores analizados en este estudio son diarios, las concentraciones de Cd son bastante inferiores al límite. Se aprecia un ligero aumento en la zona de Castillo, posiblemente por el carácter industrial de la misma. En cuanto al Ni, si bien es cierto que los niveles medios no exceden dicho valor, se obtuvieron valores superiores, incluso en ausencia de calima (Tabla 4.16). Como en el caso del Cd, las concentraciones de Ni fueron ligeramente superiores en Castillo en comparación con Taliarte (en ausencia de calima).

El V, al igual que el Mn, se trata de un metal con un origen tanto antropogénico como crustal, como lo demuestra la influencia de las calimas en sus niveles de concentración, viéndose

afectados incluso por la intensidad de las calimas (Tabla 4.16). Eliminando el efecto de las mismas, las concentraciones en ambos puntos fueron muy similares.

Por último, dentro de los metales considerados como crustales, tales como Al, Fe o Ti, son llamativas las elevadas concentraciones de este último en Castillo del Romeral en comparación con Taliarte, siendo cinco veces superior tras haber eliminado el efecto de las calimas, como se observa en la Tabla 4.16. Una de las posibles causas puede ser la emisión de partículas por la resuspensión del polvo urbano (*Fernández-Olmo et al., 2016*) o de los terrenos abiertos colindantes.

Tabla 4.16 – *Parámetros estadísticos de cada metal analizado de la PM₁₀ en Taliarte en función de los distintos regímenes de calima.*

| Metal | Parámetro | Unidad | No calima | Calima leve | Calima intensa |
|-------|------------------|-------------------|--|-----------------|-----------------|
| Al | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 999,74±526,88 | 2896,64±3658,48 | 6987,15±4560,62 |
| | Rango | | 13,00-2329,71 | 265,45-15897,77 | 282,71-13893,34 |
| | Par | | NC-CL (<0,005); NC-CI (<0,005) | | |
| Ba | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 29,44±11,20 | 42,11±15,71 | 64,18±33,18 |
| | Rango | | 12,10-50,99 | 20,59-80,16 | 14,83-115,35 |
| | Par | | NC-CI (< 0,05); NC-CI (< 0,005) | | |
| Cd | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 0,74±0,59 | 1,02±0,70 | 1,32±0,99 |
| | Rango | | 0,02-2,25 | 0,16-2,43 | 0,31-2,74 |
| | Par | | — | | |
| Cr | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 94,70±93,08 | 134,34±207,94 | 148,48±84,12 |
| | Rango | | 2,10-366,04 | 0,58-856,66 | 36,45-251,73 |
| | Par | | — | | |
| Cu | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 19,95±50,83 | 12,24±9,17 | 15,53±14,03 |
| | Rango | | 0,34-290,58 | 1,98-41,61 | 4,68-49,34 |
| | Par | | — | | |
| Fe | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 308,32±290,14 | 1080,37±753,04 | 3946,84±2623,34 |
| | Rango | | 2,76-1124,57 | 239,55-2588,06 | 270,87-8169,59 |
| | Par | | NC-CL (0); NC-CI (0) | | |
| Mn | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 12,79±8,03 | 29,13±13,68 | 82,62±52,94 |
| | Rango | | 1,00-38,70 | 12,74-58,07 | 7,45-166,76 |
| | Par | | NC-CL (<0,005); NC-CI (<0,005) | | |
| Ni | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 15,97±9,10 | 20,94±13,34 | 25,25±7,80 |
| | Rango | | 2,35-36,75 | 8,74-63,53 | 11,46-35,85 |
| | Par | | NC-CI (<0,05) | | |
| Ti | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 28,9±32,5 | 95,2±79,9 | 314,87±204,10 |
| | Rango | | 2,66-140,36 | 6,91-239,71 | 18,23-630,16 |
| | Par | | NC-CL (<0,05); NC-CI (0) | | |
| V | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 5,72±3,59 | 11,20±5,21 | 23,39±11,51 |
| | Rango | | 2,00-17,75 | 5,09-19,86 | 8,57-38,45 |
| | Par | | NC-CL (<0,005); NC-CI (0); CL-CI (<0,05) | | |
| Zn | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 75,51±70,69 | 80,79±82,32 | 59,39±40,85 |
| | Rango | | 10,90-391,32 | 16,75-346,15 | 17,17-137,87 |
| | Par | | — | | |

En el caso de la fracción fina (PM_{2,5}), la influencia en los niveles de concentración de los metales traza por la presencia de polvo sahariano fue menos notoria, obteniéndose diferencias significativas sólo en el caso de Fe, Ni y V entre los eventos intensos y en condiciones normales, como se puede observar en la Tabla 4.17.

Tabla 4.17 – Parámetros estadísticos de cada metal analizado de la $PM_{2,5}$ en Taliarte en función de los distintos regímenes de calima.

| Metal | Parámetro | Unidad | No calima | Calima leve | Calima intensa |
|-------|------------------|-------------------|--|-----------------|-----------------|
| Al | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 999,74±526,88 | 2896,64±3658,48 | 6987,15±4560,62 |
| | Rango | | 13,00-2329,71 | 265,45-15897,77 | 282,71-13893,34 |
| | Par | | NC-CL (<0,005); NC-CI (<0,005) | | |
| Ba | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 23,99±10,02 | 28,62±9,98 | 35,44±22,36 |
| | Rango | | 10,86-49,18 | 14,47-41,27 | 11,68-64,63 |
| | Par | | — | | |
| Cd | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 0,74±0,59 | 1,02±0,70 | 1,32±0,99 |
| | Rango | | 0,02-2,25 | 0,16-2,43 | 0,31-2,74 |
| | Par | | — | | |
| Cr | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 94,70±93,08 | 134,34±207,94 | 148,48±84,12 |
| | Rango | | 2,10-366,04 | 0,58-856,66 | 36,45-251,73 |
| | Par | | — | | |
| Cu | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 19,95±50,83 | 12,24±9,17 | 15,53±14,03 |
| | Rango | | 0,34-290,58 | 1,98-41,61 | 4,68-49,34 |
| | Par | | — | | |
| Fe | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 308,32±290,14 | 1080,37±753,04 | 3946,84±2623,34 |
| | Rango | | 2,76-1124,57 | 239,55-2588,06 | 270,87-8169,59 |
| | Par | | NC-CL (0); NC-CI (0) | | |
| Mn | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 12,79±8,03 | 29,13±13,68 | 82,62±52,94 |
| | Rango | | 1,00-38,70 | 12,74-58,07 | 7,45-166,76 |
| | Par | | NC-CL (<0,005); NC-CI (<0,005) | | |
| Ni | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 15,97±9,10 | 20,94±13,34 | 25,25±7,80 |
| | Rango | | 2,35-36,75 | 8,74-63,53 | 11,46-35,85 |
| | Par | | NC-CI (<0,05) | | |
| Ti | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 28,9±32,5 | 95,2±79,9 | 314,87±204,10 |
| | Rango | | 2,66-140,36 | 6,91-239,71 | 18,23-630,16 |
| | Par | | NC-CL (<0,05); NC-CI (0) | | |
| V | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 5,72±3,59 | 11,20±5,21 | 23,39±11,51 |
| | Rango | | 2,00-17,75 | 5,09-19,86 | 8,57-38,45 |
| | Par | | NC-CL (<0,005); NC-CI (0); CL-CI (<0,05) | | |
| Zn | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 75,51±70,69 | 80,79±82,32 | 59,39±40,85 |
| | Rango | | 10,90-391,32 | 16,75-346,15 | 17,17-137,87 |
| | Par | | — | | |

El poco efecto de las calimas en la fracción fina ($PM_{2,5}$) para el caso de los metales con una gran componente crustal ratificaron que las calimas son una fuente mayoritaria de partículas gruesas ($PM_{10-2,5}$), como se muestra en la Figura 4.17 para Al, Fe, Mn y V, con un aumento progresivo de la fracción gruesa con la intensidad de las calimas. En condiciones normales, estos

metales predominan en la fracción fina, lo cual induce a que los mismos están emitidos en gran medida por fuentes antropogénicas (por ejemplo, las emisiones de escape del tráfico rodado). A diferencia de estos metales, Ti y Mn presentaron un porcentaje superior al 50 % en la fracción gruesa. Sin descartar la fuente natural local, los mismos pueden ser liberados en las emisiones de no escape del tráfico rodado, como la abrasión de neumáticos y frenos, así como la resuspensión del polvo de carreteras (Wang et al., 2021).

Otro metal relacionado con las emisiones de no escape, como ya se comentó es Cu, posible razón por la cual aproximadamente el 70 % está distribuido en la fracción gruesa en ausencia de calima. La granulometría de las partículas en las emisiones de no escape está entre 1-5 μm . Si bien es cierto que se pueden considerar dentro de la fracción fina, como presentan un diámetro superior a las 2.5 μm pueden ser una explicación plausible de la predominancia de la fracción PM_{10} . La misma situación se observó en el Cr, posiblemente emitido en actividades de abrasión metálica cercanas al punto de muestreo, como ya se indicó anteriormente.

A pesar que los niveles de concentración de Cd no presentaron diferencias significativas entre los distintos regímenes de calima ni en PM_{10} ni en $\text{PM}_{2,5}$, es llamativa la distribución entre las dos fracciones, mostrando un alto porcentaje en la fracción gruesa. Aplicando la prueba posthoc utilizada con anterioridad, no se obtuvieron diferencias significativas entre el valor del ratio para cada régimen de concentración establecido, lo cual indica que dicha ratio no presenta dependencia con la llegada de las calimas. Además, como se puede observar en la Tabla 4.17, se produce una decremento en los niveles de concentración de aproximadamente tres veces en la fracción fina. Estos hechos podrían justificar el alto porcentaje de la fracción gruesa durante la calima.

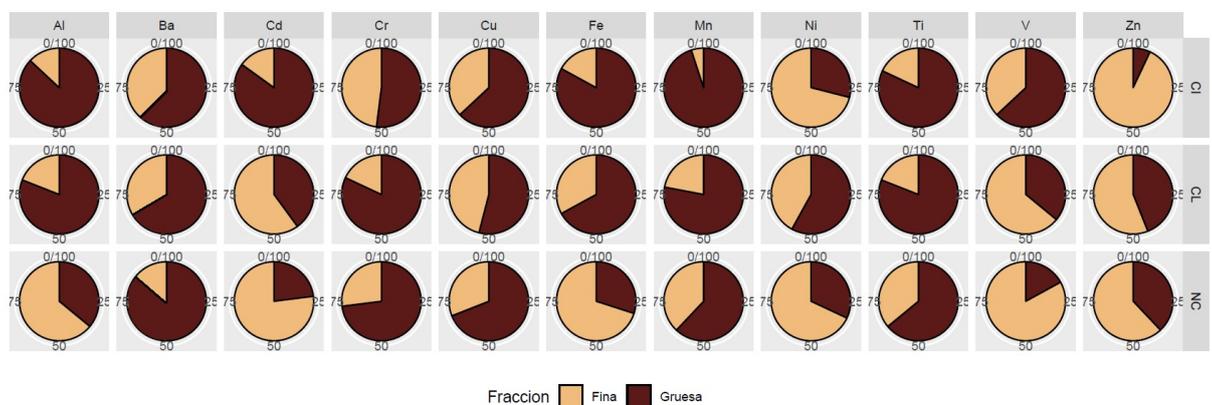


Figura 4.17 – Diagramas circulares del ratio $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ para cada metal en la zona de Taliarte. NC = no calima; CL = calima leve; CI = calima intensa.

4.3.2. Iones solubles

Analizando los iones solubles, se observó una gran similitud entre los niveles de concentración de los dos puntos de muestreo en el caso de los NO_3^- y el NH_4^+ . En el resto de los iones, las concentraciones medias fueron más elevadas en Taliarte, sobre todo en el caso de los Cl^- , siendo aproximadamente cuatro veces superior, Na^+ y Mg^{2+} , tres veces y los SO_4^{2-} , prácticamente el doble a las obtenidas en Castillo. Una explicación plausible es el aerosol marino, con un efecto mayoritario en Taliarte que en Castillo. Aunque ambos puntos están localizados en una zona costera, el primero de ellos, como ya se describió en la sección de emplazamiento, se trata de una zona abierta, con un importante aporte del viento, lo cual favorece dicho aerosol. En cambio, el muestreo en Castillo se realizó en el casco, sirviendo los edificios colindantes de obstáculo para una incidencia directa de este aerosol.

A pesar de su carácter marino, especies iónicas como Mg^{2+} , Ca^{2+} o Na^+ presentan también una importante contribución terrestre (*Pio et al., 2020*); *EzhilKumar et al., 2021*). Por esta razón, se evaluó, como en el caso de los metales traza, la posible influencia de las calimas en las concentraciones de estas especies iónicas, mostrándose los resultados en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18 – Parámetros estadísticos de cada ion soluble analizado de la PM_{10} en Taliarte en función de los distintos regímenes de calima. *Nc*, no calima; *CL*, calima leve; *CI*, calima intensa.

| Ion | Parámetro | Unidad | No calima | Calima leve | Calima intensa |
|-------------|------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|------------------|
| Ca^{2+} | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 755,63±486,69 | 1679,91±1886,41 | 3539,74±2540,62 |
| | Rango | | 118,39-2366,77 | 388,30-7542,97 | 373,14-9042,13 |
| | Par | | NC-CI (<0,005); NC-CL (<0,05) | | |
| Cl^{-} | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 7026,93±4849,70 | 9004,01±7145,68 | 9051,80±6265,33 |
| | Rango | | 916,68-25166,79 | 916,94-22920,26 | 2750,81-21083,71 |
| | Par | | — | | |
| K^{+} | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 230,45±131,26 | 233,82±99,11 | 398,25±109,32 |
| | Rango | | 33,35-584,74 | 77,83-436,60 | 228,03-522,73 |
| | Par | | NC-CI (<0,005); CL-CI (<0,005) | | |
| Mg^{2+} | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 478,47±288,35 | 733,10±512,65 | 1013,15±605,02 |
| | Rango | | 62,82-1141,55 | 288,92-2042,55 | 334,54-2281,38 |
| | Par | | — | | |
| Na^{+} | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 6212,59±3709,20 | 7177,65±5267,99 | 7817,88±5976,19 |
| | Rango | | 880,11-15495,62 | 1873,98-18640,16 | 2294,22-19249,27 |
| | Par | | — | | |
| NH_4^{+} | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 319,99±151,21 | 270,71±233,26 | 234,97±109,94 |
| | Rango | | 65,70-885,94 | 32,79-1019,35 | 128,58-436,98 |
| | Par | | — | | |
| NO_3^{-} | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 1566,00±591,18 | 2395,52±847,28 | 2974,69±806,93 |
| | Rango | | 436,68-2395,54 | 1405,83-4477,43 | 1934,55-3994,06 |
| | Par | | NC-CI (0); NC-CL (<0,05) | | |
| SO_4^{2-} | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 4048,85±1419,87 | 4709,43±1284,32 | 5979,44±1507,62 |
| | Rango | | 684,98-6276,60 | 2957,17-8001,30 | 4636,58-8734,91 |
| | Par | | NC-CI (<0,05) | | |

Tras la prueba posthoc para el Test de Kruskal-Wallis, no se obtuvieron diferencias significativas en el caso de Na^{+} , Cl^{-} , Mg^{2+} y NH_4^{+} . El mayor efecto de calima se produjo en Ca^{2+} , presentando una concentración media durante los episodios intensos de calima prácticamente cinco veces superior a los niveles de concentración propios de la zona en ausencia de dicho polvo mineral. De acuerdo con estudios previos (*Remoundaki et al., 2011; Gobbi et al., 2019; Neupane et al., 2020*), el Ca es uno de los elementos más abundantes en el polvo del desierto, estando presente en minerales solubles como la anortita ($CaAl_2Si_2O_8$) o el yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (*Khiri et al., 2004; Engelbrecht et al., 2014; Oduber et al., 2019*). Este último también puede considerarse una fuente importante de SO_4^{2-} , junto a otros sulfatos como el K_2SO_4 , Na_2SO_4 y $MgSO_4$, aumentando así también la concentración de los cationes K^{+} , Mg^{2+} y Na^{+} .

Además del yeso, el polvo del desierto trae consigo más rocas evaporíticas, tales como NaNO_3 y KNO_3 (Engelbrecht et al., 2014), lo cual explica que, a pesar de que los nitratos tienen una fuente predominantemente antropogénica por la reacción del HNO_3 con el resto de componentes de la atmósfera, se obtuvieron diferencias significativas en función de la intensidad de las calimas, con un incremento de los niveles de concentración del 89 % en comparación con los niveles propios de la zona.

En el caso del Na^+ y Cl^- , no se obtuvieron diferencias significativas, debido a la influencia considerable del aerosol marino en la zona. No obstante, sí se observó un incremento en los valores medios de concentración del 26 % y 29 % respectivamente, entre condiciones de calima intensa y en ausencia de la misma, debido a la presencia de halita, otra evaporita compuesta por NaCl (Engelbrecht et al., 2014; cuadros et al., 2015; Oduber et al., 2019). Además, la concentración del ion Na^+ puede verse incrementada por la presencia en el polvo sahariano de los nitratos y sulfatos mencionados con anterioridad.

En la Figura 4.18 se muestran los niveles de concentración para cada ión en Castillo, destacando el día con calima intensa que se muestreó. La única especie iónica que presentó una gran diferencia en calima con respecto a no calima fue el Ca^{2+} , quintuplicando prácticamente el valor de concentración en condiciones normales. En el caso de los SO_4^{2-} , también se observó un incremento en la concentración, pero menos intenso. Los iones Cl^- y el NH_4^+ no se representaron en la Figura 4.18 ya que el valor de concentración correspondiente al día con intensa calima fue inferior al límite de detección.

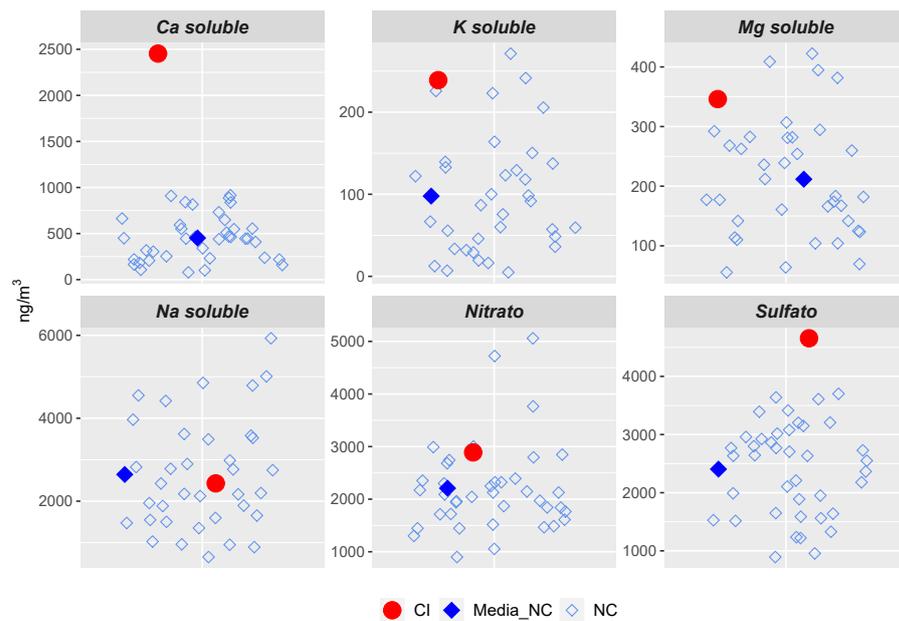


Figura 4.18 – Niveles de concentración de iones solubles en el punto de Castillo. La concentración obtenida en intensa calima (CI) se destaca con un círculo rojo; el valor medio en ausencia de calima (NC) se representa con un rombo azul.

Una vez eliminada la contribución de las calimas, la concentración de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ y SO_4^{2-} siguen siendo más elevados en la zona de Taliarte, lo que ratifica el mayor efecto del aerosol marino en esta zona. Asimismo, los niveles de concentración de Ca^{2+} , pudieron verse incrementados por las actividades de construcción cercanas durante el periodo de muestreo procedente del polvo de cemento, estando presente como CaO (Gurpreet et al., 2020). Sin embargo, la concentración de NO_3^- fue menor en Taliarte en comparación con Castillo, debido posiblemente al carácter industrial de esta última.

Como mismo se realizó para los metales traza, se aplicó la prueba posthoc del Test de Kruskal-Wallis a la concentración iónica en la fracción fina. No se obtuvieron diferencias significativas en ningún caso, como se muestra en la Tabla 4.19. Estos resultados son concordantes con lo anteriormente dicho, ya que el aumento de concentración en la PM_{10} es debida a la mineralogía del polvo, tratándose mayoritariamente de partículas gruesas ($\text{PM}_{10-2,5}$).

Tabla 4.19 – *Parámetros estadísticos de cada ion soluble analizado de la PM_{2,5} en Taliarte en función de los distintos regímenes de calima.*

| Ion | Parámetro | Unidad | No calima | Calima leve | Calima intensa |
|-------------------------------|------------------|-------------------|-----------------|------------------|------------------|
| Ca ²⁺ | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 235,77±268,91 | 215,35±122,52 | 251,74±133,23 |
| | Rango | | 40,71-1497,68 | 56,15-534,70 | 150,45-483,49 |
| Cl ⁻ | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 7026,93±4849,70 | 9004,01±7145,68 | 9051,80±6265,33 |
| | Rango | | 916,68-25166,79 | 916,94-22920,26 | 2750,81-21083,71 |
| K ⁺ | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 49,03±36,77 | 45,08±34,85 | 69,18±17,27 |
| | Rango | | 4,45-193,52 | 6,82-126,79 | 51,15-93,41 |
| Mg ²⁺ | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 93,83±45,90 | 93,10±36,38 | 86,87±35,81 |
| | Rango | | 62,82-1141,55 | 288,92-2042,55 | 334,54-2281,38 |
| Na ⁺ | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 6212,59±3709,20 | 7177,65±5267,99 | 7817,88±5976,19 |
| | Rango | | 880,11-15495,62 | 1873,98-18640,16 | 2294,22-19249,27 |
| NH ₄ ⁺ | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 251,56±210,07 | 279,43±155,16 | 192,69±167,36 |
| | Rango | | 16,66-822,02 | 28,53-490,90 | 93,26-443,00 |
| NO ₃ ⁻ | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 794,75±372,86 | 987,84±373,83 | 921,27±287,14 |
| | Rango | | 179,03-1455,18 | 180,30-1581,09 | 622,31-1282,29 |
| SO ₄ ²⁻ | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 2637,30±1418,71 | 3296,60±975,57 | 3369,15±339,45 |
| | Rango | | 655,57-5076,47 | 2304,06-5699,88 | 2925,66-3735,19 |

Debido a la falta de influencia del polvo sahariano en la concentración iónica de la fracción fina, sólo se muestra la ratio entre la PM_{2,5}/PM₁₀ en ausencia de calima, representados en la Figura 4.19.

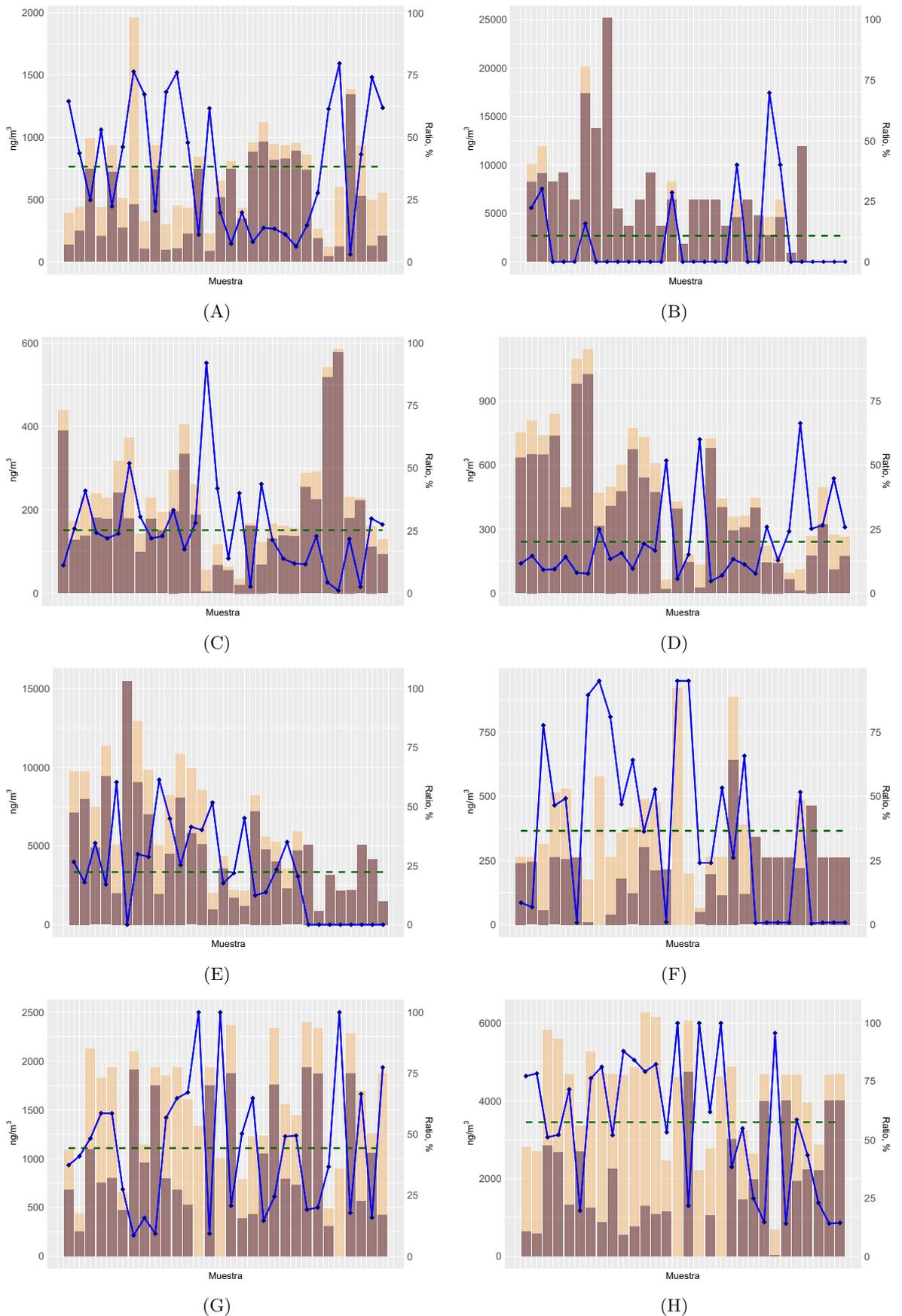


Figura 4.19 – Evaluación del ratio $PM_{2,5}/PM_{10}$ en la zona de Taliarte (sin calima) (línea azul). La línea verde representa el ratio medio. Las barras marrón oscuro, la fracción gruesa ($PM_{10-2,5}$) y las barras marrón claro, la fracción fina ($PM_{2,5}$): **A)** Ca^{2+} ; **B)** K^{+} ; **C)** Mg^{2+} ; **D)** Na^{+} ; **E)** NH_4^{+} ; **F)** NO_3^{-} ; **G)** SO_4^{2-} .

Los iones con una fuerte contribución marina como Cl^- , K^+ , Mg^{2+} y Na^+ presentaron un gran porcentaje en la fracción gruesa, con valores superiores al 75 %. Al aerosol marino también se le pueden sumar las actividades de excavación cercanas al punto de muestreo para la posterior cimentación de las viviendas en construcción, ya que los mismos presentan también un origen cristal. El efecto de estas actividades también se puede notar en el ión Ca^{2+} , aumentando ligeramente el porcentaje de la fracción fina por la utilización del cemento en dichas obras.

El ion SO_4^{2-} fue el único que presentó un porcentaje de fracción fina mayor al 50 %, lo cual indica que, aunque el mismo esté presente en el aerosol marino, una fracción importante de su concentración puede deberse a la formación de partículas secundarias por la reacción entre el H_2SO_4 y los componentes de la atmósfera. En el caso de los NO_3^- , la fuente predominante considerada, ante la falta de industrias alrededor, fue la reacción del HNO_3 con los componentes marinos, generando partículas distribuidas preferentemente en la fracción gruesa (*Barbaro et al., 2019; Wu et al., 2020*) Asimismo, las posibles emisiones de NaNO_3 por el uso de fertilizantes en los terrenos colindantes pudieron contribuir a un aumento de la fracción gruesa. La misma causa puede ser atribuida al NH_4^+ , ya que, en las zonas cercanas no se localizan fuentes importantes de amoníaco, salvo el tráfico (*Artiñano et al., 2018*) o los contenedores de basura (*Reche et al., 2012*).

▪ *Acidez del aerosol*

Las propiedades químicas del aerosol así como sus efectos en el medio ambiente están bastante influidos por la acidez del mismo. Un aerosol muy ácido conlleva consigo una disminución de la capacidad reguladora de la atmósfera y por lo tanto, provoca que se favorezca la lluvia ácida (*Payus et al., 2020*). Con el fin de estimar la acidez del aerosol en las zonas de estudio, se llevó a cabo un balance iónico entre los equivalentes aniónicos (EA) y los equivalentes catiónicos (EC), determinados por medio de las siguientes fórmulas (4.5 y 4.6):

$$EA = \frac{\text{Cl}^-}{35,5} + \frac{\text{NO}_3^-}{62} + \frac{\text{SO}_4^{2-}}{48} \quad (4.5)$$

$$EC = \frac{\text{Na}^+}{23} + \frac{\text{NH}_4^+}{18} + \frac{\text{K}^+}{39} + \frac{\text{Mg}^{2+}}{12} + \frac{\text{Ca}^{2+}}{20} \quad (4.6)$$

Las figuras 4.20(A) y 4.20(B) representa EC frente a EA para Taliarte (sólo PM_{10}) y Castillo, respectivamente, donde la pendiente de la línea de regresión indica el valor de la ratio EC/EA. En el caso de la $\text{PM}_{2,5}$, tras su representación, se obtuvo una correlación muy baja, del orden

de 0,2, considerando que los iones estudiados no son los representativos de la zona, faltando posiblemente iones inorgánicos como los F^- o Br^- .

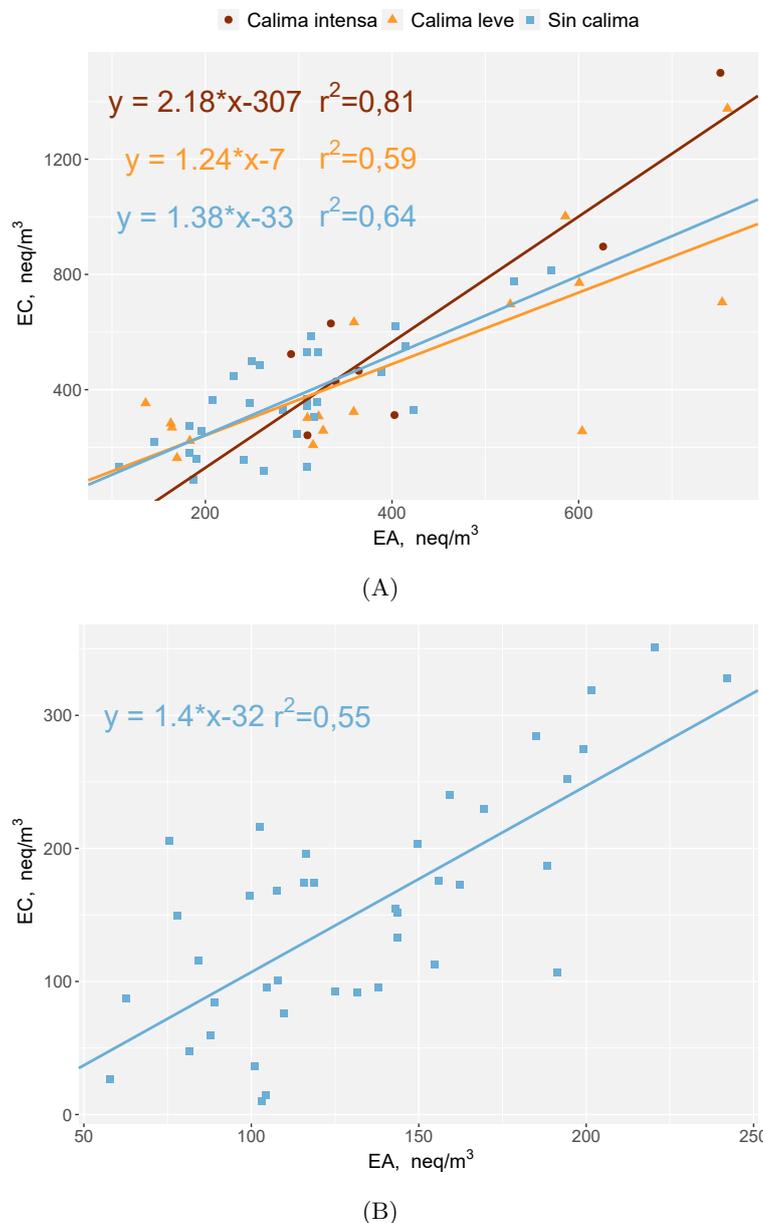


Figura 4.20 – Balance iónico entre la suma total de cationes y aniones, en neq/m³, **A)** Taliarte, PM₁₀; **B)** Castillo, PM₁₀

En los tres regímenes estudiados en Taliarte para la PM₁₀, el valor de la ratio fue mayor que 1, lo que indicó un exceso de cationes y por lo tanto, un aerosol alcalino, con la total neutralización de las especies ácidas (SO_4^{2-} y NO_3^-). Esta alcalinidad fue más pronunciada durante los días con calima intensa, pudiéndose deber al incremento acusado de los niveles de Ca^{2+} durante estos episodios. La correlación obtenida fue elevada (en torno a 0,80), lo que indicó que los iones analizados constituyeron la fracción iónica de la PM₁₀, ratificando lo anterior. En

cuanto a Castillo, también el valor de la pendiente fue mayor a 1, con el consiguiente aumento de la alcalidad el aerosol. No obstante, los coeficientes de correlación fueron altos pero no elevados, lo que indica la posible ausencia de aniones como los F^- , los cuales no se pudieron analizar en este estudio.

Para conocer el efecto de cada ión, se determinó el factor de neutralización, siguiendo un procedimiento similar al descrito por *Xu et al. (2017)*. Como se trata de dos zonas costeras, el aerosol marino es un gran contribuyente de iones solubles siendo necesario evaluar el papel de la fracción no marina de los iones de estudio (*Zhang et al., 2018*). Los iones Cl^- no se consideraron en el cálculo de este factor, ya que está totalmente neutralizado por el Na^+ marino. Esto lo demuestra el valor medio de la ratio molar entre los dos iones igual a 1,6 y 0,7 en Taliarte y Castillo, respectivamente. Estos valores son muy diferentes a la relación en el agua de mar (0,8), existiendo otras fuentes de Na^+ , tales como la resuspensión de polvo local o el uso de fertilizantes en los invernaderos colindantes. La expresión para cada catión es la siguiente:

$$NF(Ca^{2+})_{nss} = \frac{[Ca^{2+}]_{nss}}{[SO_4^{2-}]_{nss} + 2[NO_3^-]} \quad (4.7)$$

$$NF(K^+)_{nss} = \frac{[K^+]_{nss}}{2[SO_4^{2-}]_{nss} + [NO_3^-]} \quad (4.8)$$

$$NF(Na^+)_{nss} = \frac{[Na^+] - [Cl^- \cdot 1, 1]}{2[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]} \quad (4.9)$$

$$NF(NH_4^+) = \frac{[NH_4^+]}{2[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]} \quad (4.10)$$

$$NF(Mg^{2+})_{nss} = \frac{[Mg^{2+}]_{nss}}{[SO_4^{2-}]_{nss} + 2[NO_3^-]} \quad (4.11)$$

Los factores de neutralización determinados tanto para Taliarte (calima intensa y sin calima) como para Castillo (sin calima) se muestran en la Tabla 4.20. Para el muestreo sin calima en ambos puntos, no se determinó el factor de neutralización de Mg^{2+} , ya que fue considerado como el ion de referencia marino; en cambio, como la calima trae consigo cantidades del mismo, sí se calculó para estas condiciones. Los resultados mostraron un gran papel neutralizador de Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ en calima. Durante el muestreo sin calima, los resultados obtenidos entre ambos puntos fueron muy similares.

Tabla 4.20 – Factor de neutralización de cada catión en los dos puntos de muestreo.

| Cación | Taliarte | | Castillo |
|------------------------------|------------------|------------|-----------|
| | Calima intensa | Sin calima | |
| Ca ²⁺ | 0,82±0,6 | 0,07±0,07 | 0,07±0,05 |
| K ⁺ | 0,04±0,01 | 0,01±0,02 | 0,01±0,01 |
| Mg ²⁺ | 0,40±0,23 | — | — |
| Na ⁺ | 0,20±0,16 | 0,04±0,02 | 0,03±0,04 |
| NH ₄ ⁺ | 0,04±0,01 | 0,07±0,07 | 0,05±0,03 |

▪ **Fuentes móviles y fuentes estacionarias.**

La relación $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ es un indicador de la predominancia de fuentes móviles frente a fuentes estacionarias (Dai et al., 2018; Cheng et al., 2020). Para analizar dicho ratio en las zonas de estudio, se eliminaron los días de calima (tanto intensa como leve), y la contribución marina en el caso de los sulfatos.

La Figura 4.21 muestra la ratio para cada uno de los puntos de muestreo. Este valor fue mayor en la zona de Castillo, con valores incluso superiores a 1, lo cual indica un predominio de fuentes móviles, siendo el tráfico más intenso, con una disminución de la concentración de sulfatos por los tratamientos en la Central Térmica. Respecto a Taliarte, el rango es menor que 0,5, lo que indica que el tráfico en esta zona no es predominante.

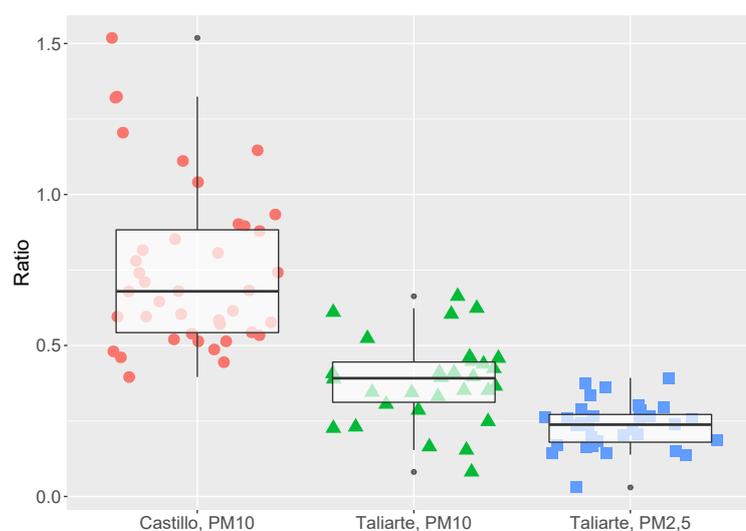


Figura 4.21 – Ratio $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ en cada punto de muestreo.

4.3.3. Fracción insoluble

Además de la fracción soluble en agua, también se determinó la fracción insoluble (por diferencia entre la total y la soluble) de calcio, potasio y magnesio, no siendo posible en el caso del sodio por limitaciones del equipo.

Los niveles de concentración de los tres elementos fueron mayores en Taliarte que en Castillo, con una relación igual a 2.5 para Ca, 12 para K y 2 para Mg, siendo las calimas analizadas en Taliarte las posibles causantes de estos resultados. Como se ha hecho para los metales traza y los iones solubles en agua y para ratificar lo dicho, se discriminó entre los diferentes regímenes de calima, mostrándose los resultados en la Tabla 4.21.

Tabla 4.21 – Parámetros estadísticos de Ca, K y Mg (fracción insoluble) analizado de la PM_{10} en Taliarte en función de los distintos regímenes de calima. Sólo se expone el p-valor cuando es significativo. NC, no calima; CL; calima leve; CI, calima intensa.

| Elemento | Parámetro | Unidad | No calima | Calima leve | Calima intensa |
|--|------------------|-------------------|-------------------------------|------------------|-----------------|
| PM_{10} | | | | | |
| Ca | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 3518,36±1956,14 | 7326,40±4812,85 | 7731,06±5123,05 |
| | Rango | | 610,19-8713,65 | 1867,69-16729,90 | 145,50-14800,33 |
| | Par | | NC-CI (<0,05); NC-CL (<0,05) | | |
| K | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 514,76±314,38 | 790,15±508,05 | 2067,69±1764,83 |
| | Rango | | 158,68-1488,30 | 185,44-1932,01 | 472,00-5782,20 |
| | Par | | NC-CI (<0,001); CL-CI (<0,05) | | |
| Mg | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 683,85±675,30 | 796,54±799,81 | 2466,81±1356,36 |
| | Rango | | 9,63-2510,61 | 65,00-2643,87 | 1092,30-4307,32 |
| | Par | | NC-CI (<0,05); CL-CI (<0,05) | | |
| $PM_{2,5}$ | | | | | |
| Ca | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 1691,53±1599,17 | 2246,17±1538,94 | 3209,26±899,36 |
| | Rango | | 129,35-7779,46 | 554,74-5543,29 | 2131,38-4609,27 |
| | Par | | NC-CI (<0,05) | | |
| K | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 170,32±125,23 | 202,94±131,93 | 203,59±144,77 |
| | Rango | | 14,24-565,95 | 50,71-449,53 | 169,44-373,26 |
| | Par | | — | | |
| Mg | $\mu \pm \sigma$ | ng/m ³ | 566,34±505,95 | 471,81±475,05 | 99,75±49,24 |
| | Rango | | 31,08-1989,48 | 6,34-1332,28 | 42,34-157,28 |
| | Par | | — | | |
| Ratio $PM_{2,5}/PM_{10}$ | | | | | |
| Ca | | % | 48 | 31 | 42 |
| K | | % | 33 | 26 | 10 |
| Mg | | % | 83 | 59 | 4 |

El efecto de las calimas fue notable, duplicando los niveles de concentración de Ca y cuadruplicando la concentración en Mg y K. El polvo sahariano, además de traer consigo importantes cantidades de los minerales solubles mencionados con anterioridad como el yeso, es un importante contribuidor de calcita (CaCO_3), la mayor fuente de Ca, así como dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), fuente secundaria de este elemento y principal de Mg. Otro mineral importante es la illita, con K en su estructura (*Engelbrecht et al., 2014*).

Eliminando los días con aporte africano, ya sea leve o intenso, los niveles de concentración siguen siendo más elevados en Taliarte que en Castillo, siendo la diferencia menos marcada en el caso de Mg. Como ya se ha comentado, durante el muestreo en la zona de Taliarte, se estaban realizando obras de construcción cercanas, pudiéndose elevar las concentraciones a causa de los trabajos de excavación para la posterior cimentación de las viviendas, existiendo un aporte crustal local.

En el caso de la fracción fina sólo se observaron diferencias significativas entre los diferentes regímenes de calima en el calcio, contrariamente a lo que sucedió con el magnesio, con niveles de concentración inferiores durante estos episodios de polvo sahariano. En consecuencia, la ratio $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ descendió bruscamente, siendo inferior al 5%. En el caso del potasio ocurrió lo mismo, debido a la granulometría gruesa de los minerales mencionados. Respecto al calcio, la ratio no sigue un descenso progresivo como en el resto, siendo menor en situaciones de calima intensa. Esto pudo deberse a fuentes externas de calcio, con dos valores muy altos, como las mencionadas actividades de construcción que aportaron una cantidad de calcio extra aumentando los niveles en PM_{10} .

▪ *Distribución fracción soluble e insoluble*

En la Figura 4.22 se muestra la ratio entre la fracción soluble y la fracción insoluble para los tres elementos estudiados. En el caso del Ca, dicha ratio aumentó durante las calima, debido posiblemente a las partículas de yeso procedentes del Sáhara, no sucediendo lo mismo con los elementos restantes, por las altas concentraciones de minerales insolubles (dolomita e illita).

En condiciones de no calima en Taliarte, todas las ratios fueron inferiores a 0,5, salvo en el caso de Mg en la PM_{10} . Una posible explicación puede radicar en el aerosol marino, muy intenso en la zona y una gran fuente de Mg soluble. En Castillo, en cambio, dicha ratio fue igual a 0,48, lo que ratifica el menor efecto de este aerosol en este lugar.

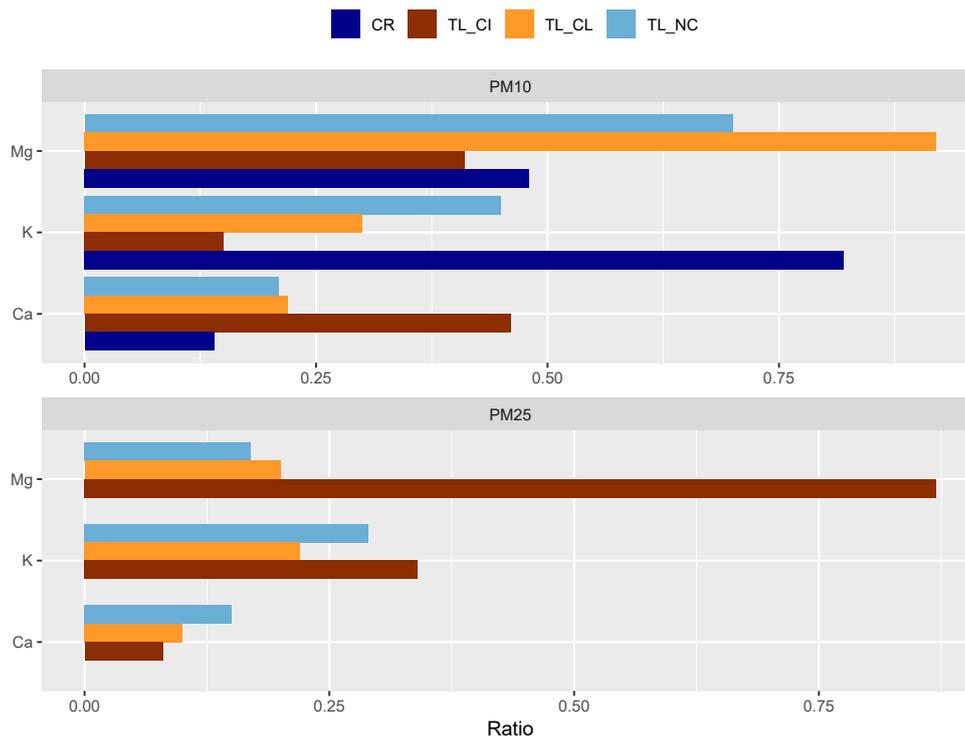


Figura 4.22 – Ratio fracción soluble/insoluble en cada punto de muestreo y diferentes régimen de calima. TL-CI: Taliarte con calima intensa; TL-CL: Taliarte con calima leve; TL-NC: Taliarte sin calima; CR: Castillo del Romeral.

4.3.4. Estimación del grado de enriquecimiento

En la Figura 4.23, se expone la ratio entre las concentraciones de cada especie y las de material particulado en el punto de muestreo de Taliarte, distinguiendo entre los tres regímenes establecidos. En el caso de la PM₁₀, se obtuvieron diferencias significativas para Al, Fe, Mn y Ti, con valores más elevados en episodios de intensa calima. Estos resultados evidenciaron un enriquecimiento de estos metales por la mineralogía del polvo, compuesto principalmente por arcillas y feldespato, con Al en su composición, así como óxidos de Fe (hematita) y de Ti (rutilo).

A pesar del mencionado enriquecimiento, en dos de los episodios de calima intensa, el porcentaje descendió bastante en comparación con el resto. Si bien es cierto que la concentración de material particulado aumentó considerablemente durante estos dos días, tomando valores de 102,91 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 101,12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, la concentración de los metales en cuestión se mantuvo baja. Estudiando las retrotrayectorias de las masas de aire de ambos días y a baja altura, se observó que procedían de Marruecos con un bajo índice de africanidad. Estos resultados se ratifican con el estudio realizado por *Rodríguez et al., (2019)*, en el que expone que la procedencia de las calimas influye en su composición química.

Otro metal en el que se obtuvieron diferencias fue Zn, siendo significativa entre episodios de intensa calima y en ausencia de la misma, mostrándose más enriquecido en estas últimas circunstancias. Descartando el arrastre de focos emisores antropogénicos por las advecciones de polvo sahariano, este comportamiento puede deberse a emisiones locales o bien al transporte a larga distancia desde otros sectores geográficos (masas de aire del sector europeo, por ejemplo).

Como se comentó anteriormente, los niveles de concentración de V sí se vieron influenciados por las entradas de calimas e incluso por la intensidad del episodio. En cambio, en este caso, no se observó enriquecimiento, lo cual puede indicar que el aumento de la concentración de este metal con las calimas pueda deberse al arrastre de las emisiones procedentes de Marruecos y Argelia.

Resulta llamativo la falta de enriquecimiento de Ca, Mg y K tomando de base la mineralogía del polvo sahariano. En el estudio de *Rodríguez et al., (2019)*, uno de las mayores zonas con aporte de estos elementos es el Norte de Argelia y Túnez, siendo analizadas calimas procedentes de estas zonas en este estudio. La posible explicación puede deberse al efecto de otras fuentes, como el aerosol marino en el caso de Mg, interfiriendo en la fracción soluble y, por ende, adulterando los resultados. No sólo sería esta fuente natural; en cuanto al Ca, puede verse influenciado por las emisiones de las obras cercanas ya mencionadas, llevándose a cabo también durante los episodios de calima.

Respecto a la fracción fina, como no se obtuvieron diferencias significativas entre los diferentes regímenes de calima para la mayor parte de los elementos, no se ha considerado la determinación de este enriquecimiento.

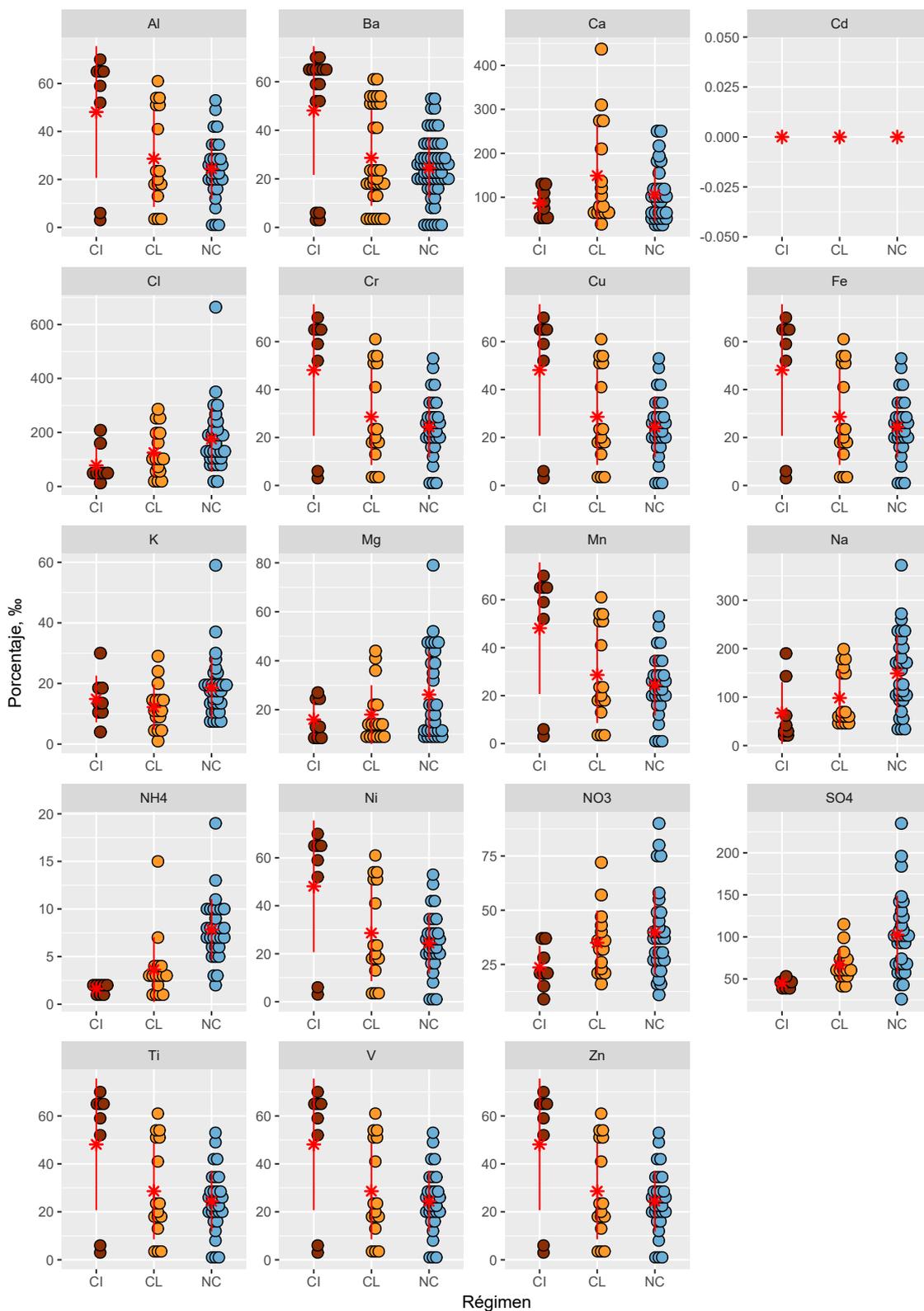


Figura 4.23 – Ratios metal/PM en la zona de Taliarte para cada régimen de calima para PM₁₀. El porcentaje se representó en ‰ para una mejor visualización de los resultados obtenidos.

4.4. Contribución de fuentes mediante modelos receptores

4.4.1. Factores de enriquecimiento

Los factores de enriquecimiento tanto terrestre como marino para las especies metálicas estudiadas correspondiente a los puntos de muestreo de Taliarte y Castillo se muestran en la Figura 4.24.

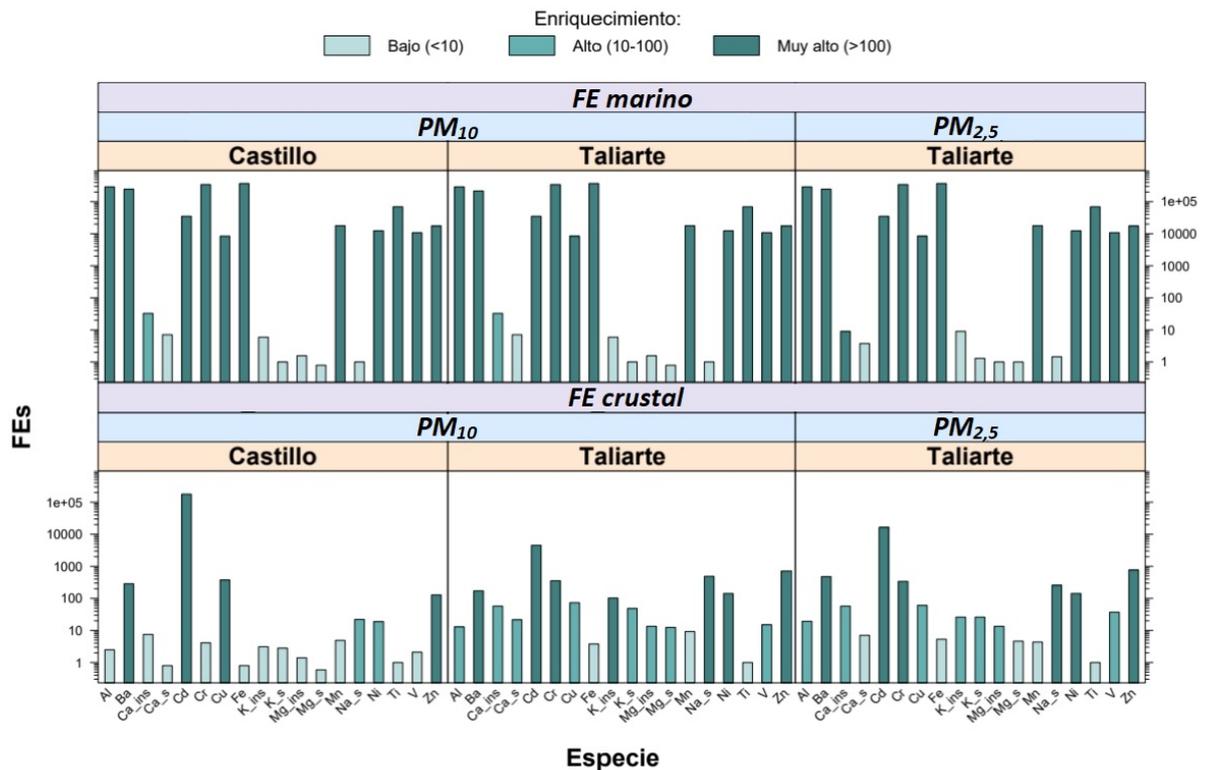


Figura 4.24 – Factores de enriquecimiento terrestre y marino de las especies estudiadas correspondientes a cada punto de muestreo. El eje Y se representó en escala logarítmica para una mejor representación. Los factores de enriquecimiento para Castillo del Romeral de PM_{2,5} no se pudieron calcular por no disponer de un número significativo de muestras.

En Taliarte, Cd, Cr, Cu, Ni y Zn son emitidos por fuentes antropogénicas tanto en la PM₁₀ como en la PM_{2,5}, con unos factores de enriquecimiento tanto crustal como marinos significativamente elevados. Mg y K presentaron una contribución marina importante, con valores de FEM muy inferiores a 10, tanto en su forma insoluble como soluble. No obstante, en el caso del primero de ellos, los FET tomaron valores alrededor de 20, lo cual indica que una importante fracción del mismo también es emitida por fuentes terrestres. Los valores de FE para Ca tanto marino como terrestre fueron superiores a 10, lo cual implica que también está originado por fuentes antropogénicas (obras de construcción y tráfico). Finalmente, en el caso de Al y V, ambos

presentaron valores de FET muy próximos a 10 (9,8 y 12,9 respectivamente), lo cual se corresponde con una predominancia de fuentes terrestres en combinación con fuentes antropogénicas. Analizando los valores en la $PM_{2,5}$, los FET son superiores, lo cual implica que ambos metales presentan origen antropogénico cuando de partículas finas se trata: 19,3 para Al y 37,2 para V.

En el caso de Castillo, los únicos que presentaron enriquecimiento muy alto fueron Cd, Cu y Zn, con un FET mucho más alto que en Taliarte, debido, posiblemente a la emisión de partículas por parte de la Central Térmica y el tráfico más intenso en esta zona. El Na^+ , a diferencia de lo que ocurre en Taliarte, presentó un origen terrestre significativamente más marcado, con un FET igual a 22. Una posible causa es el menor efecto por parte del aerosol marino en comparación con Taliarte, debido a la dirección predominante del viento. El resto de los metales fueron bastantes terrestres, con un FET incluso inferiores a la unidad (Fe), y ligeramente superior en metales considerados como antropogénicos tales como V o Cr, enriquecidos en la zona de Taliarte. Aunque el punto de muestro en Castillo se localizó en una zona industrializada, por la presencia de la Central Térmica, existe alrededor bastante superficie de terreno abierto, aprovechándose para la extracción de áridos. Esto provoca la emisión de partículas gruesas ($PM_{10-2,5}$), predominantemente de origen mineral, lo que explicaría los bajos valores de FET.

Como se estudió en el segundo ítem de este capítulo y lo han respaldado una gran variedad de trabajos, una de las fuentes terrestres que más afecta a las islas son las entradas de polvo desde el continente africano a diferentes alturas, trayendo consigo una gran cantidad de metales. Para ratificar el efecto de dichas calimas sobre el origen de cada especie, se aplicó al conjunto de datos de FET el Test de Kruskal-Wallis, tomando los siguientes factores: sin calima, calima en altura y calima intensa. En Taliarte (Tabla 4.22), los factores de enriquecimiento presentaron diferencias significativas en prácticamente todos los metales entre los factores estudiados de acuerdo al Test de Kruskal-Wallis, experimentando un gran descenso en presencia de calima intensa. No obstante, sólo se han considerado aquellos metales en los que, según la prueba de pares de Wilcoxon la diferencia fue significativa entre pares, o al menos, entre la calima intensa y la ausencia de la misma. De esta manera, cabe destacar, por un lado, el comportamiento de Ni y Na, los cuales presentaron un enriquecimiento muy elevado, siendo bastante más bajo (alrededor de 20) cuando se produjo una entrada de calima intensa, aunque continúan experimentando un ligero enriquecimiento. Por otro lado, Cu, V y K_{sol} , con enriquecimiento alto, fueron totalmente terrestre en presencia de calima.

Tabla 4.22 – Factores de enriquecimiento para PM_{10} y $PM_{2,5}$ en función de la calima en la zona de Taliarte.

| PM ₁₀ | | | | | |
|-------------------|---------------|-------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| Metal | No calima (N) | Calima altura (A) | Calima intensa (I) | P-Valor ^a | P-Valor ^b |
| Al | 5,4 | 12,3 | 4,5 | <0,001 | |
| Cr | 92,3 | 369,58 | 22,8 | <0,001 | |
| Cu | 21,1 | 106,4 | 7,8 | <0,001 | <0,05 |
| Fe | 3,7 | 3,7 | 2,3 | | |
| Mn | 7,0 | 3,5 | 3,5 | <0,05 | |
| Ni | 87,3 | 121,4 | 16,5 | <0,05 | <0,05 |
| V | 12,7 | 14,7 | 5,4 | <0,05 | <0,05 |
| Ca _{ins} | 26,8 | 38,9 | 6,0 | <0,05 | |
| Ca _{sol} | 7,9 | 6,3 | 2,0 | <0,05 | <0,05 |
| Na _{sol} | 210,9 | 385,6 | 24,7 | <0,05 | <0,05 |
| Mg _{ins} | 3,8 | 10,5 | 1,0 | <0,05 | <0,05 |
| Mg _{sol} | 6,2 | 612,6 | 1,3 | <0,05 | <0,05 |
| K _{ins} | 37,9 | 101,0 | 21,5 | <0,05 | <0,05 |
| K _{sol} | 53,9 | 46,5 | 5,1 | <0,05 | <0,05 |
| PM _{2,5} | | | | | |
| Al | 5,4 | 12,3 | 4,5 | <0,001 | |
| Cr | 92,3 | 369,58 | 22,8 | <0,001 | |
| Cu | 21,1 | 106,4 | 7,8 | <0,001 | <0,05 |
| Fe | 3,7 | 3,7 | 2,3 | | |
| Mn | 7,0 | 3,5 | 3,5 | <0,05 | |
| Ni | 87,3 | 121,4 | 16,5 | <0,05 | <0,05 |
| V | 12,7 | 14,7 | 5,4 | <0,05 | <0,05 |
| Ca _{ins} | 26,8 | 38,9 | 6,0 | <0,05 | |
| Ca _{sol} | 7,9 | 6,3 | 2,0 | <0,05 | <0,05 |
| Na _{sol} | 210,9 | 385,6 | 24,7 | <0,05 | <0,05 |
| Mg _{ins} | 3,8 | 10,5 | 1,0 | <0,05 | <0,05 |
| Mg _{sol} | 6,2 | 612,6 | 1,3 | <0,05 | <0,05 |
| K _{ins} | 37,9 | 101,0 | 21,5 | <0,05 | <0,05 |
| K _{sol} | 53,9 | 46,5 | 5,1 | <0,05 | <0,05 |

^a, P-Valor de la prueba de Kruskal-Wallis; ^b, p-Valor de la prueba por pares de Wilcoxon. Sólo se ha señalado el valor de este parámetro estadístico cuando es menor que 0,05. Las celdas en blancos significa que no hay diferencia significativa y, en el caso de la última columna, no es significativa entre N-I.

Con el fin de complementar la información dada por los factores de enriquecimiento, pa-

ra aquellos metales con una confluencia de fuentes como en el caso de V o Ca, se estimó la contribución porcentual de cada fuente. Para ello, se estudió la relación Elemento/Referencia nuevamente, aplicando el siguiente procedimiento. Primeramente, se estimó la fracción terrestre por medio de la ecuación 4.12, ya que los elementos mayores como Na^+ o Mg^{2+} , principalmente marinos, presentan fuentes terrestres, según sus FEs. Una vez estimada la concentración del suelo, el siguiente paso fue identificar la fracción marina en los elementos mayores aplicando la ecuación 4.13. Finalmente, sustrayendo a la concentración total la fracción terrestre y marina en el caso correspondiente, se calculó la fracción de origen antrópico (ecuación 4.14). Tras realizar los cálculos, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 4.25.

$$X_T = [Ti]_A \cdot \left(\frac{[X]}{[Ti]} \right)_C \quad (4.12)$$

$$X_M = [Mg^{2+}]_A \cdot \left(\frac{[X]}{[Mg^{2+}]} \right)_M \quad (4.13)$$

$$X_{AT} = X - X_T - X_M \quad (4.14)$$

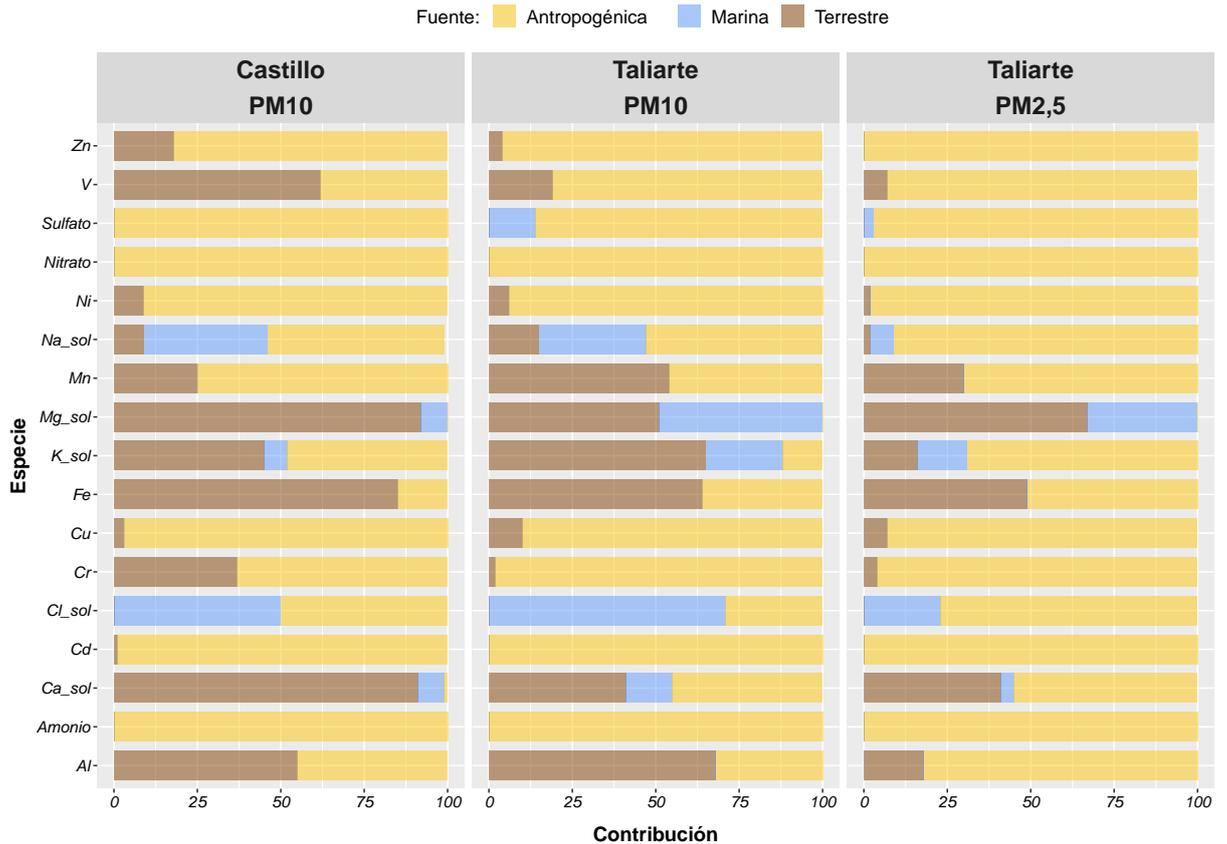


Figura 4.25 – Contribución porcentual de cada fuente considerada en la concentración de cada especie para ambos puntos de muestreo.

Mg_{ins} , Ca_{ins} y K_{ins} no fueron considerados en estos cálculos, ya que, al aplicar la ecuación correspondiente para estimar la fracción terrestre, se multiplica la concentración del Ti por el cociente entre el metal y éste último en la corteza. Esto provoca que, en términos de concentración, se obtuvieran los mismos resultados tanto para la fracción soluble como insoluble, lo cual no resulta viable.

Metales tales como Cr o V presentaron una mayor contribución terrestre en Castillo que en Taliarte, con una ratio igual a 3,3 y 18,5, respectivamente. También cabe destacar el caso del Zn, muy enriquecido en ambos lugares, pero con una contribución terrestre 4,5 veces mayor en Castillo. Esto puede deberse a aportes crustales locales.

En el caso de la fuente marina también se observaron grandes diferencias, como en el caso de los sulfatos. En Taliarte, en la PM_{10} , aproximadamente un 13% de la concentración de esta especie es debida al aerosol marino, viéndose afectada incluso en la $PM_{2,5}$. En cambio, en Castillo, dicha contribución marina es nula, lo cual ratifica la menor predominancia del aerosol marino en la zona.

Comparando la PM_{10} con la $PM_{2,5}$ en Taliarte, la contribución antropogénica es más importante en esta última. Se puede observar como, en el caso de los cloruros, la aportación por dicha fuente fue aproximadamente 3 veces mayor que en la PM_{10} , la cual se ve más afectada por las partículas gruesas originadas por el aerosol marino, con una contribución media del 71 %. Otro ejemplo a citar es el aluminio, con un 32 % antropogénico en la PM_{10} frente al 82 % en la $PM_{2,5}$, lo cual concuerda con los FETs obtenidos.

Finalmente, estimada la contribución porcentual de cada fuente, se realizó el balance másico del material particulado. Para su cálculo, se determinó primeramente la fracción mineral (ecuación 4.15), tomando la fracción terrestre de cada especie estimada anteriormente, multiplicándola por el factor de relación con su correspondiente óxido, que es de lo que se componen principalmente esta materia mineral. En el caso del Ca, además del CaO, también se ha tenido en cuenta el carbonato y sulfato de calcio. Acto seguido, se calculó la contribución del aerosol marino, con la fracción marina (ecuación 4.16). Finalmente, se estimó el aporte antropogénico, distinguiendo entre metales traza y los iones solubles (ecuaciones 4.17 y 4.18). Bajo esta connotación, se han incluido fuentes tales como el tráfico, las actividades agrícolas, o la central térmica en la zona de Castillo. Hay que añadir que, en el caso del Ca, una de las posibles fuentes que se han citado son las actividades de construcción, emitiendo óxido de calcio presente en el cemento, así como el empleo de yeso. A pesar de que se trata de material mineral, debido al matiz antropogénico, se ha considerado en el último término.

$$[MM] = 1,7[Ti] + 3,8[Al]_s + 2,9[Fe]_s + 1,7[Mg]_s + 2,6[K]_s + 1,3[Mn]_s + 7,3[Ca]_s \quad (4.15)$$

$$[SM] = [Na]_m + [Cl] + [SO_4^{2-}]_m + [Ca]_m + [Mg]_m + [K]_m \quad (4.16)$$

$$[ANT_{met}] = [Al]_{ant} + [Ba] + [Cd] + [Cr] + [Cu] + [Fe]_{ant} + [Mn]_{ant} + [Ni] + [V] + [Zn] \quad (4.17)$$

$$[ANT_{ion}] = [SO_4^{2-}]_{ant} + [NO_3^-] + [NH_4^+] + [Ca]_{ant} \quad (4.18)$$

Los resultados obtenidos para cada zona y por tamaño de partículas se muestra en la Figura 4.26:

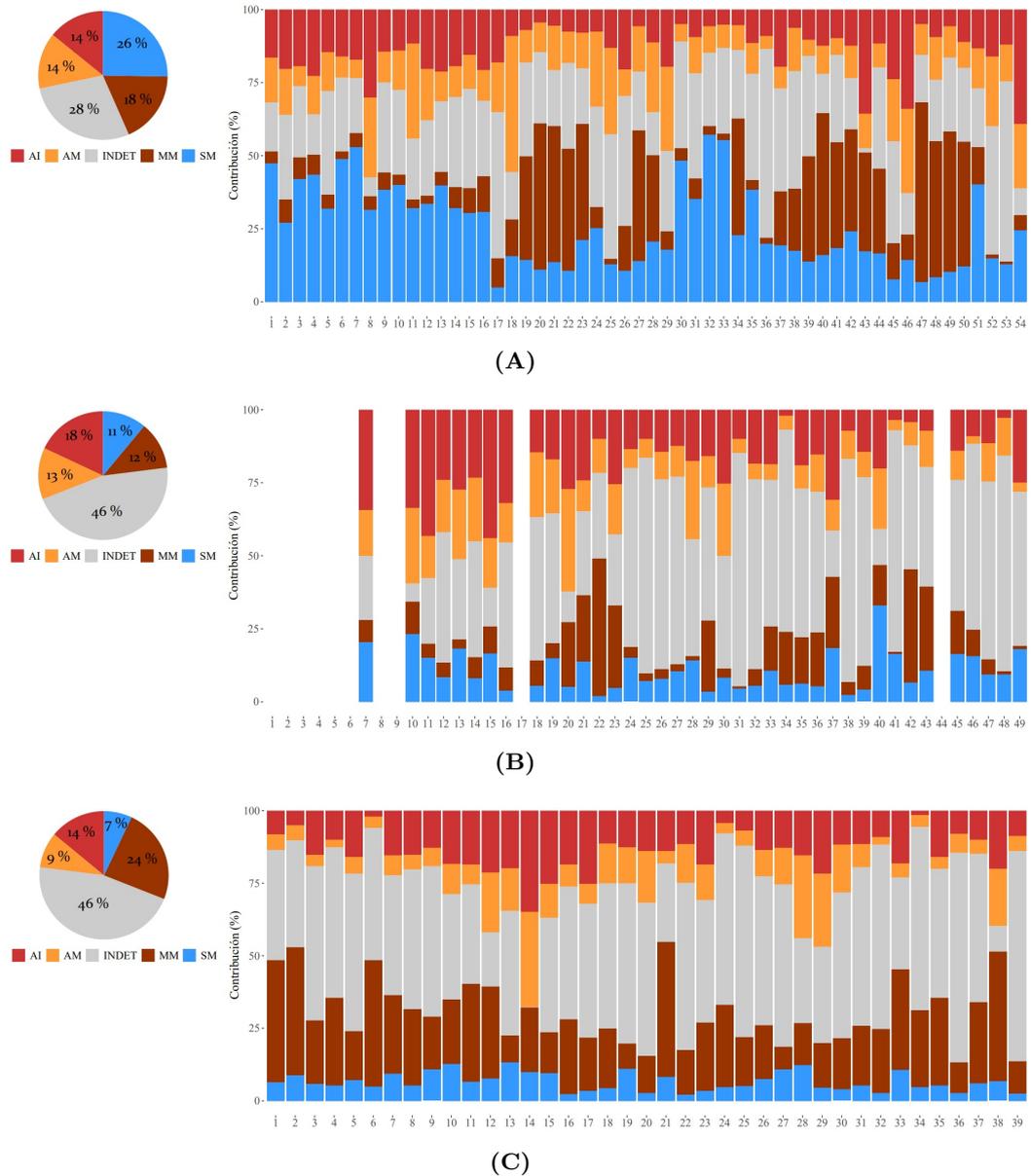


Figura 4.26 – Balance másico global (diagrama de sectores) y por día (diagrama de barras) para cada zona de estudio: A) PM_{10} , Taliarte; B) $PM_{2,5}$, Taliarte; C) PM_{10} , Castillo del Romeral. Las iniciales de cada grupo considerado son las siguientes: MM, materia mineral; SM, sal marina; AM, antropogénico por metales traza; AI, antropogénico por iones; INDET, fracción indeterminada (no analizada).

En la zona de Taliarte, con respecto a la PM_{10} , se puede observar que el aerosol marino es bastante predominante, con el segundo porcentaje más elevado y con contribuciones superiores al 25%. Los días en los que dicho aporte fue menor se debió a la presencia de la materia mineral, con porcentajes elevados propios de las entradas de calima. En cambio, en ausencia de estos episodios, dicha materia mineral es bastante baja, presentando un coeficiente de variación del 95% y un rango igual al 60%. Esto es debido a que, aunque en los alrededores del punto de muestreo existen extensas superficies de terrenos abiertos, la dirección del viento y la poca

fuerza erosiva, como se recoge en los mapas del GRAFCAN (Apéndice B), no permiten un aporte mineral muy intenso. La fracción indeterminada también presentó un elevado porcentaje, la cual puede incluir la concentración de sílice no determinada o bien otros iones como en el caso de los bromuros o fluoruros. Recordando el balance iónico, el valor de R^2 tomó un valor en torno a 0,60, lo cual indicó que no se había realizado el balance de aniones por completo.

En el caso de la $PM_{2,5}$, al contrario de lo que sucede en la PM_{10} , la contribución por parte del aerosol marino fue la menor de todas, como es lógico, ya que mayormente se tratan de partículas de mayor tamaño. En cuanto a la materia mineral, la misma sólo es apreciable durante aquellos días en los que se produjo entradas de polvo sahariano. No obstante, las muestras que aparecen en blanco se corresponden con valores muy altos de material particulado de origen mineral y el cual no es lógico, ya que no se produjo en la PM_{10} , además de dar la suma de porcentaje muy superior al 100 %. Analizando los datos de partida, se observó que, durante estos días, la relación $(Fe/Ti)_{muestra}$ fue menor que la relación $(Fe/Ti)_{corteza}$, lo cual indica que se produjo un enriquecimiento de partículas finas de titanio, dando lugar a resultados erróneos. Como fuente de Ti, además del origen mineral, se puede citar el tráfico, como la emisión de partículas finas de $BaTiSO_4$. Teniendo en cuenta que se ha optado desde el principio por el Ti como metal de referencia terrestre y debido a que son unas pocas muestras, se ha optado por no considerarlas. La fracción indeterminada fue bastante elevada, lo cual puede incluir las partículas de "black carbón" no determinadas químicamente en este estudio.

Por último, respecto a la zona de Castillo del Romeral, la materia mineral alcanzó el mayor valor de los casos, y más equitativo entre cada una de las muestras. Esto es debido a la existencia de grandes superficies de terreno abiertos y muy áridos, a lo cual se le suma la dirección del viento predominante en dicho cuadrante y la mayor velocidad, lo cual se traduce en una mayor capacidad erosiva. En contraposición a Taliarte, el aerosol marino es el que presentó la menor contribución. Nuevamente, por la dirección del viento, el cual no es predominante en el cuadrante E-S, que es el que se corresponde con el mar. Esto provoca un menor impacto de este tipo de aerosol, a lo cual se le suma la presencia de edificios entre el punto de muestreo y el mar, los cuales pueden servir de obstáculo y ocasionar la deposición de las partículas por el efecto de choque. La fracción indeterminada fue bastante elevada, mucho más que en la zona de Taliarte. Además de la ya comentada sílice, se deben considerar los carbonatos (de calcio y magnesio), propios de la corteza terrestre y los cuales no se han analizado químicamente. Asimismo, debido a que el tráfico es mucho más intenso en esta zona y la existencia de una central térmica, la materia carbonosa, tampoco determinada químicamente, es más pronunciada.

4.4.2. Análisis de correlación

Con el fin de estimar e identificar las posibles fuentes de origen antrópico de manera preliminar de las especies químicas analizadas, se llevó a cabo un análisis de correlación. Para decidir el tipo de correlación más adecuado en función del tipo de distribución de las variables, se aplicó la prueba de Shapiro-Wilk a cada una de ellas. Se rechazó la hipótesis nula (distribución normal) cuando el p-valor fuese menor que el nivel de significación (α) fijado, siendo igual a 0,05. En todos los casos, se descartó la distribución normal, por lo que se optó por el método de Spearman, considerándose solamente aquellos coeficientes iguales o superiores a 0,6.

Para llevar a cabo este análisis, se eliminó en primer lugar la fracción tanto terrestre como marina mediante las relaciones ya explicadas en el apartado anterior. En segundo lugar, en la zona de Taliarte, sólo se consideraron los días en los que no se produjo ninguna entrada de calima, ni en altura ni en superficie, ya que lo que se desea estudiar es el aporte antropogénico local. Finalmente, no se tuvo en cuenta ni el Ti, de procedencia mayoritariamente terrestre ni el Mg_{2+} , siendo prácticamente en su totalidad, marino. En cuanto al Ca y K, se tomó la fracción total, para así poder cubrir el mayor rango de posibilidades. La matriz de correlación obtenida para cada lugar y tamaño se muestra en la Figura 4.27:

En términos generales, se obtuvieron coeficientes de correlación bajos, lo cual indica que las especies químicas contempladas son emitidas por varias fuentes, existiendo una confluencia de las mismas. Como ejemplo, se puede citar el Ba con el resto de elementos, y en especial, con el Cu. Como ya se ha comentado, ambos metales son utilizados como trazadores de tráfico por su empleo en la elaboración de las pastillas de frenos, además de estar presentes en las emisiones de escape. El Ba se utiliza como supresor de humo en los motores diésel, mientras que el Cu es generado por la combustión del aceite lubricante, además de ser empleado también los motores diésel y de gasolina. La diferente proporción en la que es emitido cada metal en los diferentes procesos puede ser la causa de la falta de correlación entre ellos en los tres casos de estudio. Además, el Cu puede ser también emitido de forma puntual por trabajos de abrasión mecánica en la zona, como puede ser en el muelle de Taliarte y por la actividad industrial por la central térmica en Castillo. La presencia de estas fuentes minoritarias también pueden ser la causa del bajo valor obtenido en los coeficientes de correlación.

Particularizando en la zona de Taliarte, en el caso de la PM_{10} , la única correlación alta, positiva y significativa al 99 % se obtuvo para el par Cd-Mn. Al contrario de lo que sucedía con el Ba, se puede deducir que ambos tienen como fuente común y prácticamente predominante las

emisiones de escape vehicular. Respecto a la $PM_{2,5}$, las correlaciones altas se obtuvieron entre Cu-Cd-Cr-Fe, notándose con mayor intensidad el efecto del tráfico. También se observó un coeficiente alto entre los sulfatos y el amonio, lo que indica la presencia de sulfato de amonio, ya sea como partículas secundarias o por su emisión directa por las actividades agrícolas desarrolladas en terrenos muy cercanos al punto de muestreo.

En cuanto a la zona de Castillo, se reitera la confluencia de fuentes, debido a los bajos valores obtenidos, incluso menores que en Taliarte. Sólo se registró un coeficiente igual a 0,7 para el par Cu-Cd, lo cual pudo deberse a las emisiones de la central térmica o el tráfico.

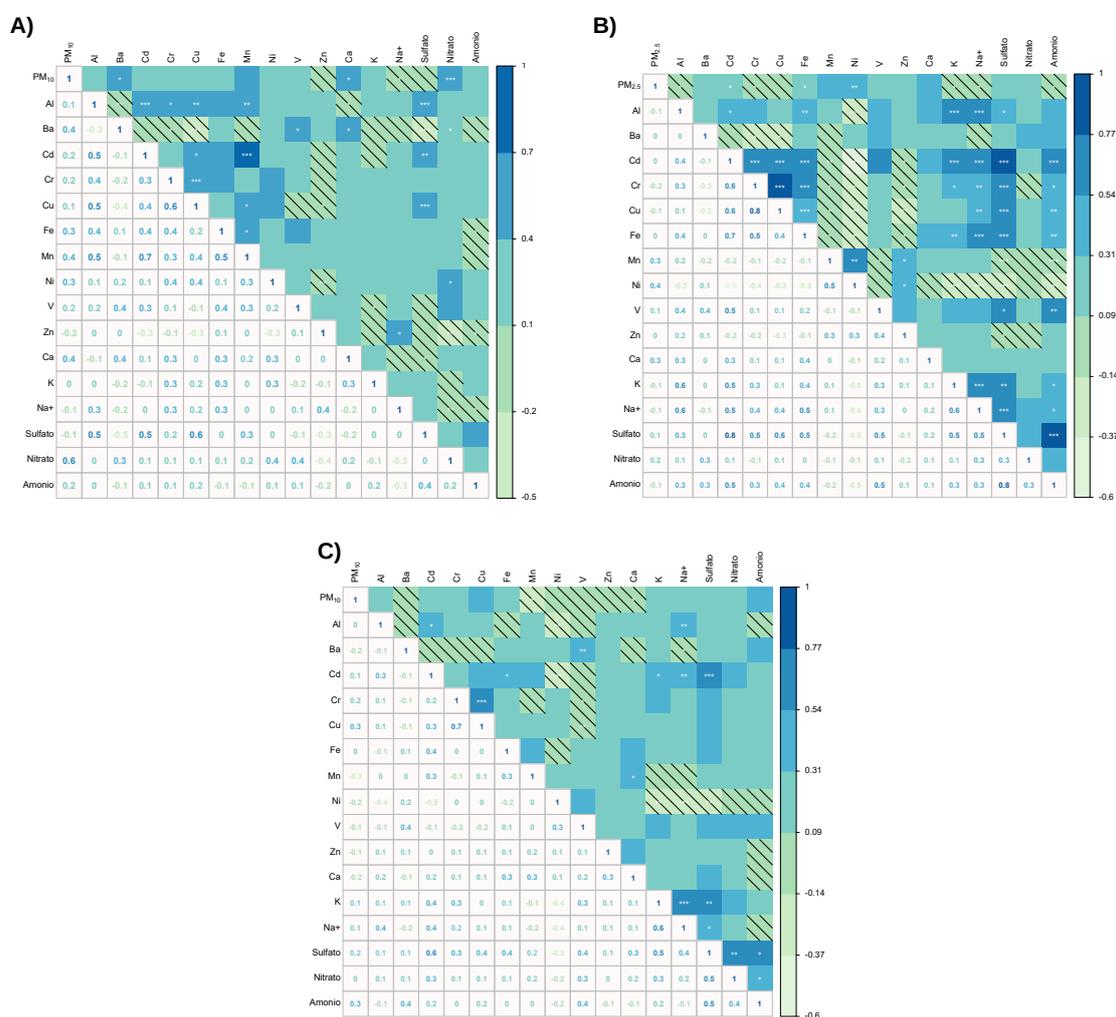


Figura 4.27 – Matrices de correlación con la fracción antropogénica estimada de cada una de las especies estudiadas en los dos puntos de muestreo: A) PM_{10} , Taliarte; B) $PM_{2,5}$, Taliarte; C) PM_{10} , Castillo del Romeral.

Si bien es cierto que el cálculo de los factores de enriquecimiento así como de las coeficientes de correlación son una buena vía para tener una primera aproximación de las fuentes emisoras

de cada especie química, son estimaciones, ya que, aunque se haya considerado el Ti como metal mayoritariamente terrestre, también puede ser emitido, en pequeñas proporciones, por fuentes como el tráfico, siendo utilizado como material de resistencia en las pastillas de frenos. Por tal motivo, en el epígrafe siguiente se exponen los resultados de un método estadístico bastante avanzado y con excelentes aplicaciones en este ámbito como es la PMF.

4.4.3. Factorización de la matriz positiva

Tras la aplicación de EPA PMF 5.0, como solución óptima, se obtuvieron seis y cinco factores en la zona de Taliarte para la PM_{10} y $PM_{2,5}$, respectivamente, y siete factores en la zona de Castillo del Romeral. En la Figura 4.28 se muestra el diagrama de dispersión entre la concentración másica de material particulado observada y la predicha. Los altos valores del factor de correlación indicaron la idoneidad de la solución tomada.

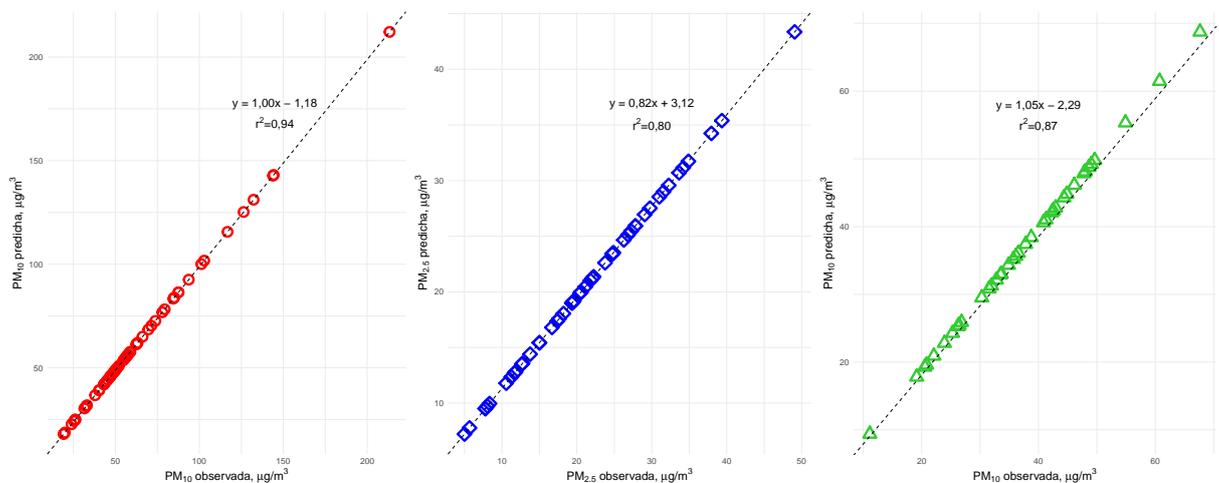


Figura 4.28 – Diagramas de dispersión entre la PM observada (datos de entrada) y PM predicha por el modelo para: **A)** Taliarte, PM_{10} ; **B)** Taliarte, $PM_{2,5}$ y **C)** Castillo, PM_{10}

✓ PM_{10} en Taliarte

La concentración porcentual de cada factor en cada una de las especies estudiadas se muestran en la Tabla 4.23, ordenados de mayor a menor contribución en la concentración de material particulado.

Tabla 4.23 – Porcentaje de contribución de cada factor a cada especie química analizada en Taliarte, PM_{10} .

| Especie | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 | Factor 4 | Factor 5 | Factor 6 |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| PM₁₀ | 25 | 23 | 19 | 16 | 9 | 7 |
| Al | 72 | 0 | 4 | 7 | 16 | 1 |
| Ba | 24 | 20 | 0 | 20 | 30 | 6 |
| Cd | 0 | 0 | 11 | 54 | 27 | 7 |
| Cr | 0 | 0 | 20 | 10 | 0 | 70 |
| Cu | 0 | 21 | 19 | 18 | 26 | 17 |
| Fe | 30 | 0 | 0 | 69 | 0 | 1 |
| Mn | 65 | 11 | 2 | 7 | 7 | 7 |
| Ni | 6 | 37 | 0 | 9 | 13 | 34 |
| Ti | 85 | 9 | 0 | 0 | 2 | 4 |
| V | 37 | 16 | 3 | 30 | 11 | 2 |
| Zn | 0 | 0 | 32 | 19 | 49 | 0 |
| Ca | 0 | 35 | 9 | 37 | 19 | 0 |
| K | 20 | 0 | 2 | 37 | 33 | 8 |
| Mg²⁺ | 15 | 2 | 68 | 5 | 8 | 2 |
| Na⁺ | 0 | 0 | 69 | 14 | 18 | 0 |
| Cl⁻ | 2 | 44 | 51 | 0 | 0 | 4 |
| SO₄²⁻ | 0 | 14 | 13 | 35 | 39 | 0 |
| NO₃⁻ | 5 | 42 | 3 | 17 | 19 | 14 |
| NH₄⁺ | 9 | 5 | 7 | 0 | 64 | 14 |

El primer factor presenta altos porcentajes de Al, Ti y Mn (<60%), y, en menor medida, de Fe, V, Ba y K (entre 20-40%), los cuales poseen un origen predominantemente mineral. Acorde a la evolución de la contribución de este factor a cada una de las muestras, dicha materia crustal está dominada por las entradas de polvo sahariano a las islas, observándose valores bastante elevados de contribución durante las mismas, coincidiendo con picos de concentración de PM_{10} como se observa en la Figura C.4. Analizando las concentraciones de las especies asociadas a este factor, se observó la presencia de Cl^- , NO_3^- y NH_4^+ , debidos posiblemente a la presencia de halitas y nitrato de sodio, como ya se comentó en el análisis descriptivo (aerosol marino envejecido).

Durante el periodo de muestreo, se realizaron actividades de construcción, cuyas emisiones han quedado asociadas a este factor. El alto porcentaje de Ca indicó una fuente única de este metal, como puede ser el CaO presente en los morteros de construcción. Estas actividades también explicarían el alto porcentaje de Cl^- y de NO_3^- , ya que se utilizan como aditivos del cemento para aumentar el tiempo de fraguado entre otros beneficios (Shanahan et al., 2018). La

presencia de Ba, Cu, Mn y Ni puede deberse a las emisiones de escape de los camiones en durante las obras, ya que los tres primeros se emplean como aditivos en motores diesel (*Srimuruganandam y Shiva, 2012; Hosseinzadeh-Bandbafha et al., 2018*) y el Ni es un producto de la combustión en los mismos (*Tian et al., 2012; Wang et al., 2020*).

El tercer factor hace referencia al aerosol marino, ya que explica el mayor porcentaje de Mg^{2+} , Na^+ y Cl^- , con una ligera contribución de SO_4^{2-} . La contribución del factor a la concentración total presentó marcadas fluctuaciones, motivadas posiblemente por la mayor o menor incidencia de los vientos en la zona.

Las emisiones vehiculares corresponden al cuarto factor, con un predominio de las de no escape. Como ya se comentó en el estudio descriptivo, entre estas emisiones se encuentran las debidas al desgaste de las pastillas y forros de frenos. Las más utilizadas en los vehículos de pasajeros son las *NAO (non asbest organic)*, por sus ventajas en cuanto a la abrasión y ruido (*Cai et al., 2020*). Este hecho explicaría el alto porcentaje del Fe, principal constituyente de este tipo de pastillas al utilizarse en forma de óxido para regular el coeficiente de abrasión. Otros elementos asociados a estas emisiones y que están presentes en este factor con un alto porcentaje son el Ba y los SO_4^{2-} , utilizándose su combinación como relleno junto a óxidos de cromo, también explicado en este factor. Como fibras de refuerzo se utiliza principalmente el Cu y para los abrasivos, óxidos de cromo y aluminio (*Thorpe et al., 2008*). Este tipo de emisiones es más común a las entradas y salidas de las carreteras, siendo los puntos donde más frenadas se producen. El punto de muestreo se localizó en un centro dedicado a la investigación perteneciente a la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, viéndose afectado por el trasiego de los vehículos en sus cercanías. Además, a escasos metros, se localiza un colegio, con un volumen de tráfico notable tanto a la hora de comienzo como de finalización de la jornada lectiva así como las zonas residenciales colindantes y el muelle de embarcaciones de pesca y deportivas. El segundo tipo de emisiones de no escape se deben al desgaste de neumáticos, lo cual explicaría la contribución de este factor a la concentración de Zn y Cd (*Thorpe et al., 2008; Li et al., 2020*). Por último, el tercer tipo de emisiones de no escape se corresponde con la resuspensión del polvo de carreteras por el paso de los vehículos. Analizando la contribución total de este factor durante los días de llegada de calima a las islas, se ha observado un incremento de la misma, explicable si se considera la reincorporación a la atmósfera de las partículas que han llegado con las masas de aire africano y se han depositado en los caminos y carreteras. Este hecho explicaría los altos porcentajes de Ca, K y V. En cuanto a las emisiones de escape, pueden explicar también las altas concentraciones de Cd y Zn, emitidos por la combustión del aceite lubricante, las concentraciones

de NO_3^- y de V, utilizado como catalizador en la reducción catalítica de los NO_x y Mn, en una menor proporción, por su uso también como catalizador en forma de Mn_2O_3 (Xu et al., 2013). La contribución de este factor a la PM_{10} es alta, del 16 %.

El quinto factor se ha catalogado como “Agrícola + Tráfico”. Analizando los mapas del *Visor GRAFCAN*, se observaron superficies en los alrededores del punto de muestro destinadas al uso agrícola, lo que conlleva el uso de fertilizantes y son responsables de los valores de NH_4 registradas. Esto también podría explicar el alto porcentaje de K atribuido a este factor, ya que en la zona no se lleva a cabo la quema de biomasa, una de las principales fuentes de este metal así como porcentaje próximo en torno al 30 % de Cd. Asimismo, se observaron extensas zonas antiguamente cultivadas. La resuspensión de polvo de estos terrenos, ya sea por la acción del viento o las actividades locales pueden llevar consigo sustancias propias del uso de fertilizantes en su momento. Otro elemento desencadenante que ayuda a explicar los porcentajes de NH_4^+ encontrados puede ser el NH_3 procedente del uso de estiércol como fertilizante en estos cultivos. Dicho amoníaco reacciona con los ácidos presentes en la zona, dando lugar a la presencia de iones secundarios como NH_4^+ , NO_3^- y SO_4^{2-} . A todo lo anterior hay que sumar las explotaciones ganaderas en la zona, principalmente de ganado caprino, que constituyen una fuente adicional de este compuesto. Según se puede observar en los mapas del Apéndice B, estas explotaciones tanto agrícolas como ganaderas se encuentran muy cerca de las carreteras locales y la autovía GC-1, lo cual explicaría la presencia importante de metales tales como el Ba, el Cu, el Zn y el Al. Analizando la contribución total de este factor, se observó un valle en las muestras con PM_{10} elevadas, lo que indica el cambio en la dirección de viento, de sur a norte, siendo la trayectoria de las advecciones de polvo sahariano.

El sexto factor explica un elevado porcentaje de Cr (70 %) y, en menor medida de Ni (35 %), lo cual indicaría una posible fuente industrial. Teniendo en cuenta que la actividad industrial en esta zona no es acusada, este factor puede ser atribuido a procesos de abrasión mecánica en la zona del muelle (lijado de superficies cromadas de los barcos, etc.). La contribución de este factor a la PM_{10} es muy bajo, inferior al 10 %, lo cual conlleva a emisiones muy puntuales.

✓ *PM_{2,5} en Taliarte*

Las cargas porcentuales obtenidas de cada factor para por especie estudiada se muestran en la Tabla 4.24.

Tabla 4.24 – Porcentaje de contribución de cada factor a cada especie química analizada en Taliarte, PM_{2,5}.

| <i>Especie</i> | <i>Factor 1</i> | <i>Factor 2</i> | <i>Factor 3</i> | <i>Factor 4</i> | <i>Factor 5</i> |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| <i>PM_{2,5}</i> | 44 | 25 | 16 | 11 | 4 |
| <i>Al</i> | 0 | 5 | 63 | 1 | 32 |
| <i>Ba</i> | 34 | 0 | 32 | 24 | 10 |
| <i>Cd</i> | 0 | 52 | 0 | 2 | 45 |
| <i>Cr</i> | 7 | 48 | 10 | 0 | 35 |
| <i>Cu</i> | 18 | 53 | 0 | 18 | 11 |
| <i>Fe</i> | 0 | 82 | 10 | 0 | 8 |
| <i>Mn</i> | 38 | 0 | 41 | 8 | 13 |
| <i>Ni</i> | 70 | 2 | 32 | 7 | 0 |
| <i>Ti</i> | 12 | 4 | 53 | 31 | 0 |
| <i>V</i> | 24 | 36 | 9 | 21 | 9 |
| <i>Ca</i> | 9 | 68 | 32 | 0 | 0 |
| <i>K</i> | 10 | 0 | 33 | 4 | 52 |
| <i>Mg</i> | 11 | 2 | 5 | 4 | 78 |
| <i>Na⁺</i> | 33 | 0 | 10 | 0 | 57 |
| <i>NH₄⁺</i> | 0 | 0 | 5 | 85 | 10 |
| <i>NO₃⁻</i> | 14 | 0 | 0 | 41 | 43 |
| <i>SO₄²⁻</i> | 10 | 34 | 0 | 24 | 32 |

Las altas cargas de Ni junto con la presencia de V y sulfatos en el primer factor indican su relación con las emisiones de la combustión de combustibles fósiles (*Querol et al., 2010*). La baja relación V/Ni, igual a 0,17, indica una fuente adicional de Ni, como las emisiones procedentes de los vehículos a motor, y en especial, de los propulsados por diésel. La contribución de este factor a las concentraciones de Ba, Cu y Mn, ratifican este hecho. Una fuente de emisión importante pueden ser los vehículos pesados utilizados en las obras de construcción o en las actividades propias del Parque Científico Tecnológico y del propio muelle. Además de los iones SO_4^{2-} , están presentes también los NO_3^- y, en un porcentaje mayor, el Na^+ , lo cual puede ser indicativo de la presencia de aerosol marino envejecido.

Siguiendo con las emisiones por el tráfico, el segundo factor, con una contribución en la concentración de $PM_{2,5}$ igual al 25%, se puede corresponder con la resuspensión del polvo de carretera, por su alto contenido en Fe y Ca, debido al desgaste de la superficie asfáltica. Además de ser emitido por el desgaste del asfalto (5% de $CaCO_3$), el Ca presente en dicho polvo de carretera puede ser originado por las actividades de construcción realizadas en la zona durante el periodo de muestreo. Esto explicaría la presencia de SO_4^{2-} , ya que el yeso se emplea bastante en la zona como material de construcción. El paso de vehículos provocaría la resuspensión de

este polvo depositado en el suelo, además de aportar otros elementos propios de emisiones de escape como el Cd, en el caso del desgaste de neumáticos o el Cu, utilizado como material de refuerzo.

El tercer factor presentó elevados porcentajes de Al, Mn y Ti, los cuales presentan un origen marcadamente mineral, así como Ca, K y Ba, con un origen también crustal, por lo que representaría al material mineral. Además del efecto de las calimas, dicho material pudo ser originado por las actividades de construcción.

El cuarto factor se caracterizó por una elevada carga de NH_4^+ , más del 80%. Reiterando, la concentración de este ion en el material particulado viene dada en una gran parte por las emisiones de amoníaco. Como ya se comentó en el caso de la PM_{10} , los terrenos colindantes se emplean para usos agrícolas con el consiguiente uso de estiércol animal, a lo que se le suma la actividad ganadera de la zona, dos importantes fuentes de este gas. La presencia de amoníaco y su reacción con el dióxido de azufre emitido por el tráfico y la actividad del muelle da lugar a la formación de sulfato de amonio, siendo la especie dominante en este factor. La relación de equivalentes entre $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ fue igual a 1,6, lo cual indicó que todo el amonio presente fue neutralizado por los iones SO_4^{2-} , ya que la relación molar es 2:1. Asimismo, existe un ligero exceso de estos iones, que puede explicarse en base a emisiones debidas al tráfico, por la presencia de elementos tales como el Ba, utilizado en forma de BaSO_4 como material de relleno en las pastillas de frenos. La contribución a la concentración de Ti y Cu puede deberse también al desgaste de estas piezas, utilizándose como refuerzo en el primer caso y para proporcionar resistencia en el segundo (en forma de K_2TiO_4). También se observó la presencia de nitrato, descartándose la formación de nitrato de amonio. Además de que la relación de equivalente fue inferior a 1, el muestreo se realizó con temperaturas en torno a los 20°C , no siendo muy estable la formación de este compuesto, debido a su volatilización (*Aldobe et al., 2011*). Según Jiang et al. (2005), los nitratos pueden considerarse como trazador de emisiones de escape junto con el carbono, por lo que se consideró el tráfico como fuente de este ion. Por tales motivos, este factor se catalogó como sulfato de amonio + tráfico.

Como en el caso de la PM_{10} , el aerosol marino también contribuyó a la concentración de $\text{PM}_{2,5}$, pero muy levemente, siendo el factor con menor porcentaje (8%). Este factor se caracteriza por las altas cargas de Na soluble y Mg y K totales. Asimismo, se trata de un aerosol marino contaminado por fuentes antropogénicas, tales como el tráfico, como reflejan las altas cargas de elementos como el Cd o el Al.

✓ *PM₁₀ en Castillo*

En la Tabla 4.25 se muestra el porcentaje de contribución de cada uno de los seis factores para cada especie. Cabe mencionar que debido a los vientos predominantes y la situación propia de la zona, las fuentes entre sí se ven influenciadas unas por otras, descartando en todo momento la colinealidad entre ellas.

Tabla 4.25 – Porcentaje de contribución de cada factor a cada especie química analizada en Castillo, PM₁₀.

| <i>Especie</i> | <i>Factor 1</i> | <i>Factor 2</i> | <i>Factor 3</i> | <i>Factor 4</i> | <i>Factor 5</i> | <i>Factor 6</i> |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| PM₁₀ | 37 | 25 | 12 | 10 | 8 | 8 |
| Al | 30 | 0 | 28 | 40 | 2 | 0 |
| Ba | 13 | 33 | 7 | 14 | 30 | 2 |
| Cd | 0 | 8 | 0 | 39 | 53 | 0 |
| Cr | 11 | 17 | 0 | 27 | 27 | 18 |
| Cu | 0 | 0 | 0 | 40 | 48 | 12 |
| Fe | 0 | 0 | 56 | 14 | 13 | 17 |
| Mn | 13 | 18 | 38 | 2 | 29 | 0 |
| Ni | 40 | 27 | 7 | 24 | 0 | 1 |
| Ti | 12 | 22 | 52 | 0 | 12 | 3 |
| V | 0 | 53 | 12 | 19 | 16 | 0 |
| Zn | 31 | 0 | 43 | 0 | 19 | 7 |
| Ca | 33 | 19 | 18 | 10 | 25 | 5 |
| K | 23 | 27 | 15 | 0 | 26 | 8 |
| Mg | 4 | 11 | 0 | 16 | 0 | 69 |
| Na⁺ | 33 | 0 | 0 | 7 | 50 | 10 |
| NH₄⁺ | 34 | 20 | 0 | 40 | 0 | 6 |
| NO₃⁻ | 2 | 34 | 0 | 21 | 31 | 12 |
| SO₄²⁻ | 4 | 36 | 7 | 16 | 31 | 5 |

Debido a las grandes superficies de terreno abierto en los alrededores del punto de muestreo y teniendo en cuenta que los vientos predominantes presentaron dirección N-E, el primer factor se ha relacionado con el polvo levantado por éstos, constituyendo la fuente que más contribuye a la concentración de PM₁₀, con un 37% del total y se corresponde con elementos de naturaleza mineral, como lo demuestra la presencia de Al, Ca y K. Este polvo presenta también influencias derivadas de la combustión (central térmica y emisiones de tráfico), hecho que explica los altos porcentaje de elementos como el Ni, propio de las emisiones de escape y combustión de fueloil y el Zn, del desgaste de frenos. Por último, cabe indicar que la presencia de amonio y sodio en este factor puede atribuirse a la actividad agrícola y ganadera llevada a cabo en estos terrenos no hace muchos años y el uso correspondiente de fertilizantes químicos y biológicos.

El segundo factor se atribuye a las emisiones de la Central Térmica, situada a 2 km aproximadamente del punto de muestreo. Se atribuye esta fuente por el alto porcentaje explicado de vanadio (53 %) y, en menor medida, de Ni. Ambos elementos son considerados como trazadores de los procesos de combustión de combustibles fósiles como el fuel oil en este caso. Junto con los sulfatos (35 %) y el Mg (11 %) están presentes en las cenizas volantes (*Manousakas et al., 2015*). Además de estos dos metales pesados, en la combustión de cualquier combustible fósil se emiten también el Cr y el Ba, explicados en este factor. La presencia de Ti, Cd, Mn y K puede deberse a emisiones propias de la central, pero también al aporte mineral. Las masas de aire procedentes de la Central, hasta llegar al punto de muestreo, cruzan las superficies desérticas mencionadas con anterioridad, cargándose del material crustal correspondiente. Presentó una elevada contribución a la concentración de PM₁₀, siendo coincidente con los resultados obtenidos tras la representación en diagrama bipolar PM₁₀-dirección de viento en el que se observó cómo los mayores niveles de PM₁₀ fueron obtenidos también en la zona de la Central Térmica.

El tercer factor, con una contribución en la PM₁₀ del 16 %, se ha atribuido al polvo de carreteras. Presenta elevadas cargas de elementos tales como el Ti, pero también con aportación antropogénica como en el caso del Fe, originado en el desgaste de discos y pastillas de frenos, junto al Al, emitido tras el desgaste de los pistones de los frenos (*Jain et al., 2017; Jain et al., 2020*). También explica un alto porcentaje de Zn, cuya principal fuente es el desgaste de neumáticos. En el caso del Ca, además del origen crustal, una de las fuentes es la erosión del asfalto donde se encuentra como CaCO₃.

La presencia de Cu en un alto porcentaje, junto a otros elementos como el Cd, el Ba o el V, han permitido atribuir el cuarto factor al tráfico vehicular, considerando tanto emisiones de no escape como de escape. En el primer caso, el Cu se ha utilizado como trazador de tráfico, aunque su uso en el futuro será más limitado por su toxicidad, por su aplicación como fibras de refuerzo en las pastillas de frenos. El Ba, como ya se ha comentado, junto con el cromo, se utiliza como material de relleno de las mismas, siendo el Fe el principal componente en uno de los tres tipos principales (pastillas metálicas). Respecto a las emisiones de escape, se presenta el Ni, el V, los sulfatos y el Cd, como consecuencia de la combustión del aceite lubricante, sobre todo en los motores diésel. Aparte del aporte debido al tráfico de vehículos tanto en el propio núcleo de CR como en la autopista cercana, durante el periodo de muestreo hubo un trasiego constante de vehículos pesados relacionados con las plantas de áridos instaladas en el barranco de Tirajana. La mineralogía de estos áridos, en base a aluminosilicatos y dolomitas, entre otros muchos más, explica la presencia de Al, Mg o Ca en este factor.

El quinto factor refleja la influencia del aerosol marino, explicando el mayor porcentaje de carga de Na soluble en la zona, además de presentar leves cargas de sulfato, calcio y potasio. En el caso del Mg no se observó ningún efecto al tratarse de la fracción total. No obstante, la presencia marcada de metales tales como Ba, Cd, Cu o Zn, lleva a considerarlo como aerosol marino contaminado por las emisiones vehiculares de la zona, sobre todo de emisiones de no escape. Este factor presentó una contribución inferior al 10 % en la concentración de material particulado, lo cual está acorde con lo descrito en el análisis estadístico inicial. Debido a situación del punto de muestreo, localizado en la azotea de un edificio, los edificios colindantes actúan como obstáculos, no permitiendo que el aerosol marino generado lleve una trayectoria libre, no siendo tan acusada su influencia. Asimismo, a diferencia de lo que ocurre en la zona de Taliarte en la que las olas rompen con mayor fuerza contra el acantilado, en la zona de Castillo se trata de una playa, con un aerosol marino de menor intensidad.

El último factor explica un elevado porcentaje de Mg total, junto con Fe, Cu, Cr, Na, y NO_3^- en menor medida. No considerando emisiones de tipo industrial y vehicular, ya que se han considerado en los factores anteriores, una causa plausible de esta elevada carga de Mg puede ser la emisión por la erosión del viento de las zonas cercanas, ricas en olivino, mineral cuya fórmula química es MgFeSiO_4 , lo cual explicaría la presencia del Fe (*Guillou et al., 2004; Lomoschitz et al., 2004; Troll et al., 2016*). La presencia de Na y NO_3^- por la formación de salitre, unido al hecho de que la contribución total de este factor fue más intensa cuando el viento presentaba dirección sureste, puede indicar que la fuente sea la arena de playa, la cual puede estar enriquecida en este mineral. Se trata de una fuente dependiente de la dirección de viento, lo cual explica su baja contribución a la PM_{10} .

4.5. Efecto del material particulado sobre el fitoplancton marino.

El crecimiento de las comunidades fitoplanctónicas marinas viene determinado por muchos factores, pero el más importante de ellos es la cantidad de nutrientes disponibles y la deposición del material particulado atmosférico es una de las principales responsables de este suministro de los mismos (Cui et al., 2016; Yadav et al., 2016; Duan et al., 2020). El polvo del desierto contiene grandes cantidades de hierro y fósforo, presentando una influencia positiva sobre estos organismos marinos según lo han avalado varios estudios (Mackey et al., 2012; Franchy et al., 2013; Gallisai et al., 2014; Mahowald et al., 2019; Chen et al., 2021). No obstante, Chami et al. (2012), observaron un efecto negativo en la zona del Atlántico Norte Subtropical y estudios en el Mar Mediterráneo (Eker-Develi et al., 2006), demostraron una floración tras un episodio de calima sólo en unas condiciones determinadas.

Recientemente, se ha podido comprobar también que las actividades industriales, sobre todo las emisiones marítimas, también son una fuente importante de Fe soluble y N, contribuyendo también a un aumento de la biomasa fitoplanctónica (Zhang et al., 2021). En contraposición, las emisiones originadas por el tráfico rodado en zonas cercanas a la costa, puede ser una fuente importante de Cu en la atmósfera, el cual resulta tóxico para estos organismos en elevadas concentraciones (Paytan et al., 2009; Yang et al., 2019)

En el caso de la zona de estudio, el sureste de la isla de Gran Canaria, se ve bastante influenciado por las advecciones de polvo sahariano, el cual, dependiendo de la trayectoria de la masa de aire, puede traer consigo, además de los metales crustales, elementos antropogénicos propios de las emisiones de las industrias de Marruecos y Argelia. Asimismo, acorde a los resultados obtenidos en la sección anterior de contribución de fuentes, en ambas zonas de estudio existen fuentes emisoras de estos oligoelementos, como el tráfico o incluso, las actividades agrícolas.

A lo largo de la primera parte de esta sección, se exponen los resultados obtenidos tras el estudio de un conjunto de concentraciones de clorofila-a, como indicador de la biomasa fitoplanctónica, y de concentraciones de polvo superficial desde 2003 hasta 2017. Se han utilizado los modelos de mixtura finita y un análisis de correlación.

4.5.1. Evolución temporal entre 2003-2017.

En la Tablas 4.26 y 4.27 se muestra los valores medios y medianas de clorofila-a y polvo superficial para cada año y estación, partiendo de los datos mensuales obtenidos de satélite y

descargados de la base de datos del servidor de GIOVANNI GES DISC (NASA). También se han añadido la temperatura superficial del mar y el polvo superficial correspondiente a la fracción fina ($PM_{2,5}$).

Tabla 4.26 – Evolución anual y estacional de las concentraciones de clorofila-a y temperatura superficial del mar en la zona de estudio.

| | Cl-a | | SST | |
|-----------|----------------------|---------|------------------|---------|
| | $\mu \pm \sigma$ | Mediana | $\mu \pm \sigma$ | Mediana |
| Periodo | 0,17±0,07 | 0,16 | 21,13±1,78 | 21,06 |
| Estación | Variación estacional | | | |
| Invierno | 0,23±0,08 | 0,21 | 18,19±0,78 | 19,18 |
| Primavera | 0,14±0,03 | 0,14 | 20,34±0,94 | 20,36 |
| Verano | 0,15±0,04 | 0,14 | 22,80±0,87 | 22,75 |
| Otoño | 0,17±0,05 | 0,16 | 22,18±1,44 | 22,36 |
| Año | Variación anual | | | |
| 2003 | 0,15±0,04 | 0,13 | 21,51±2,03 | 20,78 |
| 2004 | 0,16±0,05 | 0,16 | 21,11±1,85 | 20,81 |
| 2005 | 0,20±0,06 | 0,20 | 21,01±1,72 | 20,78 |
| 2006 | 0,17±0,05 | 0,16 | 21,29±1,84 | 21,18 |
| 2007 | 0,18±0,04 | 0,16 | 20,83±1,45 | 20,80 |
| 2008 | 0,17±0,06 | 0,17 | 20,62±1,43 | 20,73 |
| 2009 | 0,16±0,08 | 0,14 | 21,16±2,34 | 21,89 |
| 2010 | 0,14±0,02 | 0,15 | 21,52±1,28 | 21,12 |
| 2011 | 0,15±0,03 | 0,15 | 21,24±1,50 | 21,35 |
| 2012 | 0,18±0,07 | 0,17 | 21,07±2,24 | 21,28 |
| 2013 | 0,16±0,07 | 0,13 | 21,32±1,58 | 20,81 |
| 2014 | 0,18±0,10 | 0,15 | 21,16±2,17 | 20,75 |
| 2015 | 0,23±0,12 | 0,19 | 20,89±2,34 | 20,85 |
| 2016 | 0,20±0,07 | 0,17 | 20,99±1,52 | 20,94 |
| 2017 | 0,18±0,06 | 0,16 | 21,21±1,73 | 21,71 |

Tabla 4.27 – Evolución anual y estacional de las concentraciones de polvo superficial (total y $PM_{2,5}$) en la zona de estudio.

| | Total | | $PM_{2,5}$ | |
|-----------|----------------------|---------|------------------|---------|
| | $\mu \pm \sigma$ | Mediana | $\mu \pm \sigma$ | Mediana |
| Periodo | 32,24±33,38 | 19,5 | 7,82±8,55 | 4,40 |
| Estación | Variación estacional | | | |
| Invierno | 51,96±36,98 | 38,36 | 12,82±9,23 | 9,89 |
| Primavera | 15,00±11,81 | 11,81 | 3,40±2,82 | 2,68 |
| Verano | 17,11±8,90 | 15,28 | 3,69±2,02 | 3,19 |
| Otoño | 44,86±43,01 | 26,48 | 11,38±11,13 | 6,80 |
| Año | Variación anual | | | |
| 2003 | 33,50±32,45 | 22,21 | 8,36±8,59 | 5,55 |
| 2004 | 43,88±40,72 | 26,29 | 10,66±10,13 | 6,60 |
| 2005 | 44,06±42,93 | 22,09 | 10,83±10,84 | 5,14 |
| 2006 | 40,79±48,38 | 20,09 | 10,23±12,70 | 5,05 |
| 2007 | 27,18±25,73 | 15,26 | 6,75±6,63 | 3,68 |
| 2008 | 33,81±31,71 | 26,64 | 8,29±7,67 | 6,67 |
| 2009 | 16,84±12,16 | 11,67 | 3,97±2,77 | 3,02 |
| 2010 | 24,10±17,13 | 20,47 | 5,61±4,54 | 4,20 |
| 2011 | 20,54±17,04 | 11,64 | 5,02±4,68 | 2,77 |
| 2012 | 29,48±23,07 | 18,80 | 6,78±6,02 | 4,77 |
| 2013 | 31,26±32,27 | 19,47 | 7,49±8,20 | 4,12 |
| 2014 | 21,91±32,09 | 10,92 | 5,36±8,22 | 2,60 |
| 2015 | 48,70±55,44 | 20,72 | 11,98±14,59 | 5,12 |
| 2016 | 26,58±30,41 | 18,25 | 6,19±7,20 | 3,86 |
| 2017 | 40,93±28,48 | 28,90 | 9,85±7,36 | 6,89 |

En la estación invernal fue cuando se alcanzaron las mayores concentraciones de clorofila-a. Al tratarse de aguas oligotróficas, el mayor suministro de nutrientes se produce cuando disminuye la temperatura superficial del mar. Este descenso permite la mezcla vertical, lo cual permite una mayor disponibilidad de nutrientes desde el fondo de mar. No obstante, como ya se ha ido comentando a lo largo de esta investigación y avalado por estudios anteriores, durante los meses de finales de otoño e invierno, se producen las entradas de polvo más intensas, lo cual puede ratificar el papel positivo del polvo en el crecimiento fitoplanctónico. Este hecho se corrobora con el estudio de la variación anual. Durante el 2015, se produjo un alto porcentaje de entradas de polvo (13%), de acuerdo al análisis clúster de retrotrayectorias (Figura 4.29). A diferencia de los años anteriores, dichas advecciones cruzaron Argelia, una de las grandes fuentes de polvo a las islas. Asimismo, los índices de africanidad (I-AFRIC) indicaron que durante el 2015 fueron bastante intensas en los meses de otoño e invierno (I-AFRIC < 75 %, Tabla 4.28).

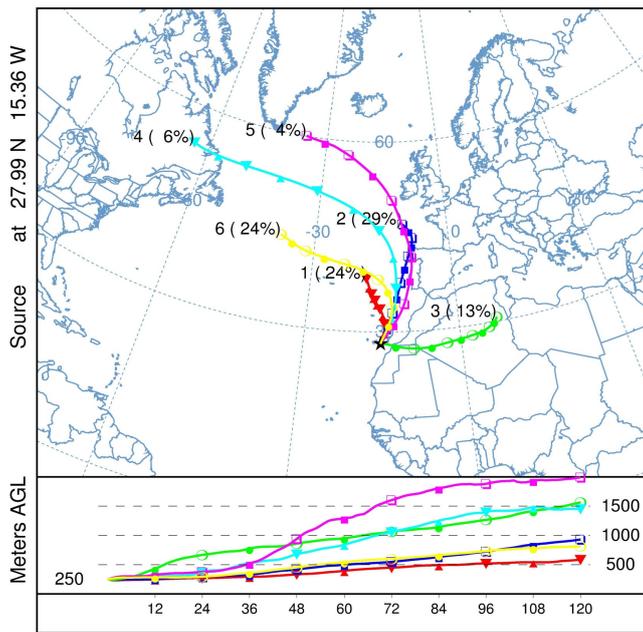


Figura 4.29 – Clúster de retrotrayectorias para 2015 y 250 m de altitud, con 1220 retrotrayectorias y datos meteorológicos del GDAS.

Tabla 4.28 – I-AFRIC para 2015 (a 250 m).

| Mes | I-AFRIC (%) |
|------------|-------------|
| Enero | 5,2 |
| Febrero | 0,0 |
| Marzo | 1,0 |
| Abril | 0,0 |
| Mayo | 0,0 |
| Junio | 0,0 |
| Julio | 0,0 |
| Agosto | 1,0 |
| Septiembre | 1,0 |
| Octubre | 1,0 |
| Noviembre | 6,2 |
| Diciembre | 17,5 |

4.5.2. Análisis de correlación.

Si bien es cierto que el polvo atmosférico ejerce una influencia positiva sobre el crecimiento de la clorofila-a e indirectamente, sobre las comunidades fitoplactónicas, para saber si la relación es lineal, se ha realizado un estudio de correlación entre las variables de estudio (Figura 4.30).

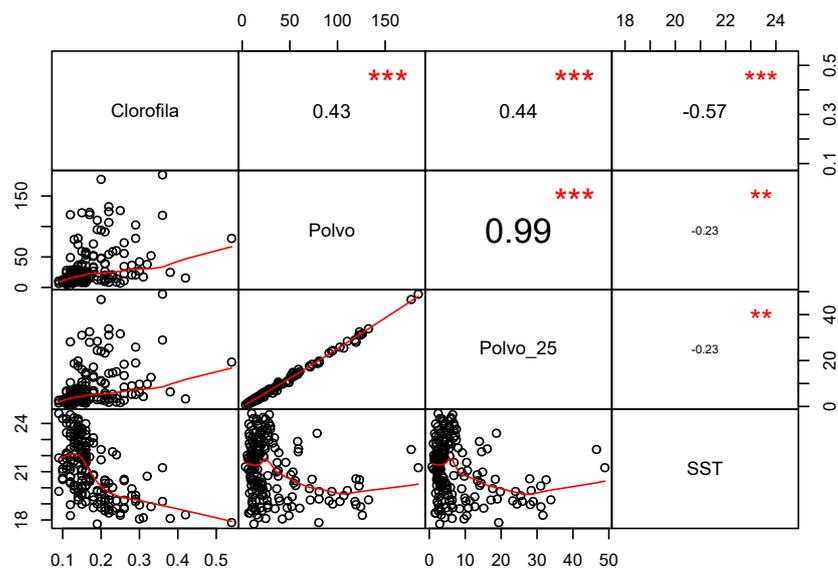


Figura 4.30 – Matriz de correlación entre la clorofila-a (mg/m^3), polvo superficial ($\mu g/m^3$) y temperatura superficial del mar (SST, $^{\circ}C$).

Se obtuvo una buena correlación negativa y significativa al 99% entre la clorofila y la temperatura superficial del mar, debido a lo comentado anteriormente respecto al afloramiento de nutrientes desde el fondo marino. En cuanto al par clorofila-polvo, la correlación fue inferior a 0,50, pero positiva y significativa al 99%. De acuerdo a lo mostrado en el diagrama de dispersión, se produjo un ligero aumento de clorofila con niveles de polvo superiores a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$; no obstante, no se puede afirmar una relación lineal. Realizando un estudio de correlación por meses, no se obtuvo correlación significativa en ningún mes (Tabla 4.29), lo cual indica que no existe una relación directa entre la clorofila y los niveles de polvo, no produciéndose una mayor floración mensual ante una llegada intensa de calima durante ese mes.

Tabla 4.29 – Factores de correlación de Spearman (ρ) para cada mes del periodo de estudio (2003-2017) entre la clorofila-a y el polvo superficial. Entre paréntesis se muestra el p -Valor.

| | | | | | | |
|--------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| Mes | Enero | Febrero | Marzo | Abril | Mayo | Junio |
| ρ | 0,26 (0,36) | 0,08 (0,78) | -0,10 (0,73) | -0,51 (0,05) | 0,40 (0,19) | 0,45 (0,09) |
| Mes | Julio | Agosto | Septiembre | Octubre | Noviembre | Diciembre |
| ρ | 0,19 (0,48) | 0,40 (0,14) | 0,12 (0,68) | -0,18 (0,51) | 0,12 (0,66) | 0,27 (0,33) |

4.5.3. Análisis clúster.

Tras la aplicación de los Modelos de Mixtura entre la concentración de clorofila-a y la concentración de polvo superficial, ambos mensuales, se obtuvieron cuatro clústers bien diferenciados, como se muestran en la Figura 4.31, con los valores medios para cada variable estudiada que se muestran en la Tabla 4.30. Dicho ensayo también se realizó para la concentración de polvo superficial de partículas finas ($\text{PM}_{2,5}$), obteniéndose resultados similares, por lo que solamente se expone el análisis para la concentración de polvo total.

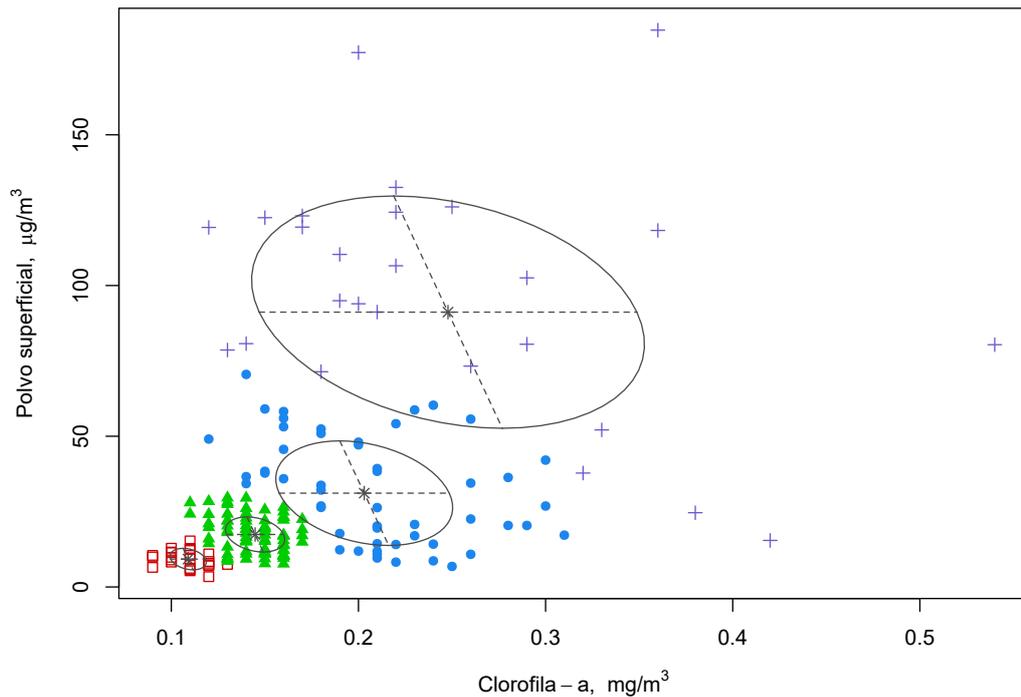


Figura 4.31 – Análisis clúster con modelos de mixtura finita entre la clorofila y el polvo superficial.

Tabla 4.30 – Valores medios de clorofila-a y polvo superficial para cada clúster.

| <i>Clúster</i> | <i>Media Cl-a</i> | <i>Media polvo</i> | <i>Nº datos</i> |
|----------------|-------------------|--------------------|-----------------|
| 1 | 0,20 | 31,12 | 52 |
| 2 | 0,11 | 9,24 | 24 |
| 3 | 0,14 | 17,41 | 78 |
| 4 | 0,25 | 91,17 | 26 |

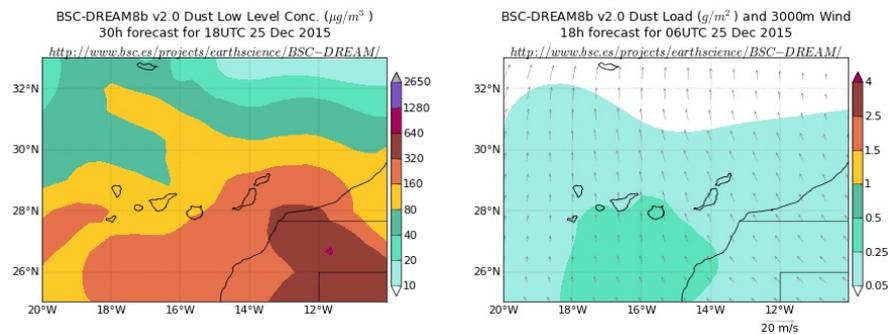
El segundo y tercer clúster fueron los que presentaron mayor homogeneidad, correspondiéndose con los valores medios de clorofila-a y polvo superficial más bajos. Analizando los datos, se observó que el máximo valor de concentración de polvo fue de $29,57 \mu\text{g}/\text{m}^3$, lo cual indica que se trata de meses en los que no se produjo entradas de calima o de muy poca relevancia y duración, no elevando el valor medio. Respecto a la clorofila-a, el valor máximo fue de $0,17 \text{ mg}/\text{m}^3$. Para cuantificar la intensidad de dicho valor, se aplicó el criterio del 5 % sobre la mediana anual, considerando así una floración con niveles superiores a dicho valor. Partiendo de la Tabla 4.26, el valor límite se sitúa en $0,16 \text{ mg}/\text{m}^3$. Por lo tanto, estos clústeres agruparon los meses en los que no hubo aumento significativo de biomasa fitoplanctónica y la ausencia de entradas de calima. Como dato añadido, el 40 % de los meses agrupados por ambos clústeres se corresponde con el verano y el 33 %, con primavera, estaciones del año en las que no es frecuente las advecciones de polvo sahariano intensas y la poca surgencia de nutrientes desde el fondo marino. No obstante,

el factor de correlación de Spearman entre ambas variables fue moderado y positivo, tomando un valor de 0,40, y significativo, con p-valor $< 0,001$. Esto podría significar que un ligero aumento en la concentración de polvo superficial podría generar un aumento, aunque prácticamente inapreciable, en las comunidades fitoplanctónicas. Debido a la ausencia de calimas, podría ser causado por las emisiones de fuentes antropogénicas, con la liberación de especies solubles, como en el caso del transporte marítimo o el tráfico rodado presentes en la zona.

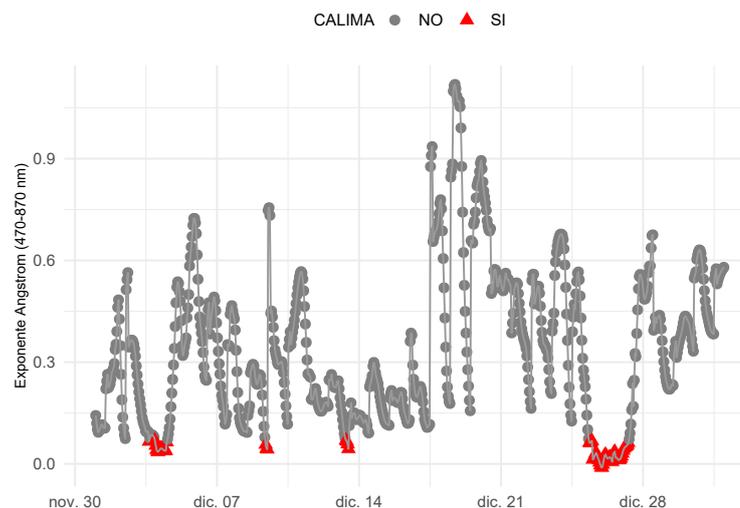
El primer cúster presentó mayor dispersión que los anteriores, con concentraciones de polvo y clorofila-a medias elevadas, superando, en esta última variable el límite establecido para considerar una floración. En cuanto al material particulado, ya en este clúster se han considerado las entradas de calima, con niveles que alcanzaron los $70,51 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Estudiando con detalle los meses en lo que la concentración de polvo media fue superior a $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, se observó que se produjo entradas de calima de corta duración o bien calima en alturas y, por lo tanto, una menor deposición de nutrientes. Las concentraciones de clorofila-a alcanzaron máximos hasta de $0,31 \text{mg}/\text{m}^3$ durante febrero de 2012, con un nivel de polvo bastante bajo, igual a $17,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Esta contraposición, que se repitió para el resto de los valores altos de clorofila-a, se corroboró con el valor del coeficiente de correlación de Spearman el cual fue muy similar al caso anterior, del orden de 0,30 (p-Valor $< 0,01$), pero negativo. Una posible razón puede ser la altura de las calimas. Al estar por encima de la capa límite, la entrada de nutrientes al mar está más limitada. Por lo tanto, este clúster podría agrupar las floraciones de fitoplancton no debidas al polvo atmosférico sino a factores como la SST y la mezcla vertical, ya que dichas floraciones se producen en invierno.

El cuarto clúster fue el que presentó mayor dispersión y los valores medios de polvo superficial y clorofila-a más altos. Analizando los datos agrupados en este clúster, el 85 % de los meses presentó concentraciones de polvo superficial superiores a los $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$, lo cual implica importantes entradas de calima en dichos meses y, en algunos casos, más de una al mes. En cuanto a la clorofila-a, se observó un escenario similar; aproximadamente el 85 % de los meses también presentó valores superiores a $0,16 \text{mg}/\text{m}^3$, con máximos de hasta $0,54 \text{mg}/\text{m}^3$, un 57 % superior. Por lo tanto, se puede considerar que en el clúster en cuestión se agruparon las anomalías de ambas variables. Si bien es cierto lo anterior, al realizar el análisis de correlaciones, el coeficiente de Spearman obtuvo un valor de -0,30 y no significativo (p-Valor = 0,14), por lo que no se consideró la relación directa entre las altas concentraciones de polvo y las floraciones de clorofila, sin descartar un efecto positivo de la primera variable en la segunda. Para un mayor entendimiento del comportamiento del fitoplacton ante una entrada de calima intensa, se analizaron dos casos

en particular agrupados en este clúster. En primer lugar, se trató el mes con el mayor valor de concentración de polvo, igual a $184,72 \mu\text{g}/\text{m}^3$, producido durante el mes de diciembre de 2015. Observando los valores horarios del exponente de Angstrom (460-870nm), con valores típicos para cada tipo de aerosol, y complementando dicha información con los modelos del Barcelona Supercomputing Center, se produjeron durante el mes de diciembre varias entradas de calima, siendo la más intensa entre los días 22 y 27, con su máximo nivel el 25 de diciembre (Figura 4.32(A) y 4.32(B)). El estudio de retrotrayectorias (Figura 4.34(B)) para ese día confirmó la llegada de polvo desde el continente africano a las tres alturas estudiadas: 250 – 1500 – 2400 m. Dicha masa de aire cruzó Argelia, una de las principales fuentes de polvo en el caso de las islas. No obstante, durante este episodio, la clorofila media mensual fue igual a $0,36 \text{ mg}/\text{m}^3$. El estudio diario de los niveles de clorofila total registró un aumento de concentración desde el 26 de diciembre, alcanzando el máximo el 31 de diciembre.



(A)

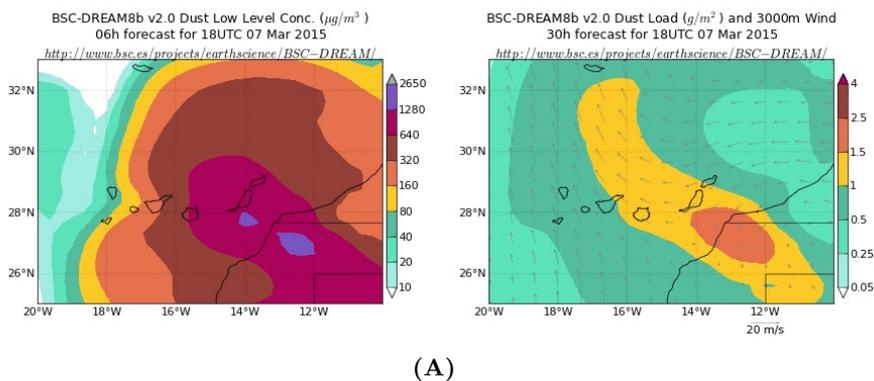


(B)

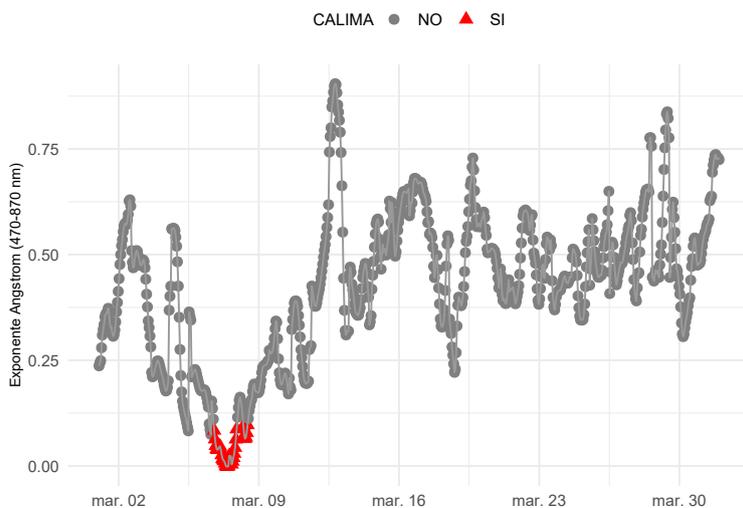
Figura 4.32 – Episodio de diciembre de 2015. **A)** Concentración superficial de polvo según los modelos del BSC; **B)** Evolución horaria del exponente de Angstrom.

En segundo lugar, se analizó el episodio con la máxima concentración de clorofila mensual,

igual a $0,54 \text{ mg/m}^3$ y una concentración de polvo superficial mensual de $80,37 \mu\text{g/m}^3$. Analizando el exponente de Angstrom y los modelos del BCS, se identificó que, durante el mes en cuestión, se produjo una entrada de polvo entre los días 5 y 9 de marzo, siendo más intensa el 7 de marzo (Figura 4.33(A) y 4.33(B)). De acuerdo al estudio de retrotrayectorias, el origen de cada masa de aire es más variable (Figura 4.34(A)). Concentraciones elevadas de clorofila-a se produjeron, como en el caso anterior, 2-3 días posteriores a la llegada del polvo, alcanzado un pico el 17 de marzo.



(A)



(B)

Figura 4.33 – Episodio de calima de marzo de 2015. **A)** Concentración superficial de polvo según los modelos del BSC; **B)** Evolución horaria del exponente de Angstrom.

Comparando ambas situaciones (Tabla 4.31), se observó que una carga mayor de polvo mensual no supone un mayor crecimiento fitoplanctónico. El episodio de marzo, a pesar de ser menos intenso, ya que presentó un valor máximo de espesor óptico aproximadamente la mitad que el episodio de diciembre, provocó una floración mayor, con un valor semanal de clorofila-a un 25 % superior. Analizando el resto de los parámetros, se comprobó que la temperatura superficial del mar fue inferior en marzo, lo cual pudo favorecer la floración por el surgimiento

de nutrientes desde el fondo marino. No obstante, al ser menos intensa la advección de polvo, la radiación fotosintéticamente disponible fue mayor, prácticamente el doble, lo cual pudo favorecer al crecimiento fitoplanctónico. En el caso de diciembre, la capa de polvo fue mucho más espesa (sobre los 2400 m, aproximadamente) y bastante cargada, no dejando pasar la radiación, y por lo tanto, atenuando la floración. Ya *Chami et al. (2012)* reportaron el efecto de la atenuación de la radiación en el Atlántico Sur, llegando al límite de inhibir el crecimiento. Por último, atendiendo a las retrotrayectorias, en el caso de marzo, como ya se ha comentado, ya a los 750 m, la masa de aire procedía desde la zona sur del Sáhara. Según estudios realizados por *Rodríguez et al. (2020)*, estas masas de aire presentan altos niveles de Fe, Mn, Si, entre otros, nutrientes vitales para estos organismos. Por lo tanto, se reitera el papel positivo del polvo, destacando el efecto de la caracterización química y no solamente de la intensidad de la advección.

Tabla 4.31 – Tabla resumen entre dos episodios de calima para el año 2015.

| Parámetros | Episodio marzo | Episodio diciembre |
|------------|----------------|--------------------|
| Cl-a | 0,52 | 0,44 |
| AOD | 0,7 | 1,4 |
| PAR | 44 | 27,5 |

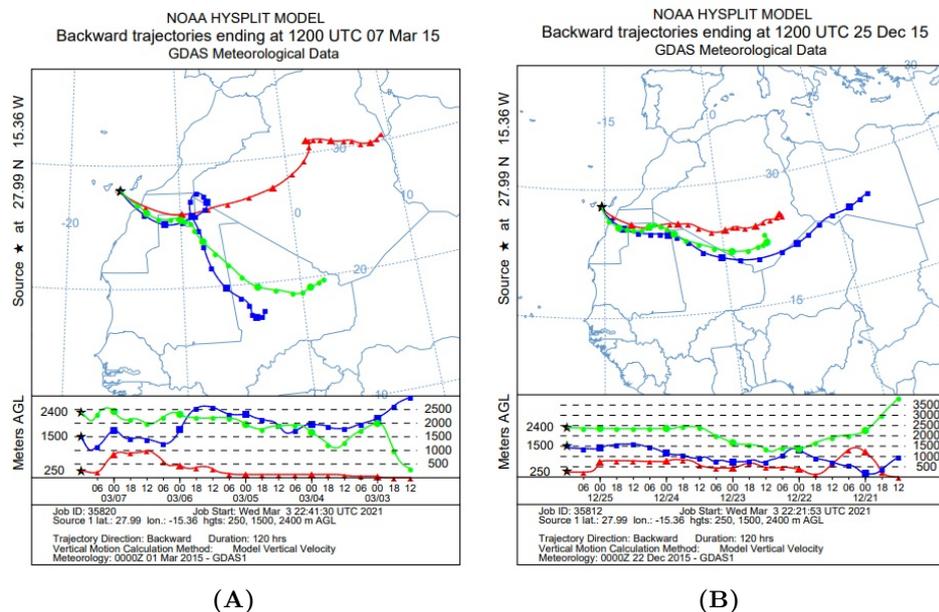


Figura 4.34 – Estudio de retrotrayectorias para los episodios de marzo (A) y diciembre (B) haciendo uso del HYSPLIT.

Capítulo 5

Conclusiones

En la presente tesis se ha llevado a cabo la caracterización física y química del material particulado atmosférico (PM_{10} y $PM_{2,5}$) en la zona sureste de la isla de Gran Canaria. Con la aplicación de técnicas clúster y modelos receptores, se ha podido realizar la identificación y analizar la contribución de fuentes de emisión, además de evaluar el efecto de este contaminante en la biota marina. Las conclusiones obtenidas en cada estudio así como la conclusión final se desarrollan a continuación:

En el estudio físico, con carácter retrospectivo, se analizaron las concentraciones de PM_{10} y $PM_{2,5}$ de las estaciones de monitoreo de calidad ambiental durante un periodo total de siete años (2011-2017). Se consideraron cuatro zonas con diferentes ambientes (áreas suburbanas y urbanas) y diferentes fuentes de emisión (de fondo, industrial y de tráfico). Se usaron los modelos ocultos de Markov, considerando cuatro regímenes de concentración, siendo la concentración de fondo, los aportes locales, las llegadas de calima y las advecciones de polvo intensas.

La concentración de fondo de la PM_{10} osciló entre los $10,0 \pm 2,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y los $15,4 \pm 3,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para áreas suburbanas de fondo y urbanas de tráfico, respectivamente. En el caso de la $PM_{2,5}$, los valores de esta concentración fue muy similares entre las estaciones estudiadas, con un rango entre $4,1 \pm 0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $5,1 \pm 0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para las estaciones suburbana de fondo y urbana industrial, respectivamente. A pesar de esta similitud entre los valores, tras aplicar el Test de Kruskal Wallis, para ambas fracciones, las diferencias entre las concentraciones de fondo fueron significativas, resultado que se ratificó con un $COD > 0,2$. En cuanto a la evolución temporal, también se observaron diferencias entre las estaciones. En el caso de SA se identificó, en el perfil mensual, un aumento de la concentración durante los meses de julio y agosto, debiéndose al turismo estival. Respecto a los perfiles diarios, se observó para la PM_{10} en CR y SA, una distribución bimodal con un comportamiento marcado para cada una, causado posiblemente por las actividades de

extracción de áridos y de tráfico, respectivamente. En cuanto a la $PM_{2,5}$, el perfil de tráfico fue identificado para ambas estaciones. La presencia de una fuente antropogénica como el tráfico aumentó la concentración de fondo un 50 % en comparación con la correspondiente a la estación suburbana de fondo, siendo la estación de referencia de la isla. A pesar de esto, en ningún caso se superó el valor límite establecido por la Directiva 50/CE/2008, tanto en el caso de la PM_{10} como en la $PM_{2,5}$. Teniendo en cuenta que este régimen de concentración explicó en todas las estaciones más del 40 % de la contaminación ambiental de PM_{10} y $PM_{2,5}$, se puede considerar que la calidad del aire en la zona de estudio es aceptable, a pesar de las fuentes antropogénicas presentes.

Tras el estudio de los aportes adicionales a la concentración de fondo (los otros tres regímenes estudiados) se consideraron como fuentes de contaminación importantes de material particulado solamente las entradas de polvo sahariano, con aportaciones superiores a los $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ cuando llegan a nivel superficial (~ 250 m). Los aportes locales, a pesar de las actividades antropogénicas como la extracción de áridos en la zona de CR o el tráfico intenso en SA, no constituyeron una emisión importante. En ninguna de las estaciones, se superaron los $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la PM_{10} y los $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en la $PM_{2,5}$ por encima de la concentración de fondo.

En el estudio químico, con carácter prospectivo, se llevó a cabo la caracterización química de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en dos zonas costeras y con diferentes fuentes de emisión: industrial y de fondo para el caso de Castillo del Romeral y Taliarte, respectivamente. Para realizar la identificación y contribución de fuentes, se aplicaron modelos receptores, y como técnica central, la factorización de la matriz positiva, tomando como datos de entrada las concentraciones de las especies analizadas químicamente y las incertidumbres asociadas.

Se identificaron seis fuentes de emisión para la PM_{10} en la zona de Taliarte, las cuales fueron el material mineral, las actividades de construcción, el aerosol marino, las emisiones vehiculares (sobre todo de no escape), emisiones propias de actividades agrícolas combinadas con las de tráfico y actividades industriales puntuales. Para la $PM_{2,5}$ también en Taliarte, se identificaron cinco factores, siendo las emisiones de combustibles fósiles (del puerto y del tráfico), emisiones vehiculares de no escape, material mineral, sulfato de amonio y aerosol marino. Finalmente, en la zona de Castillo, se observaron seis fuentes, identificadas como el material mineral, emisiones de la Central Térmica, resuspensión del polvo de carretera, emisiones vehiculares (de escape y no escape), aerosol marino y una fuente mineralógica, con la presencia de olivino procedente de la arena de la playa próxima. Además de identificarse factores bien diferenciados, como lo indicó el valor de Q, expresando la bondad de ajuste, se observó la influencia de un factor sobre otro,

y más concretamente, del tráfico. Por tal motivo, no se pudo distinguir entre las emisiones de escape y no escape, siendo sólo posible en la fracción fina. Para tal fin, sería necesario añadir más elementos, tales como la materia orgánica, no determinada en esta tesis.

Además de identificar las fuentes de emisión de material particulado en cada una de las zonas estudiadas, la aplicación de la PMF permitió establecer las diferencias entre dos zonas muy similares en lo que a ubicación se refiere. Ambos puntos se localizaron cercanos a la costa y con superficies extensas de tierra en los alrededores, pero presentando contribuciones diferentes. Los dos factores favorecederos de dicha diferencia pudieron ser la meteorología de cada lugar y el tipo de ambiente. En el caso del aerosol marino, por ejemplo, explicó el 19% de la PM_{10} en Taliarte, mientras que en Castillo, menos de la mitad (8%). La dirección predominante del viento no en el sector correspondiente al mar provoca que la influencia de esta fuente no sea tan intensa, a lo que se le suma la presencia de los edificios colindantes, los cuales pueden servir como obstáculos.

También permitió diferenciar en las fuentes de material particulado entre la fracción gruesa y la fracción fina en la zona de Taliarte, que fue donde se llevó cabo el muestreo de ambos tamaños. Mientras que la materia mineral por la presencia de calima o las actividades de construcción constituyeron los factores más contribuyentes en la PM_{10} , en la $PM_{2,5}$ predominó las emisiones de partículas por fuentes como el tráfico, pudiendo incluso diferenciar entre las emisiones de escape y no escape, como ya se ha comentado.

Finalmente, el polvo atmosférico ejerce una gran influencia en el crecimiento del fitoplancton marino, según lo han avalado numerosos estudios anteriores. En esta tesis, se estudiaron las concentraciones mensuales de clorofila-a y de masa de polvo superficial durante un periodo de 15 años (2003-2017). Para estudiar con más detalle la relación entre las dos variables se usaron los modelos de mixturas finitas, complementándose con un análisis de correlaciones. Se obtuvieron cuatro clústeres bien diferenciados, concluyendo lo siguiente:

- Concentraciones de clorofila-a bajas fueron obtenidas con niveles de polvo superficial medios inferiores a los $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. El factor de correlación con un valor igual a 0,40 y significativo se pudo explicar por un efecto de las fuentes antropogénicas solubles de la zona.
- Las entradas de calima leves, propias de entradas en altura, no conllevaron efecto notorio sobre las concentraciones de clorofila-a, lo cual se ratifica con un coeficiente de correlación negativo.
- Finalmente, durante los meses en los que se produjo una o más advecciones intensas de polvo, se produjeron importantes floraciones de fitoplancton. Sin embargo, la relación no fue

directa, dependiendo de otros factores tales como la radiación fotosintéticamente disponibles, entre otros.

El estudio de la contribución de fuentes de emisión del material particulado atmosférico y la repercusión del mismo en el medio ambiente como en el caso de estudio, ha permitido evaluar una zona muy poco estudiada, pero con importantes fuentes antropogénicas y naturales. Estos resultados puede contribuir a la mejora de las políticas para la mitigación del cambio climático, el cual ya está afectado a las Islas Canarias.

Capítulo 6

Producción científica y futuras líneas de investigación

En el desarrollo de esta tesis doctoral, se ha publicado el siguiente estudio, correspondiéndose con la determinación y caracterización de la concentración de fondo.

*Y. Martín-Cruz, A. J. Vera-Castellano, Á. Gómez-Losada. 2020. **Characterization of background particulate matter concentrations using the combination of two clustering techniques in zones with heterogenous emission sources.** Atmospheric Environment. 243. 117832. 10.1016/j.atmosenv.2020.1178332*

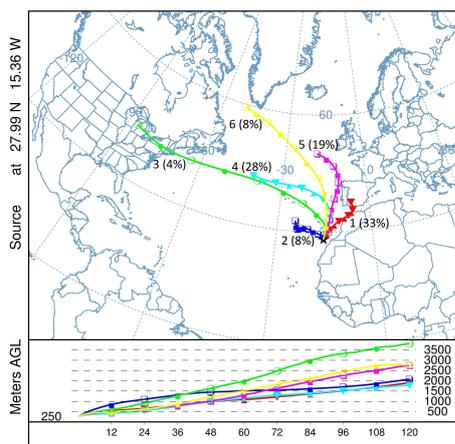
Con el fin de enriquecer los resultados obtenidos en la presente investigación, se consideran las siguientes líneas de investigación:

- Identificación y contribución de fuentes en partículas más pequeñas (PM_{10}), ya que se han observado diferencias en los dos rangos estudiados.
- Medición de la materia carbonosa, debido a que aportaría más claridad para poder identificar las diferentes emisiones vehiculares, pudiendo distinguir así entre emisiones de escape y no escape.
- Estudio del efecto de la composición química en el fitoplancton marino.

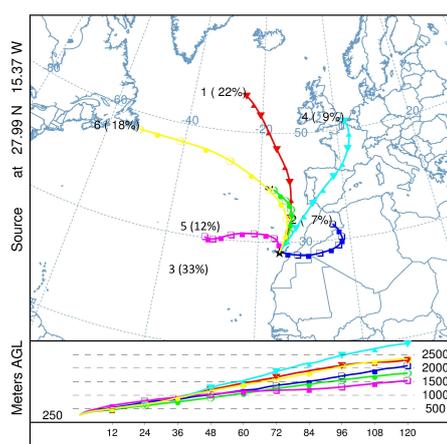
Apéndice A

Análisis clúster de retrotrayectorias

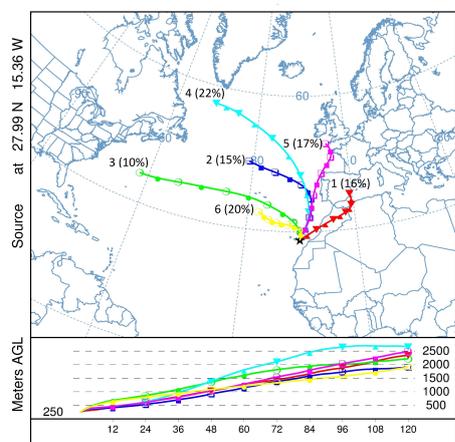
A.1. Altura: 250m



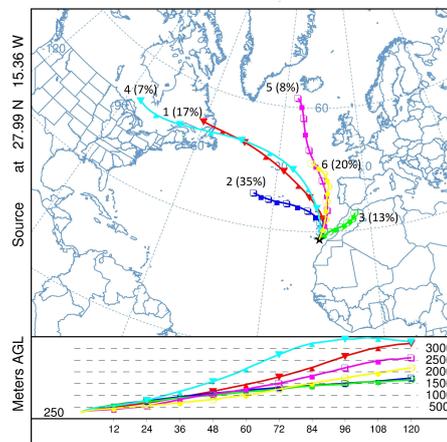
(A)



(B)



(C)



(D)

Continuación

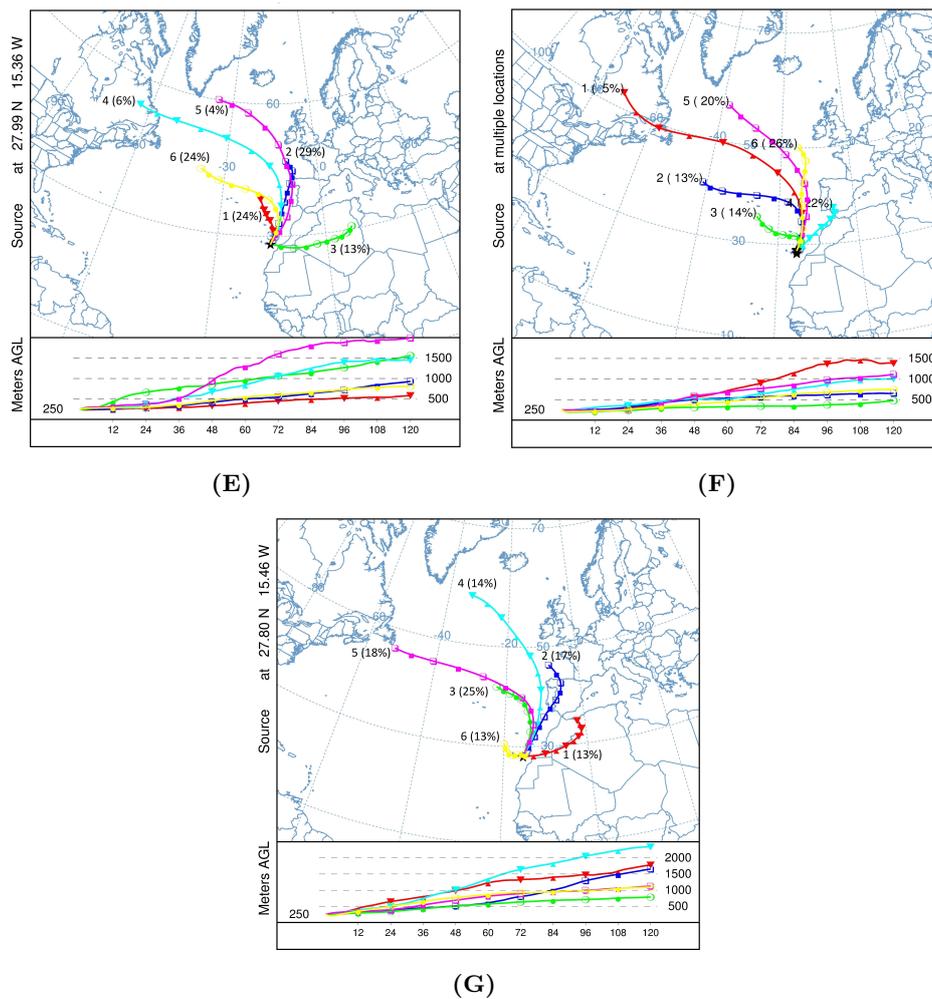
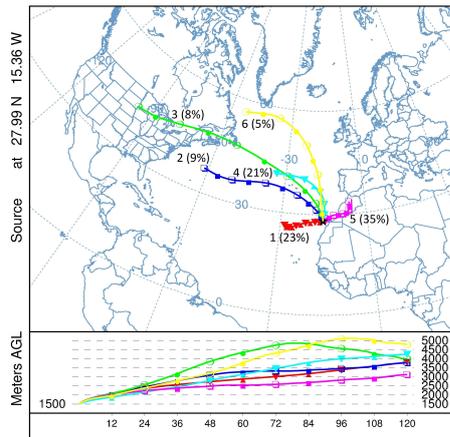
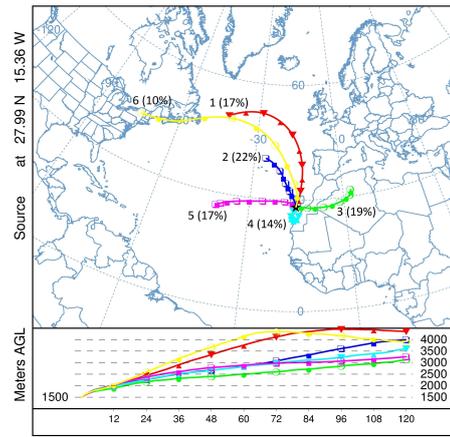


Figura A.1 – Análisis clúster de retrotrayectorias mediante el software HYSPLIT para 250 m y en cada año de estudio: A) 2011; B) 2012; C) 2013; D) 2014; E) 2015; F) 2016; G) 2017.

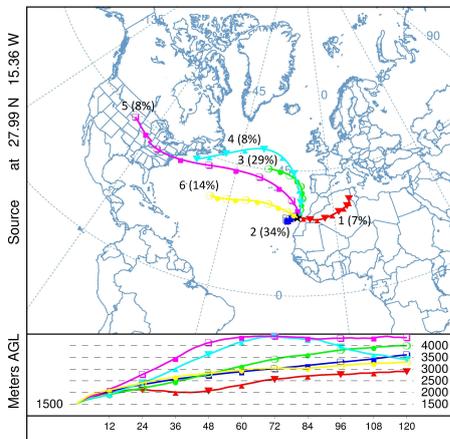
A.2. Altura: 1500m



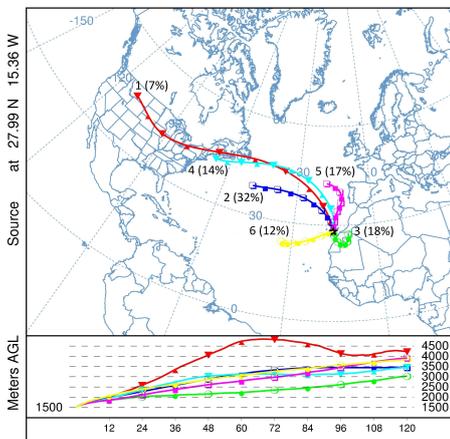
(A)



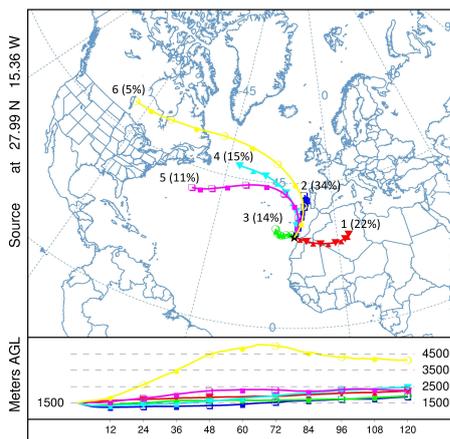
(B)



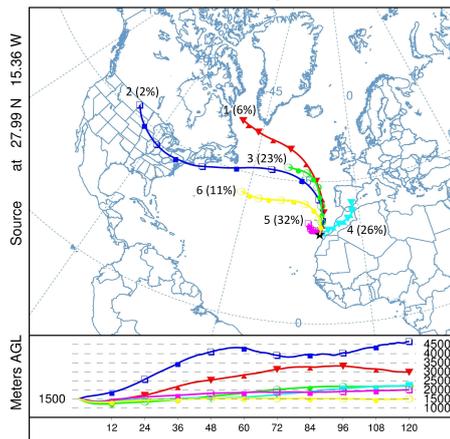
(C)



(D)

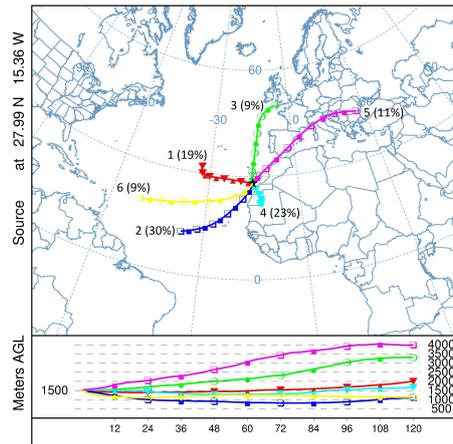


(E)



(F)

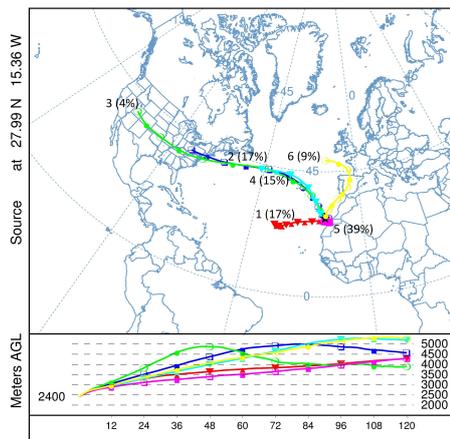
Continuación



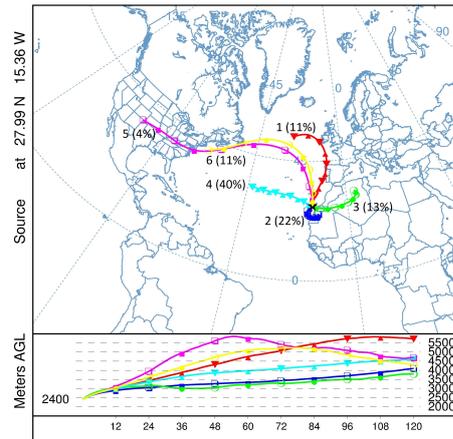
(G)

Figura A.2 – Análisis clúster de retrotrayectorias mediante el software HYSPLIT para cada año de estudio: A) 2011; B) 2012; C) 2013; D) 2014; E) 2015; F) 2016; G) 2017.

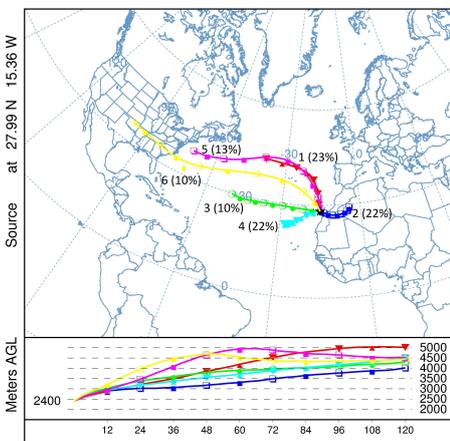
A.3. Altura: 2400m



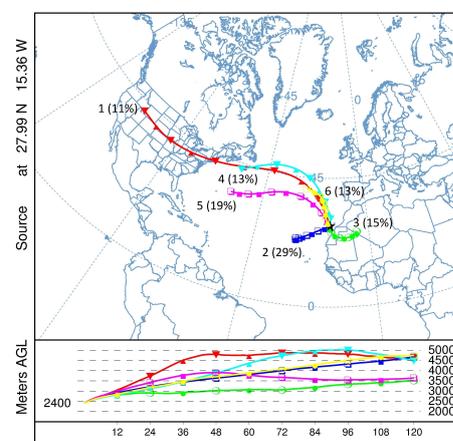
(A)



(B)



(C)



(D)

Continuación

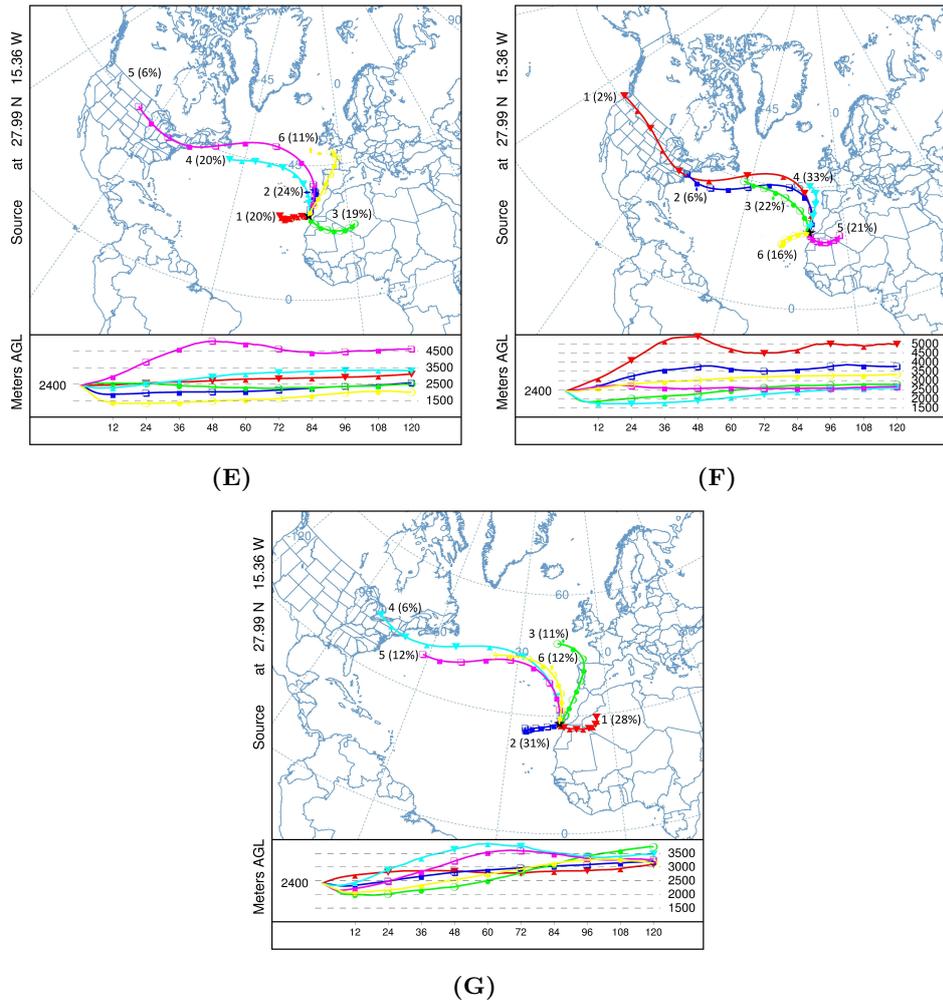
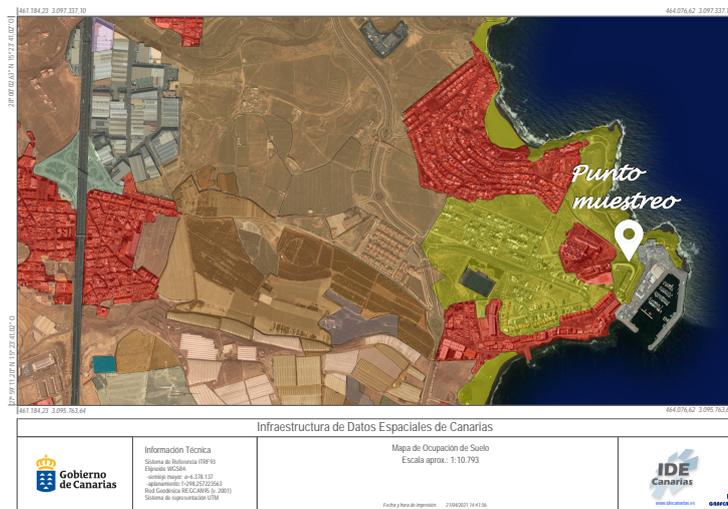


Figura A.3 – Análisis clúster de retrotrayectorias mediante el software HYSPLIT para cada año de estudio: A) 2011; B) 2012; C) 2013; D) 2014; E) 2015; F) 2016; G) 2017.



Figura B.1 – Mapa sobre el tipo de cultivo en cada: A) Taliarte; B) Castillo del Romeral

B.2. Mapa: ocupación del suelo



(A)



(B)

Continuacion

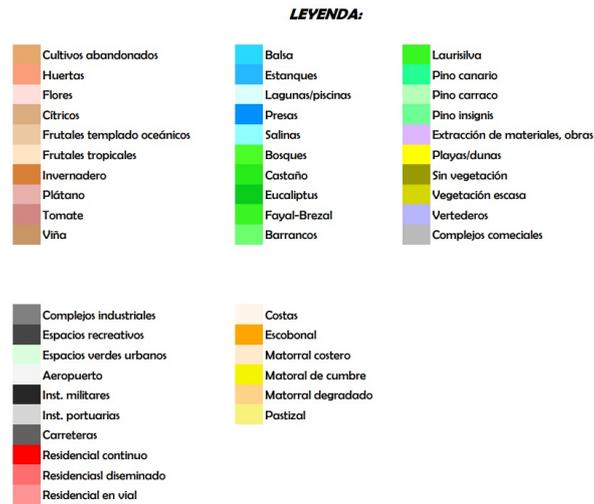
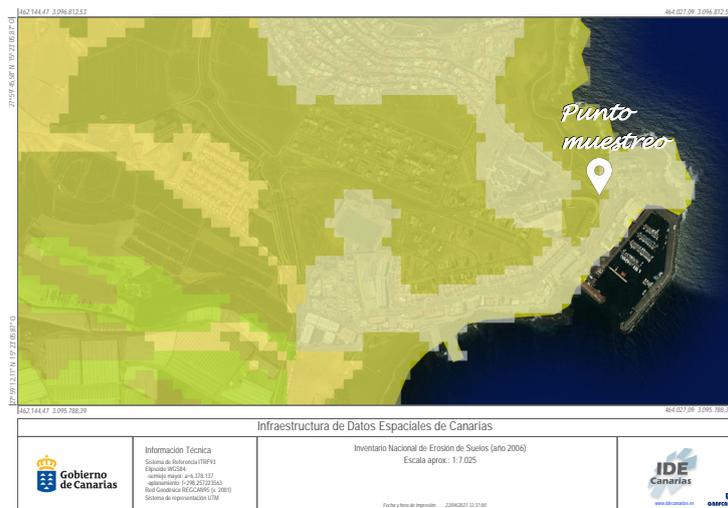
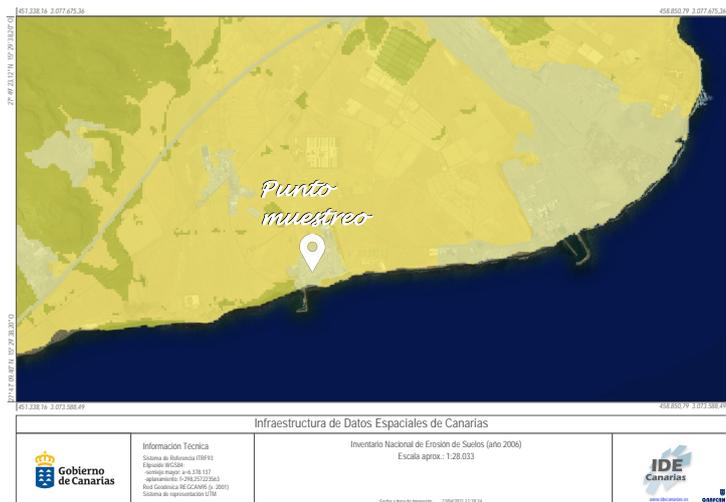


Figura B.2 – Mapa sobre la ocupación del suelo: A) Taliarte; B) Castillo del Romeral.

B.3. Mapa: fuerza erosiva de viento



(A)
continuación



(B)

LEYENDA:



Figura B.3 – Mapa sobre el grado de erosión del suelo debido al viento: A) Taliarte; B) Castillo del Romeral.

Apéndice C

Resultado adicionales de la PMF

C.1. Categoría en función de la relación señal/ruido

Tabla C.1 – Zona de Taliarte, PM₁₀

| Especie | Categoría | Señal/ruido |
|-------------------------------|-----------|-------------|
| PM ₁₀ | Fuerte | 10,0 |
| Al | Fuerte | 6,8 |
| Ba | Fuerte | 2,8 |
| Cd | Débil | 0,9 |
| Cr | Fuerte | 4,1 |
| Cu | Débil | 1,5 |
| Fe | Fuerte | 4,4 |
| Mn | Fuerte | 5,5 |
| Ni | Fuerte | 3,2 |
| Ti | Fuerte | 4,2 |
| V | Fuerte | 6,9 |
| Zn | Débil | 0,2 |
| Mg ²⁺ | Fuerte | 5,7 |
| Na ⁺ | Fuerte | 7,9 |
| Cl ⁻ | Fuerte | 8,5 |
| SO ₄ ²⁻ | Fuerte | 8,8 |
| NO ₃ ⁻ | Fuerte | 8,8 |
| NH ₄ ⁺ | Fuerte | 8,3 |
| Ca | Fuerte | 6,6 |
| K | Fuerte | 8,0 |

Tabla C.2 – Zona de Taliarte; PM_{2,5}

| Especie | Categoría | Señal/ruido |
|-------------------------------|-----------|-------------|
| PM _{2,5} | Fuerte | 7,1 |
| Al | Fuerte | 5,3 |
| Ba | Fuerte | 2,0 |
| Cd | Débil | 0,5 |
| Cr | Débil | 1,7 |
| Cu | Débil | 0,6 |
| Fe | Fuerte | 2,3 |
| Mn | Fuerte | 2,4 |
| Ni | Débil | 1,9 |
| Ti | Débil | 1,9 |
| V | Fuerte | 6,9 |
| Zn | Mala | 0,1 |
| Na ⁺ | Fuerte | 6,4 |
| SO ₄ ²⁻ | Fuerte | 9,0 |
| NO ₃ ⁻ | Fuerte | 9,0 |
| NH ₄ ⁺ | Fuerte | 8,9 |
| Ca | Fuerte | 4,4 |
| K | Fuerte | 5,9 |
| Mg | Fuerte | 4,5 |

Tabla C.3 – Zona de Castillo del Romeral, PM_{10}

| Especie | Categoría | Señal/ruido |
|-------------|-----------|-------------|
| PM_{10} | Fuerte | 10,0 |
| Al | Fuerte | 7,1 |
| Ba | Fuerte | 6,1 |
| Cd | Débil | 1,3 |
| Cr | Débil | 0,5 |
| Cu | Fuerte | 5,7 |
| Fe | Fuerte | 5,6 |
| Mn | Fuerte | 7,2 |
| Ni | Fuerte | 2,8 |
| Ti | Fuerte | 6,8 |
| V | Fuerte | 6,7 |
| Zn | Débil | 0,6 |
| Na^+ | Fuerte | 7,1 |
| SO_4^{2-} | Fuerte | 9,0 |
| NO_3^- | Fuerte | 9,0 |
| NH_4^+ | Fuerte | 9,0 |
| Ca | Fuerte | 2,0 |
| K | Fuerte | 5,8 |
| Mg | Fuerte | 7,5 |

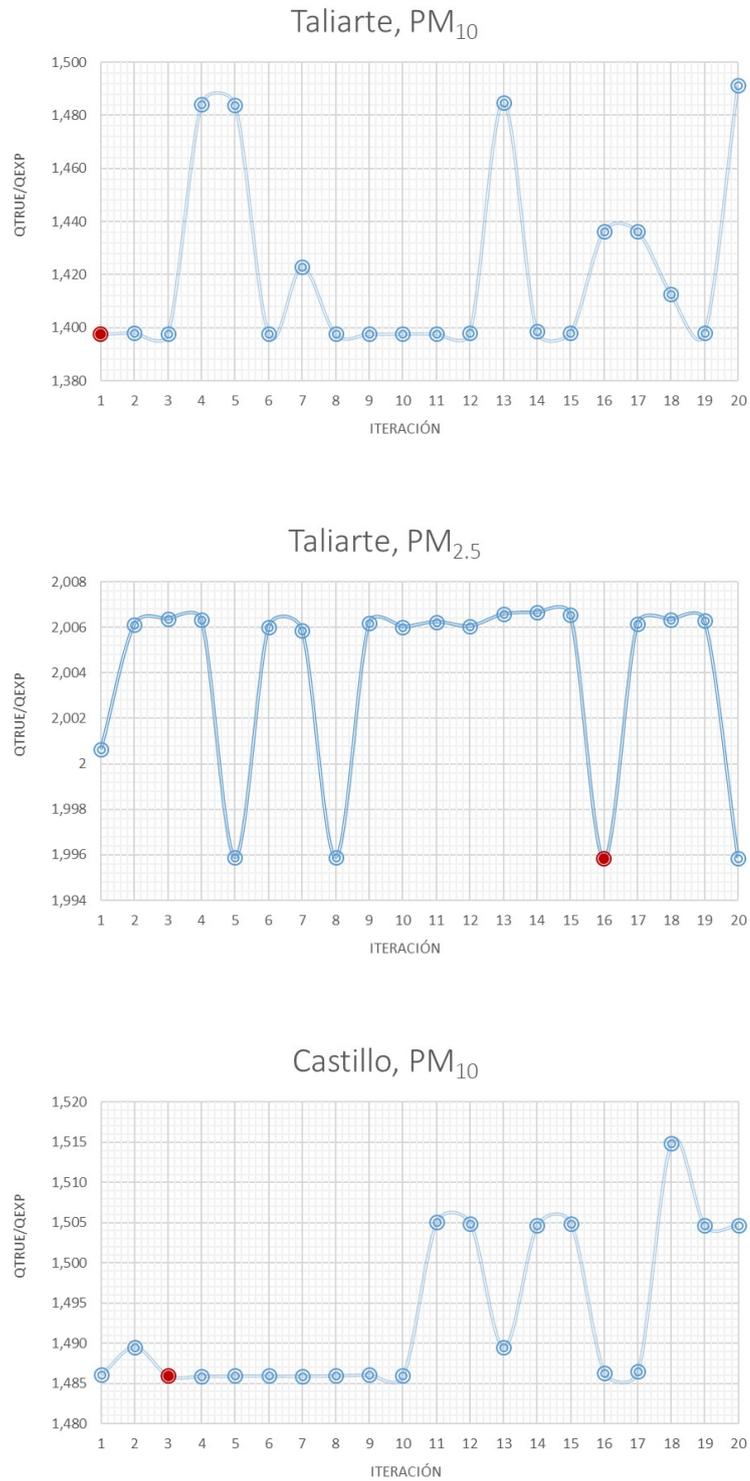
C.2. Q_{true}/Q_{exp} por iteración

Figura C.1 – Coeficiente Q_{true}/Q_{exp} para cada iteración. Se ha remarcado en color rojo el valor de dicho coeficiente de la iteración empleada en el análisis de PMF posterior, eligiéndose el menor valor.

C.3. Resultados de la regresión

Tabla C.4 – Diagnóstico de la regresión; Taliarte, PM₁₀. KS: prueba de Kolmogorov-Smirnov.

| Especie | Ordenada | Pendiente | SE | r ² | p-valor KS test |
|-------------------------------|----------|-----------|---------|----------------|-----------------|
| PM ₁₀ | -1,18 | 1,00 | 9,15 | 0,94 | 0,76 |
| Al | -62,28 | 0,96 | 578,43 | 0,96 | 0,12 |
| Ba | 1,44 | 0,90 | 10,10 | 0,76 | 0,99 |
| Cd | 0,40 | 0,53 | 0,36 | 0,52 | 0,58 |
| Cr | 3,28 | 0,95 | 23,33 | 0,93 | 0,68 |
| Cu | 7,21 | 0,27 | 2,72 | 0,26 | 0,69 |
| Fe | 149,47 | 0,77 | 309,01 | 0,94 | 0,52 |
| Mn | -0,54 | 0,98 | 4,89 | 0,98 | 0,48 |
| Ni | 9,59 | 0,34 | 6,05 | 0,27 | 0,99 |
| Ti | 1,76 | 0,89 | 26,38 | 0,95 | 0,96 |
| V | 0,05 | 0,92 | 3,45 | 0,83 | 1,00 |
| Zn | 55,62 | 0,18 | 23,68 | 0,08 | 0,11 |
| Mg ²⁺ | 63,45 | 0,86 | 124,00 | 0,91 | 0,99 |
| Na ⁺ | -353,55 | 1,05 | 862,71 | 0,97 | 0,60 |
| Cl ⁻ | 1013,42 | 0,81 | 3272,33 | 0,68 | 0,82 |
| SO ₄ ²⁻ | 891,74 | 0,76 | 770,31 | 0,67 | 0,68 |
| NO ₃ ⁻ | 22,17 | 0,56 | 491,45 | 0,51 | 0,78 |
| NH ₄ ⁺ | 22,17 | 0,90 | 49,53 | 0,82 | 0,43 |
| Ca | 3433,10 | 0,23 | 1834,57 | 0,32 | 0,68 |
| K | 286,64 | 0,56 | 281,03 | 0,77 | 0,62 |

Tabla C.5 – Diagnóstico de la regresión; Taliarte, PM_{2,5}. KS: prueba de Kolmogorov-Smirnov.

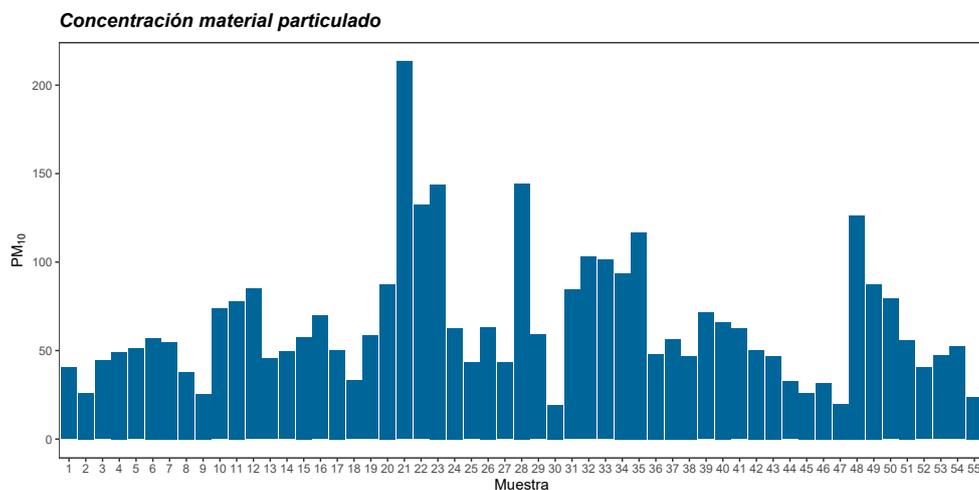
| Especie | Ordenada | Pendiente | SE | r ² | p-valor KS test |
|-------------------------------|----------|-----------|--------|----------------|-----------------|
| PM _{2,5} | 3,12 | 0,82 | 4,09 | 0,80 | 0,99 |
| Al | 192,77 | 0,49 | 316,32 | 0,32 | 0,40 |
| Ba | 9,76 | 0,54 | 7,04 | 0,45 | 1,00 |
| Cd | 0,29 | 0,50 | 0,23 | 0,59 | 0,24 |
| Cr | 16,45 | 0,14 | 11,91 | 0,15 | 0,30 |
| Cu | 3,97 | 0,15 | 2,56 | 0,11 | 0,01 |
| Fe | 126,50 | 0,18 | 102,35 | 0,30 | 0,23 |
| Mn | 3,26 | 0,10 | 1,56 | 0,38 | 0,65 |
| Ni | 6,34 | 0,23 | 3,95 | 0,24 | 0,81 |
| Ti | 9,09 | 0,19 | 4,65 | 0,47 | 0,25 |
| V | 2,39 | 0,42 | 1,59 | 0,45 | 0,28 |
| Zn | 34,23 | 0,14 | 16,59 | 0,07 | 0,41 |
| Na ⁺ | 293,64 | 0,79 | 363,73 | 0,83 | 0,93 |
| SO ₄ ²⁻ | 221,70 | 0,86 | 575,59 | 0,82 | 0,44 |
| NO ₃ ⁻ | 52,58 | 0,89 | 129,24 | 0,90 | 0,35 |
| NH ₄ ⁺ | 10,55 | 0,92 | 40,64 | 0,95 | 0,02 |
| Ca | 887,97 | 0,40 | 755,94 | 0,42 | 0,99 |
| K | 63,76 | 0,59 | 57,79 | 0,68 | 0,99 |
| Mg | 85,96 | 0,59 | 57,79 | 0,68 | 0,99 |

Tabla C.6 – Diagnóstico de la regresión; Castillo, PM_{10} . KS: prueba de Kolmogorov-Smirnov.

| Especie | Ordenada | Pendiente | SE | r^2 | p-valor KS test |
|-------------|----------|-----------|--------|-------|-----------------|
| PM_{10} | -1,43 | 1,03 | 4,66 | 0,88 | 0,41 |
| Al | 311,81 | 0,68 | 311,35 | 0,78 | 0,29 |
| Ba | 61,01 | 0,53 | 33,63 | 0,53 | 0,88 |
| Cd | 0,61 | 0,30 | 0,37 | 0,36 | 0,25 |
| Cr | 10,30 | -0,05 | 2,91 | 0,01 | 0,87 |
| Cu | 5,01 | 0,90 | 287,86 | 0,83 | 0,91 |
| Fe | 24,52 | 0,92 | 287,86 | 0,83 | 0,03 |
| Mn | 5,48 | 0,83 | 7,71 | 0,94 | 1,00 |
| Ni | 5,90 | 0,92 | 30,54 | 0,92 | 0,44 |
| Ti | 5,90 | 0,92 | 30,54 | 0,92 | 0,44 |
| V | 1,14 | 0,70 | 0,89 | 0,81 | 1,00 |
| Zn | 72,54 | 0,23 | 56,37 | 0,24 | 0,04 |
| Na^+ | 402,81 | 0,81 | 384,78 | 0,88 | 0,86 |
| SO_4^{2-} | 480,57 | 0,76 | 439,12 | 0,65 | 0,54 |
| NO_3^- | 778,97 | 0,60 | 367,03 | 0,66 | 0,54 |
| NH_4^+ | 77,95 | 0,66 | 59,70 | 0,55 | 0,87 |
| Ca | 204,07 | 0,63 | 150,61 | 0,56 | 0,87 |
| K | 83,51 | 0,43 | 49,41 | 0,42 | 0,65 |
| Mg | 504,44 | 0,79 | 943,76 | 0,93 | 0,05 |

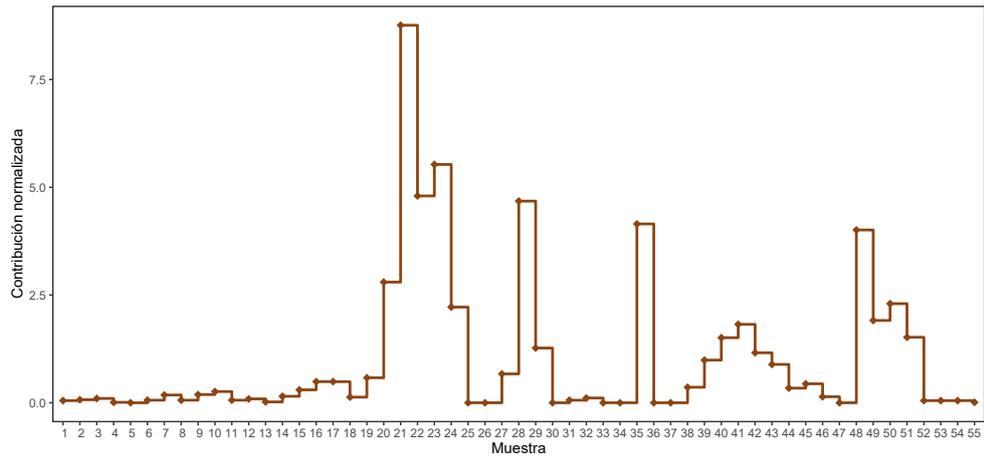
C.4. Contribución de factores por muestras

C.4.1. PM_{10} Taliarte

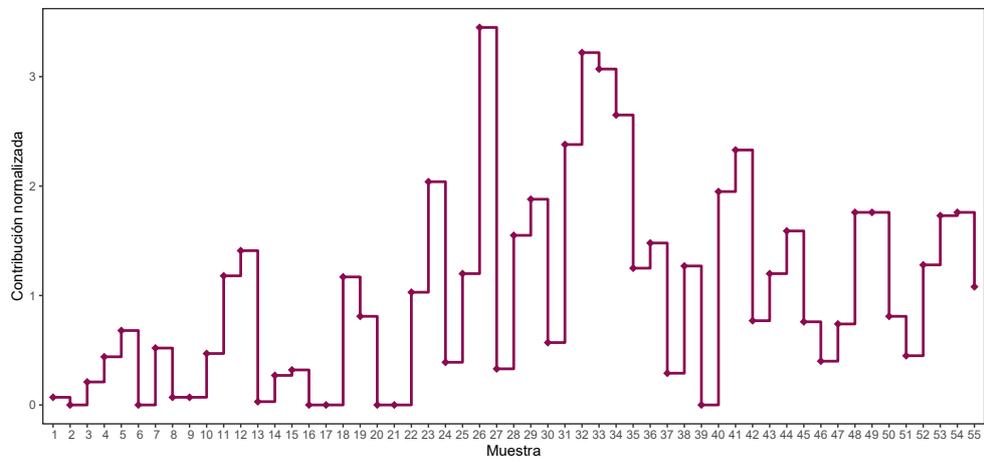


Continuación

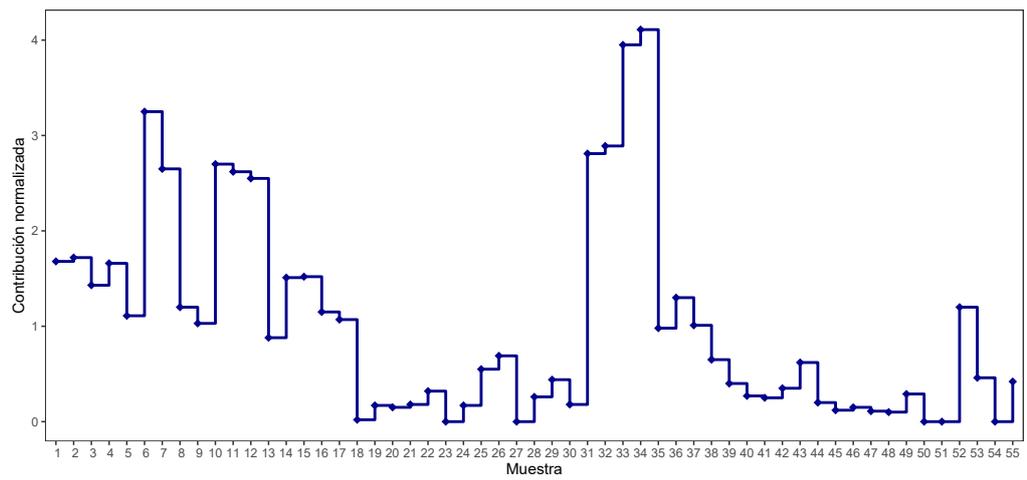
F1: material mineral/polvo sahariano



F2: actividades de construcción



F3: aerosol marino



Continuación

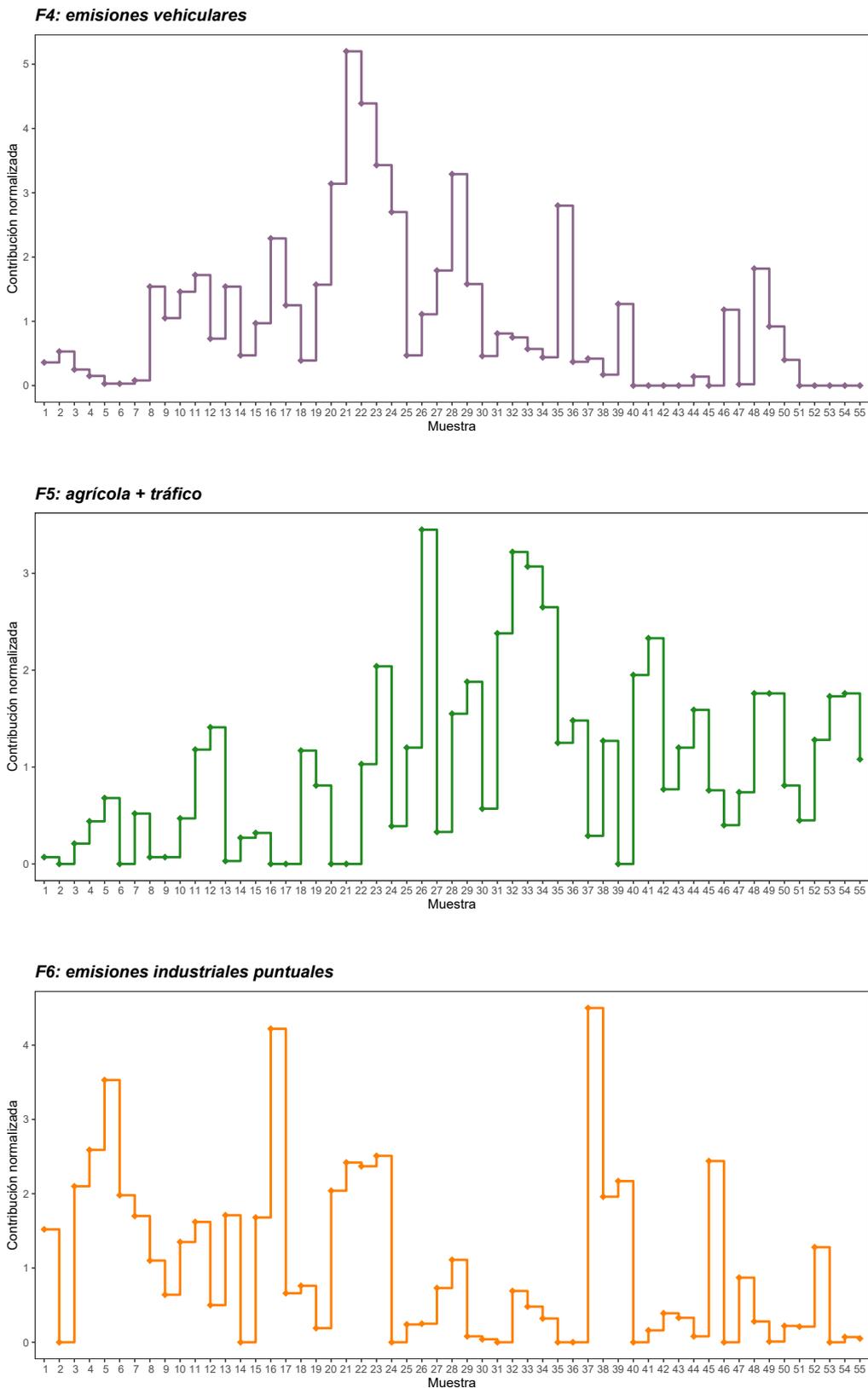
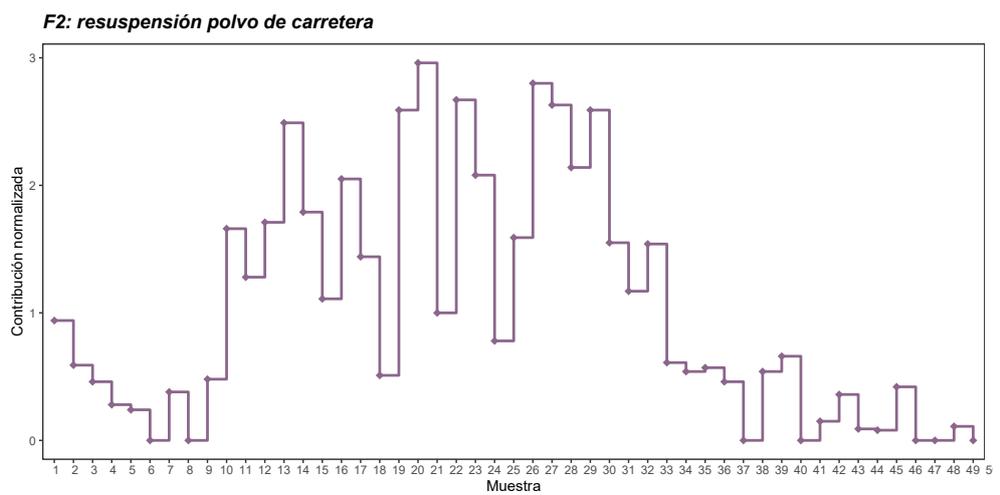
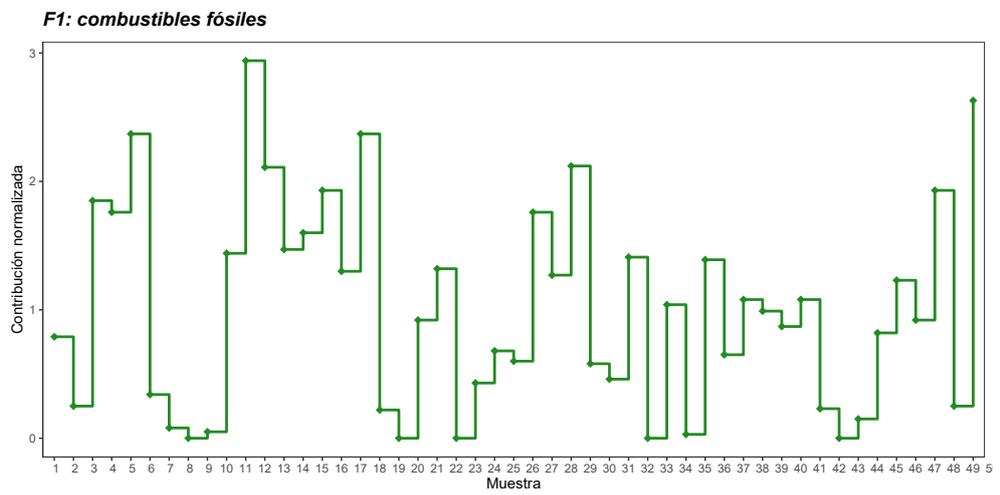
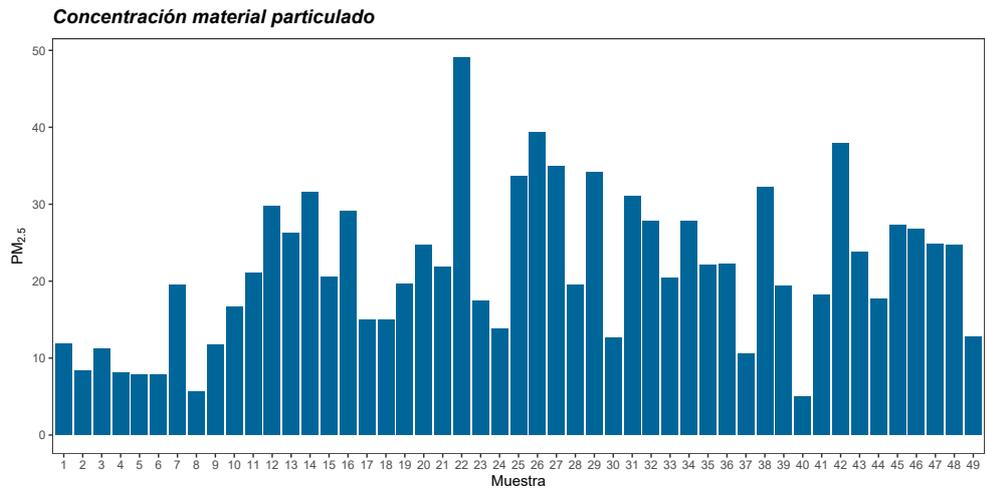


Figura C.2 – Concentración de PM_{10} y contribución de cada factor para cada una de las muestras analizadas.

C.4.2. PM_{2,5} Taliarte



Continuación

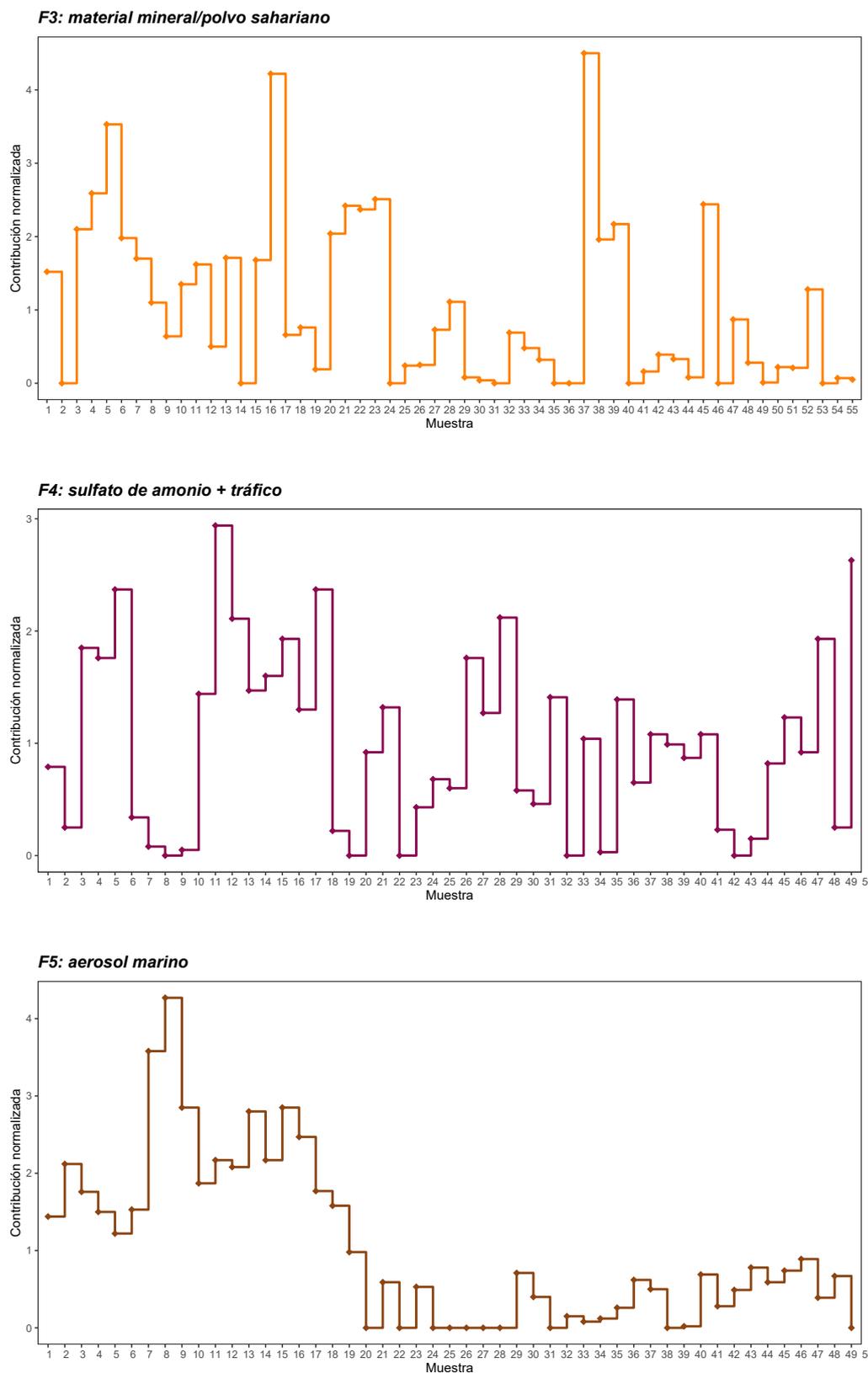
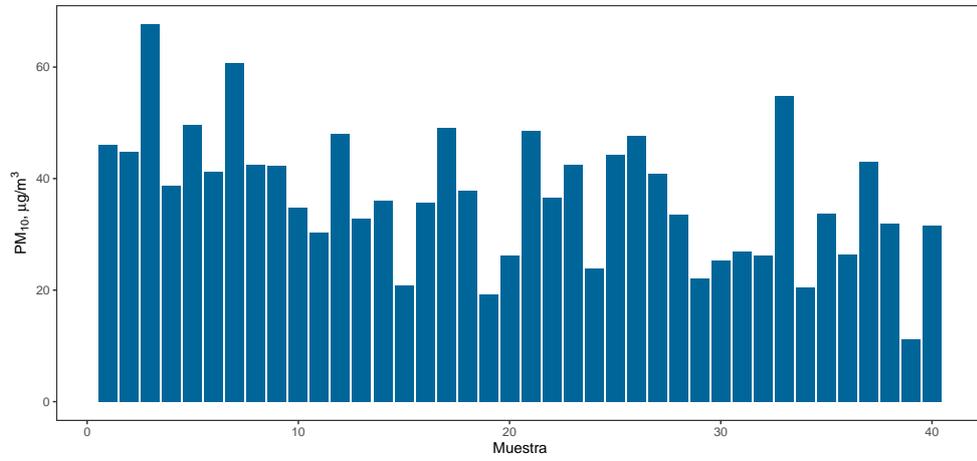


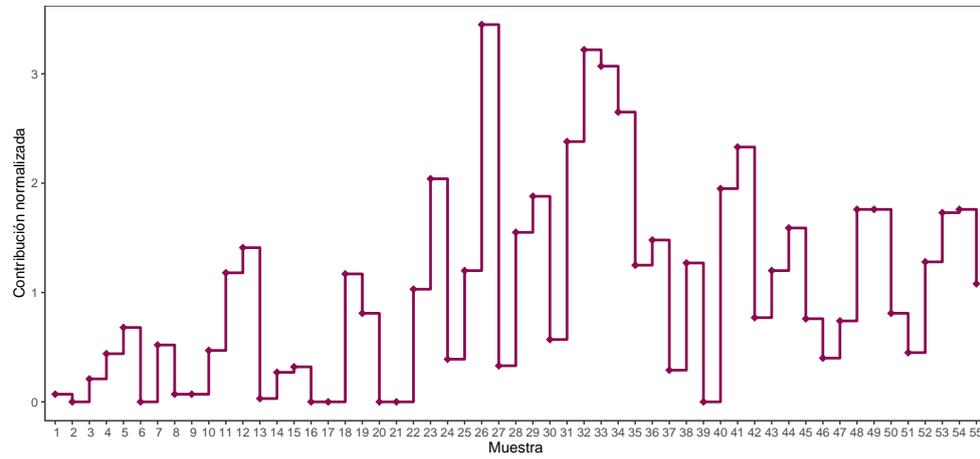
Figura C.3 – Concentración de $PM_{2.5}$ y contribución de cada factor para cada una de las muestras analizadas.

C.4.3. PM₁₀ Castillo del Romeral

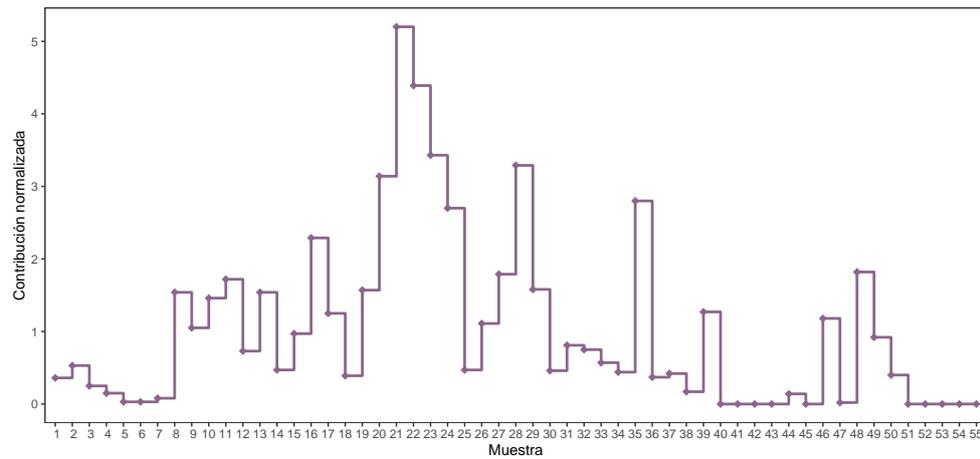
Concentración de material particulado



F1: Resuspensión de polvo

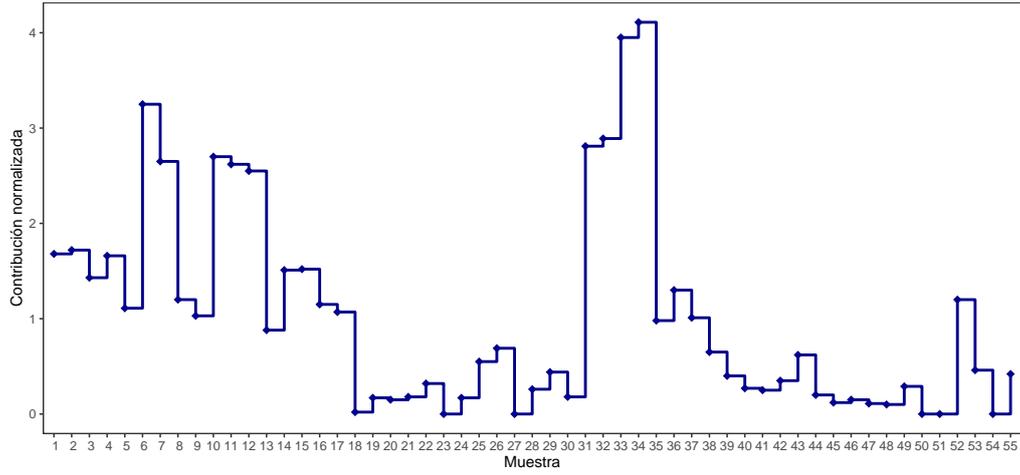


F2: emisiones Central Térmica

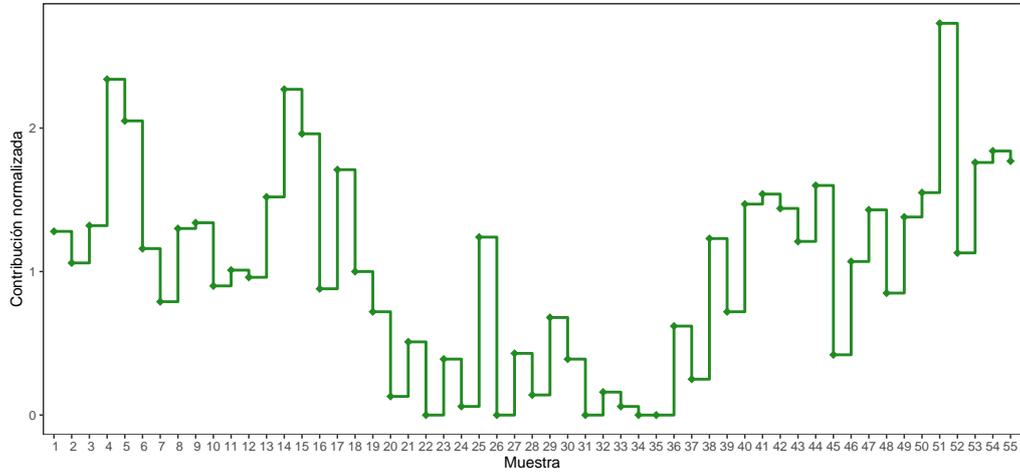


Continuación

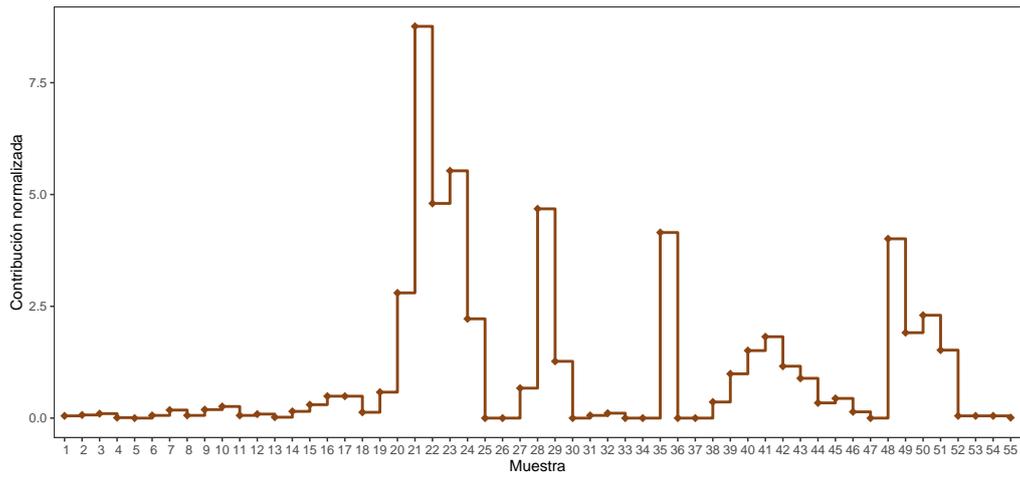
F3: polvo de carretera



F4: emisiones vehiculares



F5: aerosol marino + tráfico



Continuación

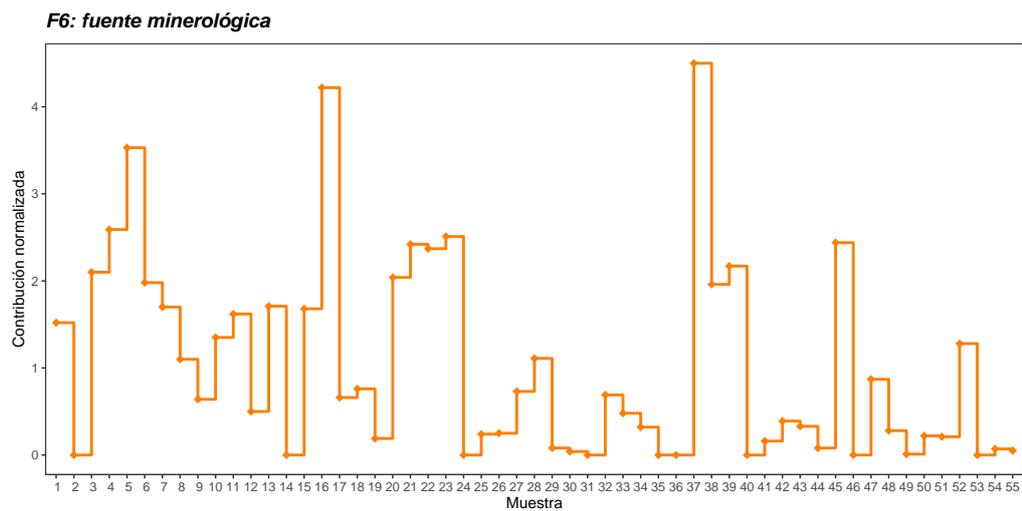


Figura C.4 – Concentración de PM_{10} y contribución de cada factor para cada una de las muestras analizadas.

Bibliografía

A

- [1] Aena [Web] Informe 2019 [citado el 5 de febrero de 2020]. Disponible en: <http://www.aena.es/csee/Satellite?pagename=Estadisticas/Home>.
- [2] S. Alonso-Pérez. 2007. *Caracterización de las intrusiones de polvo africano en Canarias (Tesis Doctoral)*. Universidad de La Laguna (Tenerife).
- [3] M. Z. Akbari, D. Thepnuan, W. Wiriya, R. Janta, P. Punsompong, P. Hemwan, A. Charoenpanyanet, S. Chantara. 2021. *Emission factors of metals bound with PM_{2,5} and ashed from biomass burning simulated in an open-system combustion chamber for estimation of open burning emissions*. Atmospheric Pollution Research. 12. 3. 13-24. 10.1016/j.apr.2021.01.012.
- [4] B. Artñiano, M. Pujadas, E. Alonso-Blanco, M. Becerril-Valle, E. Coz, F. J. Gómez-Moreno, P. Salvador, L. Nuñez, M. Palacios, Elías Diaz. 2018. *Real-time monitoring of atmospheric ammonia during a pollution episode in Madrid (Spain)*. Atmospheric Environment. 189. 80-88. 10.1016/j.atmosenv.2018.06.037

B

- [5] E. Barbaro, M. Feltracco, D. Cesari, S. Padoan, R. Zangrando, D. Contini, C. Barbante, A. Gambaro. 2019. *Characterization of the water soluble fraction in ultrafine, fine and coarse atmospheric aerosol*. Science of the Total Environment. 658. 1423-1439. 10.1016/j.scitotenv.2018.12.298.
- [6] C. A. Bellis, B. R. Larsen, F. Amato, I. El Haddad, O. Favez, R. M. Harrison, P. K. Hopke, S. Nava, P. Paatero, A. Prévôt, U. Quass, R. Vecchi, M. Viana. 2014. *European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models*. JRC Reference Reports. European

- Commission. EUR 26080 EN. Publications Office of the European Union, Luxembourg. 978-92-79-32517-3 (pdf). 10.2788/9307.
- [7] C.A. Belis, D. Pernigotti, G. Pirovano, O. Favez, J.L. Jaffrezo, J. Kuenen, H. Denier van Der Gon, M. Reizer, V. Riffault, L.Y. Alleman, M. Almeida, F. Amato, A. Angyal, G. Argyropoulos, S. Bande, I. Beslic, J.-L. Besombes, M.C. Bove, P. Brotto, G. Calori, D. Cesari, C. Colombi, D. Contini, G. De Gennaro, A. Di Gilio, E. Diapouli, I. El Haddad, H. Elbern, K. Eleftheriadis, J. Ferreira, M. Garcia Vivanco, S. Gilardoni, B. Golly, S. Hellebust, P.K. Hopke, Y. Izadmanesh, H. Jorquera, K. Krajsek, R. Kranenburg, P. Lazzeri, F. Lenartz, F. Lucarelli, K. Maciejewska, A. Manders, M. Manousakas, M. Masiol, M. Mircea, D. Mooibroek, S. Nava, D. Oliveira, M. Paglione, M. Pandolfi, M. Perrone, E. Petralia, A. Pietrodangelo, S. Pilon, P. Pokorna, P. Prati, D. Salameh, C. Samara, L. Samek, D. Saraga, S. Sauvage, M. Schaap, F. Scotto, K. Sega, G. Siour, R. Tauler, G. Valli, R. Vecchi, E. Venturini, M. Vestenius, A. Waked, E. Yubero. 2020. *Evaluation of receptor and chemical transport models for PM₁₀ source apportionment*. Atmospheric Environment: X. 5. 100053. 10.1016/j.aeaoa.2019.100053.
- [8] F. Bencharif-Madani, H. Ali-Khodja, A. Kemmouche, A. Terrouche, K. Lokorai, L. Naidja, M. Bouziane. 2019. *Mass concentration, seasonal variations, chemical compositions and element sources of PM₁₀ at an urban site in Constantine, northeast Algeria*. Journal of Geochemical Exploration. 206. 106356. 10.1016/j.gexplo.2019.106356.
- [9] P. Bhuyan, P. Deka, A. Prakash, S. Balachandran, R. R. Hoque. 2018. *Chemical characterization and source apportionment of aerosol over mid Brahmaputra Valley, India*. Environment Pollution. 234. 997-1010.
- [10] I. Blondet, E. Schreck, J. Viers, S. Casas, I. Jubany, N. Bahí, C. Zouiten, G. Dufrécho, R. Freydier, C. Galy-Lacaux, S. Martínez-Martínez, A. Faz, M. Soriano-Disla, J. A. Acosta, J. Darrozes. 2019. *Atmospheric dust characterization in the mining district of Cartagena-La Unión, Spain: air quality and health risks assessment*. Science of the Total Environment. 693. 133496. 10.1016/j.scitotenv.2019.07.302.
- [11] A. Botle, R. K. Singhal, H. Basu, Manisha V, J. Masih. 2020. *Health risk assessment of heavy metals associated with coarse and quasi-accumulative airborne particulate matter in Mumbai City situated on the Western Coast of India*. Environment Technology & Innovation. 19. 100857. 10.1016/j.eti.2020.100857.

- [12] E. Brattich, A. Riccio, L. Tositti, P. Cristofanelli, P. Bonasoni. 2015. *An outstanding Saharan dust event at Mt, Cimone (2165 m a.s.l. Italy) in March 2004*. Atmospheric Environment. 113. 223-235. 10.1016/j.atmosenv.2015.05.017.
- [13] R. J. C. Brown, S. V. Aswegen, W. R. Webb, S. L. Goddard. 2014. *UK concentrations of chromium and chromium (VI), measured as water soluble chromium in PM₁₀*. Atmospheric Environment. 99. 385-391. 10.1016/j.atmosenv.2014.10.008.
- [14] R. Burnett, H. Chem, M. Szyszkowicz, N. Fann, B. Hubbell, C. A. Pope, J. S. Apte, M. Brauer, A. Cohen, S. Weichenthal, J. Coggins, Q. Di, B. Brunekreef, J. Frostad, S. S. Lim, H. Kan, K. D. Walker, G. D. Thurston, R. B. Hayes, C. C. Lim, M. C. Turner, M. Jerrett, D. Krewski, S. M. Gapstur, W. R. Diver, B. Ostro, D. Goldberg, D. L. Crouse, R. V. Martin, P. Peters, L. Pinault, M. Tjepkema, A. van Donkelaar, PJ Villeneuve, AB Miller, P. Yin, M. Zhou, L. Wang, NAH Janssen, M. Marra, R. W. Atkinson, H. Tsang, T. Quoc, J. B. Thach, R. T. Allen, J. E. Hart, F. Laden, G. Cesaroni, F. Forastiere, G. Weinmayr, A. Jaensch, G. Nagel, H. Concin, J. V. Spadaro. 2018. *Global estimates of mortality associated with long-term exposure to outdoor fine particulate matter*. Proc. Natl Acad Scie USA. 115. 38. 9592-9597. 10.1073/pnas.1803222115.

C

- [15] R. Cai, J. Zhang, X. Nie, J. Tjong, D. T. A. Matthews. 2020. *Wear mechanism evolution on brake discs for reduced wear and particulate emissions*. Wear. 452-453. 203283. 10.1016/j.wear.20.203283.
- [16] J. Cardoso, S. M. Almeida, T. Nunes, M. Almeida-Silvia, M. Cerqueira, C. Alves, F. Rocha, P. Chaves, M. Reis, P. Salvador, B. Artimaño, C. Pio. 2018. *Source apportionment of atmospheric aerosol in a marine dusty environment by ionic/composition mass balance (IMB)*. Atmospheric Chemistry and Physics. 18. 13215-13230. 10.5194/acp-18-13215-2018.
- [17] D. C. Carslaw, K. Ropkins. 2012. *openair. An R package for air quality data analysis*. Environmental Modelling and Software. 27-28. 52-61. 10.1016/j.envsoft.2011.09.008.
- [18] L. Caudillo, D. Salcedo, O. Peralta, T. Castro, H. Alvarez-Ospina. 2020. *Nanoparticles size distributions in Mexico city*. Atmospheric Pollution Research. 11. 1. 78-84. 10.1016/j.apr.2019.09.017.

- [19] D. Cesari, D. Contini, A. Genga, M. Siliciano, C. Elefante, F. Baglivi, L. Daniele. 2012. Analysis of raw soils and their re-suspended PM₁₀ fractions: Characterization of source profiles and enrichment factors. *Applied Geochemistry*. 27. 1238-1246. 10.1016/j.apgeochem.2012.02.029.
- [20] D. Cesari, E. Merico, A. Dinoi, A. Marinoni, P. Bonasoni, D. Contini. 2018. *Seasonal variability of carbonaceous aerosols in an urban background area in Southern Italy*. *Atmospheric Research*. 200. 97-108. 10.1016/j.atmosres.2017.10.004.
- [21] M. Chami, M. Mallet, B. Gentili. 2012. *Quantitative analysis of the influence of dust sea surface forcing on the primary production of the subtropical Atlantic Ocean using a ten-year time series of satellite observations*. *Journal of Geophysical Research: Ocean*. 117. C07008. 10.1029/2012JC008112.
- [22] X. Cheng, Y. Huang, S. P. Zhang, S. J. Ni, Z. J. Long. 2018. *Characteristics, sources and health risk assessment of trace elements in PM₁₀ at an urban site in Chengdu, Southwest China*. *Aerosol and Air Quality Research*. 18. 357-370. 10.4209/aaqr.2017.03.0112.
- [23] C. Cheng, M. Shi, W. Liu, Y. Mao, J. Hu, Q. Tian, Z. Chen, T. Hu, X. Xing, S. Qi. 2021. *Characteristics and source apportionment of water-soluble inorganic ions in PM_{2,5} during a wintertime haze event in Huanggang, central China*. *Atmospheric Pollution Research*. 12. 1. 10.1016/j.apr.2020.08.026.
- [24] Á. Clemente, E. Yubero, N. Galindo, J. Crespo, J.F. Nicolás, M. Santacatalina, A. Carratala. 2021. *Quantification of the impact of port activities on PM₁₀ levels at the port-city boundary of a mediterranean city*. *Journal of Environmental Management*. 281. 111842. 10.1016/j.jenvman.2020.111842.
- [25] J. Cuadros, J. L. Diaz-Hernandez, A. Sanchez-Navas, A. Garcia-Casco. 2015. *Role of clay minerals in the formation of atmospheric aggregates of Saharan dust*. *Atmospheric Environment*. 120. 160-172. 10.1016/j.atmosenv.2015.08.077
- [26] D. Y. Cui, J. T. Wang, L. J. Tan, Z. Y. Dong. 2016. *Impact of atmospheric wet deposition on phytoplankton community structure in the South China Sea*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 173. 1-8. 10.1016/j.ecss.2016.02.011.

D

- [27] Q. Dai, X. Bi, B. Liu, L. Li, J. Ding, W. Song, S. Bi, B. C. Schulze, C. Song, J. Wu, Y. Zhang, Y. Feng, P. K. Hopke. 2018. *Chemical nature of PM_{2,5} and PM₁₀ in Xi'an, China: insights into primary emissions and secondary particle formation*. Environment Pollution. 240. 155-166. 10.1016/j.envpol.2018.01.111.
- [28] R. Dams, J. De Jonge. 1976. Chemical composition of Swiss aerosols from the Jungfraujoeh. Atmospheric Environment (1697). 10. 12. 1079-1084. 10.1016/0004-6981(76)90117-7.
- [29] H. Denier van der Gon, M. Jozwicko, E. Hendriks, M. Gondwe, M. Schaap. 2010. *Mineral dust as a component of particulate matters*. Netherlands Research Program on Particulate Matter. BOP Reports (Report 500099003). 1875-2314 (on-line).
- [30] P. Di Vaio, E. Magli, G. Caliendo, A. Corvino, F. Fiorino, F. Frecentese, I. Saccone, V. Santagada, B. Severino, G. Onorati, G. D. Freda, C. Manzo, E. Perissutti. 2018. *Heavy metals size distribution in PM₁₀ and Environmental-Sanitary risk analysis in Acerra (Italy)*. Atmosphere. 9. 2. 58. 10.3390/atmos9020058.
- [31] J. Díaz, C. Linares, R. Carmona, A. Russo, C. Ortiz, P. Salvador, R. M. Trigo. 2017. *Saharan dust intrusions in Spain: health impacts and associated synoptic conditions*. Environmental Research. 156. 455-467. 10.1016/j.envres.2017.03.047.
- [32] R.R. Draxler y G. D. Hess. 1998. *An overview of the HYSPLIT-4 modelling system for trajectories dispersión and deposition*. Australian Meteorological Magazine. 47. 295-308.
- [33] R. Draxler, B. Stunder, G. Rolph, A. Stein, A. Taylor. *HYSPLIT USER'S GUIDE*. Version 5 – Last Revision: April 2020.
- [34] X. Duan, C. Guo, C. Zhang, H. Li, Y. Zhou, H. Gao, X. Xia, H. He, A. McMinn, M. Wang. 2021. *Effect and community structure in the oligotrophic Northwest Pacific*. Environmental Pollution. 283. 117088. 10.1016/j.envpol.2021.117088.

E

- [35] EEA Technical report 2012. *Particulate matter from natural sources and related reporting under the EU Air Quality Directive in 2008 and 2009*. Publications Office of the European Union, Luxembourg. 978-92-9213-325-2. 10.2800/55574.

- [36] E. Eker-Develi, A. Kideys, S. Tuğrul. 2006. *Role of Saharan dust on phytoplankton dynamics in the northeastern Mediterranean*. Marine Ecology. 314. 61-75. 10.3354/meps314061.
- [37] J. P. Engelbrecht, I. Menéndez, E. Derbyshire. 2014. *Sources of PM_{2,5} impacting on Gran Canaria, Spain*. CATENA. 117. 119-132. 10.1016/j.catena.2013.06.017.
- [38] M. R. EzhilKumar, S. Karthikeyan, E. Chianese, G. Tirimberio, A. Di Gilio, J. Palmisani, V. D. Miniero, P. Cotugno, A. Riccio. 2021. *Vertical transport of PM_{2,5} and PM₁₀ and its source identification in the Street canyons of Chennai metropolitan city, India*. Atmospheric Pollution Research. 12. 1. 173-183. 10.1016/j.apr.2020.08.032.

F

- [39] E. Federici, C. Petroselli, E. Montalbani, C. Casagrande, E. Ceci, B. Moroni, G. La Porta, S. Castellini, R. Selvaggi, B. Sebastiani, S. Crocchianti, I. Gandolfi, A. Franzetti, D. Cappelletti. 2018. *Airborne bacteria and persistent organic pollutants associated with an intense Saharan dust event in the Central Mediterranean*. Science of the Total Environment. 645. 401-410. 10.1016/j.scitotenv.2018.07.128.
- [40] I. Fernández-Olmo, C. Andecochea, S. Ruiz, J. A. Fernández-Ferreras, A. Irabien. 2016. *Local source identification of trace metals in urban/industrial mixed land-use areas with daily PM₁₀ limit value exceedances*. Atmospheric Research. 171. 92-106. 10.1016/j.atmosres.2015.12.010.
- [41] J. E. Figueruelo y M. Marino. 2004. *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*. Reverté, Barcelona. 84-291-7903-8.
- [42] G. Franchy, A. Ojeda, J. López-Cancio, S. Hernández-León. 2013. *Plankton community response to Saharan dust fertilization in subtropical waters off the Canary Islands*. Biogeosciences Discuss. 10. 17275-17307. 10.5194/bgd-10-17275-2013.
- [43] M. Franzese y A. Iuliana. 2019. *Hidden Markov Models. Encyclopedia of Bioinformatics and Computational Biology*. Academic Press. 978-0128114322. 10.1016/13978-0-12-809633-8.20488-3.
- [44] P. Fu, K. Kawamura, M. Kobayashi, B.R.T. Simoneit. 2012. *Seasonal variations of sugars in atmospheric particulate matter from Gosan, Jeju Island: Significant contributions of airborne pollen and Asian dust in spring*. Atmospheric Environment. 55. 234-239. 10.1016/j.atmosenv.2012.02.061.

G

- [45] R. Gallisai, F. Peters, G. Volpe, S. Basart, J. M. Baldasano. 2014. *Saharan dust deposition may affect phytoplankton growth in the Mediterranean Sea at Ecological Time Scales*. PLoS ONE. 9. 10. e110762. 10.1371/journal.pone.0110762.
- [46] S. Gao, W. Yang, H. Zhang, Y. Sun, J. Mao, Z. Ma, Z. Cong, X. Zhang, S. Tian, M. Azzi, L. Chen, Z. Bai. 2018. *Estimating representative background $PM_{2.5}$ concentration in heavily polluted areas using baseline separation technique and chemical mass balance model*. Atmospheric Environment. 174. 180-187. 10.1016/j.atmosenv.2017.11.045.
- [47] S. Gao, Z. Cong, H. Yu, Y. Sun, J. Mao, H. Zhang, Z. Ma, M. Azzi, W. Yang, Y. Jiang, L. Chen, Z. Bai. 2019. *Estimation of background concentration of PM in Beijing using a statistical integrated approach*. Atmospheric Pollution Research. 10. 3. 1309-1042. 10.1016/j.apr.2018.12.014.
- [48] R. Ghahremaninezhad, A. L. Norman, J. Abbat, M. Levasseur, J. L. Thomas. 2016. *Bio-genic, anthropogenic and sea salt sulfate size-segregated aerosols in the Arctic summer*. Atmospheric Chemistry and Physics. 16. 5191-5202. 10.5194/acp-16-5191-2016.
- [49] S. Ghosh, R. Rabha, M. Chowdhury, P. K. Padhy. 2018. *Source and chemical species characterization of PM_{10} and human health risk assessment of semi-urban, urban and industrial areas of West Bengal, India*. Chemosphere. 207. 626-636. 10.1016/j.chemosphere.2018.05.133.
- [50] P. Ginoux, J. M. Prospero, T. E. Gill, N. C. Hsu, M. Zhao. 2012. *Global-scale attribution of anthropogenic and natural dust sources and their emission rates based on Modis Deep Blue aerosol products*. Reviews of Geophysics. 50. 3005. 10.1029/2012RG000388.
- [51] V. Gluščić, M. Čačković, G. Pehnc, I. Bešlić. 2020. *Ionic composition of $PM_{2.5}$ particle fraction at a coastal urban background site in Croatia*. Atmospheric Pollution Research. 11. 12. 2202-2214. 10.1016/j.apr.2020.07.004.
- [52] G.P. Gobbi, F. Barnaba, L. Di Liberto, A. Bolignano, F. Lucarelli, S. Nava, C. Perrino, A. Pietrodangelo, S. Basart, F. Costabile, D. Dionisi, U. Rizza, S. Canepari, R. Sozzi, M. Morelli, M. Manigrasso, F. Drewnick, C. Struckmeier, K. Poenitz, H. Wille. 2019. *An inclusive view of Saharan dust advections to Italy and the Central Mediterranean*. Atmospheric Environment. 201. 246-256. 10.1016/j.atmosenv.2019.01.002.

- [53] Á. Gómez-Losada, J. C. M. Pires, R. Pino-Mejías. 2015. *Time series clustering for estimating particulate matter contributions and its use in quantifying impacts from deserts*. Atmospheric Environment. 117. 271-281. 10.1016/j.atmosenv.2015.07.027.
- [54] Á., Gómez-Losada. 2016. *Caracterización de la contaminación atmosférica debida a aportes antropogénicos y naturales mediante la aplicación de modelos de mixturas finitas, de Markov homogéneos y otras técnicas de minería de datos*. [Tesis Doctoral]. Universidad de Sevilla.
- [55] Á., Gómez-Losada, J. C. M. Pires, R. Pino-Mejías. 2016. *Characterization of background air pollution exposure in urban environments using a metric based on Hidden Markov Models*. Atmospheric Environment. 127. 255-261. 10.1016/j.atmosenv.2015.12.045.
- [56] Á., Gómez-Losada y J. C. M. Pires. 2020. *Estimation of particulate matter contributions from desert outbreaks in Mediterranean Countries (2015-2018) using the time series clustering method*. Atmosphere. 12. 5. 10.3390/atmos12010005.
- [57] S. K. Grange, A. C. Lewis, D. C. Carslaw. 2016. *Source apportionment advances using polar plots of bivariate correlation and regression statistics*. Atmospheric Environment. 145. 128-134. 10.1016/j.atmosenv.2016.09.016.
- [58] A. Gross, D. Palchan, M.D. Krom, A. Angert. 2016. *Elemental and isotopic composition of surface soils from key Saharan dust sources*. Chemical Geology. 442. 54-61. 10.1016/j.chemgeo.2016.09.001.
- [59] H. Guillou, F. J. Pérez-Torrado, A. R. Hansen-Machin, J. C. Carracedo, D. Gimeno. 2004. *The Plio-Quaternary volcanic evolution of Gran Canaria based on new K-Ar ages and magnetostratigraphy*. Journal of Volcanology and Geothermal Research. 135. 3. 221-246. 10.1016/j.jvolgeores.2004.03.003.
- [60] C. Guisande-González y A. Vaamonde-Lise. 2013. *Gráficos estadísticos y mapas con R*. Ediciones Díaz de Santos. 978-8499696102.

H

- [61] S. M.L. Hama, P. Kumar, R. M. Harrison, W. J. Bloss, M. Khare, S. Mishra, A. Namdeo, R. Sokhi, P. Goodman, C. Sharma. 2020. *Four-year assessment of ambient particulate matter and trace gases in the Delhi-NCR region of India*. Sustainable Cities and Society. 54. 102003. 10.1016/j.scs.2019.102003.

- [62] Hernández-Escamilla, J. P. Flores-Mangez, M. K. Shukla. 2015. *Particulate matter: capture and quantification in natural and anthropogenic sources*. Journal of Environmental & Analytical Toxicology. 5. 4. 10.4172/2161-0525.1000281.
- [63] N. Hooftman, L. Oliveira. M. Messagie, T. Coosemans, J. V. Mierlo. 2016. *Environmental analysis of petrol, diesel and electric passenger cars in a Belgian urban setting*. Energies. 9. 2. 84. 10.3390/en9020084.
- [64] H. Hosseinzadeh-Bandbafha, M. Tabatabaei, M. Aghbashlo, M. Khanali, A. Demirbas. 2018. *A comprehensive review on the environmental impacts of diesel/biodiesel additives*. Energy Conversion and Management. 174. 579-614. 10.1016/j.enconman.2018.08.050.

I

- [65] Instituto canario de estadística [consultado el 8 de diciembre de 2019]. Disponible de: <http://www.gobiernodecanarias.org/istac/jaxi-istac/menu.do?uripub=urn:uuid:febb02fd-d4fd-4e6d-bed4-0496d4a95f88>

J

- [66] J. Jaafari, K. Naddafi, M. Yunesian, R. Nabizadeh, M. S. Hassanvand, M. Shamsipour, M. G. Ghozikali, S. Nazmara, H. R. Shamsollahi, K. Yaghmaeian. 2021. *Associations between short term exposure to ambient particulate matter from dust storm and anthropogenic sources and inflammatory biomarkers in healthy young adults*. Science of the Total Environment. 761. 144503. 10.1016/j.scitotenv.2020.144503.
- [67] M. Jaafar, R. Baalbaki, R. Mrad, N. Daher, A. Shihadeh, C. Sioutas, N. A. Saliba. 2014. *Dust episodes in Beirut and their effect on the chemical composition of coarse and fine particulate matter*. Science of the Total Environment. 496. 75-83. 10.1016/j.scitotenv.2014.07.018.
- [68] S. Jain, S. S. K. Sharma, N. Choudhary, R. Masiwal, M. Saxena, A. Sharma, T. andal, A. Gupta, N. C. Gupta, C. Sharma. 2017. *Chemical characteristics and source apportionment of PM_{2,5} using PCA/APCS, UNMIX and PMF at an urban site of Delhi, India*. Environment Science and Pollution Research. 24. 14637-14656. 10.1007/s11356-017-8925-5.
- [69] S. Jain, S.K. Sharmaa, T.K. Mandal, M. Saxenaa. 2018. *Source apportionment of PM₁₀ in Delhi, India using PCA/APCS, UNMIX and PMF*. Particuology. 37. 107-118.

- [70] S. Jain, S. K. Sharma, N. Vijayan, T. K. Mandal. 2020. *Seasonal characteristics of aerosols ($PM_{2,5}$ and PM_{10}) and their source apportionment using PMF: a four year study over Delhi, India*. Environmental Pollution. 262. 114337. 10.1016/j.envpol.2020.114337
- [71] K. Juda-Rezler, M. Reizer, K. Maciejewska, B. Błaszczak, K. Klejnowski. 2020. *Characterization of atmospheric $PM_{2,5}$ sources at a Central European urban background site*. Science of the Total Environment. 713. 136729. 10.1016/j.scitotenv.20.136729.

K

- [72] M. Kang, H. Guo, P. Wang, P. Fu, Q. Ying, H. Liu, Y. Zhao, H. Zhang. 2019. *Characterization and source apportionment of marine aerosols over the East China Sea*. Science of the Total Environment. 651. Part.2. 2679-2688. 10.1016/j.scitotenv.2018.10.174.
- [73] M.P. Keuken, M. Moerman, M. Voogt, M. Blom, E.P. Weijers, T. Röckmann, U. Dusek. 2013. *Source contributions to $PM_{2,5}$ and PM_{10} at an urban background and a street location*. Atmospheric Environment. 71. 26-35. 10.1016/j.atmosenv.2013.01.032.
- [74] S. Y. Kyung y S. H. Jeang. 2020. *Particulate-matter related respiratory disease*. Tuberculosis and respiratory disease. 83. 2. 116-121. 10.4046/trd.2019.0025.

L

- [75] K. Lakorai, H. Ali-Khodja, S. Khardi, F. Bencharif-Madani, L. Naidja, M. Bouziane. 2021. *Influence of mineral dust on the concentration and composition of PM_{10} in the city of Constantine*. Aeolian Research. 50. 100677. 10.1016/j.aeolia.2021.100677.
- [76] F. Layer, C. Bellis, A. Barowiak. 2011. *A quality assurance and control program for $PM_{2,5}$ and PM_{10} measurements in European Air Quality Monitoring Networks*. JRC Scientific and Technical Reports. Publications Office of the European Union, Luxembourg. EUR 24851 EN. 978-92-79-20481-4 (pdf). 10.2788/31381.
- [77] Y. Lee, J. Park, P. Kim, Y. S. Ghim. 2021. *New particle formation and diurnal variations in number concentrations at a rural site downwind of Seoul, Korea*. Atmospheric Pollution Research. 12. 3. 214-223. 10.1016/j.apr.2021.01.014.
- [78] T. C. Li, C. S. Yuan, C. H. Hung, H. Y. Lin, H. C. Huang, C. L. Lee. 2016. *Chemical characteristics of marine fine aerosols over sea and at offshore islands during three cruise*

- sampling campaigns in the Taiwan strait-Sea salts and anthropogenic particles*. Atmospheric chemistry and physics. Discussion. 10.5194/acp.216-384.
- [79] W. Li, H. Dryfhout-Clark, H. Hung. 2020. *PM₁₀-bound trace elements in the Great Lakes Basin (1988-2017) indicates effectiveness of regulatory actions, variations in sources and reduction in human health risks*. Environment International. 143. 106008. 10.1016/j.envint.2020.106008.
- [80] H. Li, Y. Chen, S. Zhou, F. Wang, T. Yang, Y. zhu, Q. Ma. 2021. *Change of dominant phytoplankton groups in the eutrophic coastal sea due to atmospheric deposition*. Science of the Total Environment. 20. 753. 141961. 10.1016/j.scitotenv.2020.141961.
- [81] A. Lomoschitz, J. Meco, J. Corominas. 2004. *The Barranco de Tirajana basin, Gran Canaria (Spain). A major erosive landform caused by large landslides*. Geomorphology. 42. 1-2. 117-130. 10.1016/S0169-555X(01)00078-2.

M

- [82] K. R. Mackey, K. N. Buck, J. R. Casey, A. Cid, M. W. Lomas, Y. Sohrin. 2012. *Phytoplankton responses to atmospheric metal deposition in the coastal and open-ocean Sargasso Sea*. Frontiers in microbiology. 3. 10.3389/fmicb.2012.00359.
- [83] N. Mahowald, M. Hamilton, S. Douglas, K. R. M. Moore, J. K. Baker, A. R. Scanza, R. A. Zhang. 2019. *Aerosol trace metal leaching and impacts on marine microorganisms*. Nature Communications, 9. 10.1038/s41467-018-04970-7.
- [84] P. E. Mallet, O. Pujol, J. Brioude, S. Evan, A. Jensen. 2018. *Marine aerosol distribution and variability over the pristine Southern Indian Ocean*. Atmospheric Environment. 182. 17-30. 10.1016/j.atmosenv.2018.03.016.
- [85] F. Mandija, V. Chavez, R. Nieto, M. Sicard, V. Danylevsky, J. Añel, L. Gimeno. 2018. *The climatology of dust events over European continent using data of the BSC-DREAM8b model*. Atmospheric Research. 2009. 114-162. 10.1016/j.atmosres.2018.03.006.
- [86] M. Manousakas, E. Diapouli, H. Papaefthymiou, A. Migliori, A.G. Karydas, R. Padilla-Alvarez, M. Bogovac, R.B. Kaiser, M. Jaksic, I. Bogdanovic-Radovic, K. Eleftheriadis. 2015. *Source apportionment by PMF on elemental concentrations obtained by PIXE analysis of PM₁₀ samples collected at the vicinity of lignite power plants and mines in Megalopolis*,

- Greece. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 349. 114-124. 10.1016/j.nimb.2015.02.037.
- [87] E. Martín, O. Fernández, J. Atienza. 2015. *La docencia en ciencias medioambientales en la Universidad Autónoma de Madrid: teoría y práctica*. Formación universitaria. 8. 03-12. 10.4067/S0718-50062015000600002.
- [88] L. Massimi, M. E. Conti, G. Mele, M. Ristorini, M^a. L. Astolfi, S. Canepari. 2019. *Lichen transplants as indicators of atmospheric element concentrations: a high spatial resolution comparison with PM₁₀ samples in a polluted area (Central Italy)*. Ecological indicators. 101. 759-769. 10.1016/j.ecolind.2018.12.051.
- [89] Method IO-3. Chemical species analysis of filter-collected suspended particulate matter (SPM). Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air. Center for Environmental Research Information Office of Research and Development. US. Environment Protection Agency (EPA). Cincinnati, OH 45268. 1999.
- [90] M. Mircea, G. Calori, G. Pirovano, C. Bellis. 2020. *European guide on air pollution source apportionment for particulate matter with source oriented models and their combined use with receptor models*. EUR 30082 EN. Publications Office of the European Union, Luxembourg. ISBN: 978-92-76-10698-2. 10.2760/470628 (online).
- [91] Chemical nature of PM_{2,5} and PM₁₀ in the coastal urban Xiamen, China. Insights into the impacts of shipping emissions and health risk. Atmospheric Environment, 2020.
- [92] G. Mohammed, G. Karani, D. Mitchell. 2017. Trace elemental composition in PM₁₀ and PM_{2,5} collected in Cardiff, Wales. Energy Procedia. 111. 540-547. 10.1016/j.egypro.2017.03.216.
- [93] H. Morillas, M. Maguregui, C. Paris, L. Bellot-Gurlet, P. Colomban, J. M. Madariaga. 2015. *The role of marine aerosol in the formation on (double) sulfate/nitrate salts in plasters*. Microchemical Journal. 123. 148-157. 10.1016/j.microc.2015.06.004.
- [94] H. Morillas, M. Maguregui, C. García-Florentino, I. Marcaida, J. M. Madariaga. 2016. *Study of particulate matter from primary/secondary marine aerosol and anthropogenic sources collected by a self-made passive sampler for the evaluation of the dry deposition impact on built heritage*. Science of the Total Environment. 550. 285-296. 10.1016/j.scitotenv.2016.01.080.

- [95] H. Morillas, M. Maguregui, C. García-Florentino, I. Marcaida, J. M. Madariaga. 2020. *The influence of marine environment on the conservation state of Built Heritage*. Science of the Total Environment. 745. 140899. 10.1016/j.scitotenv.2020.140899.

N

- [96] N. N. Naing y H. K. Lee. 2020. *Microextraction and analysis of contaminants adsorbed on atmospheric fine particulate matter: A review*. Journal of Chromatography A. 1627. 461433. 10.1016/j.chroma.2020.461433.
- [97] E. A. Nagul, I. D. McKelvie, P. Worsfold, S. D. Kolev. 2015. *The molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: Opening the black box*. Analytica Chimica Acta. 890. 60-82. 10.1016/j.aca.2015.07.030.
- [98] B. B. Neupane, A. Sharma, B. Giri, M. K. Joshi. 2020. *Characterization of airborne dust samples collected from core areas of Kathmandu Valley*. Heliyon. 6. 4. e03791. 10.1016/j.heliyon.2020.e03791.
- [99] J. K. Nøjgaard, Q. T. Nguyen, M. Glasius, L. L. Sørensen. 2012. *Nucleation and Aitken mode atmospheric particles in relation to O₃ and NO_x at semirural background in Denmark*. Atmospheric Environment. 49. 275-283. 10.1016/j.atmosenv.2011.11.040.
- [100] L. Novack, Y. Shenkar, A. Shtein, I. Kloog, B. Sarov, V. Novack. 2019. *Anthropogenic or non-anthropogenic particulate matter: Which one is more dangerous and how to differentiate between the effects?*. Chemosphere. 240. 124954. 10.1016/j.chemosphere.2019.124954.
- [101] S. Nowak, S. Lafon, S. Caquineau, E. Journet, B. Laurent. 2018. *Quantitative study of the mineralogical composition of mineral dust aerosol by X-ray diffraction*. Talanta. 186. 133-139. 10.1016/j.talanta.2018.03.059.

O

- [102] F. Oduber, A.I. Calvo, C. Blanco-Alegre, A. Castro, T. Nunes, C. Alves, M. Sorribas, D. Fernández-González, A.M. Vega-Maray, R.M. Valencia-Barrera, F. Lucarelli, S. Nava, G. Calzolari, E. Alonso-Blanco, B. Fraile, P. Fialho, E. Coz, A.S.H. Prevot, V. Pont, R. Fraile. 2019. *Unusual Winter Saharan dust intrusions at Northwest Spain: air quality, radioactive and health impacts*. Science of the Total Environment. 669. 213-228. 10.1016/j.scitotenv.2019.02.305.

P

- [103] T. Palomar, A. Chabas, D. M. Bastidas, D. de la Fuente, A. Verney-Carron. 2017. *Effect on marine aerosols on the alteration of silicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids. 471. 328-337. 10.1016/j.jnoncrysol.2017.06.013.
- [104] St. Pateraki, V.D. Assimakopoulos, A. Bougiatioti, G. Kouvarakis, N. Mihalopoulos, Ch. Vasilakos. 2012. *Carbonaceous and ionic compositional pattern of fine particles over a n urban Mediterranean area*. Science of the Total Environment. 424. 251-263. 10.1016/j.scitotenv.2012.02.046.
- [105] A. Pattantyus, S. Businger, S. Howell. 2018. *Review of sulfur dioxide to sulfate aerosol chemistry at Kilauea Volcano, Hawai'i*. Atmospheric Environment. 185. 10.1016/j.atmosenv.2018.04.055.
- [106] A. Paytan, K. R. M. Mackey, Y. Chen, I. D. Lima, S. C. Doney, N. Mahowald, R. Labiosa, A. F. Post. 2009. *Toxicity of atmospheric aerosols on marine phytoplankton*. 106. 12. 4601-4605. 10.1073/pnas.0811486106.
- [107] C.M. Payus, C. Jikilim, J. Sentian. 2020. *Rainwater chemistry of acid precipitation occurrences due to long-range transboundary hazw pollution and prolonged drought events during southwest monsoon season: climate change driven*. Heliyon. 6. 9. e04997. 10.1016/j.heliyon.2020.e04997.
- [108] C. Pio, C. Alves, T. Nunes, M. Cerqueira, F. Lucarelli, S. Nava, G. Calzolari, V. Gianelle, C. Colombi, F. Amato, A. Karanasiou, X. Querol. 2020. *Source apportionment of PM_{2,5} and PM₁₀ by Ionic and Mass Balance (IBM) in a traffic-influenced urban atmosphere in Portuga*. Atmospheric Environment. 223. 117217. 10.1016/j.atmosenv.2019.117217.
- [109] J. Proost, R. Santoro, S. Abu Jeriban, I. Guiot. 2008. *Spectrophotometric determination of silicon in ultrapure, dilute hydrofluoric acid solutions*. Microchemical Journal. 89. 1. 48-51. 10.1016/j.microc.2007.11.004.
- [110] T. Pulles, H. D. van der Gon, W. Appelman, M. Verheul. 2012. *Emission factors for heavy metals from diesel and petrol used in European vehicles*. Atmospheric Environment. 61. 641-651. 10.1016/j.atmosenv.2012.07.022.
- [111] V. C. Pun, L. Tian, K. Ho. 2017. *Particulate matter from re-suspended mineral dust and emergency cause-specific respiratory hospitalizations in Hong Kong*. Atmospheric Environment. 165. 191-197. 10.1016/j.atmosenv.2017.06.038.

R

- [112] L. R. Rabiner. 1989. A tutorial on Hidden Markov Models and select applications in speech recognition. Reading in speech recognition. Morgan Kaufman Publisher Inc. San Francisco, CA, USA. 267-296.
- [113] A. Rahman, C. Luo, M. H. R. Khan, J. Ke, V. Thilakanayaka, S. Kumar. 2019. *Influence of atmospheric $PM_{2,5}$, PM_{10} , O_3 , CO , NO_2 , SO_2 and meteorological factors on the concentration or airborne pollen in Guangzhou, China*. Atmospheric Environment. 212. 290-304. 10.1016/j.atmosenv.2019.05.049.
- [114] C. Reche, M. Viana, M. Pandolfi, A. Alastuey, T. Moreno, F. Amato, A. Ripoll, X. Querol. 2012. *Urban NH_3 levels and sources in a Mediterranean environment*. Atmospheric Environment. 57. 153-164. 10.1016/j.atmosenv.2012.04.021.
- [115] S. Rodríguez, G. Calzolari, M. Chiari, S. Nava, M. I. García, J. López-Solano, C. Marrero, J. López-Darias, E. Cuevas, S. Alonso-Pérez, N. Prats, F. Amato, F. Lucarelli, X. Querol. 2020. *Rapid changes of dust geochemistry in the Saharan Air Layer linked to sources and meteorology*. Atmospheric Environment. 223. 117186. 10.1016/j.atmosenv.2019.117186.
- [116] G. Rolph, A. Stein, B. Stunder. 2017. *Real-time Environmental Applications and Display sYstem: READY*. Environmental Modelling and Software. 95. 210-228. 10.1016/j.envsoft.2017.06.025.

S

- [117] B. Sadeghi, Y. Choi, S. Yoon, J. Flynn, A. Kotsakis, S. Lee. 2020. *The characterization of fine particulate matter downwind of Houston: using integrated factor analysis to identify anthropogenic and natural sources*. Environmental Pollution. 262. 114345. 10.1016/j.envpol.20.114345.
- [118] G. S. Saggi, S. K. Mittal. 2020. *Source apportionment of PM_{10} by positive matrix factorization model at a source region of biomass burning*. Journal of Environmental Management. 266. 110545. 10.1016/j.jenvman.2020.110545.
- [119] L. Schneider, M. Mariani, K. Saunders, W. Maher, J. Harrison, M. S. Fletcher, A. Zawadzki, S. Haberle. 2018. *How significant is atmospheric metal contamination from mining activity adjacent to the Tasmanian Wilderness World Heritage Area? A spatial analysis of*

- metal concentrations using air trajectories models*. Science of the Total Environment. 656. 10.1016/j.scitotenv.2018.11.241.
- [120] L. Scrucca. 2016. *Identify connected components in Gaussian finite mixture models for clustering*. Computational Statistics and Data Analysis. 93. 5-17. doi.org/10.1016/j.csda.2015.01.006.
- [121] L. Scrucca, M. Fop, T. B. Murphy, A. E. Raftery. 2016. *mclust 5: clustering, classification and density estimation using Gaussian finite mixture models*. The R Journal. 8. 1. 289-317. 10.32614/RJ-2016-021.
- [122] J. G. Speight. 2017. *Industrial inorganic chemistry*. Environmental Inorganic Chemistry for Engineers. Capther Three. 111-169. 9780128498910. 10.1016/B978-0-12-849791-0.00003-5.
- [123] M. Soni, S. Payra. S. Verma. 2018. *Particulate matter estimation over a semi-arid region Jaipur, Indica using satellite AOD and meteorological parameters*. Atmospheric Pollution Research. 9. 5. 949-958. 10.1016/j.apr.2018.03.001.
- [124] B. Srimuruganandam y S. M. Shiva Nagendra. 2012. *Application of positive matrix factorization in characterization of PM_{10} and $PM_{2,5}$ emission sources at urban roadside*. Chemosphere. 88. 1. 120-130. 10.1016/k. chemosphere.2012.02.083.
- [125] M. Stafoggia, S. Zauli-Sajani, J. Pey, E. Samoli, E. Alessandrini, X. Basagaña, A. Cerignliaro, M. Chiusolo, M. Demaria, J. Díaz, A. Faustini, K. Katsouyanni, A. G. Kelessis, C. Linares, S. Marchesi, S. Medina, P. Pandolfi, N. Pérez, X. Querol, G. Randi, A. Ranzi, A. Tobias, F. Forastiere, and the MED-PARTICLES Study Group. 2016. *Desert dust outbreaks in Southern Europe: contribution to daily PM_{10} concentrations and short-term associations with mortality and hospital admissions*. Environmental Health Perspectives. 124. 4. 10.1089/ehp.1409164.
- [126] A. F. Stein, R. R. Draxler, G.D. Rolph, B. J. B. Stunder, M. D. Cohen, F. Ngan. 2015. *NOAA's HYSPLIT Atmospheric transport and dispersion modeling system*. Bulletin of the American Meteorological Society. 96. 12. 2059-2077. 10.1175/BAMS-D-14-00110.1
- [127] L. Su, Z. Yuan, J. C. H. Fung, A. K. H. Lau. 2015. *A comparison of HYPLIT backward trajectories generated from two GDAS datasets*. Science of the Total Environment. 506-507. 10.1016/j.scitotenv.2014.11.072.

T

- [128] Theodorsson-Norheim. 1986. *Kruskal-Wallis test: BASIC computer program to perform nonparametric one-way analysis of variance and multiple comparisons on ranks of several independent samples*. Computer Methods and Programs in Biomedicine. 23. 1. 57-62. 10.1016/0169-2607(86)90081-7.
- [129] A. Thorpe y R. M. Harrison. 2008. *Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review*. Science of the Total Environment. 400. 1-3. 270-282. 10.1016/j.scitotenv.2008.06.007.
- [130] H. Z. Tian, L. Lu, K. Cheng, J. M. Hao, D. Zhao, Y. Wang, W. X. Jia, P. P. Qiu. 2012. *Anthropogenic atmospheric nickel emissions and its distribution characteristics in China*. Science of the Total Environment. 417-418. 148-157. 10.1016/j.scitotenv.2011.11.069.
- [131] V. R. Troll y J. C. Carracedo. 2016. *The Geology of the Canary Islands. Chapter 6: The Geology of Gran Canaria*. Elsevier. 357-481. 9780128096635. 10.1016/B978-0-12-809663-5.00006-2.

V

- [132] V. H. Valencia, O. Hertel, M. Ketznel, G. Levin. 2020. *Modeling urban background air pollution in Quito, Ecuador*. Atmospheric Pollution Research. 11. 4. 646-666. 10.1016/j.apr.2019.12.014.
- [133] M. van der Does, A. Pourmand, A. Sharifi, J. B. W. Stuut. 2018. *North African mineral dust across the tropical Atlantic Ocean: insights from dust particle size, radiogenic Sr-Nd-Hf isotopes and rare earth elements (REE)*. Aeolian Research. 33. 106-116. 10.1016/j.aeolian.2018.06.001.
- [134] W. N. Venables y B. D. Ripley. 2002. *Modern Applied Statistics with S*. Fourth Edition. Springer, New York. ISBN 0-387-95457-0.
- [135] M. Viana. 2003. *Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias (Tesis Doctoral)*. Universidad de Barcelona.
- [136] M. Viana, T.A.J. Kuhlbusch, X. Querol, A. Alastuey, R.M. Harrison, P.K. Hopke, W. Winiwarter, M. Vallius, S. Szidat, A.S.H. Prévôt, C. Hueglin, H. Bloemen, P. Wählin, R.

- Vecchi, A.I. Miranda, A. Kasper-Giebl, W. Maenhaut, R. Hitzemberger. 2008. *Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results*. Journal of Aerosol Science. 39. 10. 827-849. 10.1016/j.jaerosci.2008.05.007.
- [137] I. Visser y M. Speekenbrik. 2010. *depmixS4: An R package for Hidden Markov Models*. Journal of Statistical Software. 36. 7. 1-21. 10.18667/jss.v0.36.i07.
- [138] H. von Suchodoletz, B. Glaser, T. Thrippleton, T. Broder, U. Zang, R. Eigenmann, B. Kopp, M. Reichert, Z. Ludwig. 2013. *The influence of Saharan dust deposits on La Palma soil properties (Canary Islands, Spain)*. CATENA. 103. 44-52. 10.1016/j.catena.2011.07.005
- [139] T. V. Vu, J. M. Delgado-Saborit, R. M. Harrison. 2015. *Review: particles number size distributions from seven major sources and implications for source apportionment studies*. Atmospheric Environment. 122.114-132. 10.1016/j.atmosenv.2015.09.027.

W

- [140] J. Wang y S. Ogawa. 2015. *Effects of meteorológica conditions on $PM_{2,5}$ concentrations in Nagasaki, Japan*. International Journal of Environment Research and Public Health. 12. 9089-9101. 10.3390/ijerph12080989.
- [141] Y. Wang, J. Zhang, Z. Bai, W. Yang, H. Zhang, J. Mao, Y. Sun, Z. Ma, J. Xiao, S. Gao, L. Chen. 2019. *Background concentrations of PM_s in Xinjiang, West China: an estimation based on meteorological filter method and Eckhardt algoritm..* Atmospheric Research. 215. 141-148. 10.1016/j.atmosres.2018.09.008.
- [142] S. H. Wang, R. Y. Hung, N. H. Lin, Á Gómez-Losada, J. C. M Pires, K. Shimada, S. Hatakeyama, A. Takami. 2020. *Estimation of background $PM_{2,5}$ concentrations for an air-polluted environment*. Atmospheric Research. 231. 104636. 10.1016/j.atmosres.2019.104636.
- [143] S. Wang, Y. Ji, J. Zhao, L. Zhang, Y. Li. 2020. *Sources and exposure risk of trace elements for traffic policemen in roadside locations*. Transportation Research Part D. Transport and Environment. 78. 102176. 10.1016/j.trd.2019.11.005.
- [144] J. M. Wang, C. H. Jeong, N. Hilker, R. M. Healy, U. Sofowote, J. Deboasz, Y. Su, A. Munoz, G. J. Evans. 2021. *Quantifying metal emissions from vehicular traffic using real world emission factors*. Environmental Pollution. 268. Part A. 115805. 10.1016/j.envpol.2020.115805.

- [145] M. Wawer, T. Magiera, M. Jabłońska, J. Kowalska, M. Rachwał. 2020. *Geochemical characteristics of solid particulates deposited on experimental plots established for traffic pollution monitoring in different countries*. Chemosphere. 260. 127575. 10.1016/j.chemosphere.2020.127575.
- [146] J. G. Wilson, S. Kingham, J. Pearce, A. P. Sturman. 2005. *A review of intraurban variations in particulate air pollution: implications for epidemiological research*. Atmospheric Environment. 39. 34. 6444-6462. 10.1016/j.atmosenv.2005.07.030.
- [147] J. F. Wu, L. Li, C. Liu, H. Y. Xiao. 2020. *Enhanced biomass burning as a source of aerosol ammonium over cities in Central China in autumn*. Environmental Pollution. 266. 125278. 10.1016/j.envpol.2020.115278.
- [148] S. H. Wu, M. J. Cai, C. Xu, N. Zhang, J. B. Zhou, J. P. Yan, J. J. Schwab, C. S. Yuan. 2020. *Chemical nature of PM_{2,5} and PM₁₀ in the coastal urban Xiamen, China: insights into the impacts of shipping emissions and health risk*. Atmospheric Environment. 227. 117383. 10.1016/j.atmosenv.2020.117383.

X

- [149] J. Xu, Y. Q. Deng, Y. Luo, W. Mao, X. J. Yang, Y. F. Han. 2013. *Operando Raman spectroscopy and kinetic study of low-temperature CO oxidation on an α -Mn₂O₃ nanocatalyst*. Journal of Catalysis. 300. 225-234. 10.1016/j.jcat.2013.01.010.
- [150] J. S. Xu, M. X. Xu, C. Snape, J. He, S. N. Behera, H.H. Xu, D. S. Ji, C. J. Wang, H. Yu, H. Xiao, Y. J. Jiang, B. Qi, R. G. Du. 2017. *Temporal and spatial variation in major ion chemistry and source identification of secondary inorganic aerosols in Northern Zhejiang Province, China*. Chemosphere. 179. 316-330. 10.1016/j.chemosphere.2017.03.119.

Y

- [151] K. Yadav, S. Vvss, D. Rao, M. Kumar. 2016, *Influence of atmospheric dry deposition of inorganic nutrients on phytoplankton biomass in the coastal Bay of Bengal*. Marine Chemistry. 187. 10.1016/j.marchem.2016.10.004.
- [152] T. Yang, Y. Chen, S. Zhou, H. Li. 2019. *Impacts of aerosol copper on marine phytoplankton: a review*. Atmosphere. 10. 414. 10.3390/atmos10070414.

- [153] S. Yatkin y A. Bayram. 2008. *Determination of major natural and anthropogenic source profiles for particulate matter and trace elements in Izmir, Turkey*. Chemosphere. 71. 4. 685-696. 10.1016/j.chemosphere.2007.10.070.
- [154] Z. Ye, X. Guo, L. Cheng, S. Cheng, D. Chen, W. Wang, B. Liu. 2019. *Reducing PM_{2,5} and secondary inorganic aerosols by agricultural ammonia emission mitigation within the Beijing-Tianjin-Hebei region, China*. Atmospheric Environment. 219. 116989. 10.1016/j.atmosenv.2019.116989.
- [155] Y. Yu, X. Chen, W. Gao, D. Wu, A. Castel. 2019. *Impact of atmospheric marine environment on cementitious materials*. Corrosion Science. 148. 366-378. 10.1016/j.corsci.2018.12.021.

Z

- [156] J. Zabalza, D. Ogulei, P. Hopke, J. Lee, I. Hwang, X. Querol, A. Alastuey, J. Santamaria. 2006. *Concentration and sources of PM₁₀ and its constituents in Alsasua, Spain*. Water, Air and Soil Pollution. 147. 385-404. 10.1007/s11270-006-9136-8.
- [157] H. Zhang, J. Hu, M. Kleeman, Q. Ying. 2014. *Source apportionment of sulphate and nitrate particulate matter in the Eastern United States and effectiveness of emission control programs*. Science of the Total Environment. 490. 171-181. 10.1016/j.scitotenv.2014.04.064.
- [158] J. Zhang, L. Tong, Z. Huang, H. Zhang, M. He, X. Dai, J. Zheng, H. Xiao. 2018. *Seasonal variation and size distributions of water-soluble inorganics ions and carbonaceous aerosols at a coastal site in Ningbo, China*. Science of the Total Environment. 639. 793-803. 10.1016/j.scitotenv.2018.05.183
- [159] J. Zhang, J. Peng, C. Song, C. Ma, Z. Men, J. Wu, L. Wu, T. Wang, X. Zhang, S. Tao, S. Gao, P. K. Hopke, H. Mao. 2020. *Vehicular non-exhaust particulate emissions in Chinese megacities: sources profiles, real-world emission factors and inventories*. Environmental Pollution. 266. 2. 115268. 10.1016/j.envpol.2020.115268.
- [160] C. Zhang, Z. Shi, J. Zhao, Y. Zhang, Y. Yu, Y. Mu, X. Yao, L. Feng, F. Zhang, Y. Chen, X. Liu, J. Shi, H. Gao. 2021. *Impact of air emissions from shipping on marine phytoplankton growth*. Science of the Total Environment. 769. 145488. 10.1016/j.scitotenv.2021.145488.

- [161] M. Zhao, J. Xu, A. Li, Y. Mei, X. Ge, X. Liu, L. Wei, Q. Xu. 2020. *Multiple exposure pathways and urinary chromium in residents exposed to chromium*. Environment International. 141. 105753. 10.1016/j.envint.2020.105753.
- [162] M. Zhou, Y. Zhang, Y. Han, J. Wu, X. Du, H. Xu, Y. Feng, S. Han. 2018. *Spatial and temporal characteristics of PM_{2,5} acidity during autumn in marine and coastal area of Bohai Sea, China, based on two-size contrast*. Atmospheric Research. 202. 196-204. 10.1016/j.atmosres.2017.11.014.
- [163] A. Zugasti y Quintana M. J. 2008. *Evaluación de la exposición laboral a aerosoles (IV): selección del elemento de retención*. Nota Técnica de Prevención. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT).