

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO DEL AEROSOL PARTICULADO EN LA
CIUDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**

ANTONIO JOSÉ VERA CASTELLANO

Las Palmas de Gran Canaria, Septiembre de 1992

Título de la tesis:

***ESTUDIO DEL AEROSOL PARTICULADO EN LA
CIUDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA***

Thesis title:

***STUDY OF THE PARTICLE AEROSOL IN THE CITY OF
LAS PALMAS DE GRAN CANARIA***

Resumen

El objeto de la presente tesis ha sido el de conocer el estado que presenta el aerosol en la ciudad de Las Palmas de G.C. para lo cual hemos realizado un estudio abordando aspectos tanto físicos como químicos.

Se da una visión general del mundo de los aerosoles, y se define el diseño de la propia red de muestreo y los métodos de análisis empleados para lograr su caracterización química.

Posteriormente, se analizan los resultados experimentales obtenidos, empezando por aquellos que conducen a su caracterización física.

La caracterización química nos ha llevado a conocer aspectos tales como las fuentes que contribuyen a la presencia en nuestra atmósfera de los diferentes aerosoles estudiados: total, orgánico y metálico.

Se finaliza con la exposición de las conclusiones obtenidas.

01-1992/93

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

UNIDAD DE TERCER CICLO Y POSTGRADO

Reunido el día de la fecha, el Tribunal nombrado por el Excmo. Sr. Rector Magfco. de esta Universidad, el aspirante expuso esta TESIS DOCTORAL.

Terminada la lectura y contestadas por el Doctorando las objeciones formuladas por los señores jueces del Tribunal, éste calificó dicho trabajo con la nota de ~~NOTA CUI AUREA~~ (100)

Las Palmas de G. C., a 17 de octubre de 1992

El Presidente: Dr. D. Enrique Casassas Simó,

La Secretaria: Dra. Dña. Concepción Ling Ling,

El Vocal: Dr. D. Sergio González y González,

El Vocal: Dr. D. Juan Antonio Peña Quintana,

El Vocal: Dr. D. Juan Emilio González y González

El Doctorando: D. Antonio José Vera Castellano,

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS G.C.
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDIO DEL AEROSOL
PARTICULADO EN LA
CIUDAD DE LAS PALMAS
G.C.**

ANTONIO JOSÉ VERA CASTELLANO

SEPTIEMBRE 1992

**JOSÉ ANTONIO LÓPEZ CANCIO, CATEDRÁTICO DE
QUÍMICA ANALÍTICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS
PALMAS DE GRAN CANARIA**

CERTIFICO:

Que la presente Memoria titulada "ESTUDIO DEL AEROSOL PARTICULADO EN LA CIUDAD DE LAS PALMAS G.C.", que presenta el Ingeniero ANTONIO JOSÉ VERA CASTELLANO, para optar al grado de Doctor Ingeniero Industrial, por esta Universidad, ha sido realizada en los laboratorios de la Sección de Química Analítica (ETSII) bajo mi dirección y autorizo con esta fecha su presentación.

Y para que así conste y en cumplimiento de la legislación vigente, expido el presente certificado en Las Palmas de G.C., a 1 de Septiembre de 1992.

Reconocimientos.

Es difícil expresar en unas pocas líneas mi agradecimiento hacia todos aquellas personas que, desde qué a finales del año 1988 empezó a plasmarse la idea de realizar éste trabajo hasta su culminación en 1992, han colaborado en el mismo de una u otra forma.

Con todo, las primeras palabra van a ir dirigidas a mi Director de Tesis, además de compañero y amigo, José Antonio López Cancio, verdadero artífice e impulsor de la misma, gracia a cuyos consejos, paciencia y trabajo he podido ir sorteando todos aquellos obstáculos que han aparecido durante su realización.

Mi reconocimiento a los compañeros: Concepción F. Ling, José Corujo Jiménez, José Monzón Verona, Marcos González Corvo y Alvaro Gómez Sabucedo que me han prestado su ayuda en todo momento y de una forma desinteresada.

Agradezco especialmente la colaboración prestada por Néstor Florido, Dunia Mentado y Samuel Mentado así como la de todos aquellos alumnos de la ETSII que han cooperarado en la realización de la toma de muestras, - a veces en condiciones meteorológicas adversas y siempre en horas intempestivas -, sin cuyo concurso no habría podido acabar la tesis.

Agradezco a la Dirección General de Política Energética (G.A.C.) la ayuda económica prestada, sin la cual no hubiera sido posible comenzar el trabajo.

Asimismo agradezco al Colegio Oficial de Ingenieros Industriales de Canarias la aportación económica realizada.

Mi agradecimiento también al Centro Meteorológico de Las Palmas G.C. por las facilidades dadas para que pudiéramos acceder a toda la información meteorológica usada en este trabajo.

Por último, no quisiera finalizar sin mostrar mi más profunda gratitud hacia los siguientes centros e instituciones: C.P. Federico García Lorca, Instituto de Bachillerato de la Isleta, Instituto de Formación Profesional Mesa y López, Cáritas Diocesana, Centro Insular de Cultura del Cabildo Insular de G.C., Colegio de las Salesianas y Casas Consistoriales del Ayuntamiento de Las Palmas de G.C., que nos han permitido hacer uso de sus instalaciones para poder efectuar las tomas de muestras.

A Mary Carmen.

*A mis padres y a la
memoria de sus padres.*

INDICE

1. INTRODUCCION

1.1. La Contaminación como Problema	1
1.2. Efectos de la Contaminación	7
1.3. El Aerosol	9
1.4. Objeto del Presente Estudio	13

2. DESCRIPCION EXPERIMENTAL

2.1. Selección de los Muestreadores	22
2.2. Selección de los Filtros	26
2.3. Equipos Utilizados	30
2.4. Selección de la Fracción a Estudio	30
2.5. Recolección de las Muestras	31
2.6. Técnicas de Análisis en Química Ambiental	33
2.6.1. Técnicas en Uso	34
2.6.2. Técnicas Adoptadas	38
2.6.3. Procedimientos	39

3. ESTUDIO FISICO DEL AEROSOL

3.1. Caracterización del Aerosol	53
3.1.1. Clasificación de las Partículas del Aerosol Atmosférico	53
3.1.2. Clasificación de las Partículas del Aerosol de Las Palmas	54
3.1.3. Distribución por Tamaños del Aerosol	63

4. ESTUDIO QUIMICO DEL AEROSOL

PARTICULAS EN SUSPENSION

4.1. Estudio Global de las Concentraciones	75
4.1.1. Iones Metálicos y MST	77
4.2. Variación Estacional	81
4.3. Leyes de Distribución	92
4.3.1. Análisis de las Distribuciones de Frecuencias	115
4.4. Análisis de Tiempos Medios	116
4.4.1. Resultados	121
4.4.2. Tablas de Máximos Anuales	126
4.5. Origen de los Aerosoles	130
4.6. Fuentes de los Aerosoles	133

4.7. Variación Espacial	140
4.8. Compuestos Orgánicos	145
PARTICULAS SEDIMENTABLES	
4.9. Concentraciones Obtenidas	168
4.9.1. Fracción Soluble	169
4.9.2. Fracción Insoluble	180
4.9.2.1. Inorgánicos y MST	189
4.9.2.2. Origen	191
4.9.2.3. Variación Estacional	192
4.9.2.4. Variación Espacial	198
4.9.2.5. Compuestos Orgánicos	229
ECUACIONES DE PREDICCIÓN	
4.10. Modelos de Predicción	242
5. CONCLUSIONES	252
6. BIBLIOGRAFIA	260

- INTRODUCCIÓN -

" Todo ser viviente es una especie de potencia imperialista; en el fondo trata de transformar su entorno lo más posible. "

Bertrand Russell (1872 - 1970)

1.1. LA CONTAMINACIÓN COMO PROBLEMA.

Respiramos. Respiramos sin cesar unas dieciséis veces por minuto. Si dejáramos de hacerlo durante cinco minutos aproximadamente, moriríamos. Sin embargo, son raras las veces que nos preguntamos acerca de la calidad del aire que inhalamos.

Nuestro sistema respiratorio funciona tomando del aire el oxígeno que necesitamos para que el organismo realice los procesos metabólicos y eliminando el dióxido de carbono que se ha producido en el cuerpo. El intercambio de éstos dos gases tiene lugar en los pulmones.

El aire limpio¹ está constituido por dos tipos de gases; aquellos cuya concentración se mantiene constante², denominados gases permanentes: nitrógeno, N₂, oxígeno, O₂, argón, Ar, helio, He, kriptón, Kr, hidrógeno, H₂, monóxido de dinitrógeno, N₂O, y xenón, Xe, y los que exhiben variaciones en su concentración, tanto temporales como espaciales, denominados gases variables. De entre estos últimos se deben destacar el agua, H₂O, y el dióxido de carbono, CO₂, cuyo papel es de extrema importancia en el balance energético de la Tierra. Toda modificación en la composición de los componentes variables del aire se puede considerar formalmente una contaminación del mismo.

Por otro lado en la atmósfera existe materia particulada que en

¹.- Se entiende por "aire limpio" una porción de aire a nivel del mar, en una zona de poca o nula actividad animal y humana, y suponiendo que los componentes sólidos sean despreciables.

².- Esta constancia e invariabilidad se refiere a los últimos 50 años.

conjunto recibe el nombre de "aerosol", y que ejerce una marcada influencia sobre las propiedades de la misma.

En los núcleos de población, especialmente industriales, se detecta la presencia de gases, líquidos y sólidos a concentraciones tales que pueden afectar directa o indirectamente a las plantas, los materiales o los seres vivos. Esto último es lo que realmente se entiende por contaminación del aire.

Dejando aparte a la naturaleza, con las emanaciones volcánicas, la radiactividad natural, el polvo de los desiertos, o productos de origen vegetal, animal o microbiano, la contaminación de la atmósfera es fundamentalmente obra del hombre (combustiones industriales y domésticas, circulación de vehículos, tratamientos agrícolas e industriales, actividades nucleares,.. etc).

Esta contaminación antropogénica causa daños cada vez más frecuentes en los habitantes de las grandes ciudades (cánceres pulmonares, ciertas afecciones alérgicas, ciertos estados de fatiga,..etc), resultando por tanto ineludible la lucha de todos (tanto a nivel de personas, como de entidades y corporaciones) contra la agresión del medio que nos rodea.

Esta lucha se puede desarrollar actuando de una manera eficaz en tres frentes: el de las investigaciones, el del control de los focos emisores de contaminantes y el de la búsqueda de mejoras en las técnicas industriales (como pueden ser las encaminadas a eliminar el polvo en las centrales de carbón, optimización de las técnicas utilizadas en las fábricas de cemento, perfeccionamiento en el refinado del petróleo, control de los motores de

explosión y de las calefacciones domésticas, tratamiento de humos industriales...etc).

Esta contaminación de la atmósfera debida a la actividad humana, no es un fenómeno reciente, aunque hay algunas formas de contaminación - tales como el smog fotoquímico que se forma por reacciones fotoquímicas que se desarrollan en las capas bajas de la atmósfera, debidas sobre todo a los hidrocarburos y óxidos de nitrógeno exhalados por los automóviles - que si lo son. Ya en el año 1300, el rey Eduardo I de Inglaterra prohibió el que se quemara carbón en Londres durante las sesiones del Parlamento, debido al humo y al olor producidos.

Lo que hoy hace distinto dicho fenómeno es su grado de extensión así como la toma de conciencia creada en torno al mismo, que ha cristalizado en organizaciones de tipo político en todos los países con un cierto grado de desarrollo. En otras palabras, hasta hace unas decenas de años la calidad del aire no se ha reconocido como una variable.

De los tiempos anteriores a la Revolución Industrial no se tienen noticias, salvo el informe Evelyn (19), 1661, de rechazo a las actividades contaminantes.

Con el advenimiento de la era industrial el hombre inicia un cambio cualitativo en su forma de desarrollo y cuantitativo en sus alcances. Durante mucho tiempo el desarrollo, representado por las chimeneas, se impone a sus consecuencias contaminantes. Sólo cuando los desastres del Valle del Mosa (Bélgica), 1930, Donora (USA), 1948, Poza Rica (México), 1950 y Londres, 1952, mostraron su triste realidad se produce la reacción.

En resumen, si bien el fenómeno contaminante es antiguo, lo que es nuevo es su dimensión, su escala. A ésta dimensión de la problemática han contribuido muchas causas, interrelacionadas todas ellas, siendo las más destacadas:

- el elevado crecimiento demográfico, junto con una mejora general de la sanidad.
- el desarrollo industrial
- la creciente urbanización
- la mejora de las comunicaciones, que ha facilitado el fenómeno de las migraciones.

Y aunque la contaminación del aire es un fenómeno característico sobre todo de los grandes centros urbanos y regiones industrializadas, donde las concentraciones de contaminantes pueden alcanzar niveles varios órdenes de magnitud superiores a los considerados normales, sus consecuencias a la larga nos afecta a todos, pues los contaminantes una vez dispersados en el aire, alcanzan regiones muy alejadas de los focos emisores como consecuencia del movimiento continuo de masa a lo largo del globo en toda la troposfera.

Todo lo anterior junto a una decidida acción de los medios de comunicación ha conducido a que el hombre tome conciencia de una realidad: "el medio ambiente atmosférico es limitado y susceptible de sufrir modificaciones que pueden llegar a ser permanentes y de consecuencias no conocidas". Ha aparecido el problema de la contaminación atmosférica.

La toma de conciencia de la sociedad internacional en relación con el problema de la contaminación del aire se puede situar en la Conferencia de Estocolmo (Conferencia de las Naciones Unidas sobre el medio humano)

de junio de 1972. En ella se define la nueva concepción del medio ambiente como un bien escaso, limitado y destructible. Las ideas centrales de la Conferencia son:

- a) los recursos son limitados y dependen de un equilibrio.
- b) la capacidad de regeneración de la biosfera es limitada.
- c) la naturaleza de la contaminación ha cambiado cualitativamente.
- d) el deterioro del medio ambiente se nota a escala planetaria.
- e) el equilibrio ecológico de la biosfera está en peligro para el planeta y el hombre.

Desde antes de 1972 existían leyes que regulaban de alguna manera los vertidos a la atmósfera. Podemos citar la primera ley federal USA, que crea la United States Environmental Protection Agency (EPA), 1955, la Ley del Aire Limpio (Air Clean Act) británica, 1956. Pero la diferencia como hemos señalado es la toma de conciencia generalizada.

A partir de Estocolmo todos los países desarrollados toman sus precauciones para evitar dentro de sus posibilidades las consecuencias indeseadas de la contaminación atmosférica.

La acción conjunta se desarrolla a través de organismos mundiales como el Programa de Naciones Unidas para Medio Ambiente, PNUMA; internacionales como la OCDE a través de su comité del Medio Ambiente, 1970, que es un organismo técnico del mayor prestigio en el área industrial, o europeos como los Programas de Acción que ha establecido la CEE, el primero de los cuales data de 1973, comprendiendo el último el cuatrienio 1987-1992.

A partir de 1980 dos hechos han movilizad la opinión pública europea

a) Los efectos nocivos para la salud del plomo y resto de aditivos en los combustibles.

b) La desertización de los bosques y en general de las zonas verdes, provocada por las lluvias ácidas, atribuidas a la emisión de óxidos de nitrógeno puestos en circulación por los vehículos automóviles.

A tal fin se han elaborado directivas sobre los valores "límite y los valores "guía" para las distintas emisiones, y por otro lado a disminuir o eliminar la emisión de plomo.

La extraordinaria importancia del tema de la contaminación medioambiental movió a los legisladores españoles a incluir en la Constitución de 1978 una serie de disposiciones generales sobre el derecho de los ciudadanos a disfrutar de un medio ambiente adecuado para el desarrollo de la persona, así como el deber de conservarlo, y se estableció que los poderes públicos debían garantizar la utilización racional de los recursos naturales con el fin de mejorar la calidad de vida y defender y restaurar el medio ambiente (Arts. 45, 46, 53.3, 76, 77, 148, 149, 150, 153, 154, 161, 162, 163, 164).

La legislación básica sobre contaminación atmosférica está contenida en la Ley de Protección del Medio Ambiente Atmosférico de 1972, desarrollada por decretos de 1975 y 1978, el Real Decreto de 1979 que regula el otorgamiento de beneficios a las empresas que adopten medidas anticontaminantes, y el Real Decreto de 1985 que modifica algunas normas del de 1975 para adaptarlas a las normas CEE en lo referente a emisiones de dióxido de

azufre y partículas en suspensión.

1.2.- EFECTOS DE LA CONTAMINACIÓN.

Actualmente se cuenta con una gran cantidad de pruebas que demuestran, sin dejar lugar a la duda, que los contaminantes están dañando de manera importante las condiciones de vida en nuestro planeta. El aire con el que estamos en contacto no solo nos afecta a nosotros, sino a los animales, los vegetales, los materiales e incluso el clima.

En cualquier caso es preciso señalar que dadas las interrelaciones entre todas las partes señaladas los efectos contaminantes inciden siempre de alguna forma en los seres humanos.

Así las modificaciones en el clima, especialmente las provocadas por el incremento en la concentración de dióxido de carbono y la consiguiente elevación de las temperaturas en todo el globo por el efecto invernadero son sufridas finalmente por los hombres.

Por otro lado, si bien la presencia de ciertos contaminantes en la atmósfera puede llegar a causarnos cambios fisiológicos e incluso la muerte, en otros casos los malos olores o la reducción de la visibilidad pueden afectar psicológicamente al ser humano.

El daño en la vegetación ha sido siempre una de las manifestaciones más claras del aire contaminado, debido a que las plantas son, a menudo, el receptor biológico más sensible.

El efecto de los contaminantes en ellas, puede ser tanto visible como invisible. Así, una concentración de contaminantes frecuentemente elevada en el aire puede ocasionar daños visibles, como la clorosis o pérdida de clorofila, enfermedad ésta que es análoga a la anemia en los animales; pero también las concentraciones crónicas producen efectos subletales, o sea, efectos que a primera vista no son visibles, pero que con el tiempo provocan cambios fisiológicos y bioquímicos, afectando al crecimiento, la productividad y la calidad de la vegetación.

En cuanto al daño causado en los animales, podemos decir que además de estar sometidos a los perjuicios debidos a la inhalación del aire contaminado, pueden caer enfermos por ingerir alimentos que han sido contaminados desde el aire. Y es que, aunque la concentración en el aire de un determinado elemento contaminante sea demasiado baja para causar daños por inhalación, la acumulación y la concentración de éste en la vegetación y en el forraje pueden producir una intoxicación posterior a la ingestión de los alimentos contaminados (5).

Mackintosh (63) observa la intoxicación crónica por plomo en los caballos y concluye diciendo que el plomo al ser un veneno acumulativo, se va depositando gradualmente en el organismo, de forma tal que pequeñas dosis diarias ingeridas son, con el tiempo, tan eficaces como una sola dosis grande. Más recientemente, patólogos de la ciudad de Nueva York han descubierto una amplia deposición de plomo en los animales del zoo, que parece ser el resultado de la introducción en su organismo de las partículas que de éste elemento se encuentran en el aire.

En la actualidad, existe un gran interés social acerca de los

efectos patológicos, enfocados principalmente sobre el sistema respiratorio, aunque no se debe olvidar que los contaminantes pueden llegar a formar parte de la cadena alimenticia y ser introducidos en nuestro organismo a través del sistema digestivo.

1.3.- EL AEROSOL.

Es bien sabido que una gran parte del comportamiento de cualquier atmósfera urbana está relacionado con la presencia en la misma de aerosoles. En términos precisos definiremos el aerosol como materia sólida o líquida o de ambas clases, dispersada en un medio gaseoso, lo que en el aire y en condiciones normales corresponde a partículas de dimensiones inferiores a 100 μm .

Si bien siempre estuvieron presentes en nuestra atmósfera, los aerosoles intervienen cada día más en las actividades ligadas al mundo industrial y constituyen el vector principal de la contaminación atmosférica.

En la baja atmósfera ejercen una gran influencia en el balance radiactivo, actúan sobre el clima y los fenómenos de precipitación. Intervienen asimismo en los fenómenos de transferencia de materia océano-atmósfera, así como en los fenómenos de transporte a gran distancia y al tiempo en los mecanismos de depósito por vía tanto seca como húmeda.

También son responsables de fenómenos tan variados como la reducción de la visibilidad, la propagación de enfermedades, los desperfectos en edificios, materiales de construcción, bosques, etc. Estos fenómenos están

relacionados con el tamaño y forma de las partículas.

En lo que a la contaminación atmosférica se refiere los aerosoles juegan un papel muy importante en todo tipo de atmósferas. En primer lugar, las exposiciones a elevadas concentraciones de partículas materiales pueden ser perjudiciales para los pulmones. En segundo lugar, los aerosoles son vehículos directos en la propagación de enfermedades infecciosas tanto de la piel como de las vías respiratorias. En tercer lugar, está demostrado que juegan un papel sinérgico en los efectos tóxicos de ciertos contaminantes como el dióxido de azufre en el "smog".

El aerosol "natural" procede de los océanos, las emanaciones y erupciones volcánicas, los incendios de origen natural y la vegetación. También dicho aerosol puede ser de origen extraterrestre, microbiano y animal. En el caso de las islas Canarias es frecuente el caso de las nubes de arena traídas de los desiertos vecinos que arrastran todo tipo de partículas minerales, vegetales y microbianas.

El aerosol "marino" incluye agua e iones disueltos en ella, principalmente y por orden de importancia Sodio, Na^+ , Magnesio, Mg^{2+} , Calcio, Ca^{2+} y Potasio, K^+ , en cuanto a los cationes, así como cloruro, Cl^- , sulfato, SO_4^{2-} y carbonato, CO_3^{2-} en cuanto a aniones. En el caso de la vegetación sabemos que periódicamente se producen las esporas que viajan a grandes distancias y son responsables directas o indirectas de distintas enfermedades.

En las ciudades modernas como consecuencia de las actividades industriales se vierte al medio ambiente una gran cantidad de partículas que

constituyen el "aerosol antropogénico" son variadas las fuentes, citaremos los transportes, las industrias y en general las combustiones.

En cuanto al espectro granulométrico, el aerosol atmosférico incluye tamaños aproximados que van desde 0,0001 μm hasta 100 μm .

El aerosol tiene una característica esencial y es su dinamicidad, es decir que está sometido a continuas transformaciones y eventualmente desapareciendo. Las partículas sufren dos procesos generales de transformación, el de aglomeración que da lugar a partículas mayores, y el de disgregación que se traduce en la aparición de partículas más pequeñas. Se supone que por término medio la permanencia de una partícula en la baja atmósfera es de entre 5 y 10 días para tamaños comprendidos entre 0,1 y 1 μm . Las partículas mayores de 10 μm y las ultrafinas (menores de 0,1 μm) tienen tiempos de estancias más cortos, de entre unos minutos y unas horas. En la estratosfera la duración es mayor y puede alcanzar varios años.

El organismo humano posee frente a los aerosoles un sistema de defensa formado por tres niveles: los tractos nasal, tráqueo bronquial y pulmonar. La defensa consiste en dos acciones: impedir la entrada de partículas y eliminar las que son retenidas.

Las partículas mayores son atrapadas antes de llegar a los pulmones, principalmente gracias al fenómeno de impactación, relacionado con su inercia para seguir los cambios de dirección del flujo de aire. Prácticamente se puede afirmar que todas las partículas cuyo tamaño excede de 5 μm son interceptadas y eliminadas de la corriente de aire inhalado, antes

de que éste abandone la tráquea.

Las partículas menores de $3 \mu\text{m}$ no son retenidas en nariz y tráquea y llegan con facilidad a los pulmones. En ellos el mecanismo de retención es la sedimentación, es decir el movimiento hacia abajo en respuesta a la gravedad. Para las muy pequeñas el tiempo de estancia en los pulmones es muy reducido pero para aquellas de tamaños entre $0,1$ y $1 \mu\text{m}$ es suficiente para que sean atrapadas.

Así pues el sistema de defensa humano presenta entre $0,1$ y $1 \mu\text{m}$ una "ventana" al paso, de forma que aproximadamente el 80% de las mismas consiguen pasar y quedan retenidas en los alvéolos pulmonares.

La eliminación de las partículas una vez han sido retenidas depende de la zona en que se encuentren. En los tractos nasal y tráqueo-branquial la eliminación es rápida (apenas unas pocas horas), mientras que en los compartimentos alveolares es lenta, necesitándose para ello años o decenas de ellos.

Durante el tiempo de permanencia las partículas pueden ejercer acciones patógenas relacionadas con su composición química. Por ello los peligros ciertos de la exposición a elevadas concentraciones de partículas potencialmente peligrosas por su composición y de tamaños dentro de la "ventana".

Así está probado que las emisiones Diesel, ricas en partículas de tamaños entre $0,1$ y $0,3 \mu\text{m}$, contienen en la mezcla organosoluble compuestos de riesgo, que las hacen mutágenas y cancerígenas (1), (2), (15), (20), (43),

(55), (56).

Finalmente en lo que hace referencia a su composición química es evidente la importancia del estudio del aerosol. No es igual un aerosol de plomo, elemento con una fuerte toxicidad, que uno de parecido tamaño con sodio en su composición.

Queda pues puesta de manifiesto la importancia que el conocimiento de las características tanto físicas como químicas del aerosol presenta a fin de explicar los hechos que ocurren en la atmósfera de una ciudad y poder al mismo tiempo prever ciertos comportamientos.

1.4.- OBJETO DEL PRESENTE ESTUDIO.

Después de lo dicho es evidente que cualquier estudio sobre contaminación ambiental tiene un objetivo general que es tratar de contribuir al conocimiento de dicho problema, con la finalidad de que se pueda encontrar una respuesta sobre el camino a seguir para minimizarlo, es decir en nuestro caso para reducir las concentraciones de agentes contaminantes en el aire a unos niveles compatibles con el medio ambiente y todos sus habitantes.

La presente Memoria tiene por objeto presentar los resultados obtenidos al estudiar la situación, durante el período de estudio, de la materia particulada en la ciudad de Las Palmas, en la que en un espacio relativamente pequeño convive una gran cantidad de personas.

Antes de avanzar más se hace necesaria la fijación del tipo de partículas que va a ser estudiado y el campo de acción del estudio.

Las partículas del aerosol se suelen dividir en dos grandes grupos: uno comprende aquellas capaces de permanecer suspendidas en la atmósfera durante largos períodos de tiempo, mientras que el segundo engloba a las que sedimentan con extrema facilidad por acción de la gravedad, siendo el tamaño de partícula el factor físico que determina la clase a que pertenecen. Como definición de trabajo se admite que las partículas de diámetro superior a $10\mu\text{m}$ son sedimentables, mientras que las de diámetro inferior se puede considerar que permanecen en suspensión. En base a esto se efectuará el estudio de cada uno de los dos grupos separadamente.

Con relación al campo de actuación debemos tener en cuenta que a la hora de hacer un estudio de un área determinada, la red de muestreo se puede diseñar de varias maneras, por ejemplo, se pueden buscar lugares igualmente espaciados, o sitios situados en círculos concéntricos alrededor de un origen determinado e incluso construir la red en función de los vientos predominantes; en cualquier caso, la elección de una determinada red dependerá del tipo de estudio que se pretenda realizar. En nuestro caso el diseño vendrá influenciado por la geometría de la ciudad.

La ciudad de Las Palmas de G.C. puede ser dividida en tres zonas: la zona alta, la centro y la portuaria; la primera se caracteriza por ser la más alejada del mar y por estar densamente poblada por personas que desarrollan su actividad en las zonas centro y puerto. En ésta última surge casi toda la actividad económica generada en la ciudad, ya que no debemos olvidar que prácticamente toda la mercancía que entra y sale de la isla lo hace

por el puerto (uno de los de mayor tráfico de España). La zona centro además de ser el nexo de unión entre las zonas alta y puerto, es donde se encuentran localizadas la mayoría de las entidades administrativas de la ciudad, razón por la cual hay siempre un gran tránsito de automóviles y de personas.

Serán, por tanto, estas tres zonas las que cubrirá nuestra red de muestreo, adoptando para la colocación de los aparatos que utilizemos las siguientes reglas:

1.- Las alturas a las que se realizará la toma de muestras van a ser concordantes unas con otras, estando siempre situado el sistema de captación a una altura superior a los 2 metros, ya que cualquier sistema de recogida a alturas inferiores a ésta corre el riesgo de sufrir alteraciones debidas a algún accidente o a alguna turbulencia.

2.- Los lugares elegidos deben tener la máxima accesibilidad.

3.- No se colocará ninguna estación en las inmediaciones de edificios altos que puedan alterar las condiciones de la toma. En todo caso, el límite superior de altura formará con el aparato un ángulo menor de 30 grados.

4.- Para aquellos aparatos que lo requieran, buscaremos lugares que posean un suministro eléctrico continuo y adecuado.

5.- Por último, elegiremos su situación de forma tal que la muestra que se recoja no esté sujeta a una posterior contaminación debida a orígenes específicos y localizados, como pueden ser los lugares cercanos a chimeneas.

El estudio comprende dos partes que tratan de cubrir dos importantes aspectos de la materia particulada del aerosol.

- a) Estudio Físico del Aerosol.
- b) Estudio Químico del Aerosol.

El estudio físico, trata de efectuar la caracterización de las partículas en suspensión del aerosol de acuerdo con sus tamaños. Se lleva a cabo en cuatro estaciones que cubren toda la ciudad y tiene una duración de 13 meses.

Un análisis de éste tipo, sin información previa sobre la atmósfera en estudio, se tiene que llevar a cabo siguiendo algún criterio en la elección del tipo de impactor, pues la clasificación que se obtenga depende de las posibilidades del mismo, del número de etapas y de los rangos de los diámetros de la "ventana" de peligro para los seres humanos, es decir que dá la proporción de partículas con diámetros comprendidos entre 0,001 y 10 μm .

La caracterización comienza por establecer la masa total del aerosol y la clasificación de las partículas tanto por los diámetros de corte como por los rangos de diámetros, lo que va a permitir hacer unas primeras hipótesis sobre el origen y condiciones del aerosol, habida cuenta que el tipo de partícula y su consiguiente grado de peligrosidad guardan una estrecha relación con sus diámetros. Por otra parte teniendo en cuenta las relaciones demostradas entre el tamaño de las partículas y las variables meteorológicas, es de interés estudiarlas para nuestro caso, así como la posible variación estacional de la masa del aerosol.

A continuación se tratará de establecer el tipo de distribución de las partículas para poder deducir si el mismo se debe a actividades tropogénicas o antropogénicas, ya que la forma de distribución nos permite conocer el grado de peligrosidad del mismo. También se intentarán deducir otros tipos de distribución asumiendo ciertas características de las partículas.

La naturaleza química del aerosol, tanto de las partículas en suspensión como de las sedimentables, es asimismo de vital importancia en el conocimiento del origen del aerosol - peligrosidad -, pudiendo a la vez sugerir formas de actuación sobre el mismo. Para las partículas en suspensión se utiliza la misma red que en el estudio físico y tiene idéntica duración. Para las partículas sedimentables utilizamos también cuatro estaciones fijas aunque en éste caso el período de muestreo es de dos años.

En primer lugar trataremos de establecer los niveles globales de concentración para el aerosol total y cada uno de los aerosoles Na, K, Ca, Mg, Fe, Ni, Cu, Pb y Zn contenidos en las partículas en suspensión, Na, K, Ca, Mg y Zn contenidos en la fracción soluble de la materia sedimentable y Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Ni, Pb, Zn y Cd comprendidos en la fracción insoluble, así como sus tendencias centrales y variabilidad mediante la realización de inferencia estadística.

Aunque la variabilidad de las condiciones meteorológicas en la ciudad durante todo el año es escasa, es interesante conocer la variación estacional que experimenta tanto el aerosol particulado total como cada uno de los aerosoles elementales en él contenidos. Se continúa con la obtención de las leyes de distribución para todos ellos.

Debido a que algunos aspectos importantes de la calidad del aire están sometidos a regulaciones tanto nacionales como internacionales, para conocer la calidad del mismo en la ciudad de Las Palmas se llevará a cabo un análisis de Tiempos Medios, utilizando una técnica ideada por Larsen (52), con aquellos aerosoles que como la materia en suspensión o el plomo, tienen establecida normativa. Además dicho análisis permitirá establecer predicciones, si los parámetros poblacionales son diferentes, para diferentes tiempos medios mediante las Tablas de Concentraciones Máximas Anuales.

Un objetivo importante, como reiteradamente se ha señalado, es la determinación del origen de los aerosoles. En el presente caso sabemos que éstos provienen principalmente de las emanaciones de los depósitos de combustibles situados en el Puerto, del tráfico automóvil, de las pequeñas industrias y de las centrales térmicas para los que son de origen antropogénico, y del mar, las calimas y la actividad natural para los tropogénicos, si bien no se dispone en la actualidad información relativa a su composición y a su cuantía.

Un método sencillo y propuesto en la bibliografía es el de los Factores de Enriquecimiento. El mismo nos permite conocer la contribución de la corteza terrestre a cada uno de los distintos elementos en la atmósfera, y por tanto deducir de manera aproximada si un elemento es de origen natural o antropogénico. Esta técnica ha sido repetidamente usada (59), (74), (82).

Una información más detallada nos la proporcionan las técnicas de análisis multivariante. Estos métodos estadísticos tienen por objeto encontrar las relaciones de interdependencia existentes entre una cierta cantidad de variables y las observaciones realizadas.

Dentro de las disponibles seleccionamos la que se denomina Análisis de los Factores, cuyo objetivo es el de reducir la dimensionalidad de un sistema de forma que quede descrito por unas pocas variables independientes - los factores comunes-. Esta técnica ha sido ampliamente usada con buenos resultados, como veremos más adelante, llegándose en algunos casos a la identificación de las fuentes.

Asimismo es de interés conocer cual es la distribución a lo largo y ancho de la ciudad, es decir, queremos conocer la variación espacial de los aerosoles. Para ello estudiamos las concentraciones en cada una de las estaciones, tanto para las partículas en suspensión como para las sedimentables.

Con respecto a los compuestos orgánicos, dentro de los cuales se encuentran los principales responsables de los fenómenos contaminantes con acción sobre los seres vivos, estudiaremos en primer lugar sus concentraciones clasificándolos en tres grupos: ácidos, básicos y neutros, examinando además dentro de éste último, las fracciones alifática, aromática y oxigenada en el contenidas. A continuación investigamos el tipo de distribución estadística que siguen así como su variación espacial.

Finalmente se examina la influencia que ejercen las variables meteorológicas sobre las de contaminación aplicando el método de los Factores Principales, en el cual incluimos parámetros tales como velocidad y dirección del viento, temperatura, humedad, presión, insolación y calima, de reconocida influencia sobre la concentración de partículas contaminantes, a fin de establecer posibles relaciones y deducir consecuencias.

Por último tratamos de encontrar algunas ecuaciones que nos permitan predecir, en función de variables meteorológicas, las concentraciones totales de los dos grupos de partículas que forman nuestro aerosol: sedimentables y en suspensión, así como de los compuestos orgánicos contenidos en éstas últimas.

En resumen, el desarrollo de ésta Memoria una vez concluido éste primer capítulo es el que sigue:

- En el Capítulo 2 se presenta una descripción de los muestreadores usados, los filtros, los equipos, las técnicas de recolección de las muestras, y las técnicas y procedimientos de análisis para cada uno de los tipos de materia particulada a estudiar.

- En el Capítulo 3 se lleva a cabo el Estudio Físico de las partículas en suspensión incluyendo la clasificación de las partículas del aerosol, la distribución por tamaños, másica y numérica y las formas que adoptan dichas distribuciones.

- En el Capítulo 4 se efectúa el Estudio Químico de la materia particulada dividiéndolo en tres subcapítulos: uno para las partículas en suspensión, otro para las sedimentables y un tercero para las ecuaciones de predicción.

De las partículas en suspensión se hace un estudio global de las concentraciones, la variación estacional, las leyes de distribución que obedecen, el análisis de tiempos medios, el origen de los diferentes aerosoles, sus fuentes y variación espacial; se concluye con el estudio de los compuestos

orgánicos.

De las partículas sedimentables se estudian, en su fracción soluble: las concentraciones y las variaciones tanto estacional como espacial; en la fracción insoluble: las concentraciones, el origen de los diferentes elementos analizados y las variaciones estacionales y espaciales, finalizando con un estudio de los compuestos orgánicos.

El Capítulo acaba mostrando las ecuaciones de predicción encontradas para las partículas anteriormente citadas.

- DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL -

*" He conseguido aire entre cinco y seis veces más puro
que el mejor aire común que jamás haya respirado."*

Joseph Priestly (1733 - 1805)

2.1.- SELECCIÓN DE LOS MUESTREADORES.

Cada clase de partículas a estudiar utiliza un dispositivo de captación diferente. Las partículas sedimentables se recogen aprovechando su característica más definida, una alta velocidad de sedimentación, que hace que se puedan depositar en un recipiente abierto al aire libre sin obstrucciones en su parte superior.

Los equipos colectores existentes, se diferencian unos de otros en la forma adoptada por la superficie de sedimentación, habiendo en la actualidad tres modelos bien diferenciados: el británico, el francés y el noruego. Para todos ellos el período de toma de muestra es de un mes, recogiendo la misma mediante el arrastre de las partículas adheridas al depósito hacia el frasco colector, empleando como elemento de arrastre agua desionizada.

De entre estos tres modelos, nosotros hemos elegido el de diseño británico, que es el que recomienda la administración española, y que está formado, **Figura 2.1**, por soporte, tubo de conexión, superficie y botella recolectora, de acuerdo con la normativa aparecida en el B.O.E. con fecha 5 de Noviembre de 1976.

Para la elección de muestreadores de partículas en suspensión se debe atender a una serie de factores relacionados entre sí, como la forma de realizar el muestreo, la duración del mismo, la cantidad mínima de muestra que necesitamos poseer para realizar los análisis pertinentes, las técnicas de análisis a realizar....etc. En el presente caso se hace uso del método de referencia recomendado por la EPA (Agencia de Protección Mediambiental) y que consiste en utilizar un Captador de alto Volumen (CAV) que no es más

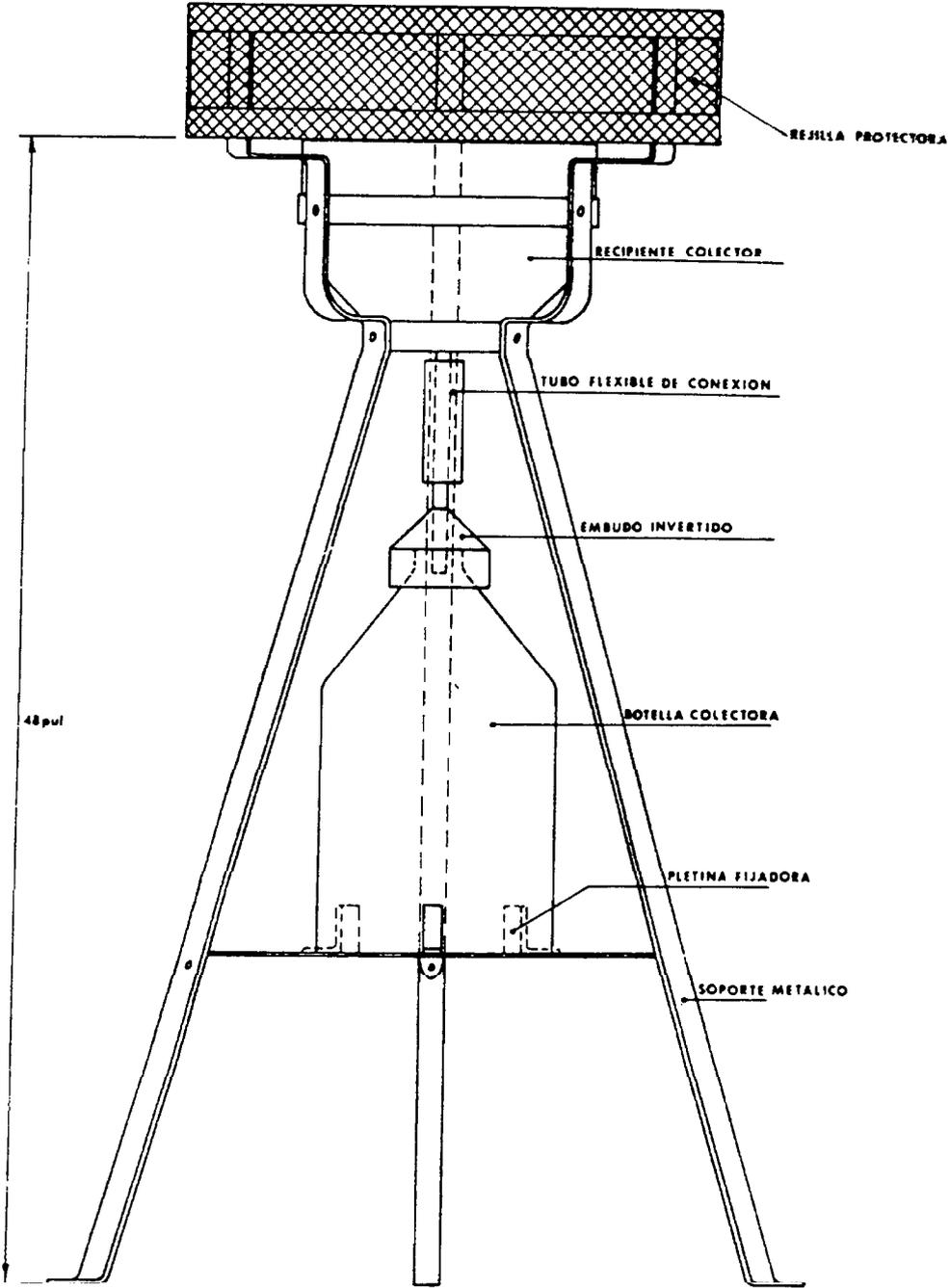


Fig. 2.1.- Esquema del medidor de Sedimentación.

que un motor semejante a un aspirador que hace pasar el aire a través de un filtro en el que quedan retenidas las partículas. La especial geometría del captador aprovecha el tejado que cobija al filtro para obligar al aire que entra en el aparato a cambiar su dirección al menos en 90° antes de alcanzar el filtro horizontal (Figura 2.2). Las partículas que siguen arrastradas por el aire antes de la filtración horizontal han cumplido con la definición establecida para polvo realmente en suspensión, "polvo que no sedimenta bajo la fuerza de la gravedad".

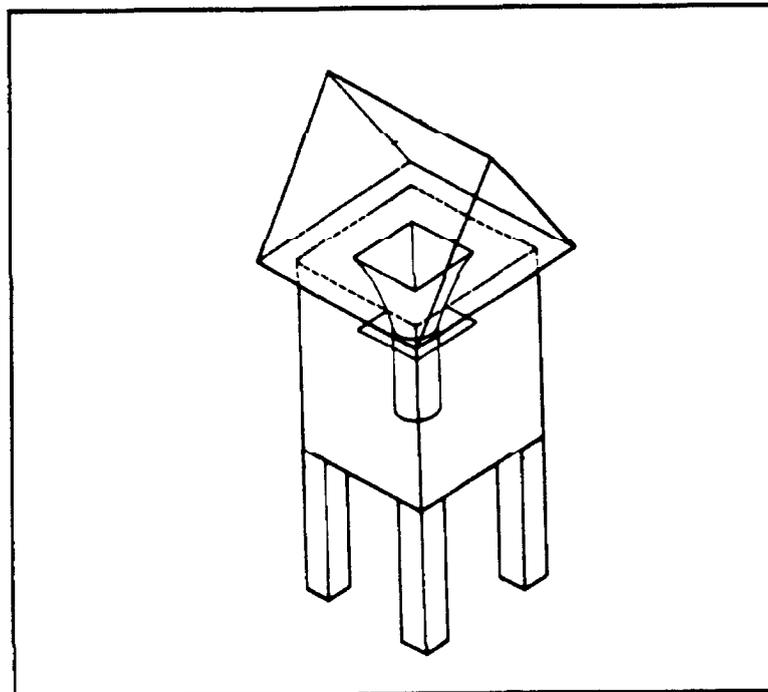


Fig. 2.2.- Aspecto esquemático de un captador de alto volumen (CAV).

Además éste aparato tiene la ventaja de que al ser capaz de muestrear una gran cantidad de aire en un período relativamente corto de tiempo, nos permitirá recoger la suficiente cantidad de muestra para la

realización posterior de los diferentes análisis.

Por último, la obtención de la distribución granulométrica de estas partículas nos llevará a utilizar un aparato conocido con el nombre de Impactor en Cascada¹ y que podemos definir como un instrumento que aprovecha la conducta inercial de las partículas para medir su diámetro aerodinámico de impactación.

Un impactor típico consta de varias etapas que han sido diseñadas y dispuestas para que las partículas de mayor tamaño impacten en la primera de ellas mientras que las más pequeñas lo van haciendo sucesivamente en las demás, siendo recogidas las más diminutas en un filtro final de apoyo (back-up).

Las partículas recogidas en cada etapa no tienen un tamaño claramente definido por lo que hay que hablar de un rango de valores entre los cuales las mismas son recogidas con una eficiencia comprendida entre el 0 y el 100%. Generalmente se suele trabajar con lo que se denomina diámetro de corte (cut-off) para cada etapa y que corresponde al diámetro para el cual el 50% de la masa de partículas han sido recogidas en esa etapa.

A partir de la determinación de las fracciones recogidas en cada etapa, es posible obtener curvas de distribución de tamaños para el aerosol ambiental. Estas distribuciones pueden ser útiles para determinar los orígenes de emisión, así como para el conocimiento de los mecanismos de transformación, transporte y deposición de los aerosoles atmosféricos. En las

¹ El nombre Impactor está muy extendido razón por lo que lo usamos, más correcto desde un punto de vista gramatical sería usar el de Impactador.

Figuras 2.3 y 2.4 se muestran algunos detalles relativos a un impactor.

Dentro del amplio abanico de modelos de impactores que existen, hemos optado por razones de funcionalidad por los que se denominan impactores de alto volumen debido a que pueden ser acoplados a un CAV.

2.2.- SELECCIÓN DE LOS FILTROS.

Tanto los captadores como los impactores utilizan filtros como superficies recolectoras, siendo éstos, elementos que combinan muy bien la facilidad de manejo con una alta eficiencia en la captura de partículas de pequeño tamaño.

Existe en el mercado una amplia variedad de tipos de filtros: de papel, membrana, fibra de vidrio, teflón...etc, viniendo influida su elección por factores como la eficiencia que posean en la recogida de partículas de un tamaño dado, la caída de presión para un caudal determinado de aire (factor éste que fijará el volumen máximo de aire que puede ser aspirado en un intervalo de tiempo), la cantidad máxima de partículas que puede recoger antes de que se produzca su colmatación, el lugar donde se depositan éstas partículas (superficie o paredes internas del poro), reacción del filtro a los métodos de análisis que preveamos realizar, composición química de los filtros, solubilidad en disolventes y ácidos, así como el rango de factores medioambientales (por ejemplo: temperatura o humedad) que son capaces de soportar.

En la deposición de las partículas sobre un filtro intervienen diversos mecanismos, por lo que la eficiencia en la toma de muestra de aire

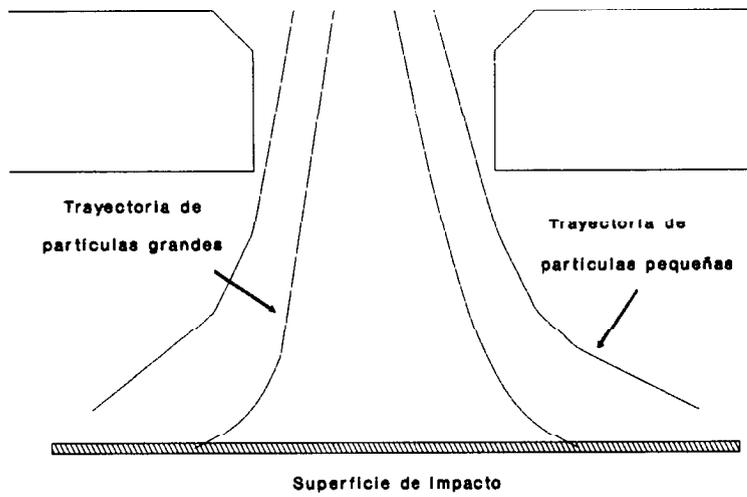


Fig.2.3.- Etapa Típica de un Impactor en Cascada

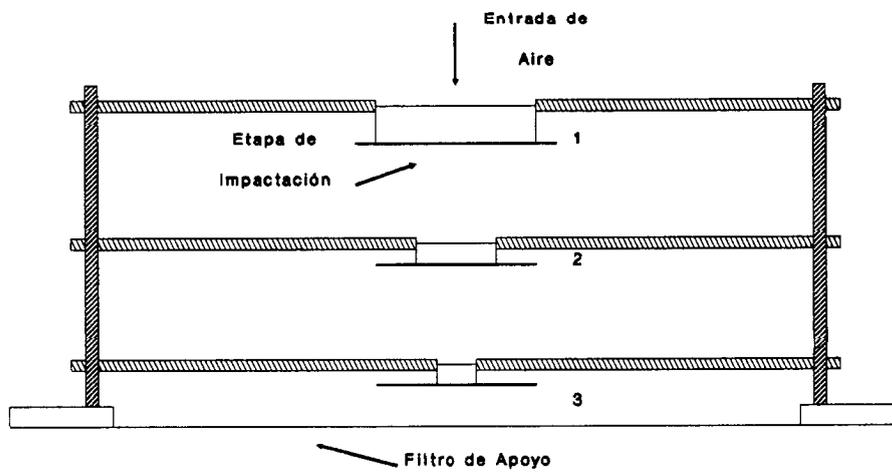


Fig. 2.4.- Corte esquemático de un impactor en cascada de alto volumen.

variará con la velocidad, el tamaño de las partículas y la cantidad de materia que se recoja. Se sabe que bajas velocidades de muestreo mejoran la recogida de las partículas más pequeñas debido a la acción de procesos de difusión, mientras que si aumentamos la velocidad del mismo decrece la eficacia de la difusión pero se incrementan las fuerzas inerciales con la consiguiente recogida por impactación. Una muy alta velocidad de flujo podría redundar en una disminución de la eficiencia de recogida debido a a la reentrada de partículas previamente depositadas, por lo que éste factor lo tendremos muy en cuenta a la hora de iniciar el trabajo.

Antes de elegir un tipo determinado vamos a hacer un rápido resumen de las características básicas de los más importantes.

Los filtros de papel se emplean más corrientemente para la toma de muestras en plantas industriales que para la toma de muestras de aire ambiental, debido a su gran caída de presión que obliga a tomar bajas velocidades de flujo.

Los filtros de membrana permiten velocidades de flujo moderadas a través de los poros permitiendo la separación de las partículas por atrapamiento en las paredes internas del poro. Existe en el mercado una amplia variedad de tamaños de poro y sus eficiencias son mayores que las de los filtros de papel.

Los filtros orgánicos de membrana son apropiados para la recogida de partículas de un tamaño tan pequeño como $0,03 \mu\text{m}$, aunque su eficiencia viene reducida con el incremento del tamaño del poro y con la velocidad de muestreo.

En cuanto a los filtros de fibra de vidrio, éstos se deben utilizar cuando se necesiten altas velocidades de flujo (40 a 90 m³/hora) permitiendo la recogida de una gran cantidad de muestra sin sacrificar la eficacia de la recolección.

Teniendo en cuenta todo lo que hemos dicho hasta ahora, se ha optado por usar con el captador y con el impactor en cascada, que operan con una velocidades óptimas de flujo comprendidas entre 40 y 90 m³/hora, filtros de fibra de vidrio, que unen a sus propiedades no higroscópicas una baja caída de presión, favoreciendo ésto que la mayor parte de las partículas sean recogidas en la superficie del filtro.

La gran desventaja que presenta este tipo de filtros es la concentración que poseen de ciertos elementos químicos que puedan ser de interés, de manera que cuando las concentraciones que estos tienen en el filtro son del mismo nivel que las recogidas del aire, las variaciones que existen en estos valores entre distintos filtros pueden dar lugar a altas imprecisiones. Para corregir ésto, muestrearemos grandes volúmenes de aire.

Otra de las desventajas que poseen, se deriva de la dificultad que ofrecen para hacer un análisis fiable de sulfatos y nitritos (77), pero debido a que éstas son especies químicas que no pretendemos determinar no nos importa en demasía.

Entre las diversas marcas de filtros de fibra de vidrio existentes en el mercado, hemos elgido los Whatman GF/A de 20 por 25 cm² de superficie, que poseen una eficiencia del 99,985 % en la recogida de partículas de 0,6 µm de diámetro.

2.3.- EQUIPOS UTILIZADOS.

Las partículas en suspensión serán recogidas con un captador de alto volumen marca MCV, modelo CAV-HF, fabricado siguiendo la normativa fijada por la EPA y comprendiendo un cabezal de aspiración con bomba centrífuga para un caudal programable de 40 a 90 m³/h, y regulación automática del mismo durante el ciclo de muestreo para compensación de la pérdida de carga por colmatación del filtro o fluctuaciones de la red.

El impactor en cascada elegido es también de la marca MCV, modelo CAV-ICR que consta de 5 etapas de impactación propiamente dichas, por lo que podremos captar 6 fracciones de partículas de diferente tamaño, cuyos diámetros de corte exponemos a continuación.

Etapa 1.....	10 μm
Etapa 2.....	4,9 μm
Etapa 3.....	2,7 μm
Etapa 4.....	1,3 μm
Etapa 5.....	0,61 μm
Filtro.....	0,01 μm

Para la recogida de las partículas sedimentables, usaremos como hemos dicho anteriormente medidores de sedimentación de diseño británico.

2.4.- SELECCIÓN DE LA FRACCIÓN A ESTUDIO.

Es de interés, debido a que los contaminantes atmosféricos son a largo plazo un factor de riesgo importante, profundizar en el conocimiento

de su composición química tanto orgánica como inorgánica. Dentro de esta última, el estudio de los elementos metálicos puede llegar a ser valioso para poder apreciar su nocividad potencial e identificar sus orígenes de emisión. Por otra parte el conocimiento de la cantidad de compuestos orgánicos existentes es de suma importancia, ya que se ha comprobado que muchos de ellos, como aminas terciarias, aldehidos y óxidos junto con los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son agentes que contribuyen a la aparición de enfermedades como enfisema y cáncer de pulmón (32).

Teniendo en cuenta todo esto, valoraremos no sólo las cantidades totales de materia (suspendida y sedimentable), sino que estudiaremos el contenido en compuestos orgánicos de cada una de ellas, haciendo al mismo tiempo un seguimiento de los siguientes metales: Na, K, Ca, Mg, Fe, Ni, Cu, Pb, Zn y Cd, elegidos en parte por tener orígenes diversos, lo que facilitará el estudio de sus fuentes, y en parte por la conocida toxicidad de algunos de ellos (Pb, Cd).

2.5.- RECOLECCIÓN DE LAS MUESTRAS.

Detallaremos a continuación la forma de proceder con cada una de ellas.

* Partículas Sedimentables.

Situaremos el medidor en el lugar elegido, el primer día del mes, añadiendo un fungicida en la botella colectora - concretamente 10 ml de solución 0,02N de sulfato de cobre (II) - para prevenir la formación de algas que podrían alterar la naturaleza de la materia sedimentada.

El primer día del siguiente mes, inspeccionaremos el medidor identificando las materias extrañas, tales como hojas e insectos que se retiran del mismo. A continuación añadimos agua y utilizando una espátula con la punta cubierta de goma se raspan las paredes del colector para que todo el particulado que tenga adherido caiga dentro del recipiente. Se recoge el mismo y se transporta al laboratorio, colocando en su lugar otra botella limpia.

* PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN.

* Captador de alto volumen.

La recogida de las partículas en suspensión la haremos colocando una hoja de filtro de fibra de vidrio,² Whatman GF/A (20 x 25 cm), que anteriormente y siguiendo las recomendaciones de la EPA se ha colocado en un desecador durante un período de 24 horas y a continuación pesado, sobre la rejilla del dispositivo de toma de muestra de modo que quede apoyado en su parte más rugosa. Acto seguido y después de ajustar la velocidad del flujo de aire (en nuestro caso 68 m³/h), se pone en marcha el aparato y lo dejamos funcionando durante 24 horas, transcurridas las cuales se quita el filtro cuidadosamente evitando tocar y rasgar la superficie de recolección; lo doblamos y lo colocamos en un sobre en el que anotaremos toda la información pertinente (hora de comienzo y finalización, estación, caudal de aire muestreado, fecha de comienzo y terminación del muestreo, peso del filtro limpio y cualquier incidencia que haya podido ocurrir durante ese período de tiempo).

² Dado el carácter mutagénico de la materia particulada, en la manipulación de los filtros se han usado guantes de latex.

* Impactor en Cascada.

Aquí los filtros de fibra de vidrio correspondientes a cada una de las etapas son diferentes a los anteriores, disponiendo de una serie de ranuras que permiten el paso del aire de unas etapas a otras, lo que lleva a recoger en cada uno de ellos, partículas de un tamaño determinado. En la **Figura 2.5** se puede apreciar la forma de uno de éstos filtros.

Igual que en el captador, los filtros - que ya han sido desecados durante 24 horas y tarados a continuación - se colocan apoyados en su superficie más rugosa, teniendo sumo cuidado en no taponar las ranuras de las placas del impactor.

Una vez que ha finalizado la fase de recolección, que durará 24 horas, se retiran los 6 filtros (1 por cada etapa + 1 filtro de apoyo) y se guardan en un sobre, en el que anotaremos los datos pertinentes.

Teniendo en cuenta que se hará una valoración de la materia orgánica que se encuentra presente en el aire, todos los filtros se forran con papel de aluminio y se guardan dentro de sus sobres en un frigorífico a -16°C , para mantener la materia particulada protegida de posibles transformaciones que puedan suceder a temperatura ambiente o por influencia de la luz.

2.6.- TÉCNICAS DE ANÁLISIS EN QUÍMICA AMBIENTAL.

Antes de hablar de la forma en que vamos a analizar las muestras, se hará un breve repaso a las técnicas de análisis que se utilizan en trabajos de contaminación ambiental, tanto para el estudio de los compuestos

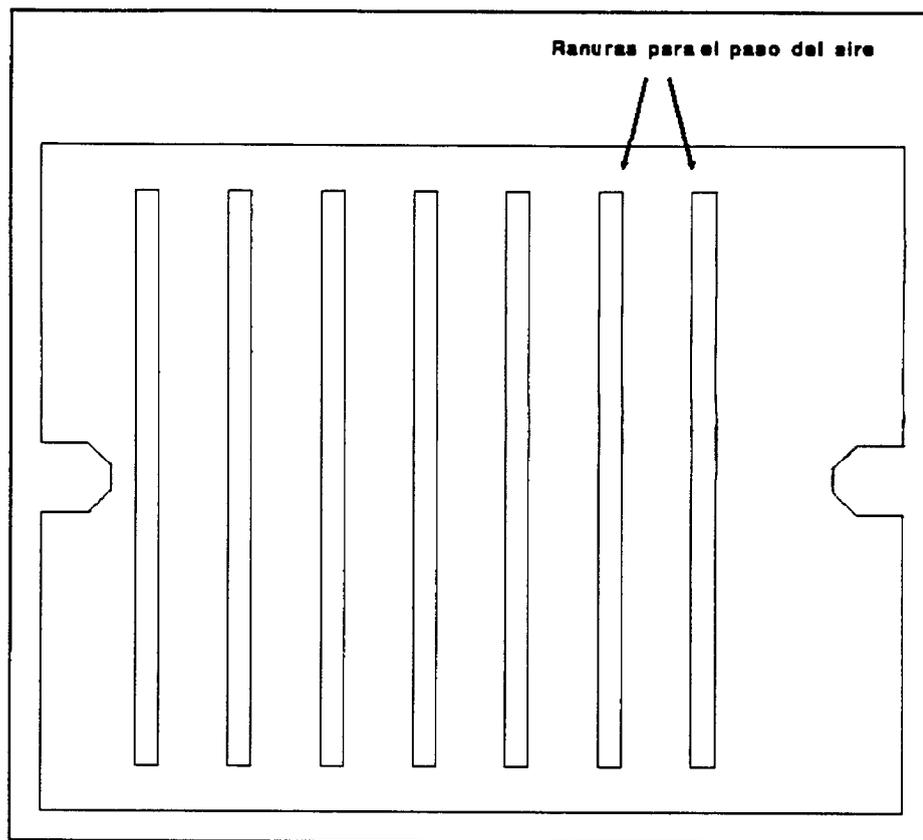


Fig.2.5.- Forma que presenta un filtro de fibra de vidrio para impactor en cascada.

orgánicos como para el de los elementos metálicos. Son las que siguen.

2.6.1.- Técnicas en uso.

Análisis de Metales.

Para el análisis de los metales existen dos grupos de técnicas bien diferenciadas:

1.- Aquellas que no requieren un tratamiento previo de la materia particulada recogida.

2.- Aquellas en las cuales es preciso pasar las partículas a disolución antes de su análisis.

Dentro del primer grupo citaremos: los métodos de Radioactivación el Análisis de Emisión de Rayos X y la Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico, mientras que al segundo grupo pertenecen los métodos de Voltametría Anódica de Separación, Espectrometría de Masas con ignición, Espectrofotometría, y por último la Espectroscopía de Absorción Atómica.

A continuación expondremos algunas características de cada una en relación con el problema que nos ocupa.

Los aspectos tanto teóricos como prácticos del análisis por Radioactivación han sido examinados por Gibbons & Lambie (30), dando como principales ventajas (aparte que no es necesaria la destrucción de las muestras), la velocidad, simplicidad y especificidad, proveniendo la mayor desventaja de la necesidad de utilizar aparatos que produzcan una energía lo suficientemente alta como para poder activar las partículas.

El análisis de la materia particulada atmosférica empleando ésta técnica se suele criticar debido a que si bien existen un amplio número de elementos que pueden ser analizados, otros tan importantes como el Pb y el Cd no han podido serlo, mientras que algunos metales bastante significativos solo pueden ser analizados después de un período de desintegración de 20 a 30 días de duración (4), dependiendo además la sensibilidad de la composición total de la muestra.

La emisión de rayos X posee como características más

relevantes, su rapidez y ser prácticamente aplicables a todos los elementos, sin tener en cuenta la posición que ocupan en la tabla periódica, pudiendo muchos de ellos ser analizados de una forma simultánea y dando unos resultados comparables a los obtenidos con espectrofotometría de absorción atómica.

En particular la Fluorescencia de Rayos-X (XRF) ha sido extensamente usada en los últimos tiempos por Stevens (93). Como limitación se debe señalar que la XRF sólo es de utilidad para determinar elementos más pesados que el manganeso, debido entre otras causas a la débil fluorescencia que ofrecen los más ligeros.

Cuando estamos trabajando con una mezcla de elementos, lo que suele ser frecuente en las muestras medioambientales, la emisión secundaria de uno de ellos puede ser absorbida por otro y reemitida en una longitud de onda diferente. Estos efectos entre ellos conducen a que las emisiones de algunos elementos se vean intensificadas mientras que las de otros aparezcan reducidas, por lo que es necesario comparar con estándares apropiados para estimar la composición elemental de la muestra. Macdonald (61) da cuenta en un excelente trabajo de una serie de consideraciones teóricas y prácticas en el análisis de rayos X.

La Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico, ESCA, es asimismo una técnica de gran actualidad. Su empleo permite conocer el estado químico del elemento. Esta posibilidad de especiación iónica le augura un gran porvenir. La aplicación del ESCA al análisis de partículas atmosféricas ha sido discutida en detalle por Novakov (72).

La Voltametría Anódica de Separación, SAV, es una técnica electroquímica actualmente en auge. La posibilidad de preconcentración y

redisolución de los elementos permite determinar la concentración de los iones en condiciones controladas (102).

La Espectrometría de Masas es una técnica analítica altamente sensible que ha tenido, hasta muy recientemente, poca aplicación a las sustancias inorgánicas. Sin embargo, la llegada del disparador de chispas ha permitido la volatilización e ionización de elementos inorgánicos relativamente no volátiles, pudiéndose determinar todos los elementos a excepción del hidrógeno y el helio, pudiéndose alcanzar límites de detección de 10 pg, con lo que se abren nuevas perspectivas.

La Espectrofotometría, a diferencia de la Absorción Atómica, aunque ha sido largamente utilizada para el análisis de los contaminantes atmosféricos, está siendo reemplazada - debido a su peor sensibilidad - por otras técnicas más modernas. La principal ventaja de los métodos espectrofotométricos es su bajo costo; por contra, tienen como desventaja el hecho de que las muestras medioambientales son complejas lo que da lugar a muchas interferencias.

Espectroscopía de Absorción Atómica.

La Espectroscopía de Absorción Atómica es una técnica de análisis instrumental, capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos comprendidos en el sistema periódico. Es de amplio uso en el análisis de contaminantes atmosféricos y es la que usaremos en el trabajo.

Análisis de Compuestos Orgánicos.

El estudio de los compuestos orgánicos del aire se puede efectuar de un modo global si se desea conocer solo la cantidad total de ellos que hay en la atmósfera, o bien desde un punto de vista más particular analizando uno o unos pocos compuestos específicos, lo que conllevará el uso de diferentes enfoques analíticos. De modo general la forma más común de identificar y cuantificar las especies orgánicas en el medio ambiente atmosférico es por medio de la Espectrometría de Masas, MS, combinada con extracción por disolventes, Cromatografía Líquida de Alta Eficacia, HPLC, y Cromatografía de Gases, GC.

Existen en el mercado instrumentos con inclusión de métodos combinados GC-MS o simplemente cromatógrafos de gases a los que se pueden acoplar un detector de masas. Estos métodos combinados son particularmente útiles para el análisis de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, PAH.

En nuestro caso el interés se centra en conocer el contenido global de las especies orgánicas presentes en la materia particulada del aerosol de Las Palmas G.C., así como por grupos de compuestos. Por lo mismo nos ceñiremos a una forma de proceder definida en la literatura científica sobre el tema y que expondremos más adelante.

2.6.2.- Técnicas Adoptadas.

Teniendo en cuenta factores tan diversos como pueden ser las formas en que son recogidas los diferentes tipos de partículas, los elementos

y compuestos que deseamos determinar así como el equipo del que disponemos, hemos adoptado que :

- el análisis de los metales contenidos tanto en las partículas sedimentables como en las que se encuentran en suspensión se realice utilizando **Espectroscopía de Absorción Atómica**.

- la extracción selectiva de los compuestos orgánicos se haga utilizando **disolventes polares**.

2.6.3.- Procedimientos.

PARTICULAS EN SUSPENSIÓN.

Concentración Total.

Para obtener la concentración total de partículas en suspensión procederemos de la siguiente forma: una vez que llega el filtro al laboratorio se equilibra durante 24 horas a la humedad relativa de la atmósfera de un desecador transcurridas las cuales se pesa. La diferencia de peso existente en el filtro antes y después de tomada la muestra dividida por el número de m³ de aire muestreados nos dará la concentración total en $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$.³

³ Todas las medidas efectuadas en este trabajo vienen expresadas en condiciones normales de temperatura y presión. En adelante a efectos de simplificación omitiremos el símbolo N de normalización.

*Análisis de Metales.*Equipo Utilizado.-

Para el análisis de los metales utilizaremos un espectrofotómetro de absorción atómica de la casa Perkin-Elmer, modelo 2380, de doble haz y dotado de corrector de deuterio, capaz de medir la concentración de los elementos metálicos contenidos en una amplia variedad de matrices, pudiendo ofrecer lecturas en absorbancia, concentración o intensidad de emisión.

Como fuente de radiación utilizaremos lámparas de cátodo hueco, mientras que el medio que aporte energía será una llama de Aire-Acetileno que es la que mejor se adapta a la mayoría de los elementos.

Parámetros Óptimos de Trabajo.

Para cada elemento a medir es necesario hacer un estudio de la relación fuel/oxidante a utilizar, ya que el que la llama sea más oxidante o más reductora modifica el entorno en el que se encuentran las moléculas y los átomos y por tanto influye en la densidad de éstos en estado fundamental y por consiguiente en las lecturas de absorbancia.

Buscar la relación adecuada se traduce en obtener la mayor precisión, lo cual no implica una mayor lectura, sino encontrar la mejor relación señal/ruido para obtener así los mejores límites de detección.

También se debe elegir la intensidad de corriente adecuada a cada elemento, que es una combinación óptima de intensidad, condición señal/ruido

y vida de la lámpara. Operar con corrientes elevadas puede conducir a mejores relaciones señal-ruido y mejorar los límites de detección, pero esto indica una disminución de la sensibilidad analítica. Por el contrario si se opera con corrientes muy bajas, la intensidad se reduce y la relación señal/ruido aumenta.

Además es necesario elegir la línea de emisión mejor y la anchura de la rendija adecuada atendiendo a la sensibilidad y al ruido de fondo. Para cada elemento existen varias longitudes de onda posibles, debiéndose optar en cada análisis por aquella que más convenga según el rango de medidas. Si las concentraciones son muy bajas, se deberá elegir la línea más sensible y en todo caso estudiar la relación señal/ruido aunque en la mayoría de los casos conviene trabajar con la línea de resonancia debido a su mayor sensibilidad.

Respecto a la anchura de la rendija podemos decir que define la resolución espectral y por consiguiente la sensibilidad, exactitud y fidelidad de las medidas. Un aumento de la anchura de la rendija conduce a ensanchar la banda y por tanto a una reducción de la sensibilidad. La anchura óptima de la rendija del monocromador define la relación señal/ruido del fotomultiplicador.

De acuerdo con todo lo anteriormente dicho se han elegido las condiciones óptimas de operación que se exponen en la tabla que aparece en la página siguiente.

En lo que se refiere a los elementos Sodio y Potasio es mejor determinarlos por fotometría de emisión de llama (115).

CONDICIONES ÓPTIMAS DE OPERACIÓN				
Elemento	Lín. Reson.	Rendija	Intensidad	Acet/Aire
Calcio	422,7 nm	0,7 nm	15 mA	18/40
Magnesio	285,2 nm	0,7 nm	15 mA	15/40
Cinc	213,9 nm	0,7 nm	15 mA	15/40
Hierro	248,3 nm	0,2 nm	30 mA	12/40
Cobre	324,8 nm	0,2 nm	30 mA	15/40
Níquel	341,5 nm	0,2 nm	30 mA	15/40
Plomo	283,3 nm	0,7 nm	10 mA	12/40
Cadmio	228,8 nm	0,7 nm	3 mA	15/40

Una vez que han sido fijados los parámetros de trabajo vamos a concentrarnos en la forma de preparar las muestras para que puedan ser analizadas. Estas, como ya sabemos, son recogidas en filtros de fibra de vidrio Whatman GF/A lo que nos obliga a actuar sobre ellos para poder pasar las mismas a disolución.

A continuación indicaremos el procedimiento a seguir.

Procedimiento Analítico.-

El primer paso a seguir será cortar el filtro utilizado, que presenta una superficie manchada de 393,75 cm², en tres trozos de diferente tamaño (Fig. 2.6) el mayor de los cuales lo dejaremos como reserva por si se hace

necesario repetir algún análisis, mientras que de los dos pedazos restantes tomaremos el de mayor superficie ($87,5 \text{ cm}^2$) para el análisis de los compuestos orgánicos mientras que en el otro serán analizados los metales que pretendemos estudiar.

Para hacer ésto último no hay que olvidar que los filtros de fibra de vidrio presentan a varios metales, de los que se van a analizar, formando parte de su composición química lo que hace que se sumen sus concentraciones a las de los mismos elementos que se encuentran en el aerosol muestreado dando lugar a resultados erróneos. Una forma de evitar esto sería hallar el contenido que hay de cada uno de los elementos metálicos en estudio en los filtros blanco y restarlo luego de las cantidades finales obtenidas. Ahora bien en los análisis que hemos realizado nos hemos encontrado con el problema no sólo de que los filtros presentan contenidos variables según el lote del cual son tomados, para lo que algunos autores (60), (98) sugieren analizar una serie de filtros, seleccionados al azar, de cada lote y hallar el contenido medio de cada uno de los aerosoles metálicos, sino que existen elementos (como el Na, K, Ca y Mg) que presentan grandes variaciones en sus concentraciones de un filtro a otro lo que haría que el método anteriormente enunciado diera lugar a serios errores.

Teniendo en cuenta ésto, nosotros hemos optado por hacer un doble análisis a cada filtro, hallando para los distintos elementos a analizar las cantidades que existen tanto en la superficie expuesta como en aquella que ha quedado sin mancha debido a que el aire no la ha atravesado; y para que el error sea el menor posible se ha escogido igual cantidad de superficie para el filtro y para la muestra, superficie ésta que se ha situado en torno a los 20 cm^2 como una solución óptima (que se ha hallado) entre la cantidad de filtro blanco de que se dispone y la cantidad de muestra que se necesita para

detectar con garantías los diferentes elementos metálicos (Fig. 2.7).

Lo siguiente que se ha de hacer es conseguir llevar los filtros a disolución, para lo cual han sido presentados una amplia variedad de procedimientos de los cuales la mayoría de ellos están basados en la digestión ácida de la muestra. Algunos métodos hacen uso de ácido fluorídrico para disolver los filtros de fibra de vidrio mientras que otros actúan tanto sobre los filtros como sobre las partículas contenidas en ellos.

De entre los diversos procedimientos que han sido propuestos por diferentes autores (48), (61), (97), (102) vamos a basarnos en el método sugerido por Beyer (10) y que propone como agente de mineralización el HCl concentrado al cual se añade en la última fase del proceso una pequeña cantidad de HNO_3 , al cual le hemos hecho algún retoque teniendo en cuenta la naturaleza de nuestro problema específico.

El proceso seguido consiste en introducir el trozo de filtro que contiene la muestra (todo lo que se diga es también aplicable al filtro blanco) en un vaso de precipitados y añadir al mismo 5 ml de HCl concentrado, tapándolo a continuación con un vidrio de reloj para evitar pérdidas durante el calentamiento.

El vaso se calienta a temperatura suave durante un período de 30 minutos, finalizado el cual se pasa la disolución formada a otro vaso de precipitados, mientras que al de partida - que aun contiene el filtro - le añadimos 5 ml de agua destilada y desionizada y lo volvemos a calentar durante 15 minutos, al término de los cuales se traspasa el agua al vaso que contiene el HCl, repitiéndose esta extracción con agua dos veces más.

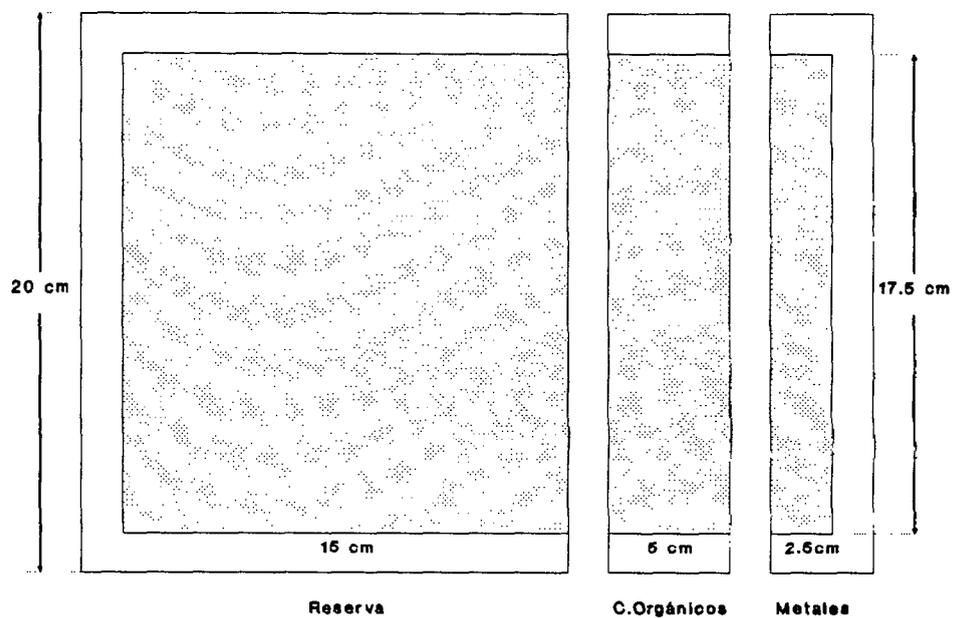


Fig. 2.6.- Distribución de un filtro de fibra de vidrio para análisis

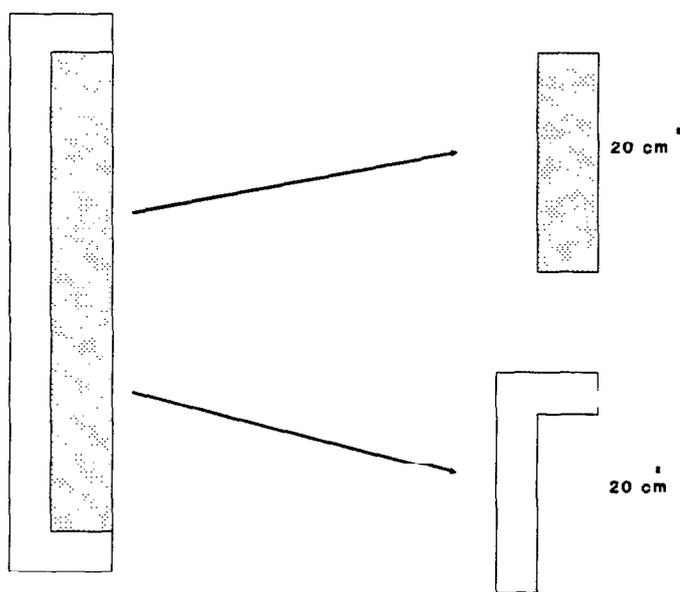


Fig. 2.7.- Superficies de filtro utilizadas para el análisis de los metales.

Terminada esta parte del proceso, la muestra contenida en la disolución de HCl y agua se evapora hasta llegar casi a sequedad, momento en el cual añadiremos 5ml de HCl concentrado y 10 gotas de ácido nítrico (también concentrado) dejando calentar suavemente durante 5 minutos aproximadamente.

Permitimos que la disolución se enfríe a temperatura ambiente y la pasamos a continuación, previo filtrado, a un matraz de 25 ml enrasándose hasta ese volumen con agua destilada y desionizada.

Durante todo este proceso debemos tener sumo cuidado para evitar pérdida o contaminación de la muestra, manteniendo siempre limpia la superficie de trabajo y limpiando todo el material de vidrio con HNO₃ 1:1 seguido de agua desionizada, un posterior enjuague con HCl 1:1 y finalizando con otro, hecho nuevamente con agua desionizada.

Aunque la disolución preparada de esa forma está ya lista para su análisis por absorción atómica, debido a que preferimos trabajar dentro del rango lineal de concentraciones que permite el aparato para cada elemento, el análisis de algunos de éstos va a implicar (debido a la concentración en que se encuentran) el que tengamos que diluir la muestra (análisis de Fe, Ca y Mg). Por otro lado, la bibliografía consultada (PERKIN-ELMER) nos indica que los elementos Ca y Mg pueden sufrir interferencias por ionización aparte de que la presencia de ciertos elementos como Al, Si, Ti y P causan una depresión de su señal y apunta como solución para evitar todo esto la adición de óxido de lantano o de estroncio (0,1-1,0 %) a la disolución.

Análisis de Compuestos Orgánicos.

Existen una amplia variedad de disolventes selectivos para la extracción de contaminantes orgánicos del polvo o macropartículas obtenidas por filtración de alto volumen, tales como ciclohexano, benceno, benceno-metanol o benceno-isopropanol, NaOH(aq) + éter....etc (92), aunque casi todos los compuestos que tienen interés como contaminantes normales del aire se pueden encontrar de la fracción obtenida por extracción con éter utilizando ácido diluido en la etapa 1 y álcali diluido en la etapa 2 para separar todas las sustancias inorgánicas y demás sustancias interferentes.

Este método propuesto por Hoffman y Winder (41), cuyo procedimiento completo exponemos a continuación, será el que seguiremos.

1.- Separamos las sustancias orgánicas, colocando en un extractor Soxhlet, 3 tiras de 5 x 17,5 cm correspondientes cada una de ellas a un filtro de 24 horas. La extracción la realizamos con éter etílico por un período de 6 horas a temperatura baja, evitando que haya pérdidas de disolvente.

2.- El extracto etéreo lo transferimos a un embudo de decantación de 250 ml.

3.- Añadimos a este embudo 15 ml de H₂SO₄ 2N y agitamos, formándose dos capas bien diferenciadas: una inferior ácido-agua y otra superior de éter.

4.- A esta capa inferior ácido agua, le añadimos 6 ml de NaOH 5N y agitamos con éter etílico en otro embudo de decantación, lo cual da origen a otras dos capas. De éstas, desechamos la inferior y pasamos la capa superior a un vaso de precipitados, previamente tarado, en donde una vez evaporado

el líquido quedan depositados los compuestos básicos (aminas junto con hidrocarburos aromáticos N-heterocíclicos).

5.- La capa superior de éter, producida en el paso 3, se trata con 10 ml de NaOH 2N, formándose dos capas al agitar el embudo de decantación.

6.- La inferior base-agua se trata con 4 ml de H₂SO₄ 5N, y se transfiere a otro embudo de decantación, realizándose otra extracción con éter que dará lugar a dos nuevas capas. La inferior se desecha y la superior - que contiene los compuestos acídicos (ácidos carboxílicos no volátiles) - la pasamos a un vaso de precipitados, que también ha sido tarado, permitiendo la evaporación del líquido.

7.- La capa superior de éter, formada en el paso 5, una vez pasada a un vaso de precipitados ya pesado, se deja evaporar para obtener el Residuo Neutro, formado por compuestos saturados, insaturados, aromáticos, oxigenados, halogenados, aromáticos policíclicos y no polares diversos.

A continuación descomponemos esta fracción neutra en sus constituyentes alifáticos, aromáticos y oxigenados por medio de cromatografía en columna. Para ello se siguen los siguientes pasos:

a) Se rellena una columna de 1,25 cm. de diámetro con gel de sílice de calidad cromatográfica y se prepara pasando 50 ml de isooctano. Se añade la fracción neutra total que se ha mezclado previamente con gel de sílice e isooctano hasta formar un barrillo espeso. Se diluye a continuación con un volumen de isooctano que sea aproximadamente tres veces el volumen de la columna. Las sustancias alifáticas se recogerán en un vaso de precipitados dejando que se evapore la disolución y transfiriéndolos luego a un vaso de

precipitado tarado de 25 ml, en el que se pesarán.

b) Tras la separación de las sustancias alifáticas, se eluye la columna con un volumen de benceno de calidad cromatográfica, que sea aproximadamente igual a tres volúmenes de la columna.

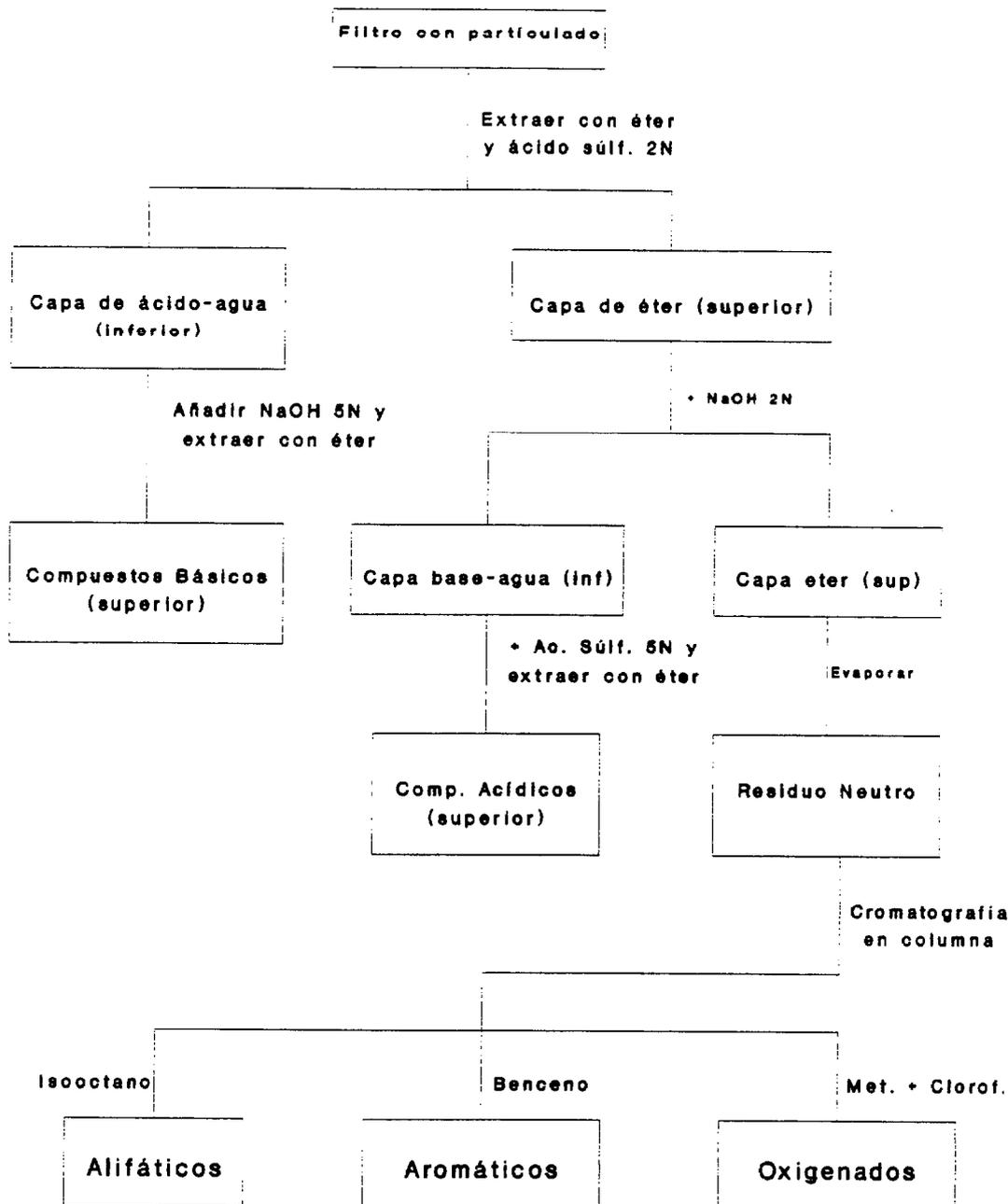
c) Después de la separación de los constituyentes alifáticos y aromáticos, se eluye la columna con unos tres volúmenes de la misma, de una mezcla de metanol y cloroformo, 1:1, de calidad cromatográfica. Luego se evapora a temperatura ambiente y se pesa el residuo de hidrocarburos oxigenados y sustituidos, que contiene éteres, cetonas y ésteres.

PARTICULAS SEDIMENTABLES.

Análisis del Polvo Total.

Una vez recogida la muestra y llevada al laboratorio, se procede a separar las partículas sólidas del líquido en el que están imbuidas, mediante una operación de filtrado en la cual se utilizan filtros *Albet* (para análisis gravimétrico), llevándose a continuación el filtro húmedo a una estufa, en donde permanece por espacio de 1 hora a una temperatura de 105°C; se deja 24 horas en un desecador y se pesa con un error inferior al miligramo. Este peso se reseña como materia total insoluble que multiplicado por un Factor de Conversión que es diferente para cada aparato y dividido por el número de días que ha durado el muestreo nos permite obtener el resultado en mg/m²/día.

El factor de conversión se obtiene a partir del diámetro medio "eficiente" del recipiente colector, que será determinado por medida de los



© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Fig. 2.8.- Esquema de separación para la materia particulada orgánica.

diámetros interno y externo, en milímetros, en doce posiciones diferentes de dicho recipiente, y tomando la media, D , de las veinticuatro lecturas. Las medidas se redondean al milímetro más próximo, calculándose el factor por la fórmula

$$\text{Factor} = 127,3 \times 10^4 / D^2$$

Análisis de Metales.

El análisis de los metales contenidos tanto en la materia insoluble como en la materia soluble, se realiza de la misma manera que se hace para las partículas en suspensión, o sea utilizando el espectrofotómetro de absorción atómica como equipo de análisis una vez que las muestras que lo necesiten (partículas sólidas) estén en disolución.

La única diferencia se encuentra a la hora de disolverlas para lo que, debido al tipo de filtro, hemos elegido como agente de mineralización HNO_3 concentrado, que presenta la ventaja de ser un ácido volátil, fácilmente eliminable al término de la mineralización y que asegura la formación de compuestos minerales solubles.

El procedimiento a seguir consiste en pasar la muestra a un vaso de precipitados, cortando el filtro en pequeños trozos con el fin de que la cantidad de ácido nítrico que se debe añadir a continuación hasta cubrir el filtro sea la menor posible, y calentar tapando con un vidrio de reloj, hasta deshacer el filtro, momento en el cual se permite la evaporación del ácido. Se añade nuevamente la misma cantidad de ácido y se deja evaporar hasta casi sequedad añadiendo a continuación 2 ml de HCL concentrado y calentando hasta disolver el residuo. La materia sólida que queda en la disolución

(posiblemente silicatos) hace que la solución tenga que ser filtrada con agua desionizada antes de pasarla a un matraz de 25 ml en donde se diluye a este volumen con más agua.

Análisis de Compuestos Orgánicos.

Los compuestos orgánicos contenidos en las partículas sedimentables se determinan de la misma forma que en las partículas en suspensión, con la única salvedad de que este análisis se debe hacer antes que el de los metales para cuya determinación va a ser preciso destruir todo el filtro si no queremos cometer errores apreciables debido a que la forma en que son retenidas las partículas en el mismo no garantiza una distribución uniforme de las mismas.

- ESTUDIO FÍSICO DEL AEROSOL -

" La Naturaleza es neutral. El hombre le ha arrebatado el poder de convertir el mundo en un desierto, o de hacer que los desiertos florezcan. No hay malicia en el átomo; sólo la hay en el alma humana. "

Adlai E. Stevenson (1900 - 1965)

3.1.- CARACTERIZACIÓN DEL AEROSOL.

Una vez destacada en la introducción la importancia que tiene el conocimiento del aerosol, vamos a centrarnos ahora en la caracterización del mismo, que vendrá marcada por el tamaño de sus partículas, su distribución numérica y másica así como por su naturaleza química.

Las diferencias en los anteriores caracteres nos permiten hablar de aerosoles continentales u oceánicos, urbanos, industriales o rurales. Salvo en casos extremos un aerosol no presenta características puras sino más bien una mezcla de ellas, sirviendo, no obstante, esta clasificación como elemento de referencia.

3.1.1.- Clasificación de las Partículas del Aerosol Atmosférico.

De acuerdo con el proceso de formación y tamaño las partículas del aerosol se dividen en dos grupos: finas y gruesas (107). Las primeras, que tienen radios inferiores a $2\mu\text{m}$, se forman por condensación y coagulación, en tanto que las correspondientes al segundo grupo deben generalmente su presencia en la atmósfera a procesos mecánicos, siendo la masa de ambos tipos de partículas similar en el aerosol urbano (50% aproximadamente para cada uno), incrementándose el peso de las mayores en el rural.

Una de las clasificaciones más ampliamente usadas es la sugerida por Jungue (46) que divide las distintas partículas - en función de sus radios - en tres grupos:

- a) Núcleos de Aitkens: $r < 0,1 \mu\text{m}$
- b) Partículas grandes: $0,1 < r < 1,0 \mu\text{m}$
- c) Partículas gigantes: $r > 1 \mu\text{m}$

Respondiendo ésta clasificación bastante bien a las propiedades físicas generales de las partículas en función de sus tamaños. Así en el rango de los núcleos de Aitkens los efectos de difusión son importantes y las partículas coagulan con rapidez. En el caso de las gigantes el fenómeno de mayor preponderancia es el proceso de sedimentación debido a la gravitación, mientras que las partículas grandes constituyen un estadio de transición entre los dos anteriores, influyendo, debido a que su tamaño es comparable con el de la longitud de onda de la luz visible, en las propiedades ópticas del aire.

En las zonas industriales se da una abundancia de núcleos y grandes frente a las gigantes, alrededor del 70% para las dos primeras.

3.1.2.- Clasificación de las Partículas del Aerosol de Las Palmas.

Ya hemos hecho referencia a la diferencia en el comportamiento de los aerosoles en relación con su tamaño. Por esta razón hemos comenzado el estudio de los mismos por aquí.

La medida de tamaños se ha efectuado utilizando un impactor en cascada capaz de separar las partículas de la muestra de aire en cada una de las cinco etapas de que dispone, de acuerdo con sus tamaños. La masa de partículas de cada rango se recoge sobre cinco filtros más uno final de apoyo.

Los diámetros de corte del 50% de nuestro impactor se pueden observar en la segunda columna de la **Tabla 3.1**. En general se puede hacer la aproximación (23) de que en cada etapa se capturan partículas con un rango de diámetros que corresponde al punto medio entre su punto de corte del 50% y el anterior y el posterior. El rango de diámetros así calculados aparece en la última columna de la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1.- Diámetros de corte (μm) del 50% y rango de diámetros para el impactor usado.

Etapa	Diám. Corte 50%	Rango de Diámetros
1	10	15 - 7,45
2	4,9	7,45 - 3,80
3	2,7	3,80 - 2,00
4	1,3	2,00 - 0,95
5	0,61	0,95 - 0,31
Filtro de apoyo	0,01	0,31 - 0,01

Los valores medios, correspondientes al período de prueba, de la concentración máscica del aerosol, en función de estos diámetros de corte, aparecen expuestos, junto con otros datos de la distribución, en la **Tabla 3.2**, destacándose en la **Figura 3.1** la distribución en porcentajes de dichas concentraciones máscicas.

Tabla 3.2.- Distribución de los niveles de concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) hallados en Las Palmas, para cada uno de los diámetros de corte.

Diámetro	Ma	Desv. T.	RIC	Mediana	Mg
10 μm	6,7	6,4	5,3	4,4	5,0
4,9 μm	31,0	10,7	12,7	28,5	29,3
2,7 μm	5,5	3,1	3,5	4,8	4,7
1,3 μm	4,2	5,2	2,8	3,2	3,0
0,61 μm	2,8	1,9	2,0	2,5	2,2
0,01 μm	23,0	15,5	15,3	21,4	20,2

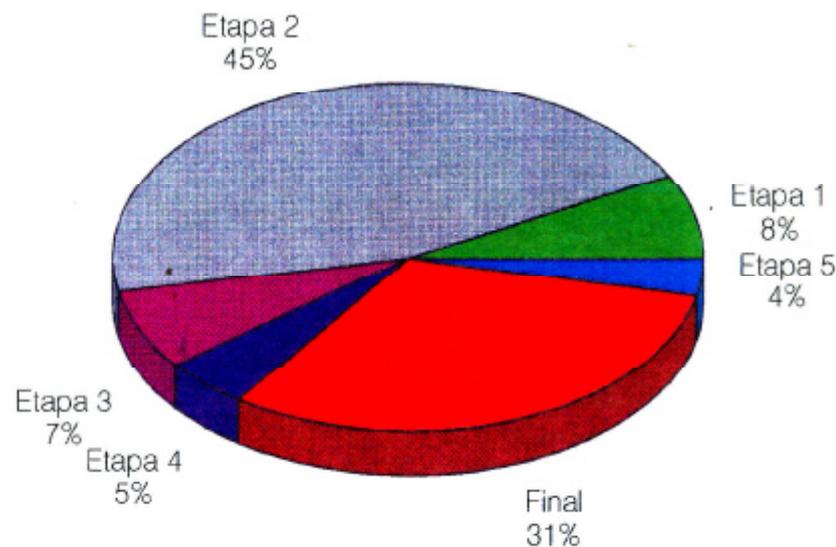


Fig. 3.1.- Distribución en porcentaje de las concentraciones, obtenidas en Las Palmas, para cada rango de tamaños.

En ambas se aprecian inmediatamente dos diámetros de corte con un mayor peso, uno el correspondiente a la etapa 2, de $4,9 \mu\text{m}$ (el 45,4% del total), y otro que corresponde a la etapa final, $0,01 \mu\text{m}$ (con un 31,3% del total).

Una primera consideración, grosso modo, es que nuestro aerosol es bastante rico en partículas de pequeño y gran tamaño. Entre las primeras se incluyen una gran parte de aquellas con diámetros comprendidos entre $0,1$ y $1,0 \mu\text{m}$ que como se ha dicho son tamaños de alto riesgo por su capacidad para llegar fácilmente a los pulmones. Por otra parte en lo que a composición

química se refiere y como han mostrado distintos autores (45) (90), especies tan nocivas para la salud como pueden ser los HAP, el Pb, el Zn o el Cu, por solo citar algunos, se encuentran formando parte de aerosoles dentro del citado rango de tamaños.

Así Harrison (35) en un estudio realizado en la ciudad de Michigan demuestra que el 60% del plomo se encuentra en las partículas menores de $0,2 \mu\text{m}$ de diámetro. Por otra parte Ludwig y Robinson (85) estudiaron las distribuciones por tamaño para el aerosol plomo en diferentes ciudades estadounidenses, encontrando un diámetro medio de $0,25 \mu\text{m}$ estando situados los cuartiles inferior y superior en $0,16$ y $0,43 \mu\text{m}$, respectivamente, siendo atribuida la uniformidad de estos datos al total dominio del automóvil como fuente emisora.

La fuerte presencia de partículas de gran tamaño es un primer indicio de la abundancia de polvos de origen natural así como de la influencia del mar en nuestro aerosol.

En la Fig 3.2 se puede apreciar el peso de cada uno de los dos tipos de partículas de acuerdo con la clasificación de Whitby utilizando los diámetros de intervalo, con un 58,8% para las primeras y un 41,2% para las segundas. Estos valores son concordantes básicamente con los encontrados por otros investigadores (67) que hablan de unos $2/3$ para las gruesas y $1/3$ para las finas. En nuestro caso la desviación se produce hacia el segundo grupo con una carga ligeramente superior. Estos resultados másicos parecen indicar la presencia en la formación de nuestro aerosol de actividades antropogénicas.

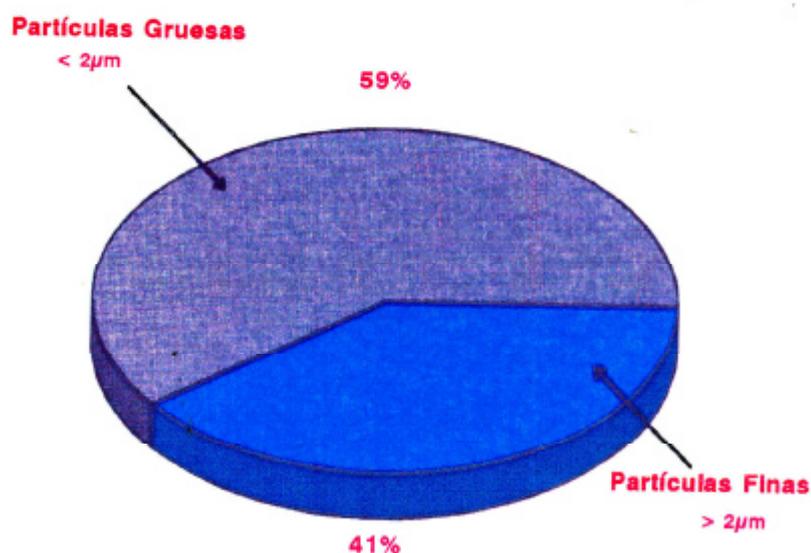


Fig. 3.2.- Porcentaje de partículas finas y gruesas encontradas en Las Palmas, de acuerdo con la clasificación de Whüby.

En cuanto a la clasificación másica por tamaños siguiendo a Jungue y modificada por nosotros habida cuenta las características de nuestro impactor hemos establecido los siguientes grupos: Gigantes, con tamaños superiores a $1\ \mu\text{m}$, Grandes, tamaños comprendidos entre $1\ \mu\text{m}$ y $0,16\ \mu\text{m}$ y Núcleos de Aitkens, menores de $0,16\ \mu\text{m}$, habiéndose obtenido los resultados que aparecen en la **Figura 3.3**. Con unos porcentajes de 64% para las Gigantes, 27% para las Grandes y 9% para los Núcleos. Los valores encontrados, expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, junto con los que se consideran medios para zonas industrial y oceánica (84) aparecen en la **Tabla 3.3**.

De los resultados de la **Tabla 3.3** se deduce una presencia fuerte de partículas gigantes, incluso si lo comparamos con el de una zona industrial.

Para las partículas grandes se encuentra un valor medio en comparación con el industrial y desde luego muy superior al oceánico. La presencia de núcleos es relativamente baja si comparamos con los de una zona industrial, pero aún así considerable.

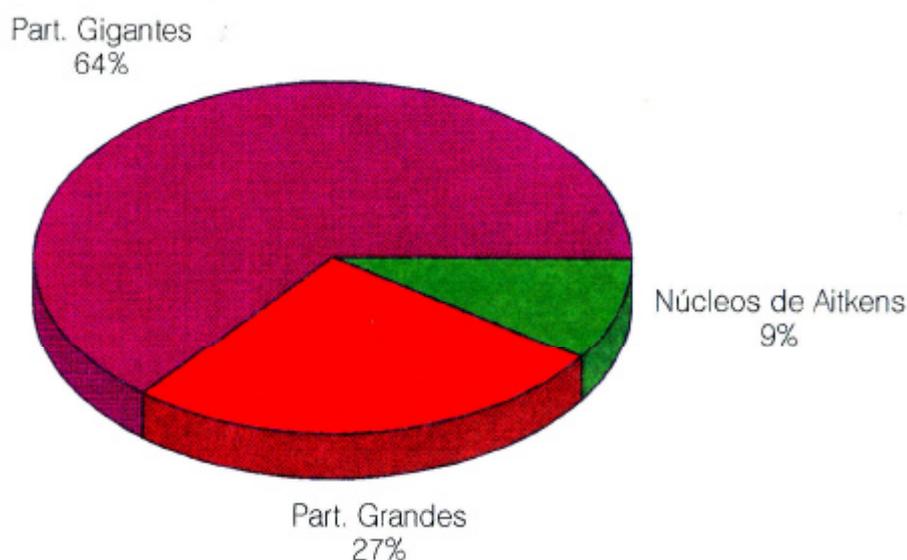


Fig. 3.3.- Distribución de partículas, para Las Palmas, de acuerdo con la clasificación de Jungue modificada.

La abundancia de partículas gigantes se justifica por la continua presencia del mar, fuente de partículas mayores de $2\ \mu\text{m}$, y quedan reflejadas en las elevadas concentraciones para los iones Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} que quedarán patentes en el próximo capítulo al estudiar la composición química

Tabla 3.3.- Valores para cada una de las clases, expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, tomados de Renoux (84), junto con los de Las Palmas.

Situación	Núcleos	Grandes	Gigantes	Total
Z. Indust.	40	30	30	100
Z. Océán.	0,5	0,5	5	6
Las Palmas	6,1	17,1	41,4	64,6

del aerosol. También por los polvos, tanto de origen natural, "polvo en suspensión" o "calimas" que dos o tres veces al año soporta la ciudad procedentes de distintas zonas saharianas, como provocados por las actividades humanas.

Con respecto a las grandes y núcleos, generalmente procedentes ambas de actividades antropogénicas, su concentración no es elevada en promedio; si bien es preciso recordar para las primeras su especial incidencia en el organismo humano, y para los núcleos, que a pesar de tener una concentración másica pequeña tienen en cambio una concentración en número enorme como tendremos ocasión de comprobar.

Por lo que se refiere a la masa total del aerosol su valor, que aparece en la última columna de la **Tabla 3.3**, de $64,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ es desde luego muy superior al oceánico aunque inferior al de una zona industrial.

Debemos considerar asimismo el papel de la humedad ambiente. Es bien sabido que el tamaño de las partículas es función de la humedad relativa (33). Si bien es cierto que la relación de dependencia varía con la

naturaleza química de las mismas, es un hecho conocido que, para la parte soluble del aerosol (entre un 70 y un 80% de la masa del mismo), el tamaño de las partículas crece con la humedad relativa y especialmente cuando ésta es superior al 60%.

Así pues la alta humedad relativa reinante en Las Palmas durante casi todo el año (70% en invierno y 77% en verano) se manifiesta en la fuerte presencia de partículas de gran tamaño.

En cuanto a la variación estacional, considerando los casos extremos: verano e invierno, nos encontramos con los datos de la **Tabla 3.4**. De ellos se deduce un incremento moderado de las fracciones más pequeñas en los meses de invierno, si bien dentro de la tónica general.

Vemos pues que el aerosol de la ciudad de Las Palmas tiene propiedades intermedias en todos los sentidos. Así se da una fuerte presencia de partículas gigantes, junto con una cantidad elevada de partículas grandes y menor de núcleos. Ello se corresponde con una zona urbana, con fuerte incidencia del tráfico automóvil y de algunas industrias contaminantes, situada en una isla de pequeñas dimensiones a la orilla del mar y con un régimen casi permanente de vientos "los alisios", que junto con las brisas diarias limpian la ciudad periódicamente.

Podríamos pues definir el aerosol de la ciudad de Las Palmas como marítimo con fuertes influencias naturales y antropogénicas; éstas influencias son debidas a los escapes de los automóviles, especialmente los Diesel, y a los productos de combustión de las pequeñas industrias.

En cuanto a peligrosidad podríamos calificar a nuestro aerosol

como intermedio. Esta calificación se debe a la elevada concentración de partículas grandes, entre las que se encuentran las de la ventana humana. Gracias a los vientos reinantes desaparece una gran cantidad de núcleos y grandes lo cual hace que la concentración de éstas últimas no sea más elevada por lo que queda atenuada su peligrosidad.

Por último con relación a la visibilidad, está bien establecida la relación inversa entre ella y la concentración másica (71) para el aire seco. Usando el gráfico de Noll (71) la máxima visibilidad para Las Palmas estaría en torno a los 30 Km. Si a ello añadimos la disminución de la visibilidad con el incremento de la humedad relativa (27) se explicará por qué en los últimos años es bastante más difícil ver desde la capital grancanaria las islas de Fuerteventura y Lanzarote, visión tan frecuente hasta hace unos 20 años.

Tabla 3.4.- Concentraciones medias ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) encontradas durante los meses de verano e invierno en Las Palmas.

Diámetro Corte	VERANO	INVIERNO
10 μm	8,8	4,5
4,9 μm	32,8	29,3
2,7 μm	5,7	5,2
1,3 μm	4,7	3,2
0,61 μm	3,5	2,4
0,01 μm	17,5	24,2

3.1.3.- Distribución por tamaños del aerosol.

Para caracterizar un aerosol es de gran interés conocer la distribución de sus partículas.

La función de distribución en número se define como sigue:

$$\frac{1}{N} \left(\frac{dN}{dr} \right) = f(r) \quad [1]$$

donde N es el número total de partículas y dN es el número de partículas con radios comprendidos entre r y r+dr. Se sigue de [1] que

$$\int f(r) dr = 1 \quad [2]$$

De la misma forma se puede definir una función similar para la superficie y la masa de las partículas del aerosol. Conociendo una distribución y ciertas características de las partículas como la densidad y la forma, es posible deducir el resto de las distribuciones.

En 1963, Jungue (46), sobre la base de las medidas de un impactor, propone una ley potencial para la distribución por tamaños de las partículas grandes y gigantes de la forma,

$$\frac{dN}{dr} = C_1 r^{-(\beta+1)} \quad [3]$$

donde C_1 y β son constantes. Considerando el amplio rango de tamaños de la ecuación [3] se puede escribir

$$\frac{dN}{d \ln r} = C_2 r^{-\beta} \quad [4]$$

siendo C_2 una nueva constante. El valor encontrado para β , que caracteriza la pendiente de la curva de distribución, es aproximadamente 3 para el aerosol continental.

En 1975, Whitby (105,106,107) inicia una serie de trabajos en los que usando una cámara de expansión y un contador óptico de partículas demuestra que la distribución por tamaños del aerosol troposférico está formada en muchos casos por tres distribuciones lognormales, aditivas, cuyas características son las siguientes: una primera que comprende el modo de "nucleación" con partículas de tamaños inferiores a $8 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ formadas por condensación de vapores y núcleos. El modo de "acumulación" constituido por partículas de tamaños comprendidos entre 8×10^{-2} y $2 \mu\text{m}$, formadas por envejecimiento del aerosol primario. Y el tercer modo en el que son mayoritarias las partículas gruesas ($> 2 \mu\text{m}$) debidas a medios mecánicos.

Los dos primeros grupos están enlazados y constituyen el grupo de partículas "finas". El tercer grupo son las denominadas "gruesas."

La distribución másica presenta corrientemente sólo dos modos,

ya que el que debería aparecer en la zona de partículas más pequeñas tiene muy poca masa a pesar de ser la más numerosa.

Esta distribución bimodal es encontrada asimismo por **Paterson y Gillette (76)**, en 1977, analizando datos de distintas fuentes y procedencias. Los máximos de los modos aparecen en este caso en torno a 0,1 y 3 μm . **Whitby (105)**, en 1975, analizando el aerosol de las autopistas de Los Angeles encuentra a 0,3 μm un pico en la concentración que cae rápidamente a un valor muy bajo a 0,6 μm y un segundo pico entre 3 y 5 μm . En 1975, **Willeke y Whitby (110)** investigaron el aerosol de Denver y también encontraron dos modos; uno alrededor de 0,2-0,3 μm que cae rápidamente hacia aproximadamente los 0,6 μm , y otro alrededor de 5 μm . En 1974, **Willeke et al. (109)** encontraron una distribución similar pero con el segundo máximo en torno a 10 μm .

Asimismo, en 1980, **Gad Shani et al (90)** miden la distribución del aerosol en la ciudad de Beer Sheve, Israel, en la zona semiárida situada al borde del desierto del Neguev y encuentran un valor muy elevado hacia 0,1 μm y un máximo hacia los 4 μm aproximadamente. El impactor usado por ellos era de 5 etapas más el filtro de apoyo, con unos diámetros de corte muy similares a los nuestros.

A fin de conocer el tipo de distribución másica de nuestro aerosol, hemos representado la concentración másica de cada etapa en función de cada uno de los diámetros de corte, obteniendo las gráficas de las **Figuras 3.4, 3.5**, en la primera de las cuales hemos tomado los valores de los diámetros y los logaritmos de éstos en la segunda.

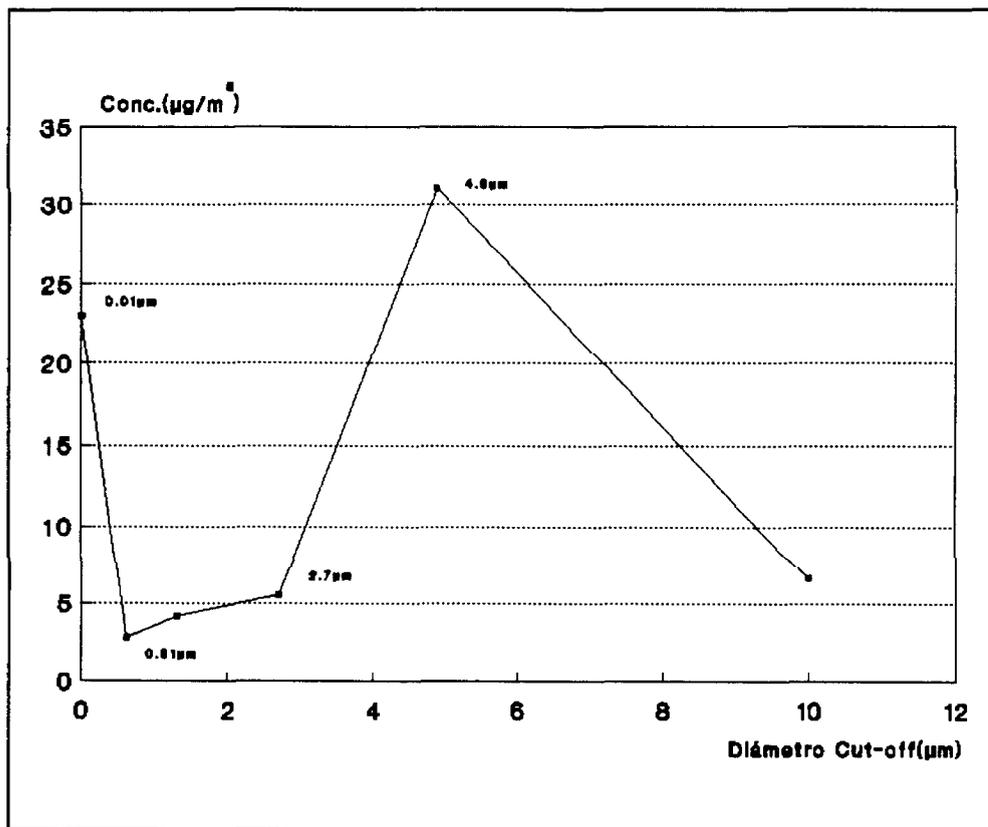


Fig. 3.4.- Concentración máscica en función de los diámetros de corte para el aerosol de Las Palmas.

De la simple observación de éstas figuras se puede ver claramente la presencia de un valor muy alto en la zona de los diámetros bajos, que disminuye muy rápidamente hasta aproximadamente los $0,6 \mu\text{m}$ al aumentar el diámetro, y un máximo centrado en la zona de diámetro $4,9 \mu\text{m}$. Esta distribución hallada es bastante similar a la de **Shani (90)**.

De acuerdo con la atribución generalmente aceptada el primer modo correspondería básicamente a un aerosol de carácter antropogénico con diámetros de partículas comprendidos entre $0,01$ y $1 \mu\text{m}$. El segundo aerosol es principalmente de origen natural y su mayor concentración se encuentra entre los diámetros comprendidos entre 4 y $6 \mu\text{m}$.

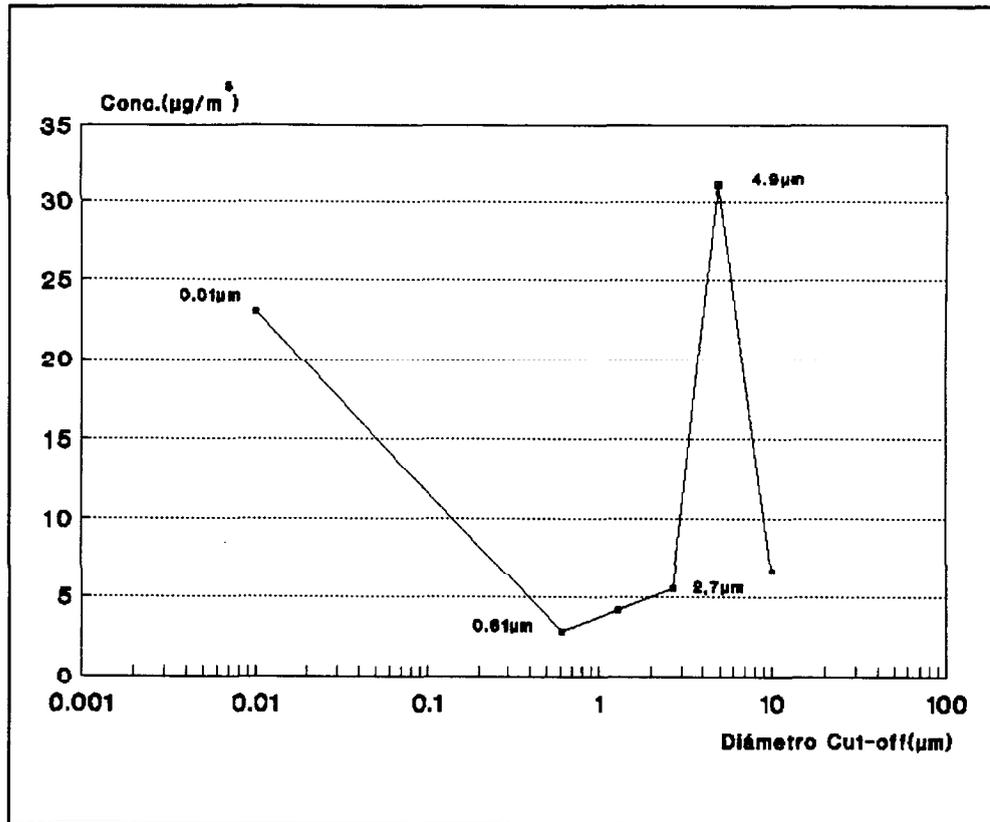


Fig. 3.5.- Concentración másica en función de los logaritmos de los diámetros de corte para el aerosol de Las Palmas.

Con la finalidad de tratar de delimitar más claramente la zona de los diámetros máximos hemos procedido a representar la concentración másica en función de todos ellos, tanto los de corte como los de intervalos; éstos últimos aparecen en la última columna de la Tabla 3.1. La gráfica que se obtiene aparece en la Fig 3.6.

En ella se puede observar con claridad la presencia de dos máximos, uno en la zona centrada en $5 \mu\text{m}$, y otro en torno a $0,3 \mu\text{m}$ que, de acuerdo por lo encontrado por Sverdrup et al. (94), correspondería a una acumulación de aerosoles de diámetros más pequeños.

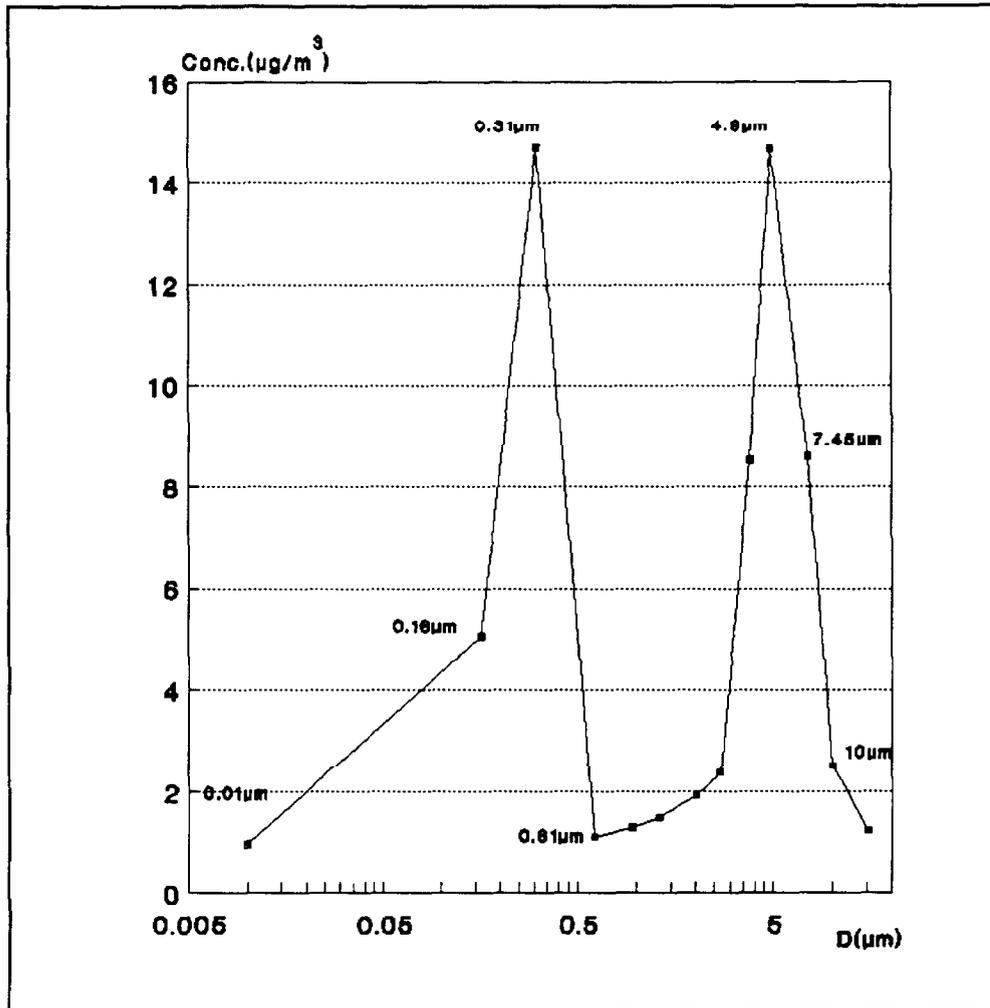


Fig. 3.6.- Concentración másica del aerosol de Las Palmas en función de los diámetros de intervalo.

Con el fin de poder comparar nuestra distribución con otras, hemos representado $\frac{\Delta m}{\Delta \log D}$ frente a D y log D respectivamente, obteniéndose las Fig. 3.7 y 3.8. De ellas se deduce la bimodalidad de la distribución másica y se confirman las características generales de la misma. El caso en estudio corresponde a un aerosol natural con alguna influencia antropogénica.

En cuanto a la distribución numérica, deducida de la másica suponiendo una densidad media de las partículas de 2,6 g/cc y simetría

esférica, podemos observarla en la **Figura 3.9** en que aparece representado $\log \Delta N$ en función de los diámetros de intervalo. Se observa la abrumadora presencia de las partículas pequeñas en el total de la distribución.

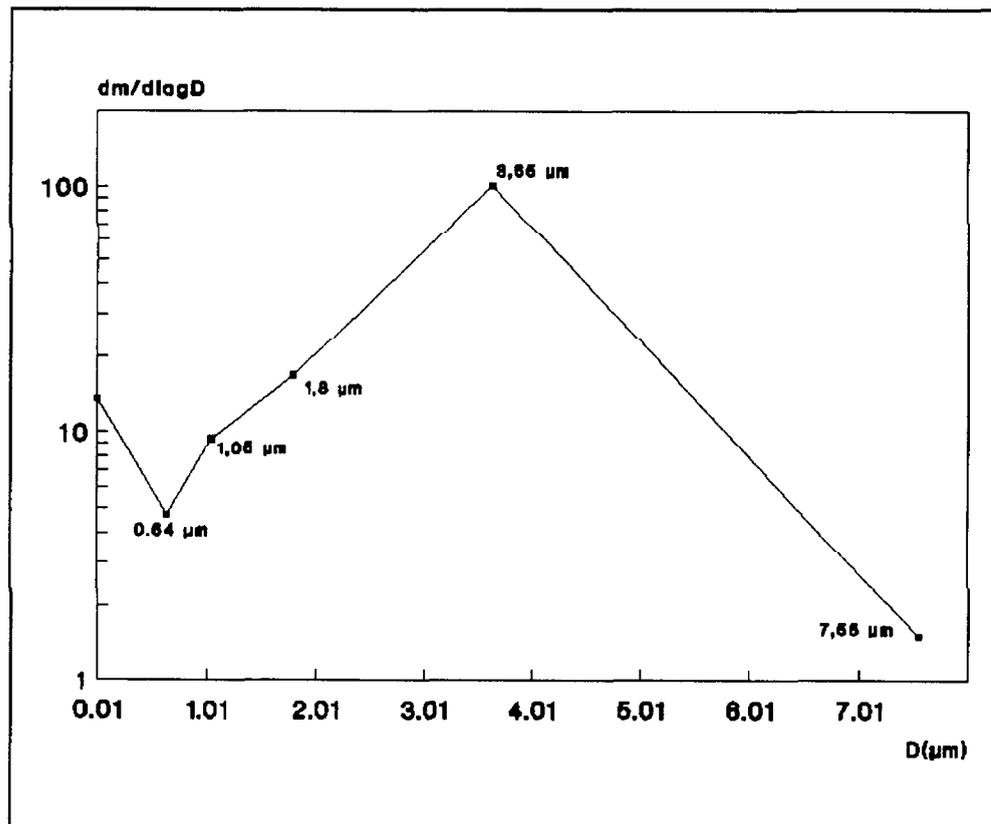


Fig. 3.7.- Gráfico normalizado representando la distribución másica del aerosol de Las Palmas frente al diámetro de partícula.

El segundo paso es tratar de establecer la forma de distribución que más se adecúa a cada uno de los tipos de aerosol. En la bibliografía se recogen un gran número de distribuciones, por lo que se puede concluir que no existe un tipo único aplicable, y ello menos teniendo en cuenta los distintos tipos de impactores y la diversidad de etapas de cada uno.

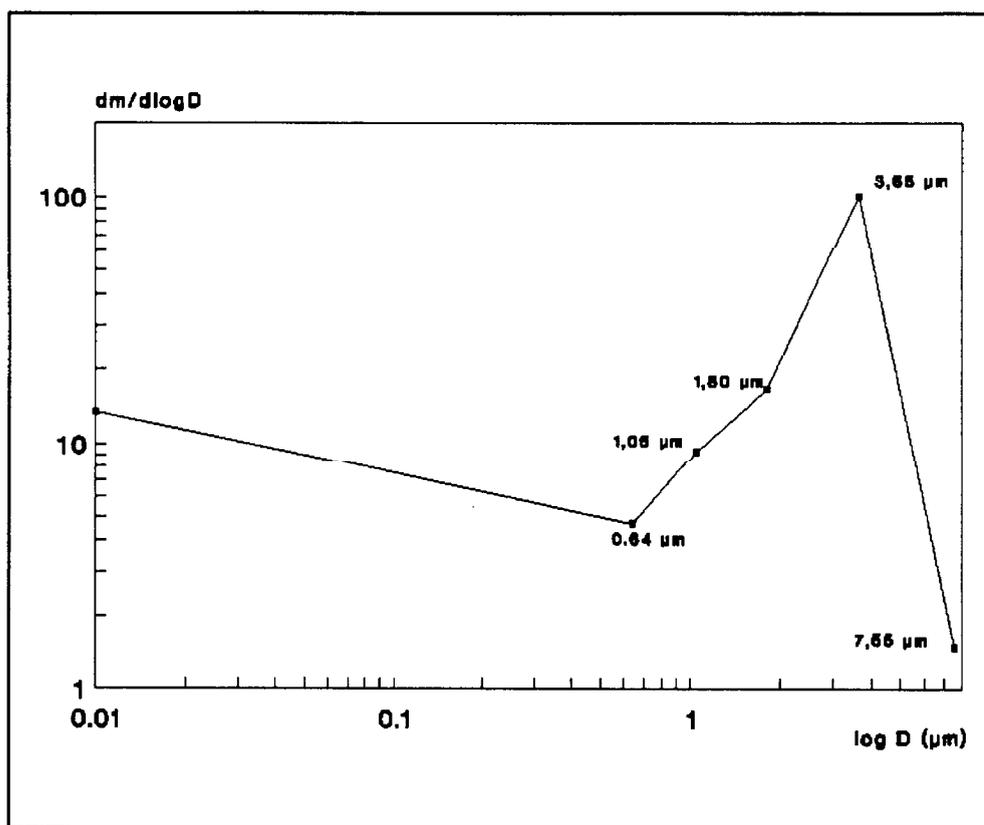


Fig. 3.8.- Gráfico normalizado representando la distribución másica del aerosol de Las Palmas en función del logaritmo del diámetro de partícula.

Para el caso en que el aerosol aparece claramente dividido en dos, se ha intentado probar una distribución lognormal para cada uno. Este tipo de distribución claramente no describe casos como el presente cuyo modo inferior se encuentra en torno a 0,2-0,3 μm con rápida caída hacia 0,6 μm .

Para casos como éste Tampieri (95) ensaya una función gamma modificada con escaso acierto. Por su parte Shani (90) a la vista de la dificultad utiliza una función matemática del tipo Log-Bessel de la forma

$$\log [f(d)] = A \cdot e^{\log d} \cdot K_4 \log d \quad [5]$$

donde A es una constante y K_4 la función de Bessel modificada de orden cuatro, encontrando un razonable acuerdo.

En nuestro caso se ha ensayado una función Bessel modificada de orden cero, dentro de la siguiente expresión,

$$f(d) = \frac{1}{K_0 (1-e)^{-d}} \quad [6]$$

encontrando **Figura 3.10** un más que razonable acuerdo con los datos experimentales.

Por lo que hace referencia al segundo aerosol hemos probado al igual que **Shani (95)** una función gamma recíproca, sin notable acuerdo, siendo la función que mejor representa nuestros datos una parábola de ecuación,

$$f(d) = - 2,24 d^2 + 28,62 d - 55,43 \quad [7]$$

que puede observarse en la **Fig. 3.11**.

En conclusión, la distribución de tamaños del aerosol es de dos clases. Una obedeciendo la función (6) y la otra la (7). Así pues el aerosol de origen antropogénico obedece una función de Bessel modificada de orden cero, y el natural una función parabólica.

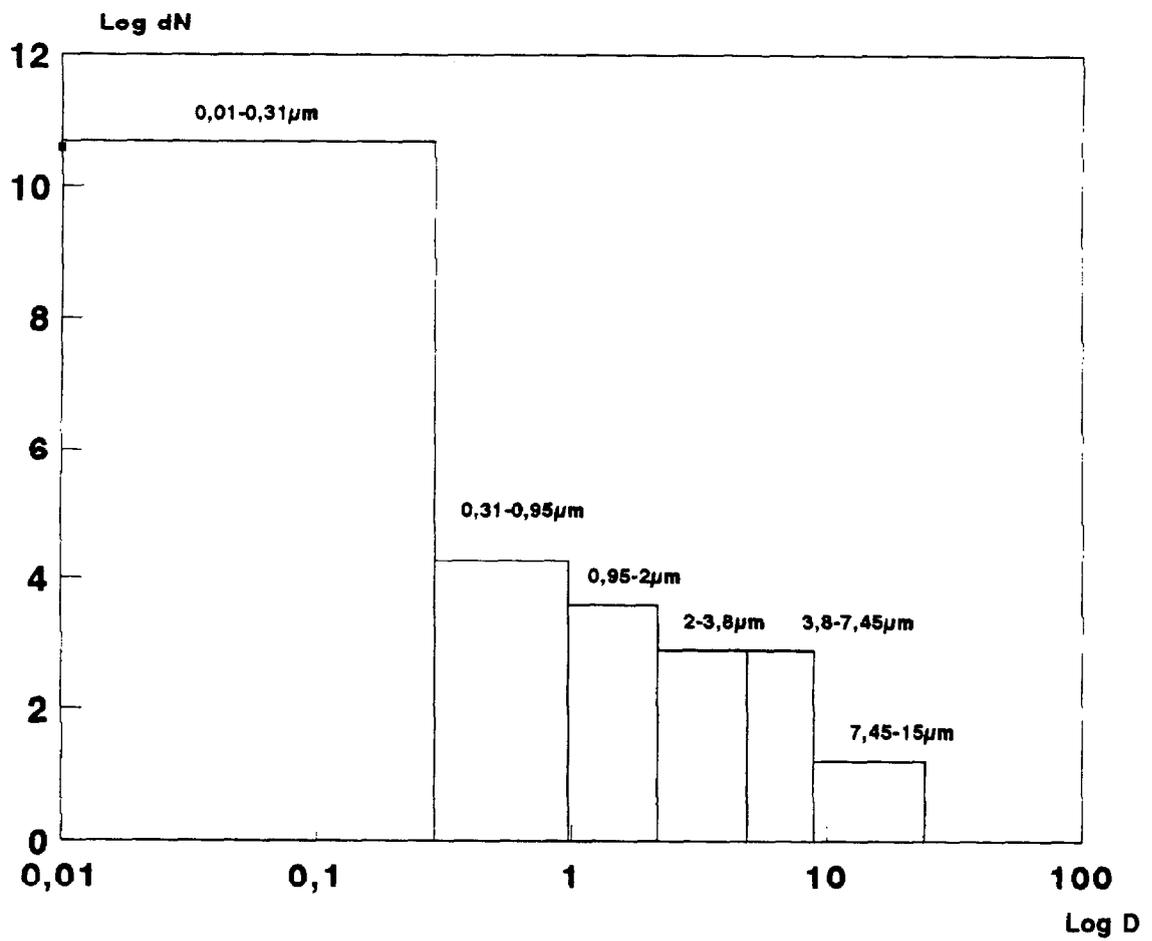


Fig. 3.9.- Gráfico normalizado del log dN frente al log D para el aerosol de Las Palmas.

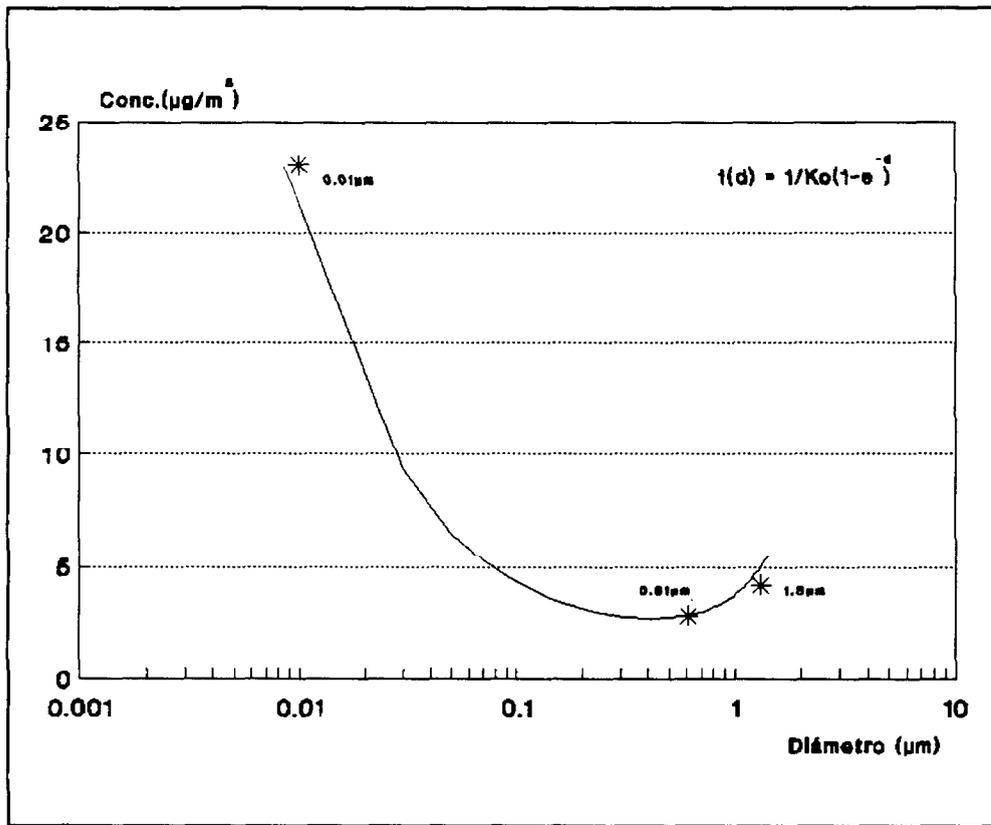


Fig. 3.10.- Ajuste mediante una función de Bessel de las concentraciones de las partículas más pequeñas del aerosol de Las Palmas.

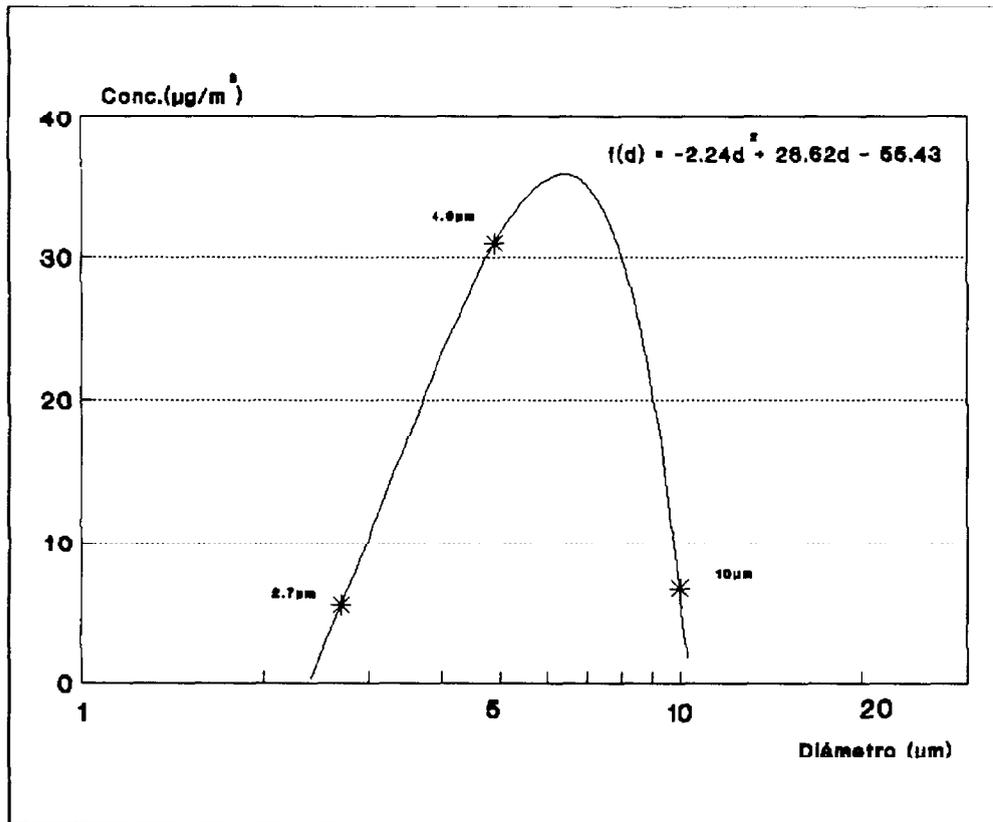


Fig. 3.11.- Ajuste a una parábola de los datos del segundo aerosol encontrado en Las Palmas.

- ESTUDIO QUÍMICO DEL AEROSOL -

" Si un compuesto químico se forma, perdura para siempre, a no ser que sobrevengan alteraciones en su entorno. "

Thomas H. Huxley (1825 - 1895)

- ESTUDIO QUÍMICO DEL AEROSOL -

PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN

4.1.- ESTUDIO GLOBAL DE LAS CONCENTRACIONES.

Las concentraciones de partículas contaminantes del aire son variables inherentemente aleatorias, viniendo dada esta aleatoriedad por el hecho contrastado de las grandes fluctuaciones que suelen sufrir todas aquellas fuentes - tanto meteorológicas como de emisión- que contribuyen a su presencia en la atmósfera.

Uno de los primeros análisis que hay que realizar en cualquier estudio sobre contaminantes atmosféricos es aquel que nos permita conocer los niveles medios de concentraciones que se producen en un lugar específico y durante un período de tiempo determinado. Para ello debemos realizar inferencia estadística, que no es más que la obtención de conclusiones basándonos en los datos experimentales.

Como base para hacer inferencia estadística se suelen emplear medidas numéricas descriptivas. Existen dos medidas de interés para un conjunto de datos, que corresponden a la localización de su centro y a la variabilidad de las mismas.

La tendencia central de un conjunto de datos consiste en la disposición de éstos para agruparse, ya sea alrededor de su centro o de ciertos valores numéricos, mientras que la variabilidad nos indica la dispersión que ofrecen las observaciones en el conjunto.

Existen principalmente tres medidas de tendencia central: la media aritmética (o simplemente media), la mediana y la moda, mientras que como medidas de dispersión se encuentran la varianza, el recorrido interdecil, el recorrido intercuartil y la desviación estándar.

En nuestro caso, concerniente a datos relativos a la concentración de partículas contaminantes en el aire, hay que tener en cuenta que éstos se encuentran distribuidos generalmente según funciones de densidad de probabilidad asimétricas positivamente, siendo incluso en algunos casos altamente asimétricas. Es por ello que la media y su desviación estándar se ven fuertemente afectadas por las pocas observaciones que se posean de los valores extremos.

Así, para datos que tengan una asimetría positiva, la media puede ser solo sobrepasada por menos de la mitad de las observaciones, algunas veces por un 25% e incluso menos. Para estos casos, dicha media no nos va a proporcionar una buena estimación del valor central de éstos. De una forma similar, la desviación estándar de la media puede ser inflada por éstos valores extremos, implicando con ello una variabilidad superior a la que muestran la mayoría de los datos.

Es por esto que se expondrán también los valores de la mediana (como medida de tendencia central) y el recorrido intercuartil (como medida de variabilidad), ya que por definición, la mediana de un conjunto de observaciones no se encuentra fuertemente afectada por unos pocos valores grandes o pequeños, siendo por tanto un estimador más estable para este tipo de datos.

De manera similar a lo que ocurre con la mediana, el recorrido intercuartil, al tratarse de la diferencia que existe entre los percentiles 75avo y 25avo, se va a ver poco afectado (como medida de variabilidad) por los valores extremos.

4.1.1.-Iones Metálicos y MST.

Los valores de las medias aritméticas, desviaciones típicas, recorridos intercuartiles, RIC, y medianas, para los iones metálicos en estudio y para la materia en suspensión total, MST, aparecen en la **Tabla 4.1**, en la que todos los valores vienen expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Si se comparan las desviaciones típicas con los RIC se observa una coincidencia general entre ambos; aparecen, no obstante, diferencias notables en casos como el del calcio (4,08 y 2,85), el plomo (0,18 y 0,27), y el níquel (0,02 y 0,01) que indicarían comportamientos singulares en estas poblaciones, y que en su momento se tratarán de poner de manifiesto.

Tabla 4.1.- Valores de tendencia central y de dispersión para los datos de concentración de iones metálicos, y de materia en suspensión total, relativos al aerosol de Las Palmas.

ELEMENTO	M_a	Desv. T.	RIC	Mediana
MST	92,00	38,39	39,53	85,39
SODIO	7,08	4,30	4,31	5,95
POTASIO	1,04	0,84	0,84	0,82
CALCIO	3,39	4,08	2,85	2,28
MAGNESIO	0,97	0,97	0,64	0,81
PLOMO	0,29	0,18	0,27	0,25
HIERRO	1,43	1,12	1,27	1,14
COBRE	0,06	0,04	0,05	0,06
NIQUEL	0,01	0,02	0,01	0,006

Debido a que hemos seguido un plan de muestreo intermitente, las medias halladas no son valores verdaderos, sino, como ya hemos dicho estimaciones. Es por tanto importante conocer con un grado conocido de confianza, el rango de valores dentro de los cuales se va a encontrar la verdadera media. Este rango o intervalo de confianza, puede ser calculado para distintos niveles de significación, siendo el usado con más asiduidad el del 95% que corresponde a $\alpha = 0,05$.

Los valores para los intervalos de confianza de la media aritmética son los que se muestran en la **Tabla 4.2**.

Tabla 4.2.- Intervalos de confianza del 95% para las medias aritméticas de iones metálicos y MST en Las Palmas.

ELEMENTO	MEDIA ARITMETICA ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	Lim. Inferior	Lim. Superior
MST	86,26	97,74
SODIO	6,44	7,72
POTASIO	0,92	1,17
CALCIO	2,78	4,00
MAGNESIO	0,83	1,12
HIERRO	1,26	1,60
NIQUEL	0,01	0,02
COBRE	0,06	0,07
PLOMO	0,26	0,32

La contribución de la parte metálica al total de partículas en suspensión se puede observar en la **Fig. 4.1**, pudiendo apreciarse como las

partículas metálicas en estudio ocupan un 12% del total de materia en suspensión.

Este 12% se encuentra desglosado en la **Fig. 4.2** observándose en ella que el aerosol predominante es el sodio que ocupa un 53% del peso total; le siguen en importancia el calcio con un 20%, hierro con un 10%, y magnesio y potasio con un 7% cada uno, de acuerdo con el carácter marcadamente marino del aerosol.

Cabe destacar el 3% correspondiente al grupo que hemos denominado elementos menores, y que comprende plomo, cobre y níquel. La distribución de los elementos menores aparece en la **Fig. 4.3** siendo el plomo con un 79% el elemento mayoritario. Este es un elemento característico del aerosol urbano siendo su procedencia principal la adición de antidetonantes a los carburantes. Le siguen en importancia el cobre con un 18% y el níquel con un 3%.

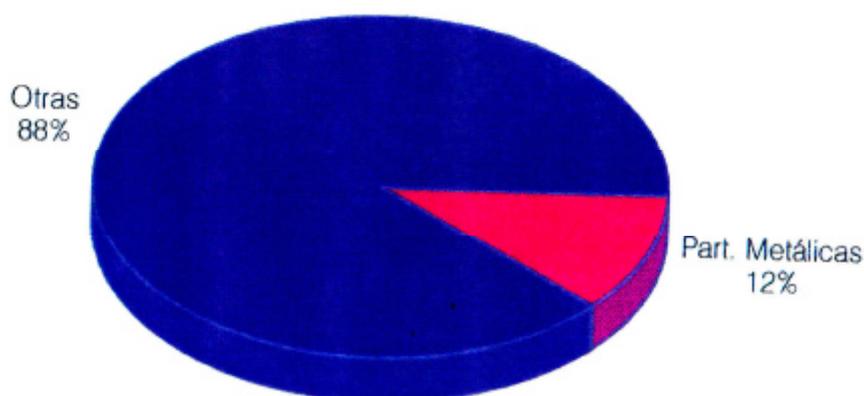


Fig. 4.1.- Porcentaje de partículas metálicas con relación a la materia total en suspensión encontrada en Las Palmas.

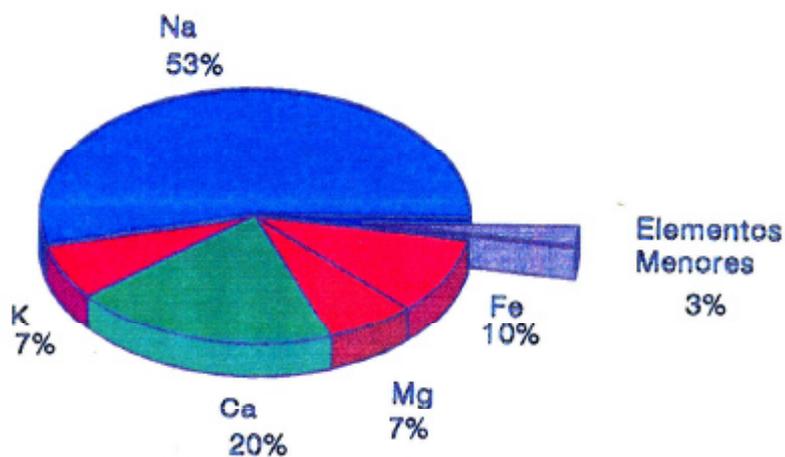


Fig. 4.2.- Porcentaje en que se encuentran las diferentes partículas metálicas que forman parte del aerosol de Las Palmas.

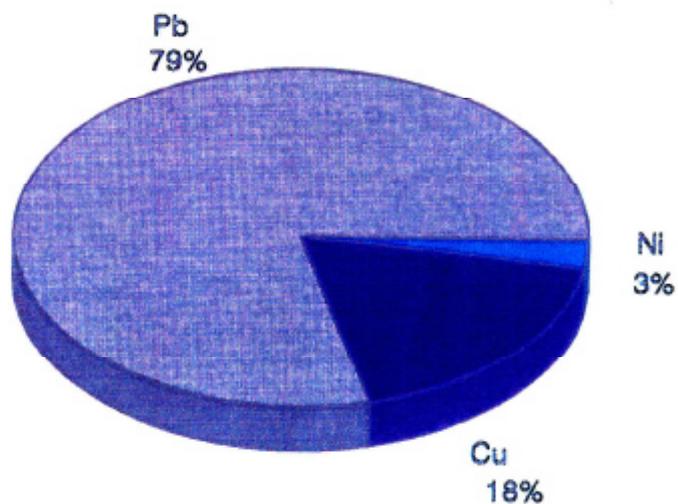


Fig. 4.3.- Distribución en que se encuentran los elementos menores contenidos en el aerosol de Las Palmas.

4.2.- VARIACIÓN ESTACIONAL.

A fin de estudiar la variación estacional que experimenta la materia en suspensión total, MST, así como cada uno de los aerosoles elementales, se ha procedido al cálculo de los valores mensuales para la media geométrica, Mg, los recorridos intercuartiles, RIC, y los percentiles del 95 %, P95. Los resultados aparecen en las Fig. 4.4...4.12.

Por lo que hace referencia a la MST, la gráfica de la **Figura 4.4** pone en evidencia que los valores de la media geométrica se mantienen casi constantes durante todo el año, con un ligero aumento en los meses de invierno; ello sugiere una escasa influencia sobre este parámetro de las condiciones meteorológicas locales, cuya característica más destacada es la escasa variabilidad estacional; en cuanto a los RIC mensuales siguen la misma tendencia que la Mg, salvo el mes de enero, en que se produce un ligero aumento de los primeros.

Los valores medios oscilan entre 70 y 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, y los de P95 se mueven entre 100 y 230 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

La MST por sus múltiples efectos tanto sobre los materiales como sobre los seres vivos, está sometida a regulaciones legales en los países desarrollados. Los valores medios anuales recomendados como guías para la calidad del aire en distintas legislaciones aparece en la **Tabla 4.3**.

En comparación con las recomendaciones de la **Tabla 4.3** podemos decir que los niveles de Las Palmas para la materia en suspensión aún siendo altos son tolerables.

Tabla 4.3.- Valores guía para la MST.

USA* (1)	Media Geométrica, Anual	75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
OMS (2)	Media Geométrica, Anual	60-90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
España (3)	Media Geométrica, Anual	130 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

(*) Recomendación de la NAAQS (National Ambient Air Quality Standards) en 1984.

(1) y (2) tomados de Pitts; (3) Decreto 833/1975 (BOE 22 Abril).

En el caso del plomo, **Figura 4.5**, la media geométrica se eleva ligeramente en invierno (noviembre - febrero) y aparecen dos máximos en agosto y marzo. El RIC presenta no obstante una gran estabilidad, poniendo de manifiesto que las variaciones estacionales son poco importantes para este elemento.

Los valores medios se mueven en torno a 0,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Los máximos presentan una variación entre 0,4 y 0,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

El plomo elemental y sus compuestos son tóxicos. Esta toxicidad ha motivado numerosos estudios (49) (91) (96). Los animales pueden absorber plomo por inhalación o ingestión; la absorción es lenta pero la eliminación es mucho más lenta, con lo que el elemento se acumula. El plomo es absorbido por los glóbulos rojos y circula por el cuerpo concentrándose en el hígado y los riñones, de donde pasa a los huesos, los dientes y el cerebro. El primer síntoma del envenenamiento crónico por plomo es la anemia ya que el elemento interfiere en la síntesis del grupo hemo (16).

El tetraetilo de plomo es un tóxico nervioso que puede ser

absorbido directamente a través de la piel. Debido a su liposolubilidad su acción nerviosa es rápida (cuestión de horas) pudiendo llegar a causar la muerte.

El elemento está asociado a las combustiones automóviles y en especial a las partículas pequeñas. Alrededor de un 75% del plomo está asociado a partículas de diámetros comprendidos entre 0,01 y 1,1 μm (45) con el consiguiente peligro que repetidamente se ha señalado.

En el caso presente los valores encontrados para el plomo en la materia en suspensión son todos ellos inferiores a los recomendados en las legislaciones tanto europea ($2\mu\text{g}/\text{m}^3$) como norteamericana ($1,5\mu\text{g}/\text{m}^3$).

No es fácil deducir del presente estudio una influencia de la introducción de gasolinas sin plomo, hacia Junio de 1989, ya que si bien ello es cierto, al mismo tiempo se ha producido un incremento del parque automóvil, con consumo tanto de dicha gasolina como de la que contiene este elemento.

Por lo que se refiere a los iones sodio, potasio, magnesio y calcio, las medias, Mg, y los RIC (Figuras 4.5...4.9) siguen trayectorias con idénticas tendencias en todos ellos y con escasas variaciones durante todo el año. Los máximos P95 que aparecen para sodio, potasio y magnesio en los mismos meses se pueden deber, como sucede en casos similares (11) a la influencia del régimen de vientos, especialmente en el presente caso de los provenientes del 1º y 4º cuadrante. En el caso del calcio, el desplazamiento de sus máximos para el P95 justifica el doble carácter reconocido al mismo (114) tanto natural como antropogénico.

Los valores medios y los de P95 son: para el sodio, en torno a $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para los primeros y entre 10 y $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para los últimos. Para el potasio, alrededor de $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y entre 1 y $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Para el calcio $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y entre 5 y $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Para el magnesio $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y entre 1,2 y $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente.

El níquel es uno de los 27 elementos metálicos considerados tóxicos (89) para el hombre. Por inhalación puede provocar desórdenes respiratorios e incluso cáncer de pulmón. Su acción es debida a la inhibición de varias enzimas. El derivado particularmente venenoso es el tetracarbonilo de níquel (16).

El níquel proviene de la industria metalúrgica y en lo que aquí interesa, al ser el objeto de nuestro estudio un ambiente urbano, la combustión de fuels. En esta combustión se forma el tetracarbonilo de níquel.

Los niveles que se consideran medios en las urbes oscilan entre 5 y $60 \text{ ng}/\text{m}^3$.

En el caso presente su media mensual se mantiene estable a lo largo de todo el año (Figura 4.10). Los valores encontrados de entre 8 y $10 \text{ ng}/\text{m}^3$ son tolerables, si bien dejan notar la influencia de las pequeñas y medianas industrias quemadoras de fuels.

Los RIC se incrementan ligeramente en invierno y sus valores máximos dados por el P95 también, oscilando entre 10 y $125 \text{ ng}/\text{m}^3$.

En el caso del cobre los daños constatados en los animales superiores, se producen a consecuencia de exposición inmediata al elemento.

Estos daños afectan principalmente al cerebro (16).

La ingestión de cantidades excesivas de hierro puede originar la inhibición en la actividad de varias enzimas. La acción del hierro en las partículas en suspensión es sinérgica de la del dióxido de azufre y varios compuestos cancerígenos (16).

En el aerosol de Las Palmas las variaciones estacionales para el cobre (Figura 4.11) y el hierro (Figura 4.12) son mínimas. Para el hierro, elemento constituyente de la fracción gruesa del aerosol, $3,3 \mu\text{m}$, los valores medios oscilan entre algo menos de 1 y los $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Para el cobre, elemento de fuentes variadas, las medias oscilan entre 0,02 y $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

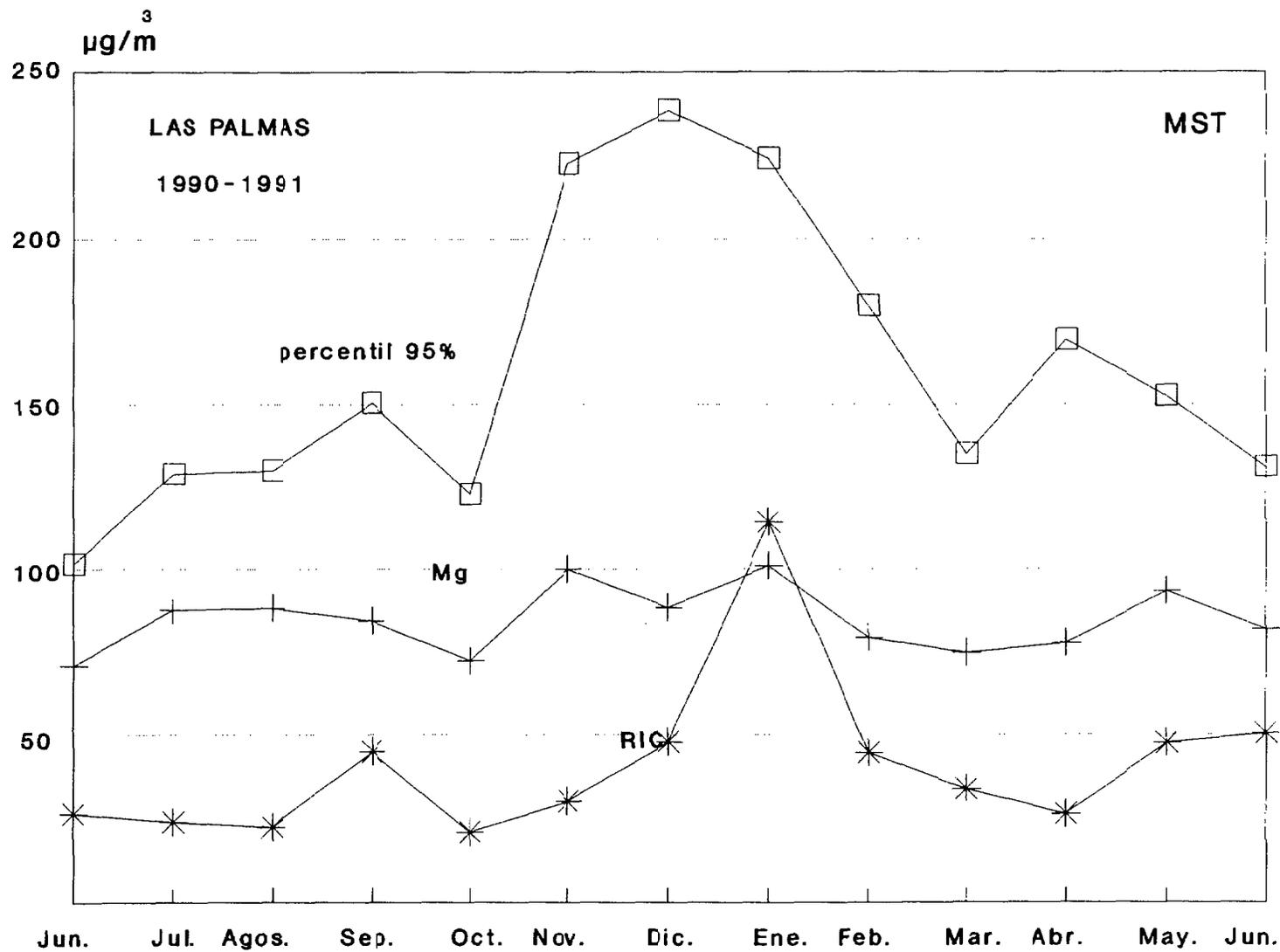


Fig.4.4 Variación de las medias mensuales para las partículas en suspensión totales.

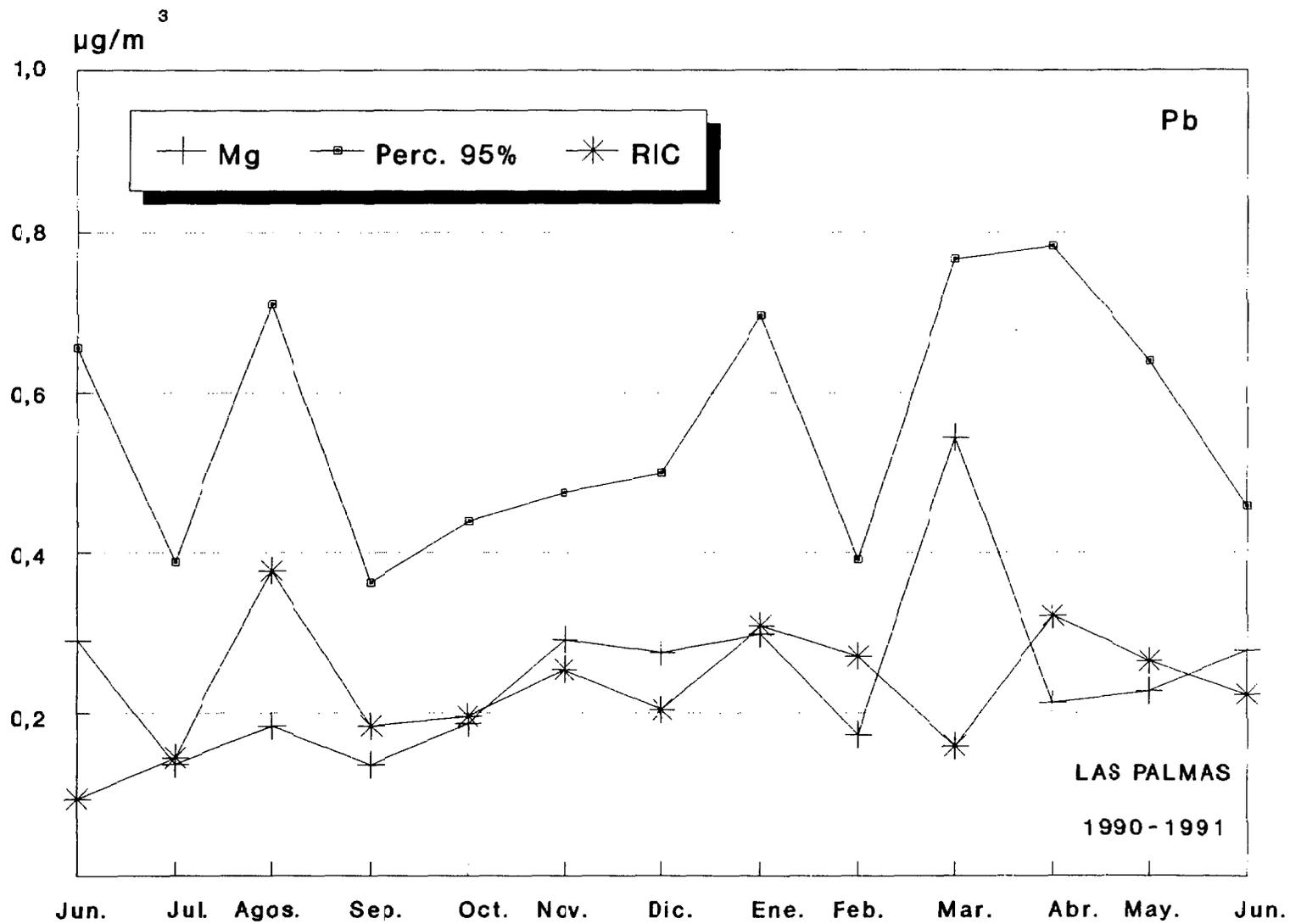


Fig.4.5 Variación de las medias mensuales para el aerosol plomo

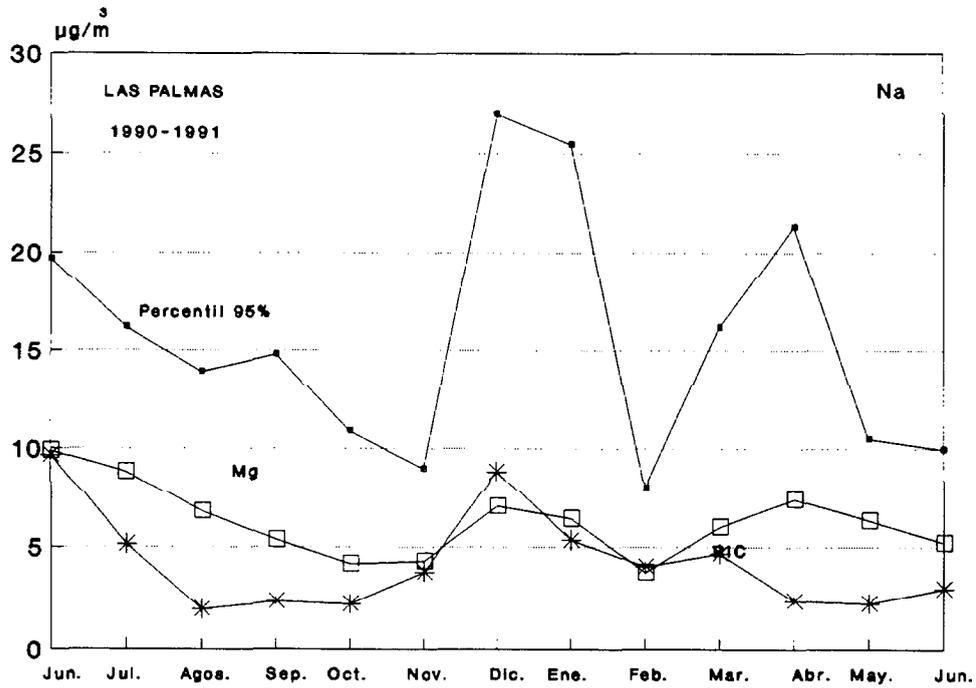


Fig.4.6 Variación de las medias mensuales para el aerosol sodio.

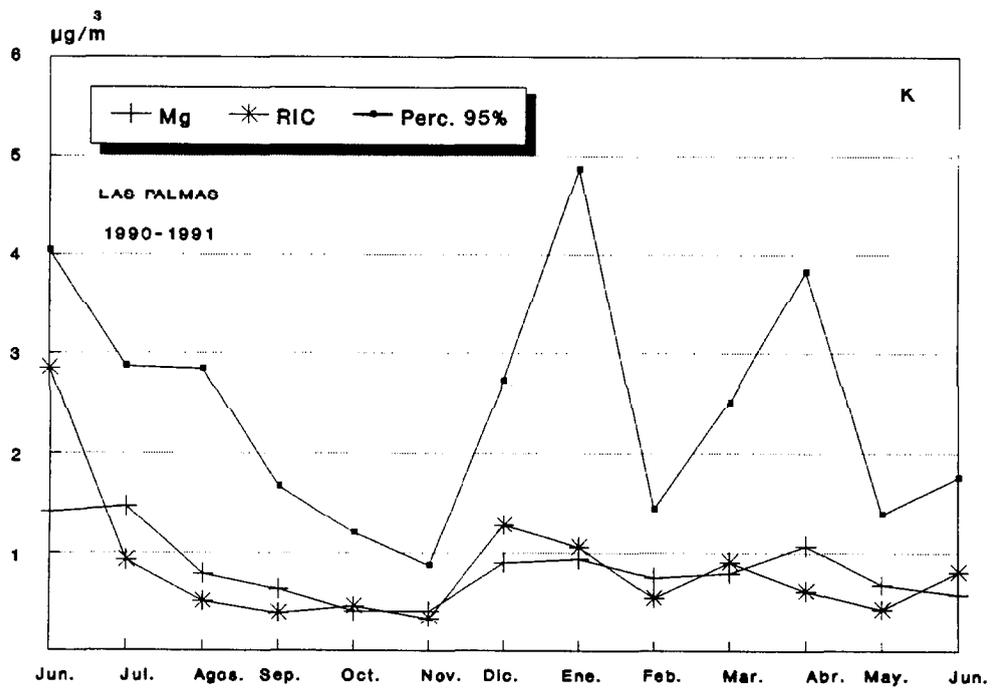


Fig.4.7 Variación de las medias mensuales del aerosol potasio.

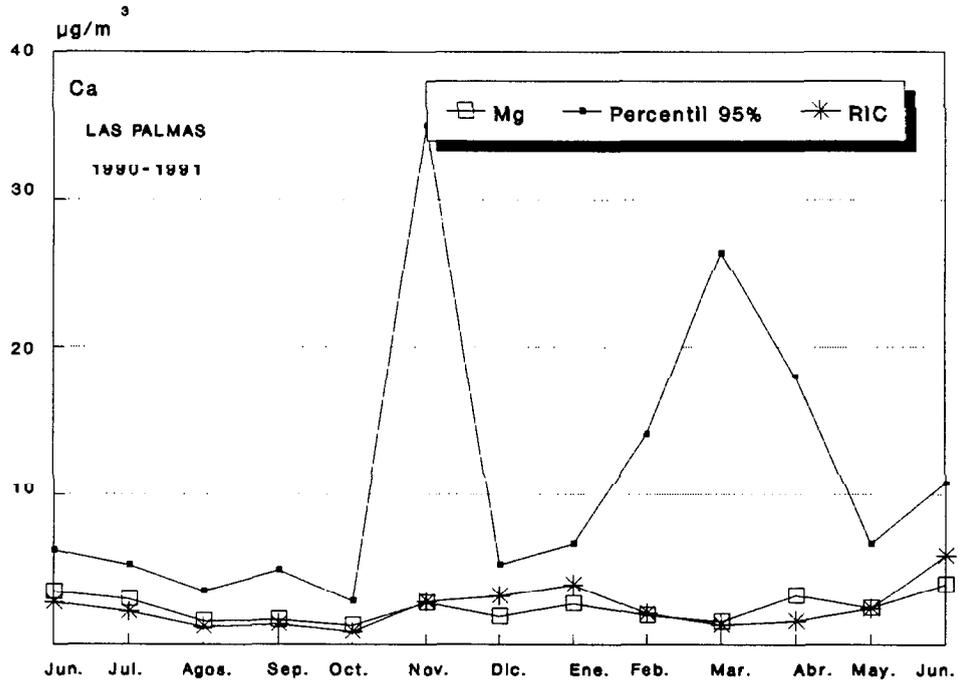


Fig.4.8 Variación de las medias mensuales del aerosol calcio.

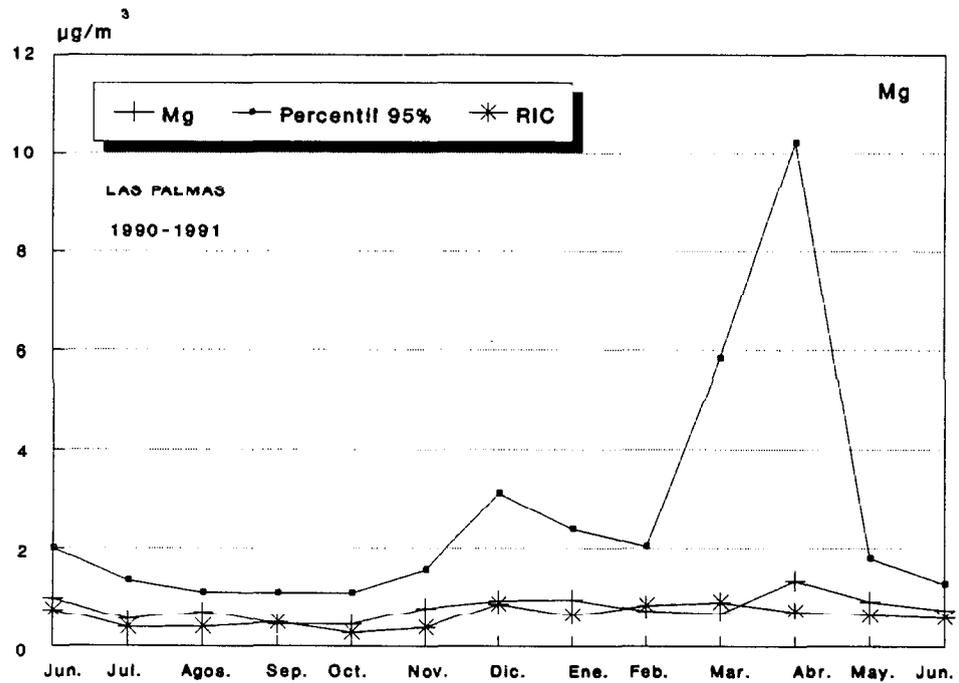


Fig.4.9 Variación de las medias mensuales del aerosol magnesio

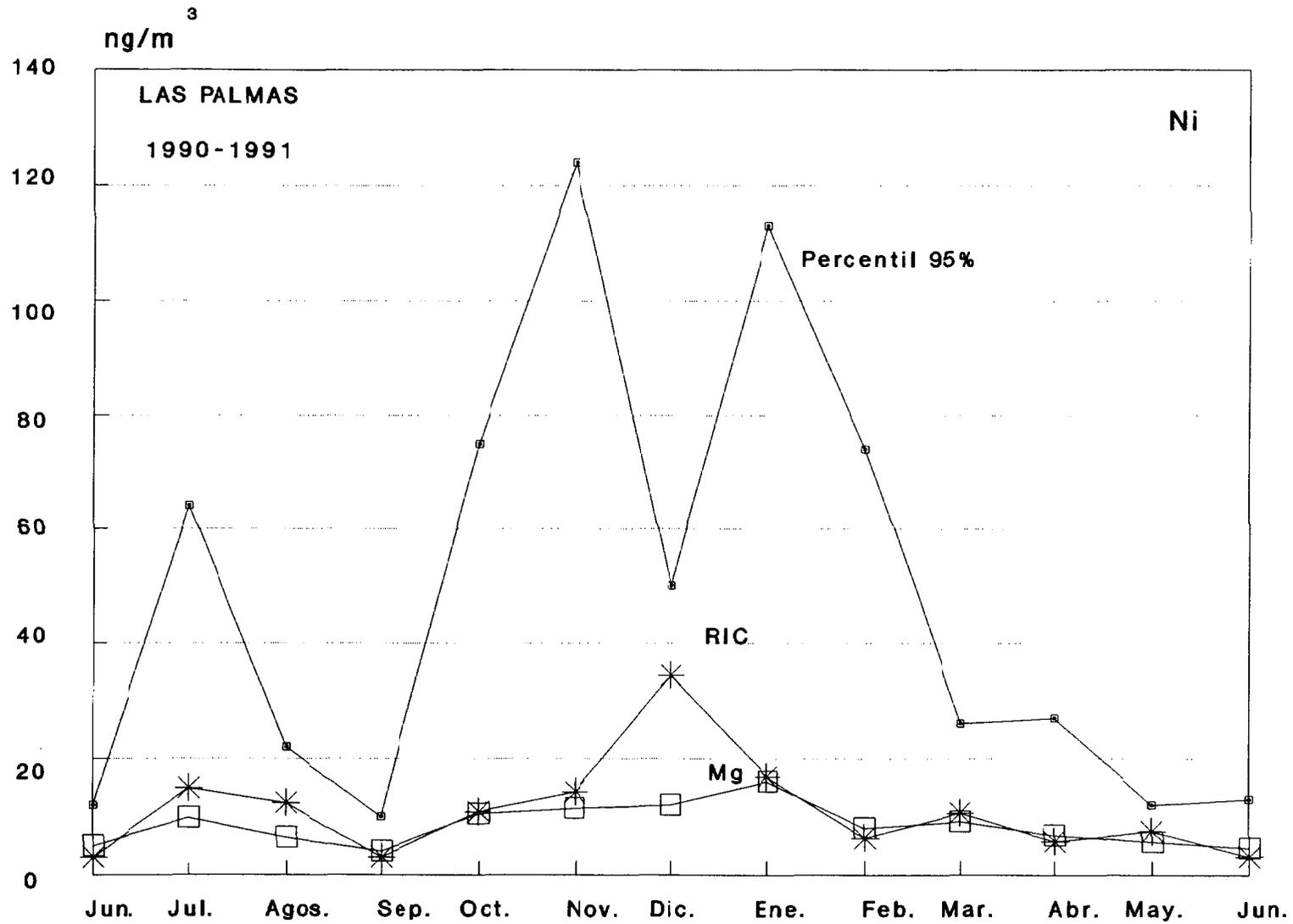
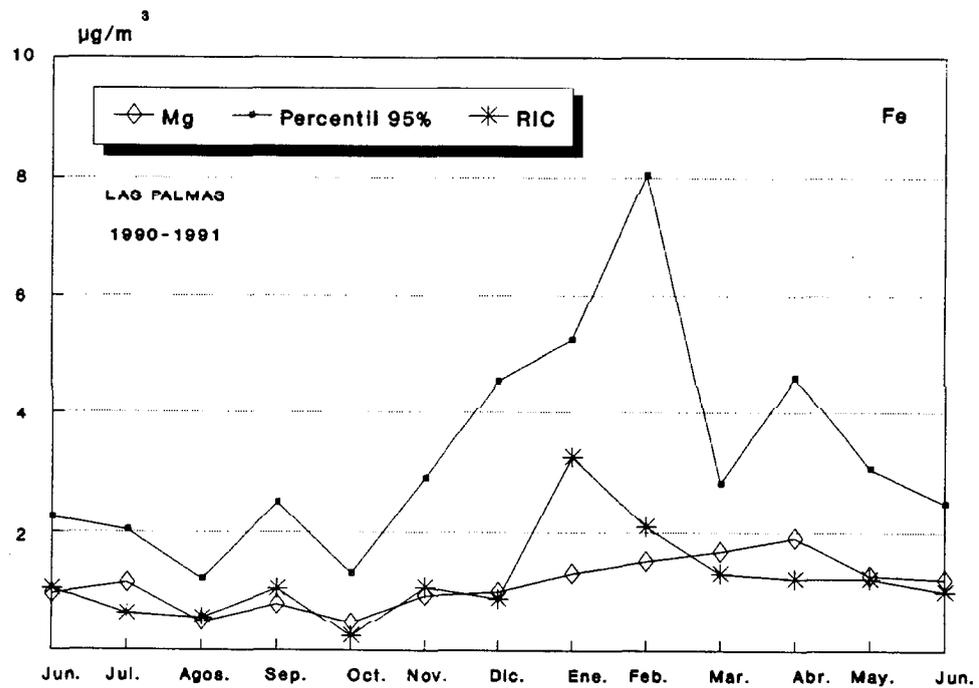
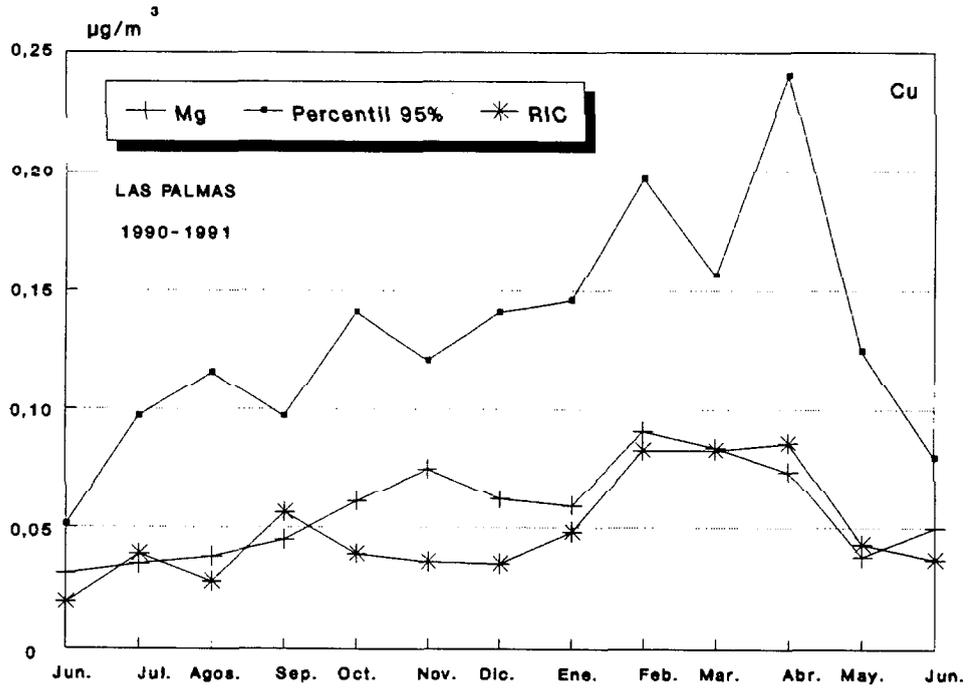


Fig.4.10 Variación de las medias mensuales del aerosol níquel.



4.3.- LEYES DE DISTRIBUCIÓN.

Una vez conocidos los niveles medios de concentraciones en los que se mueven los contaminantes estudiados, la información se completa con la obtención de frecuencias para las que son rebasados unos niveles de concentración determinados. Para realizar este análisis de frecuencia será preciso conocer la ley de distribución a la cual se ajustan nuestros datos.

Aunque no existe, a priori, ninguna razón para esperar que las concentraciones de los contaminantes atmosféricos se adhieran a una distribución estadística específica, si existe un cierto número de funciones de densidad de probabilidad que han demostrado ser útiles en la representación de los datos acerca de la calidad del aire.

En la **Tabla 4.4** se muestran las funciones de densidad de probabilidad más ampliamente usadas para representar las concentraciones de contaminantes atmosféricos.

Como características generales podemos decir que las distribuciones de dos parámetros (Lognormal, Weibull y Gamma) asumen que la variable aleatoria toma siempre valores positivos.

En las distribuciones de tres parámetros: Lognormal, Weibull y Gamma, la variable aleatoria está restringida a valores más grandes que γ siendo ésta un parámetro de la distribución.

En cuanto a la distribución beta ésta es extremadamente flexible; en general, ésta distribución es simétrica cuando alfa es igual a beta, sesgada a la derecha si es menor y a la izquierda si es mayor.

Tabla 4.4.- Funciones de densidad de probabilidad más ampliamente usadas en contaminación atmosférica.

Distribución	F. Densidad de Prob.
Log-Normal	$\frac{1}{x\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right]$
Weibull	$\frac{\lambda}{\sigma} \left[\frac{x}{\sigma}\right]^{\lambda-1} \exp\left[-\left(\frac{x}{\sigma}\right)^\lambda\right]$
Gamma	$\frac{1}{\sigma\Gamma(\lambda)} \left(\frac{x}{\sigma}\right)^{(\lambda-1)} \exp\left(-\frac{x}{\sigma}\right)$
Log-N.(3)	$\frac{1}{(x-\gamma)\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp\left[-\frac{[\ln(x-\gamma)-\mu]^2}{2\sigma^2}\right]$
Gamma (3)	$\frac{1}{\sigma\Gamma(\lambda)} \left(\frac{x-\gamma}{\sigma}\right)^{\lambda-1} \exp\left(-\frac{x-\gamma}{\sigma}\right)$
Weibull(3)	$\frac{\lambda}{\sigma} \left(\frac{x-\gamma}{\sigma}\right)^{\lambda-1} \exp\left[-\left(\frac{x-\gamma}{\sigma}\right)^\lambda\right]$
Beta(3)	$\frac{\Gamma(\alpha + \beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)} \theta^{1-\alpha-\beta} x^{\alpha-1} (\theta-x)^{\beta-1}$

(3) Funciones de tres parámetros.

Por consiguiente lo primero que hemos hecho para conocer el tipo de distribución que ajusta nuestros datos ha sido construir los histogramas de frecuencia, para luego una vez conocidas las formas que adoptan hacer una hipótesis estadística acerca de las funciones de distribución que obedecen.

En las Fig 4.13...4.21 podemos ver reflejados tales histogramas

de frecuencias, pudiéndose observar en todos ellos un sesgo positivo hacia las concentraciones más altas, característica ésta típica de las distribuciones logaritmo normales.

El siguiente paso, como ya se ha dicho, consistirá en buscar para los distintos aerosoles y para la MST la ley de distribución que mejor ajuste sus concentraciones.

En general la distribución normal logarítmica de dos parámetros es la que más frecuentemente aparece citada (8), (20), (64), (65) para representar los datos relativos a contaminantes urbanos.

Basándonos en estos datos, ésta será la hipótesis que probaremos en primer lugar siendo conveniente por tanto conocer algo más acerca de ella.

Se dice que una concentración c está lognormalmente distribuida, cuando su función densidad de probabilidad es

$$y = P(c) = \frac{1}{c\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(\ln c - \mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

siendo μ y σ parámetros que dependen de cada situación particular. El logaritmo de la concentración cuando se describe por medio de la ecuación anterior tiene un valor esperado y una varianza, dados por $E\{\ln c\} = \mu$ y $\text{Var}\{\ln c\} = \sigma^2$ Las correspondientes media y varianza de c son:

$$E(c) = \exp\left(\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right)$$

$$\text{Var}(c) = \exp[(2\mu + \sigma^2)(e^{\sigma^2} - 1)]$$

La distribución lognormal suele expresarse generalmente de la forma

$$P(c) = \frac{1}{c \ln \sigma_g (2\pi)^{1/2}} \exp \left[-\frac{(\ln c - \ln \mu_g)^2}{2(\ln \sigma_g)^2} \right]$$

siendo μ_g y σ_g la media geométrica y la desviación estándar geométrica respectivamente.

La probabilidad existente de que una variable c , que está distribuida lognormalmente, exceda un valor x determinado viene dada por la función de distribución complementaria

$$F(x) = \text{Prob}(c > x) = 1 - \Phi\left[\frac{\ln x - \mu}{\sigma}\right]$$

donde

$$\Phi(\eta) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\eta} e^{-\frac{t^2}{2}} dt$$

es la función de distribución acumulativa para la distribución normal con media 0 y desviación estándar 1.

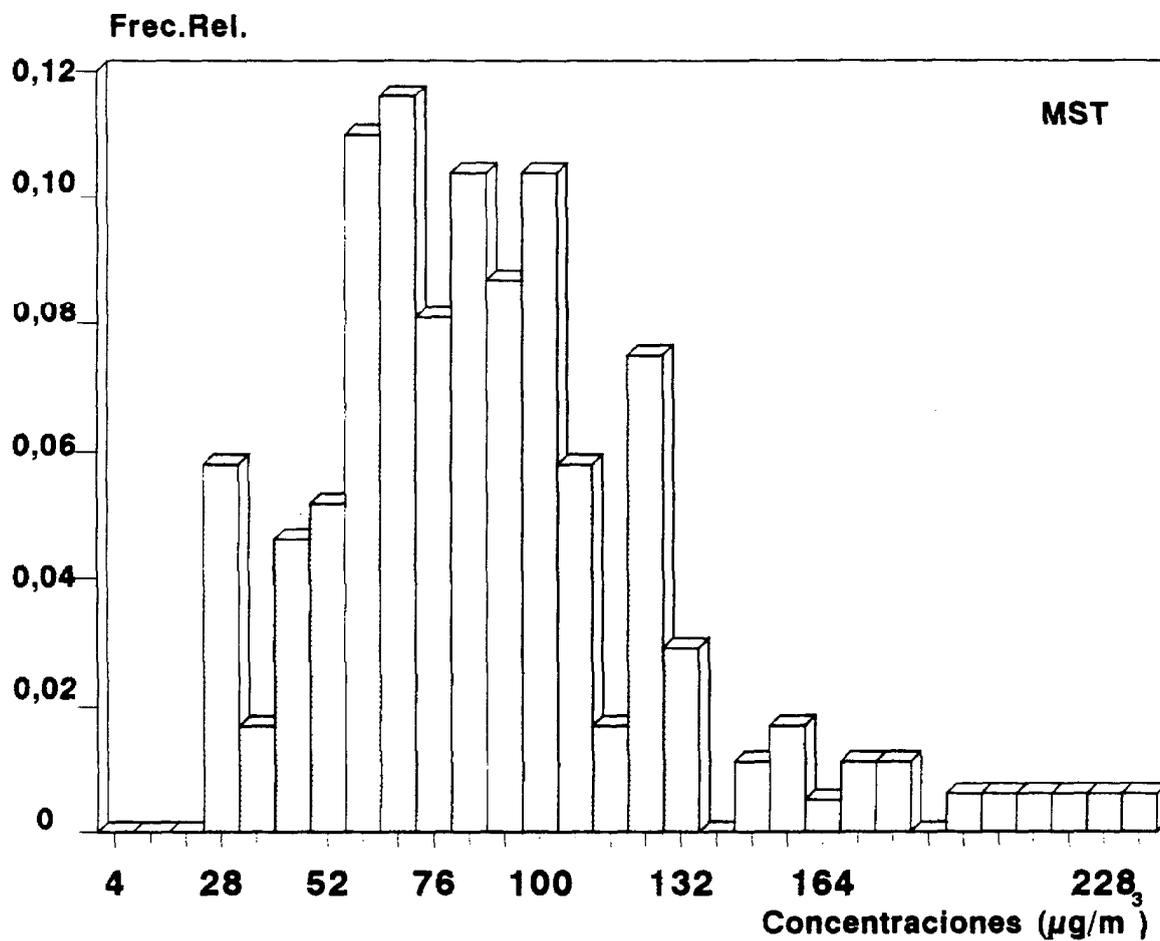


Fig. 4.13.- Distribución de frecuencia relativa para las concentraciones de materia total en suspensión encontradas en Las Palmas G.C. durante el período 1990-1991.

Fig. 4.14.- Distribución de frecuencia relativa para las concentraciones del aerosol plomo encontradas en Las Palmas.

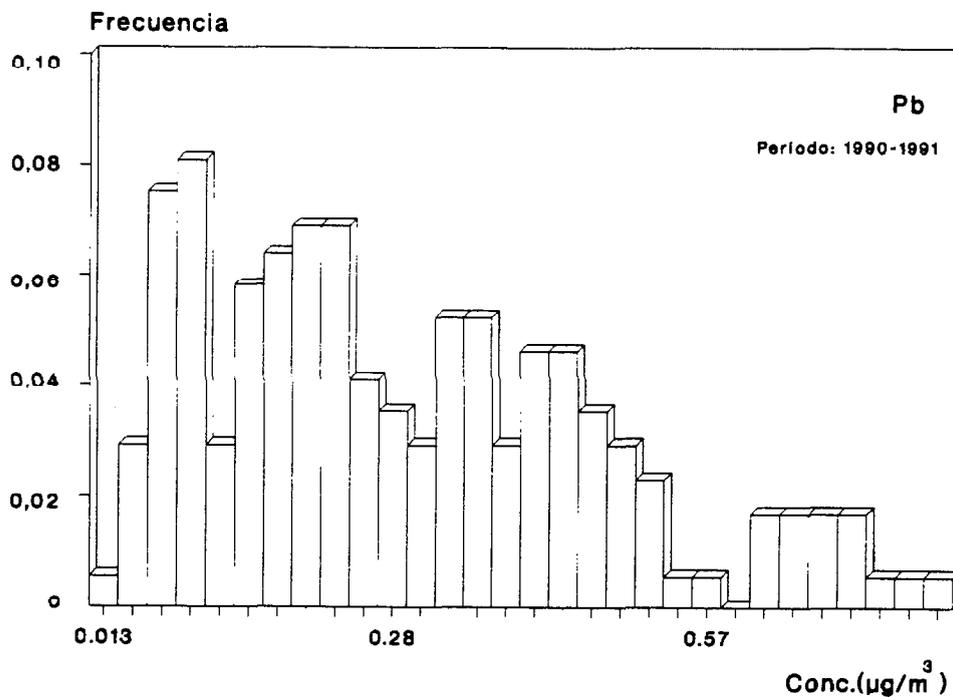


Fig.4.15.- Distribución de frecuencia relativa para las concentraciones del aerosol cobre encontradas en Las Palmas.

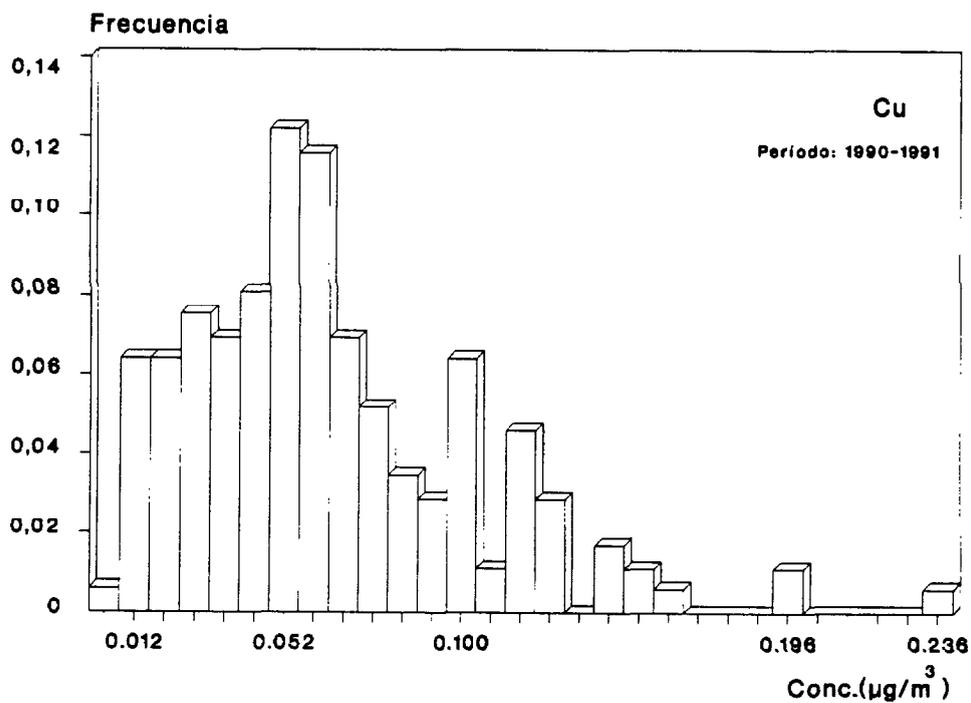


Fig. 4.16.- Distribución de frecuencia relativa para las concentraciones del aerosol sodio encontradas en Las Palmas.

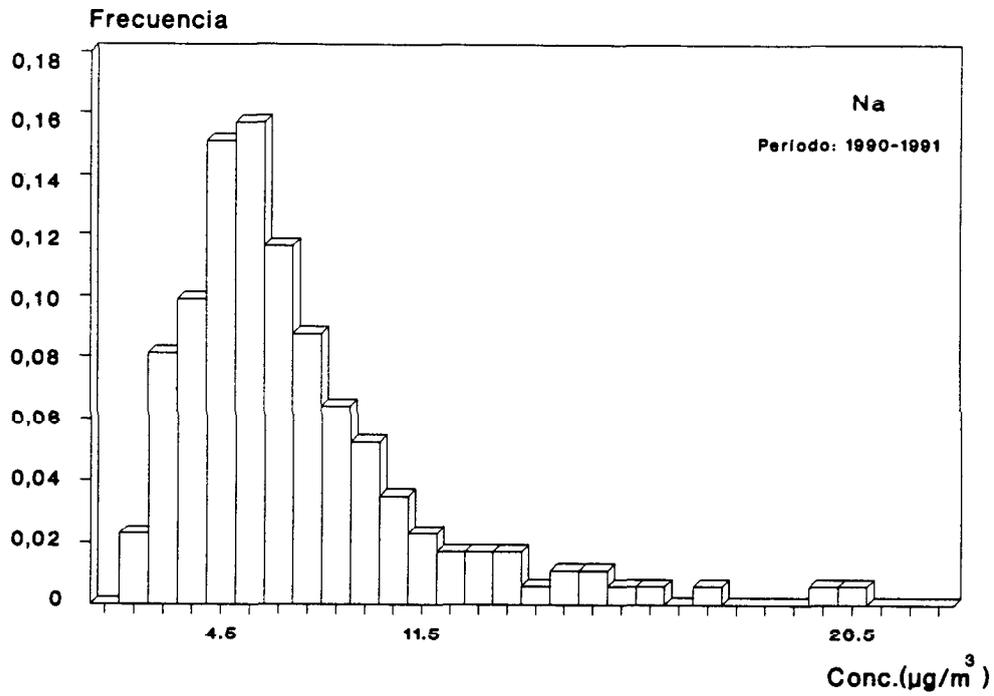


Fig. 4.17.- Distribución de frecuencia relativa para las concentraciones del aerosol potasio encontradas en Las Palmas.

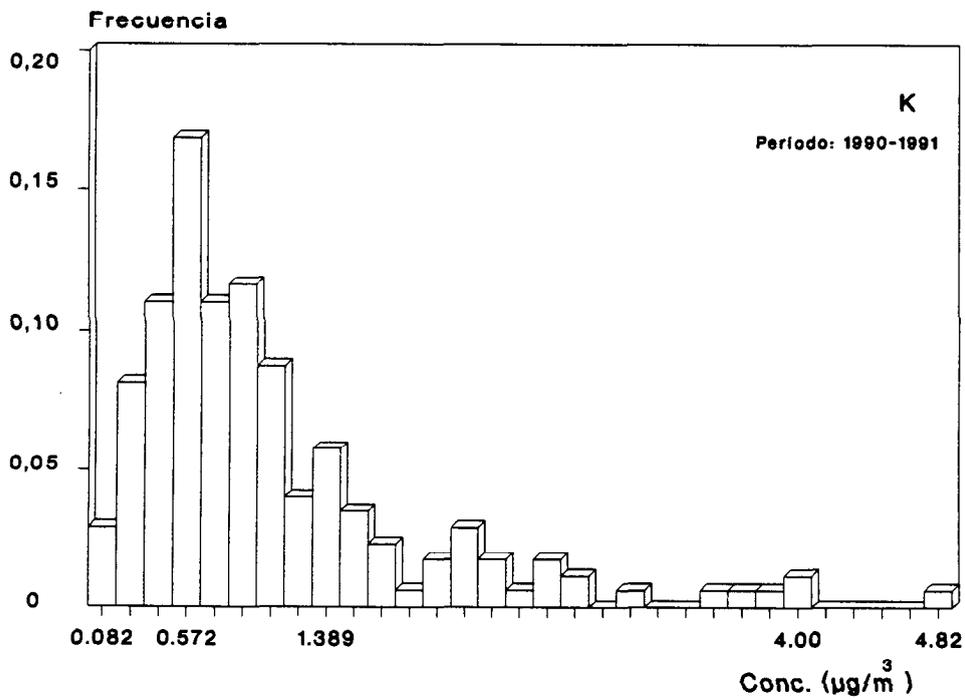


Fig. 4.18.- Distribución de frecuencia relativa para las concentraciones del aerosol calcio encontradas en Las Palmas.

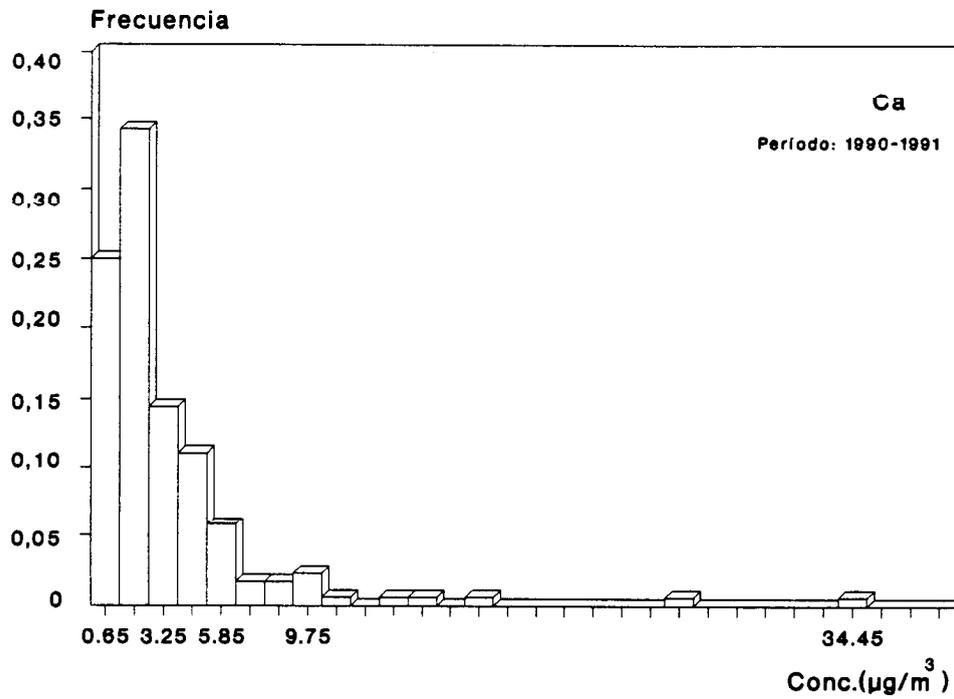
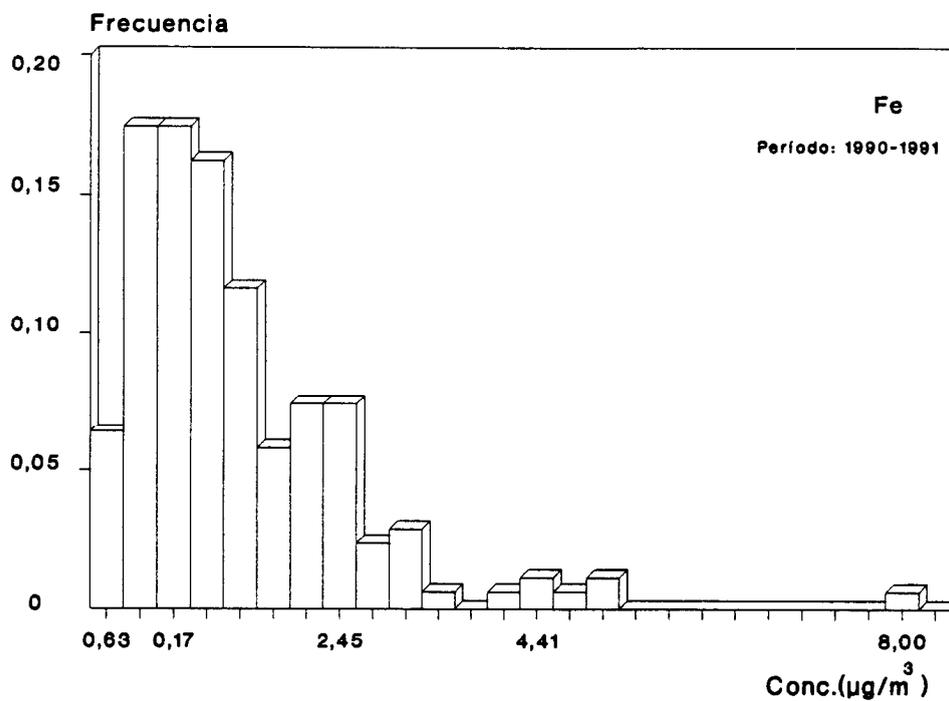


Fig. 4.20.- Distribución de frecuencia relativa para las concentraciones del aerosol hierro encontradas en Las Palmas.



Pues bien, una vez realizada la hipótesis de que nuestros datos se ajustan a una distribución lognormal debemos decidir si ésta se encuentra apoyada por la evidencia experimental obtenida a través de nuestra muestra aleatoria. La decisión acerca de si los datos muestrales apoyan estadísticamente la afirmación hecha, la tomaremos en base a la probabilidad y, si ésta es mínima, será rechazada.

Se denomina hipótesis nula, H_0 , a aquella que nosotros creemos que se va a cumplir (en nuestro caso, que las distribuciones siguen una ley lognormal), o sea, una hipótesis nula debe considerarse como verdadera a menos que exista suficiente evidencia en contra.

Cuando incorporamos una afirmación en la proposición de la hipótesis nula, necesitamos una regla que nos indique que decisión tomar respecto a H_0 una vez que tengamos disponible la evidencia muestral. Esta regla recibe el nombre de prueba de una hipótesis estadística.

La primera prueba a realizar se basa en el análisis de la función de distribución acumulativa que debidamente graficada frente a las concentraciones debe seguir una línea recta si la distribución es lognormal.

Para ello, construimos una gráfica que represente, en abcisas, los deciles a escala logarítmica y en ordenadas la función distribución complementaria

$$\bar{F}_L(x) = 1 - \Phi\left[\frac{\ln x - \mu}{\sigma}\right]$$

El punto en el cual $\bar{F}_L(x) = 0,5$ ocurre cuando $\ln x = \ln \mu_2$. El

punto en el cual $F_L(x) = 0,16$ ocurre para $\ln x = \ln \mu_g + \ln \sigma_g$. Por tanto, debido a que la distribución lognormal está completamente caracterizada por dos parámetros, que son μ_g y σ_g , si dibujamos una línea recta que pase por los puntos $[\ln x \text{ y } F_L(x)]$ y éstos datos están sensiblemente alineados, la distribución es lognormal.

Construidas éstas rectas para cada uno de los aerosoles **Fig. 4.22 a 4.30**, podemos observar como todos ellos tienen sus deciles marcando los puntos de una recta, apartándose de ella los inferiores y los superiores, como es de esperar en muestras de tamaño no muy elevado; a partir de estos gráficos podemos calcular las concentraciones correspondientes a diferentes frecuencias en exceso.

Esta prueba que hemos realizado sólo nos ha servido para tener una idea acerca de las funciones de distribución que siguen los aerosoles estudiados, por lo que ahora será interesante cuantificar el grado de seguimiento de la ley propuesta. Para ello realizaremos sobre el conjunto de nuestros datos el **Test de Kolmogorov - Smirnov**.

Dicho test consiste, en hacer una comparación entre las funciones de distribución acumulativa que se observan en la muestra de datos ordenados y la distribución propuesta bajo la hipótesis nula. Si esta comparación revela una diferencia suficientemente grande entre las funciones de distribución muestral y propuesta, entonces la hipótesis nula de que la distribución es $F_0(x)$ se rechaza.

La estadística de Kolmogorov-Smirnov se define como

$$D = \text{Máx. } [F_0(x) - F(x)]$$

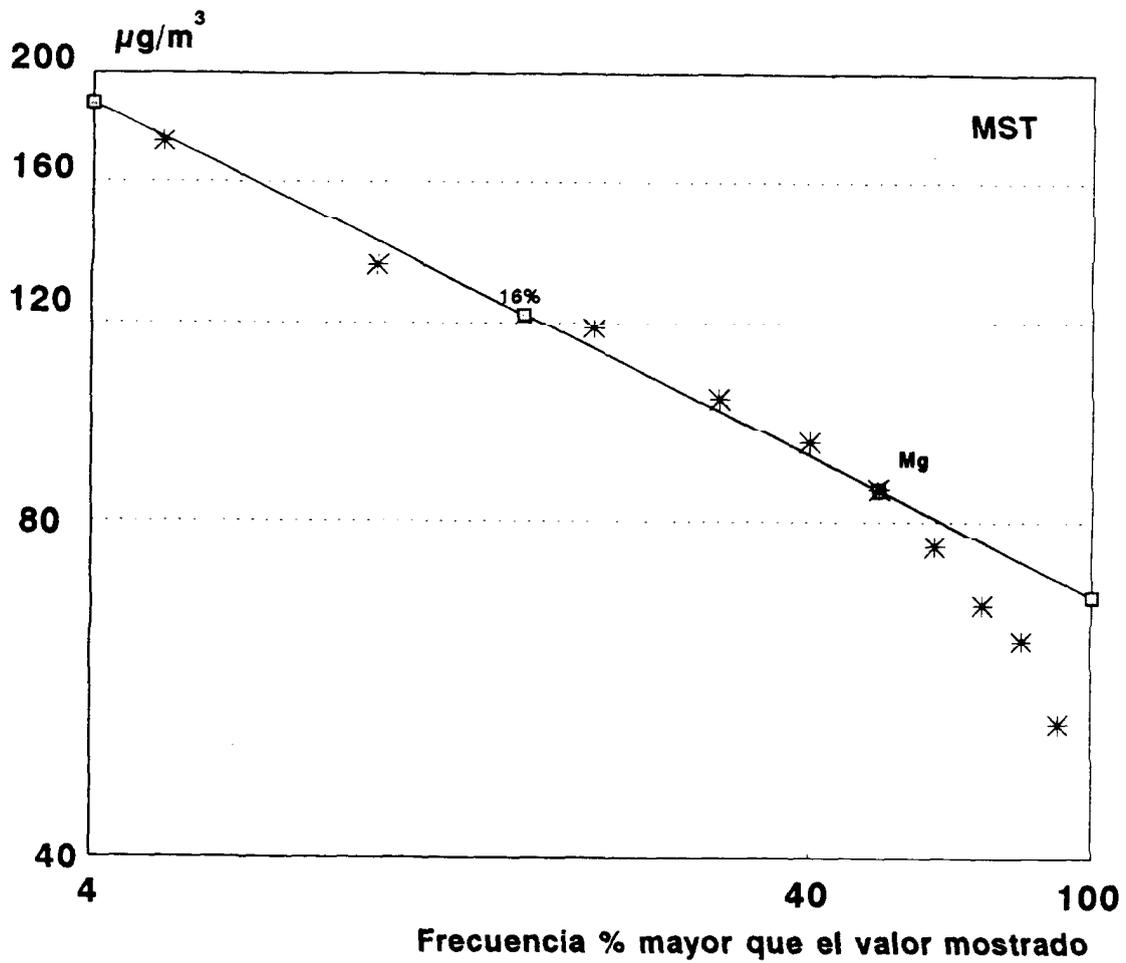


Fig. 4.22.- Distribución de frecuencia acumulativa para las concentraciones de la materia total en suspensión encontrada en Las Palmas G.C durante el período 1990-1991.

Fig. 4.23.- Distribución de frecuencia acumulativa para las concentraciones del aerosol sodio encontradas en Las Palmas.

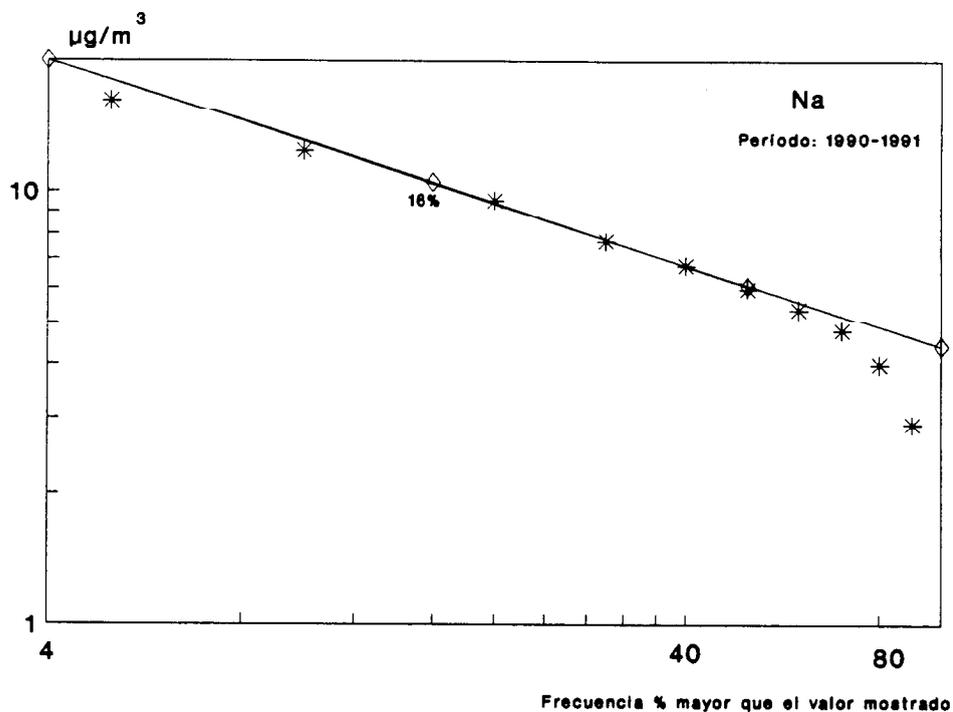


Fig. 4.24.- Distribución de la frecuencia acumulativa para las concentraciones del aerosol potasio encontradas en Las Palmas.

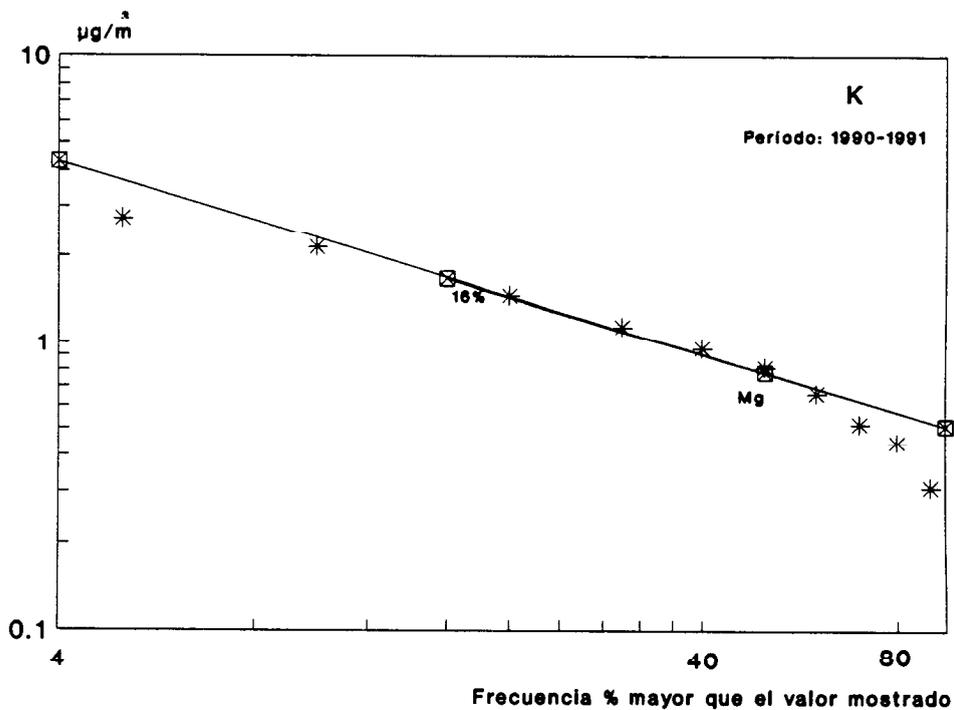


Fig. 4.25.- Distribución de la frecuencia acumulativa para las concentraciones del aerosol calcio encontradas en Las Palmas.

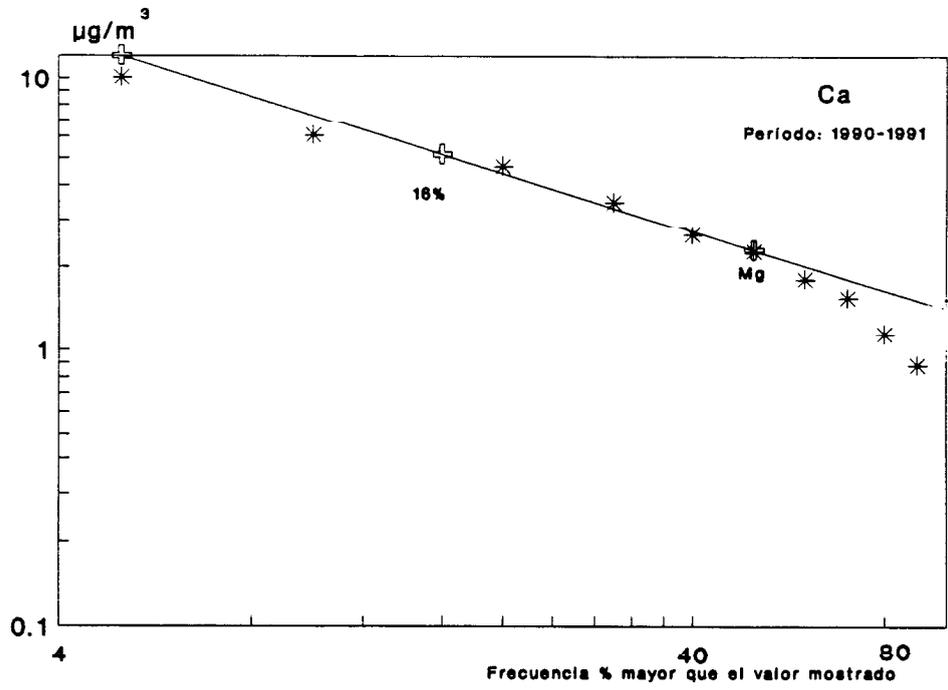


Fig. 4.26.- Distribución de la frecuencia acumulativa para las concentraciones del aerosol magnesio encontradas en Las Palmas.

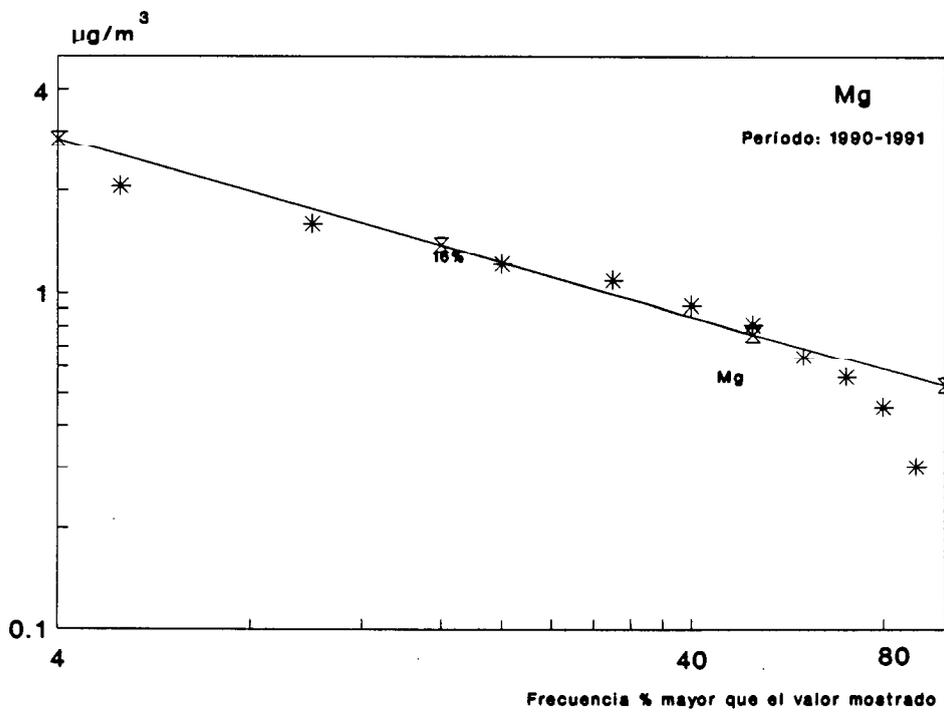


Fig. 4.27.- Distribución de la frecuencia acumulativa para las concentraciones del aerosol cobre encontradas en Las Palmas.

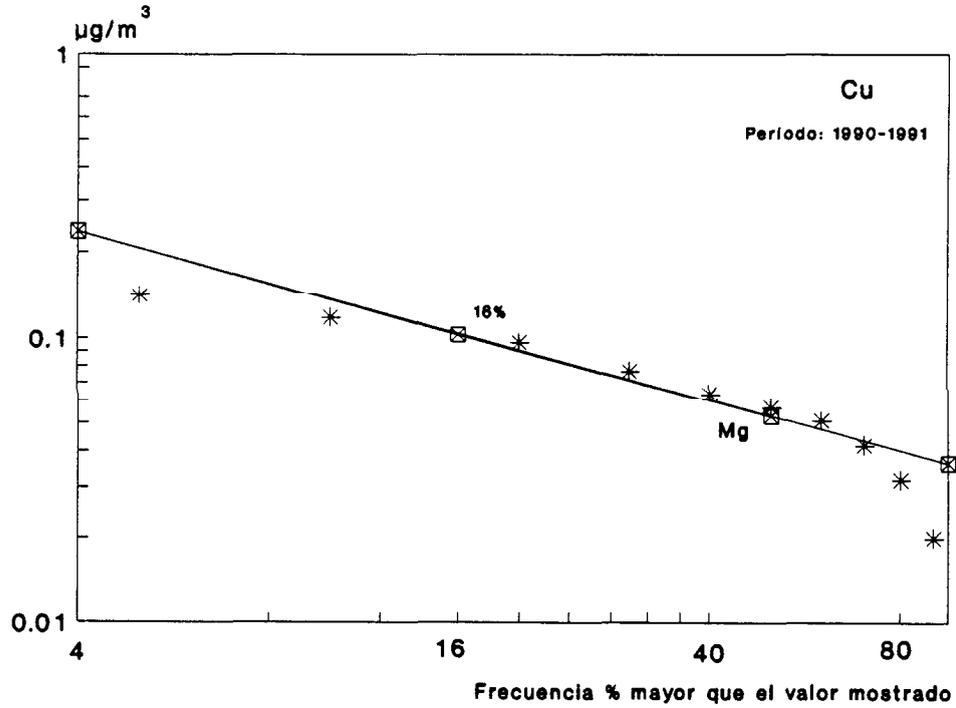


Fig. 4.28.- Distribución de la frecuencia acumulativa para las concentraciones del aerosol níquel encontradas en Las Palmas.

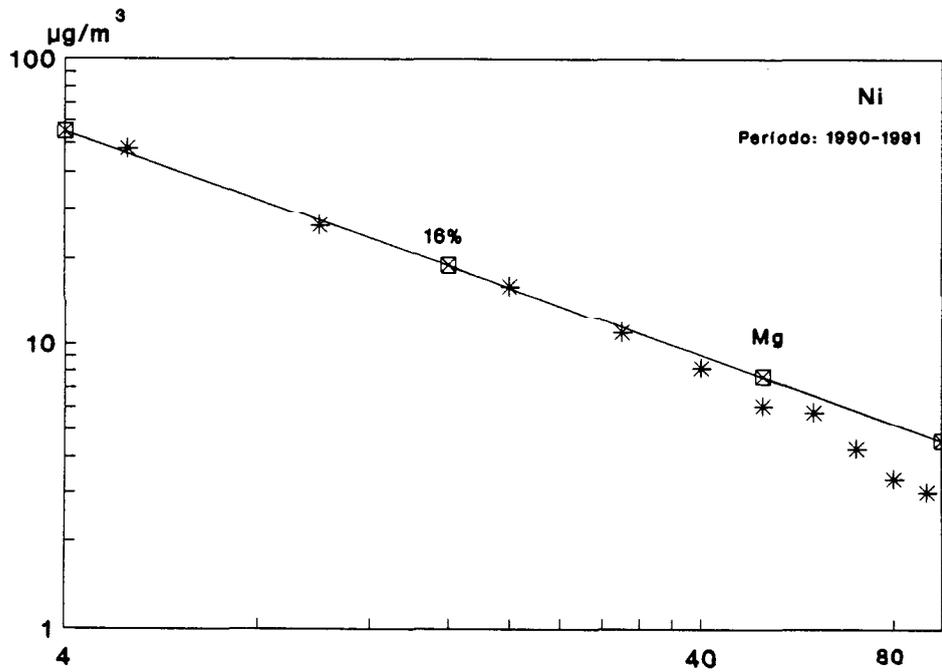


Fig. 4.29.- Distribución de la frecuencia acumulativa para las concentraciones del aerosol plomo encontradas en Las Palmas.

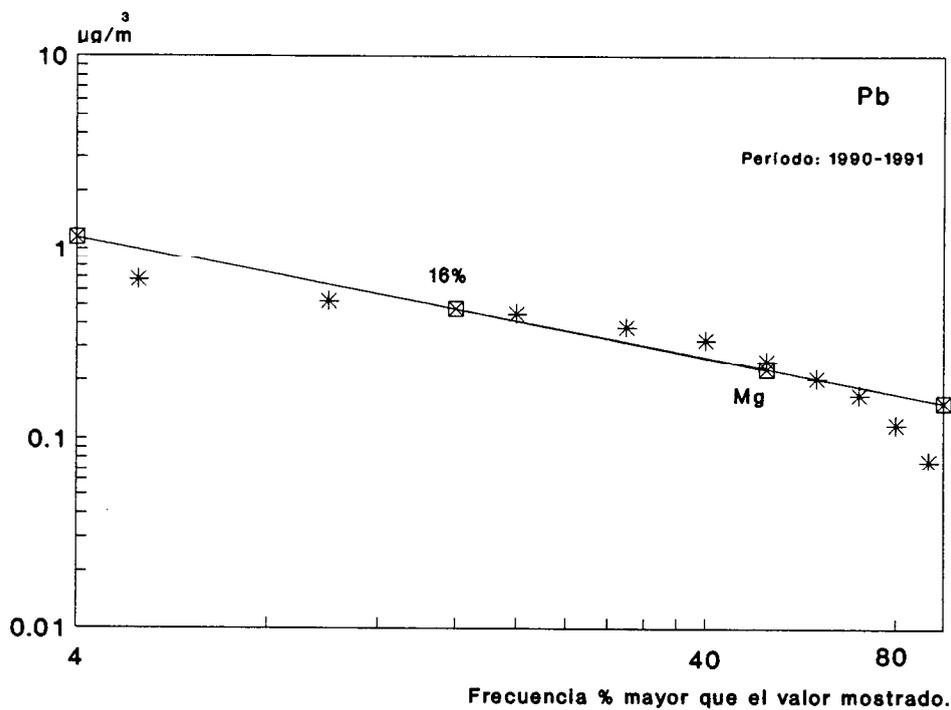
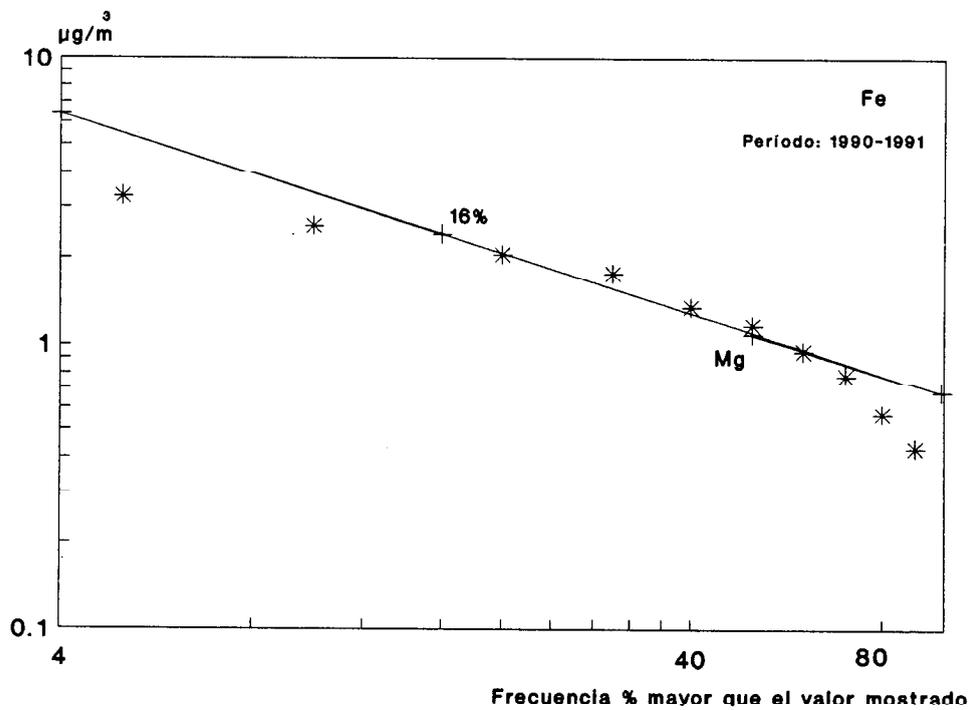


Fig. 4.30.- Distribución de la frecuencia acumulativa para las concentraciones del aerosol hierro encontradas en Las Palmas.



donde los valores de la frecuencia relativa acumulada, $F(x)$, están deducidos directamente del conjunto de datos, mientras que $F_0(x)$, es la función de distribución acumulativa que estamos suponiendo por hipótesis.

Al analizar, con este test, la bondad del ajuste, se ha de fijar el nivel de significación alfa. El nivel de significación evaluado a partir del valor D obtenido, nos permitirá descartar o asumir como válida la hipotética función de distribución $F_0(x)$. Cuando este nivel de significación es superior al 5% la hipótesis es aceptable.

En la práctica, la forma de realizar el test consiste en determinar el valor de D y compararlo con el valor de $D_{\text{crítico}}$ que viene definido en tablas para el número de datos de que dispongamos (n) y el nivel de significación que fijemos.

En la **Tabla 4.3** podemos ver tabulados los valores de D críticos según los diferentes niveles de significación.

Los parámetros que caracterizan la distribución lognormal propuesta, σ_g y μ_g pueden ser estimados usando cualquiera de los tres métodos siguientes:

- 1) Método de los Momentos
- 2) Método de la máxima probabilidad
- 3) Método de los cuantiles

Tabla 4.3.- Valores de algunos cuantiles de la distribución de la estadística D_n de Kolmogorov - Smirnov.

Número de Datos	Nivel de Significación				
	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01
25	0,208	0,238	0,264	0,295	0,317
26	0,204	0,233	0,259	0,290	0,311
27	0,200	0,229	0,254	0,284	0,305
28	0,197	0,225	0,250	0,279	0,300
29	0,193	0,221	0,246	0,275	0,295
30	0,190	0,218	0,242	0,270	0,290
31	0,187	0,214	0,238	0,266	0,285
32	0,184	0,208	0,231	0,258	0,277
33	0,179	0,206	0,224	0,251	0,269
34	0,178	0,205	0,277	0,254	0,273
35	0,177	0,202	0,242	0,251	0,269
36	0,174	0,199	0,221	0,247	0,265
37	0,172	0,196	0,218	0,244	0,262
38	0,170	0,194	0,215	0,241	0,258
39	0,168	0,191	0,213	0,238	0,255
40	0,165	0,189	0,210	0,235	0,252
N > 40	1,070	1,220	1,360	1,520	1,630

Para $N > 40$ todos los valores están multiplicados por $N^{1/2}$.

En el **método de los momentos** las estimaciones para los valores de los momentos son obtenidas de los datos, y las ecuaciones de los momentos se resuelven para los parámetros; para una distribución de n-parámetros se necesitarán utilizar los n primeros momentos.

El r-ésimo momento no central de una variable aleatoria X con una función densidad de probabilidad $p(x)$, se define como

$$\mu_r' = \int_0^{\infty} x^r p(x) dx$$

y el r-ésimo momento central

$$\mu_r = \int_0^{\infty} (x - \mu_1')^r p(x) dx$$

siendo μ_1' el valor medio de la variable aleatoria y μ_2 la varianza.

Para la distribución lognormal de dos parámetros, los dos primeros momentos no centrales son

$$\mu_1' = e^{(\mu + \frac{\sigma^2}{2})}$$

$$\mu_2' = e^{(2\mu + 2\sigma^2)}$$

y resolviendo éstas dos ecuaciones para μ y σ^2 tendremos

$$\mu = 2 \ln \mu_1' - \frac{1}{2} \ln \mu_2'$$

$$\sigma^2 = \ln \mu_2' - 2 \ln \mu_1'$$

estando μ_1' , μ_2' y μ_2 relacionadas a través de

$$\mu_2 = \mu_2' - \mu_1'^2$$

siendo estimadas de los datos por

$$M_1' = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

y

$$M_2' = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2$$

$$M_2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - M_1')^2$$

donde n es el número de datos. Por consiguiente los momentos estimados de los parámetros de una distribución lognormal vienen dados por

$$\hat{\mu} = 2 \ln M_1' - \frac{1}{2} \ln M_2'$$

$$\hat{\sigma}^2 = \ln M_2' - 2 \ln M_1'$$

El método de la máxima probabilidad, supone hacer cálculos más complicados que los hechos en el método anterior. Consiste en evaluar los parámetros $\theta_1, \dots, \theta_k$ de una distribución de k-parámetros para maximizar la función, definida como el conjunto de funciones de densidad de probabilidad de las observaciones en una muestra aleatoria de tamaño n.

$$L(\theta_1, \dots, \theta_k) = \prod_{i=1}^n P(x_i; \theta_1, \dots, \theta_k)$$

La máxima probabilidad se obtiene tomando las derivadas parciales de L con respecto a cada parámetro, igualando a cero y resolviendo simultáneamente las K ecuaciones. Es bastante conveniente tomar la derivada del logaritmo neperiano de L en vez de la derivada de L, quedando entonces las ecuaciones

$$\frac{d}{d\theta_k} \ln L(x_1, \dots, x_n; \theta_1, \dots, \theta_k) = 0$$

Para la distribución lognormal de dos parámetros se encuentra que los estimadores de máxima probabilidad $\hat{\mu}$ y $\hat{\sigma}$ son

$$\hat{\mu} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln x_i$$

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\ln x_i - \hat{\mu})^2$$

Por último en el método de los cuantiles, lo que se hace es ajustar por el método de los mínimos cuadrados los percentiles de la distribución empírica (que como hemos visto anteriormente estan bastante alineados) , y en ésta recta ajustada, la media geométrica se corresponderá con el percentil 50% y la desviación geométrica con el percentil 16%.

Nosotros hemos aplicado el método de la máxima probabilidad y hemos obtenido, para cada uno de los aerosoles, los siguientes parámetros definidores de las respectivas funciones lognormales que se muestran en la **Tabla 4.4**.

Una vez estimados éstos parámetros, hemos realizado el test de Kolmogorov - Smirnov representando en la **Tabla 4.5** los valores de $D\sqrt{N}$ para cada uno de los elementos estudiados.

El valor crítico del estadístico $D\sqrt{N}$ para un nivel de significación del 5% es de 1,36 (Tabla 4.3), mientras que en nuestro caso - a excepción del aerosol níquel - hemos obtenido niveles de significación más altos, lo que demuestra la lognormalidad de la distribución de sus concentraciones.

Tabla 4.4.- Parámetros que definen cada una de las distribuciones logaritmo normal, correspondientes al aerosol de Las Palmas, durante el período 1990-1991.

ELEMENTO	μ_g	σ_g
Sodio	7,07	4,23
Potasio	1,08	1,02
Calcio	3,29	3,33
Magnesio	0,95	0,73
Hierro	1,50	1,45
Cobre	0,07	0,05
Niquel	0,11	0,012
Plomo	0,30	0,27
MST	91,88	37,04

Tabla 4.5.- Valores obtenidos aplicando el estadístico de K-S.

ELEMENTO	$D \sqrt{N}$
Sodio	0,519
Potasio	0,797
Calcio	0,590
Magnesio	0,616
Hierro	0,784
Niquel	1,739
Cobre	1,347
Plomo	1,150
MST	0,734

4.3.1.- Análisis de las distribuciones de frecuencias.-

Queda puesto de manifiesto por consideraciones estadísticas que las distintas distribuciones de las poblaciones de aerosoles tanto individuales como en conjunto son de tipo lognormal. Es interesante por otro lado efectuar el análisis del grado de cumplimiento de dicha distribución en cada uno de los casos.

El anterior análisis se puede llevar a efecto calculando la desviación que presenta el P50 frente a la media geométrica. Los resultados aparecen en la **Tabla 4.6.**

De la tabla podemos deducir que el grado de cumplimiento es de tres tipos: muy bueno para los elementos sodio, potasio y calcio y para la MST; bueno para magnesio, hierro cobre y plomo, y menos bueno para el níquel.

Tabla 4.6.- Desviaciones existentes entre los valores del percentil del 50% y la media geométrica para cada uno de los aerosoles (Las Palmas).

ELEMENTO	Mg	P50	% ERROR
Sodio	6,098	5,989	1,8
Potasio	0,786	0,819	4,2
Calcio	2,337	2,288	2,1
Magnesio	0,763	0,821	7,6
Hierro	1,081	1,157	7,0
Cobre	0,052	0,057	9,6
Níquel	7,68 10 ⁻³	6,07 10 ⁻³	21,0
Plomo	0,229	0,253	10,5
MST	85,41	85,49	0,09

4.4.- ANÁLISIS DE TIEMPOS MEDIOS.

Hasta ahora se han analizado algunas de las características de la población del aerosol tanto en forma global como individualizada, habiéndose utilizado para ello las concentraciones obtenidas para tiempos de exposición de 24 horas.

A fin de ejercer un adecuado control de la calidad del aire de una atmósfera es preciso tener en cuenta no solo la concentración de un contaminante para un tiempo dado de exposición sino también la frecuencia de dichas concentraciones, ya que los efectos de un contaminante dependen en gran medida del tiempo que el mismo actúa sobre un medio. De forma que un largo periodo de exposición de un contaminante a baja concentración puede producir efectos más intensos que una elevada concentración del mismo durante cortos períodos de tiempo.

Así, pues, es deseable conocer las concentraciones que se dan para diferentes períodos de tiempo, con el fin de:

a) poder predecir la concentración máxima anual que podríamos encontrar en un año del cual no hemos muestreado la totalidad de los días.

b) poder comparar estas concentraciones halladas con las relativas a las normas de calidad del aire vigentes actualmente.

Este análisis de tiempos medios lo aplicaremos, por su especial importancia al aerosol global, la materia total en suspensión, y al aerosol plomo para los cuales la legislación española tiene establecidas normas de

calidad del aire.

Para hacer este análisis nos hemos apoyado en el modelo matemático elaborado por Larsen (53) después de hacer un estudio de los datos obtenidos para varios tipos de contaminantes en diversas ciudades estadounidenses para diversos tiempos de exposición.

Este modelo tiene cinco características básicas:

1. Las concentraciones de contaminantes siguen una distribución lognormal para cualquier tiempo de exposición.
2. La concentración media es proporcional al tiempo medio elevado a un exponente.
3. La media aritmética es la misma para todos los tiempos medios.
4. Para el tiempo medio más largo utilizado (un año) la media geométrica, la media aritmética y las concentraciones máximas y mínima tienen todas ellas el mismo valor.
5. La concentración máxima es inversamente proporcional al tiempo medio elevado a un exponente, para tiempos medios inferiores a un mes.

En resumen, la utilización de este modelo nos proporcionará información sobre concentración de contaminantes y el número de días que se presentará dicha concentración, todo ello para el tiempo medio que se desee.

Por medio del modelo podemos calcular la desviación estándar para

cualquier tiempo medio si conocemos su valor para otro. La ecuación utilizada se obtiene basándose en la segunda propiedad del modelo, la cual afirma que la concentración media es proporcional al tiempo medio elevado a un exponente. Según esto se obtendrá una recta en papel logarítmico, cuya pendiente será

$$p = \frac{(\ln y_2 - \ln y_1)}{(\ln x_2 - \ln x_1)}$$

Si consideramos x_1 el tiempo medio t_a y x_2 el tiempo medio de un año t_{total} , la ecuación queda en la forma:

$$p = \frac{\ln m - \ln m_{ga}}{\ln t_{total} - \ln t_a}$$

donde,

p = pendiente de la línea media.

m = media aritmética.

m_{ga} = media geométrica para el tiempo t_a .

t_{total} = tiempo total medio considerado, normalmente un año.

t_a = tiempo medio t_a .

La transformación de esta ecuación conduce a la obtención de la

desviación estándar para un tiempo medio b (s_{gb}) conociendo la del tiempo medio a (s_{ga})

$$s_{gb} = s_{ga} v^{0.5}$$

donde

$$v = \frac{\ln \left(\frac{t_{tot}}{t_b} \right)}{\ln \left(\frac{t_{tot}}{t_a} \right)}$$

En cuanto al valor de la media geométrica para un tiempo dado puede ser calculada por medio de los datos disponibles para otro tiempo medio diferente, basándonos en la segunda propiedad del modelo elevado a un exponente, y, por tanto, se representa por una línea recta en papel semilogarítmico.

La pendiente de esta recta expresada como función de los parámetros correspondientes al tiempo medio t_a puede ser escrita también en función del tiempo medio t_b . Al ser la pendiente un valor único podrán igualarse los segundos miembros de esas expresiones, para obtener

$$m_{gb} = m_{ga} (m_{ga}/m)^v$$

Por medio de esta ecuación podemos calcular la media geométrica para el tiempo medio b como función de la media aritmética (la misma para

todos los tiempos), de v y de la media geométrica para el tiempo t_a .

En cuanto a la concentración máxima para un tiempo medio determinado, esta viene dada por

$$C_{\max} = M_g s_g^z$$

donde

M_g = Media Geométrica

s_g = Desviación Estándar Geométrica

z = Número de Desviaciones Estándar entre la Concentración Máxima y la Media Geométrica.

Los valores de z correspondientes a varios tiempos medios se pueden observar en la siguiente tabla.

Tiempo Medio	z
1 hora	3,81
3 horas	3,53
8 horas	3,26
24 horas	2,94
1 mes	1,64
6 meses	0,52

4.4.1.- Resultados.

La representación gráfica del análisis de tiempos medios para la MST se puede apreciar en la Fig. 4.31. Este tipo de gráficas es conocida por su forma como "gráfica de punta de flecha" y en ella aparecen en las rectas "Anual máximo" y "Anual mínimo" los máximos y mínimos de concentración, expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, en función de los tiempos. En el presente caso los tiempos van desde 1 hasta 10.000 horas. Se han trazado asimismo la media aritmética y la media geométrica. Toda la gráfica se ha construido sobre la base de las observaciones de 24 horas.

En la Fig. 4.32 se ha repetido la recta correspondiente a los máximos, junto con los valores puntuales para un día, una semana y seis meses que son respectivamente: 238,5; 178 y $100\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Comparando estos valores con los fijados como límites por la legislación española, Tabla 4.7, se puede concluir:

- a) Para ningún tiempo medio se alcanzan los valores de referencia.
- b) Los valores de nuestra población representan entre un 80% para un día y un 67% para seis meses, de los valores de referencia.

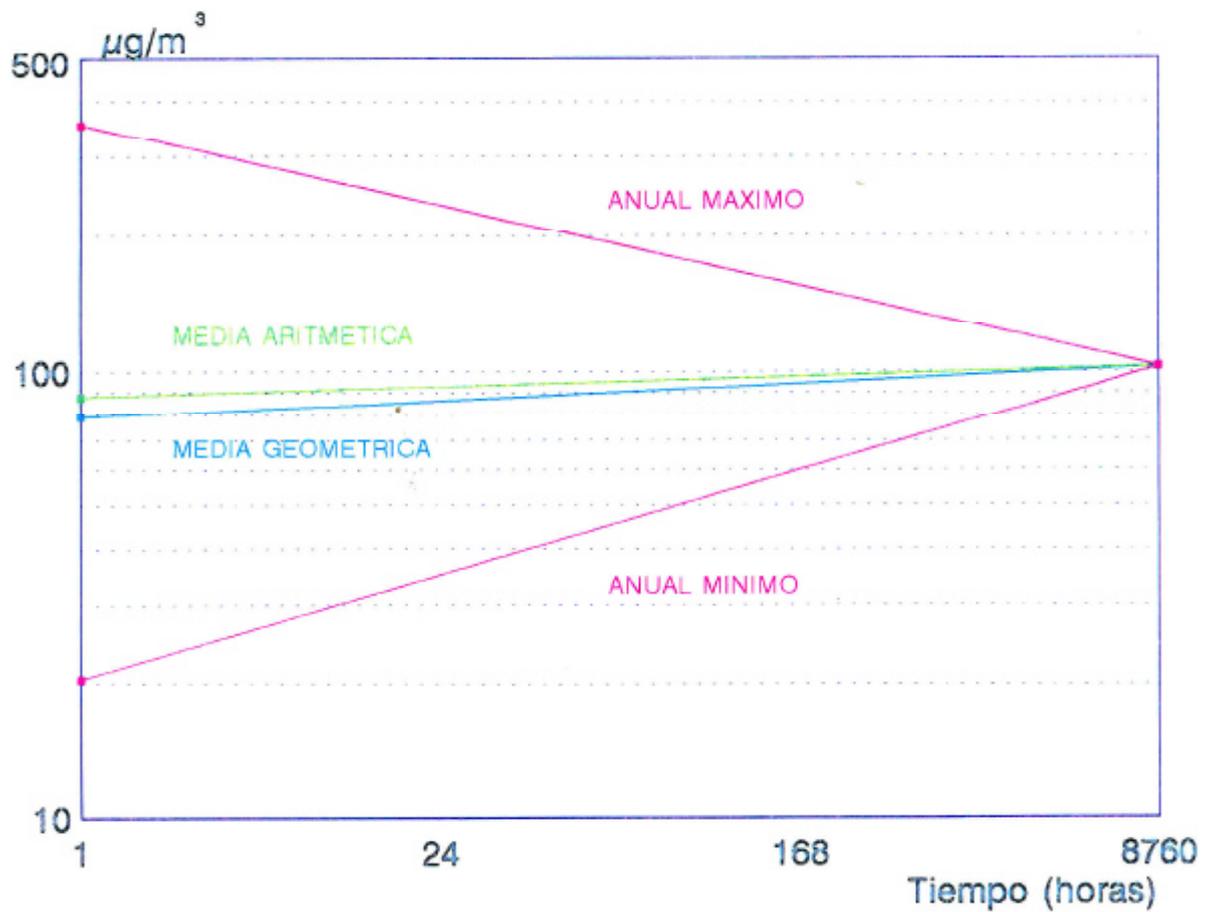


Fig. 4.31.- Gráfica de punta flecha para los datos de MST en Las Palmas de G.C. durante el período 1990-1991, según el modelo de tiempos medios.

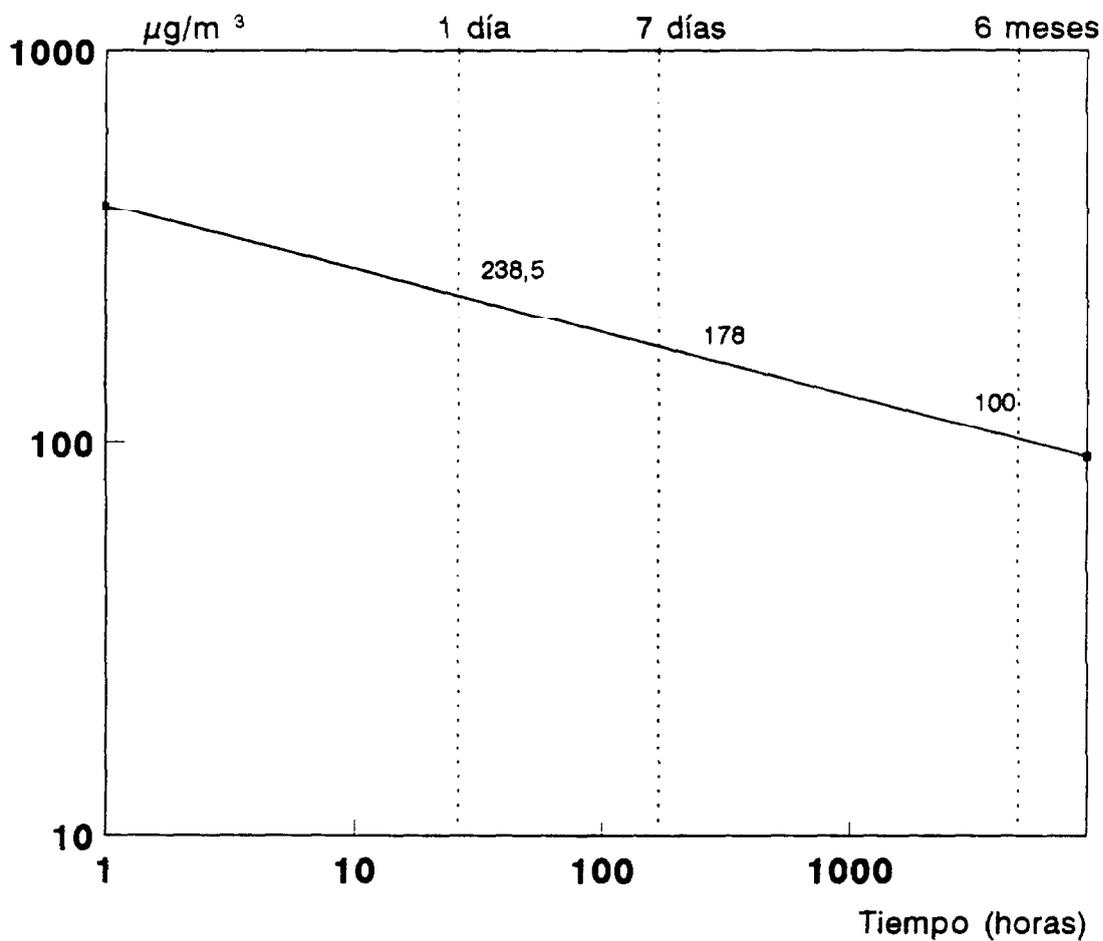


Fig. 4.32.- Valores máximos para diferentes tiempos medios de la MST en Las Palmas durante el período 1990-1991.

Tabla 4.7.- Valores de la concentraciones ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) halladas en Las Palmas durante el período 1990-1991 para distintos tiempos medios, junto con los de la legislación española.

	Tiempos Medios			
	1 día	7 días	1 mes	6 meses
Legisl. Esp.	300	244	201	150
Las Palmas	238	178	140	100

A efectos de tener una visión más completa de la calidad del aerosol se comparan los datos de nuestra población con los que aparecen en la legislación, NAAQS, USA, y los de la Organización Mundial de la Salud, OMS. En la Fig. 4.33 se muestran conjuntamente las rectas que representan los valores para las normas NAAQS y los de la OMS, junto con los de la legislación española, ya comentados.

Es notorio que los valores de la población del aerosol MST de Las Palmas son para todos los tiempos inferiores a los de la legislación española. En comparación con la americana, más restrictiva, lo primero que se observa es que la población en términos generales, presenta un aerosol de calidad aceptable para todos los tiempos medios. Si bien existe un punto correspondiente al tiempo medio de 1 semana que divide dos zonas, siendo la calidad del aire mejor para tiempos medios de hasta una semana para luego empeorar ligeramente para tiempos medios mayores. En cualquier caso para un tiempo medio de seis meses la diferencia es de un 16% valor que se puede considerar como muy aceptable.

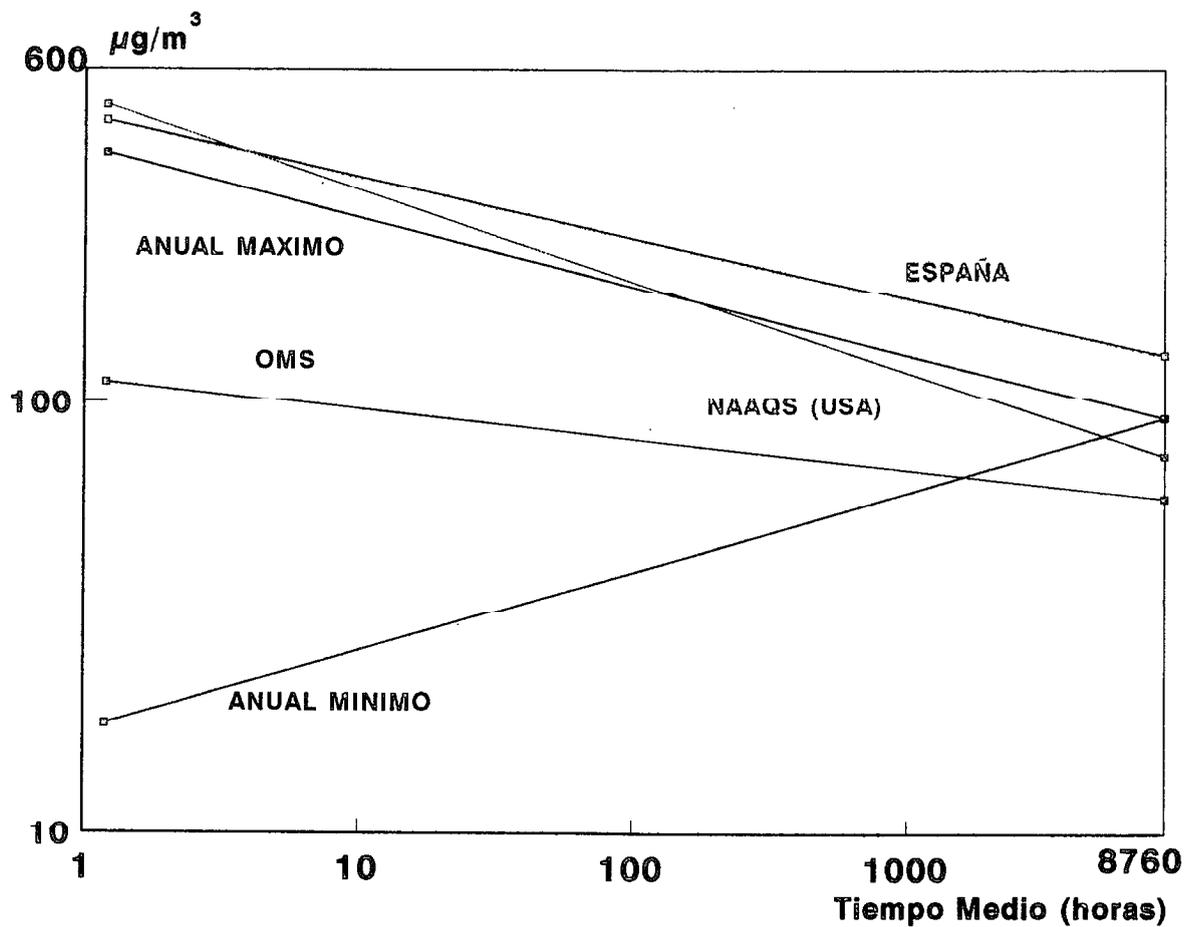


Fig. 4.33.- Comparación entre los datos del aerosol de Las Palmas G.C. (1990-1991) y los recomendados por la OMS y las legislaciones española y norteamericana.

En cuanto a los valores límite de la OMS, de grado mucho más restrictivo es evidente que son sobrepasados ampliamente por los de nuestra población para todos los tiempos medios.

4.4.2.- Tablas de Máximos Anuales.

El análisis de los tiempos medios de una población suministra además otra información de gran interés. Nos permite conocer la situación en cualquier momento posterior y diferente al estudiado, en base a una determinación para un tiempo medio. En la **Tabla 4.8** aparecen los datos de concentración máxima esperable para tiempos medios que van desde una hora hasta seis meses en función de distintas desviaciones estándar geométricas.

En nuestro caso para confeccionar la tabla se ha utilizado como base de cálculo los valores de 24 horas. En cuanto al abanico de desviaciones estándar, entre 1,0 y 2,0, se ha tenido en cuenta que el valor encontrado es de 1,4. Los valores para cada una de las concentraciones que se deben esperar para cada desviación aparecen en la segunda parte de la tabla.

Esta tabla nos permite hacer predicciones estadísticas para la población. Así p.e. para un tiempo medio de 8 horas nos encontramos con una desviación estándar geométrica de 1,67; lo que significa que el valor esperado es de unos 422 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, con 340 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para 24 horas y 102 para 6 meses.

En el caso del aerosol plomo la "gráfica de punta de flecha" es la de la **Fig. 4.34**. No se puede establecer comparación con normativas ya que todas las consultadas se refieren únicamente a un valor medio cuatrimestral.

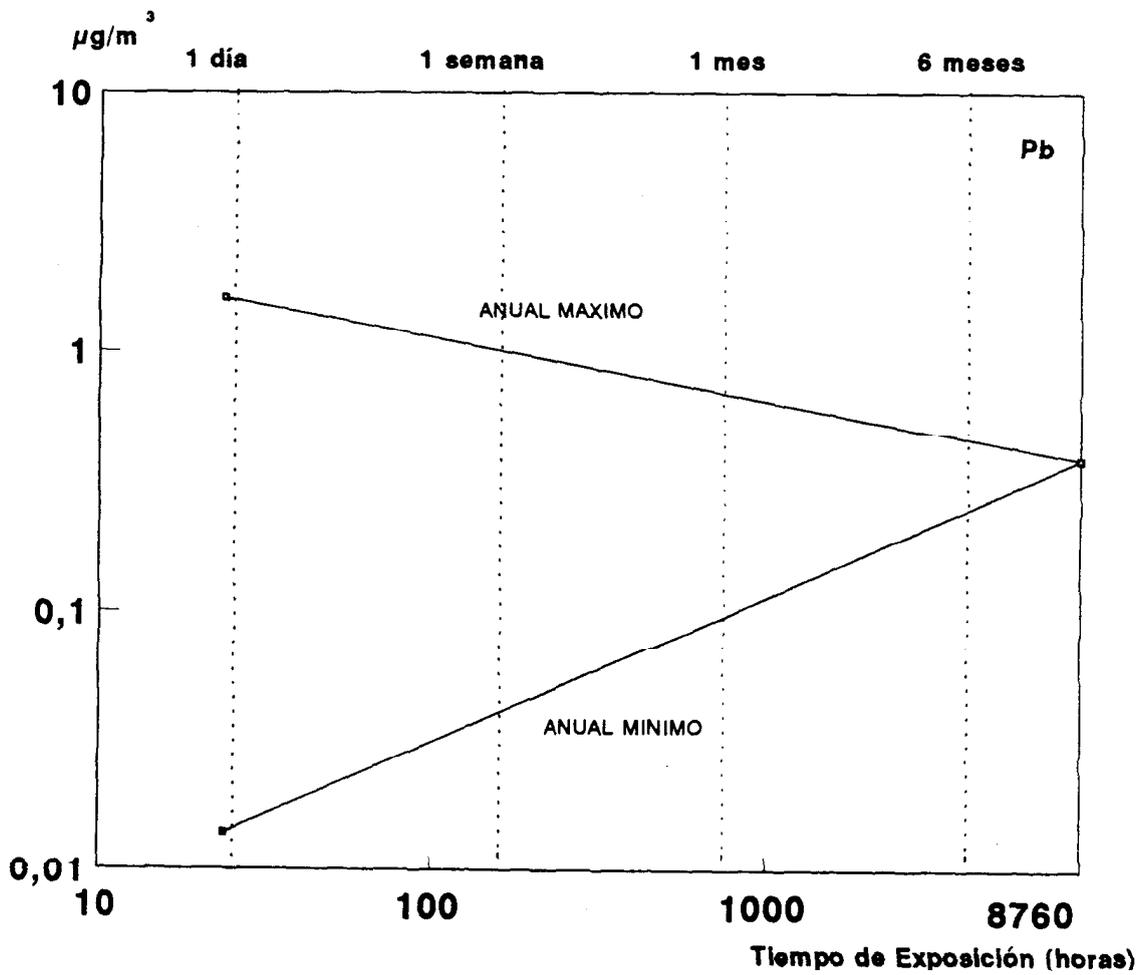


Fig. 4.34.- Gráfica de punta de flecha para el aerosol plomo encontrado en Las Palmas G.C. durante el período 1990-1991 según el modelo de tiempos medios.

Las distintas concentraciones máximas anuales para el aerosol plomo en Las Palmas para distintos tiempos medios y desviaciones geométricas estándar aparecen visualizadas en la **Tabla 4.9**.

Tabla 4.8.- Concentraciones Máximas Anuales que se pueden esperar en Las Palmas G.C. de la Materia Total en Suspensión, para varios Tiempos Medios y Desviaciones Geométricas Estándar.

Desv. Estand. Geom. para varios tiempos medios					Concentraciones Máximas para varios tiempos medios				
1h	8h	24h	1mes	6meses	1h	8h	24h	1mes	6meses
1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	85,4	85,4	85,4	85,4	85,4
1,12	1,11	1,1	1,06	1,03	131,4	119,9	113,0	94,7	87,0
1,25	1,22	1,2	1,12	1,06	198,9	162,7	146,0	103,8	89,3
1,38	1,33	1,3	1,18	1,09	286,3	213,9	184,7	114,3	92,0
1,51	1,44	1,4	1,24	1,12	398,8	273,5	229,6	125,6	95,2
1,64	1,55	1,5	1,30	1,15	539,7	340,6	281,3	137,7	98,7
1,78	1,67	1,6	1,35	1,18	719,4	422,0	340,1	148,9	102,6
1,91	1,78	1,7	1,41	1,20	936,7	431,5	406,4	162,8	106,3
2,05	1,89	1,8	1,46	1,22	1206	659,5	480,8	175,6	110,2
2,19	2,00	1,9	1,51	1,25	1527	788,3	563,6	189,2	115,0
2,33	2,12	2,0	1,56	1,27	1901	947,4	655,3	203,5	119,5

Tabla 4.9.- Concentraciones Máximas Anuales del Aerosol Plomo, que se pueden esperar en Las Palmas G.C. para varios Tiempos Medios y Desviaciones Geométricas Estándar.

Desv. Estand.Geom. para varios tiempos medios					Concentraciones Máximas para varios tiempos medios				
1h	8h	24h	1mes	6meses	1h	8h	24h	1mes	6meses
1,64	1,55	1,5	1,30	1,15	1,44	0,94	0,75	0,37	0,26
1,78	1,67	1,6	1,35	1,17	1,95	1,19	0,91	0,40	0,27
1,91	1,78	1,7	1,41	1,20	2,51	1,46	1,08	0,43	0,27
2,05	1,89	1,8	1,46	1,22	3,23	1,77	1,29	0,47	0,29
2,19	2,00	1,9	1,51	1,25	4,09	2,11	1,51	0,51	0,29
2,34	2,12	2,0	1,57	1,27	5,18	2,54	1,75	0,55	0,30
2,48	2,24	2,1	1,62	1,29	6,35	3,02	2,02	0,59	0,33
2,63	2,35	2,2	1,66	1,31	7,80	3,51	2,32	0,63	0,34
2,77	2,47	2,3	1,71	1,33	9,34	4,10	2,65	0,67	0,36
2,92	2,59	2,4	1,75	1,35	11,2	4,75	3,00	0,71	0,37
3,07	2,70	2,5	1,80	1,37	13,3	5,41	3,38	0,75	0,39

4.5.- ORIGEN DE LOS AEROSOLES.

Como se ha dicho en la introducción las partículas que constituyen el aerosol atmosférico tienen un doble origen, uno natural debido entre otras cosas a la actividad volcánica, erosión de los vientos sobre las rocas, brisas marinas, reacciones entre componentes gaseosos... etc., y el otro cuyo foco emisor se debe a las diversas actividades humanas, como pueden ser el pavimentado de carreteras, la combustión del fuel, la circulación de automóviles, los procesos industriales... etc.

Si bien del estudio físico realizado se ha llegado a un conocimiento globalizado sobre el origen del aerosol, es del máximo interés una confirmación sobre la base de las características químicas del mismo.

Para conocer el origen primordial (natural o antropogénico) de los distintos aerosoles elementales, es preciso tomar en cuenta, por ejemplo que la contribución debida a la corteza terrestre depende de variables tan diferentes como puedan ser su composición química y estructural, variables orográficas, meteorológicas etc., y en consecuencia dependerá del lugar geográfico donde se hayan tomado las muestras. Es por todo esto que, una comparación entre las concentraciones absolutas de cada uno de los aerosoles, no nos ofrecerá ninguna orientación acerca de su origen, a menos que hayan sido normalizadas previamente.

El método de normalización debemos apoyarlo en alguna referencia. En nuestro caso ésta debe ser la concentración de un elemento que tenga las siguientes características:

- 1) Que el elemento elegido sea de origen natural.

- 2) Que se encuentre presente en todas las muestras.
- 3) Que sea cuantificable mediante la técnica de análisis que realicemos.

Esta normalización viene dada por la siguiente relación, denominada **Factor de Enriquecimiento** y utilizada por diferentes autores (9), (26), (59), (74).

$$FE = \frac{\left(\frac{C_x}{C_r}\right)_{atm.}}{\left(\frac{C_x}{C_r}\right)_{tierra}}$$

donde C_x representa la concentración del aerosol y C_r la del elemento de referencia. En el numerador se colocan las relaciones entre las concentraciones de éstos elementos en el aire y en el denominador las existentes entre sus concentraciones en la corteza terrestre.

Teniendo en cuenta las tres características enunciadas anteriormente, hemos elegido como aerosol de referencia el **hierro**.

Para calcular los factores de enriquecimiento de cada uno de los aerosoles se ha utilizado la composición elemental media de la corteza terrestre propuesta por Mason (66), obteniéndose los valores de la **Tabla 4.10**.

Con éstos datos podemos tener una primera orientación acerca del origen de los diferentes aerosoles.

Tabla 4.10.- Factores de enriquecimiento de los diferentes aerosoles, hallados en Las Palmas G.C. durante el período 1990-1991, tomando el hierro como elemento de referencia.

ELEMENTO	F.E.
Hierro.....	1,00
Plomo.....	710,50
Cobre.....	54,58
Potasio.....	1,40
Sodio.....	9,93 *
Calcio.....	2,95
Magnesio.....	1,68
Níquel.....	4,63 *

1.- Los aerosoles plomo y cobre presentan valores muy elevados, 710 para el plomo y 55 para el cobre que indican un enriquecimiento claro respecto a la corteza terrestre, por lo que se le puede atribuir un claro carácter antropogénico.

2.- Los aerosoles alcalinos, sodio y potasio, y alcalinotérreos, calcio y magnesio están todos enriquecidos si bien en distinta proporción. Sus factores de enriquecimiento, (9,93), (1,40), (2,95), y (1,68), aparecen, salvo el del calcio, en el mismo orden de importancia que sus concentraciones en el aerosol marino. El factor de enriquecimiento del aerosol calcio (2,95) más elevado que si solo procediera del mar puede ser atribuido a la presencia de éste elemento como constituyente de las arenas canarias en forma de calcita.

3.- El aerosol níquel con un moderado factor de enriquecimiento (4,63), sugiere una vez más influencia antropogénica.

4.6.- FUENTES DE LOS AEROSOLES.

Una vez obtenida una información preliminar acerca del origen de los aerosoles en estudio, nuestro siguiente paso será el intentar conocer las fuentes que contribuyen a la presencia en la atmósfera de cada uno de ellos.

Para ello, haremos uso de una técnica de análisis multivariable, denominada análisis de los factores y utilizada ampliamente por diversos autores (57), (64), (82), (86).

Se trata de una técnica estadística que intenta representar las relaciones existentes entre una cierta cantidad de variables interrelacionadas por una pequeña cantidad de elementos relativamente independientes e interpretables, pero que no son observables directamente, llamados factores.

El modelo matemático para un análisis de factores se parece mucho a una ecuación de regresión múltiple. Cada variable es expresada como una combinación lineal de factores. Así la variable i -ésima toma la forma

$$X_i = A_{i1}F_1 + A_{i2}F_2 + \dots + A_{in}F_n$$

donde los términos A_{in} reciben el nombre de factores de peso y representan los coeficientes de correlación entre las variables iniciales y las nuevas variables F_i o componentes principales.

La determinación de éstas componentes tienen como base de partida el cálculo de la matriz de correlación de las variables, que para el caso presente es la siguiente:

	Pb	Fe	Cu	Mg	Na	Ca	K	Ni
Pb	1,00	0,335	0,432	0,117	-0,01	0,251	0,115	0,06
Fe		1,000	0,345	0,352	0,053	0,351	0,011	0,30
Cu			1,000	0,139	-0,14	0,238	-0,09	0,14
Mg				1,000	0,424	0,567	0,311	0,08
Na					1,000	0,201	0,796	0,03
Ca						1,000	0,235	0,30
K							1,000	0,00
Ni								1,00

Ahora bien, debido a que el rango de valores de cada una de las variables generalmente es muy diferente, los valores de las n observaciones de cada una de ellas deben ser normalizadas previamente a media 0 y varianza 1, mediante la expresión

$$Z_{ij} = \frac{X_{ij} - \bar{X}_i}{\sigma_i}$$

Una vez normalizada, la matriz correlación se diagonaliza mediante una transformación ortogonal obteniéndose los valores propios y los vectores propios. El primer componente principal es la combinación que explica el mayor porcentaje posible de la variable del sistema. El segundo componente principal ocurre para el segundo valor propio y no está correlacionado con el primero. Componentes sucesivos explican porciones progresivamente mas pequeñas de la varianza total y no estan correlacionadas unas con otras.

En la **Tabla 4.11** se representan los valores propios obtenidos después de diagonalizar la matriz correlación, para cada uno de los 8 factores, así como su varianza y la varianza acumulada.

Con el fin de decidir el número mínimo de factores que se precisan para representar los datos acudimos a la varianza acumulada. Es claro que con los cuatro primeros factores se explica la variabilidad total siendo por tanto los que hemos tomado para el estudio.

Tabla 4.11.- Matriz de correlación diagonalizada mostrando los valores propios y las variabilidades de cada factor.

FACTOR	VALOR PROPIO	% VARIANZA	% VAR. ACUM.
1	2,0714	52,4	52,4
2	1,3621	34,5	86,9
3	0,3568	9,0	96,0
4	0,1577	4,0	100,0
5	0,0010	0,0	100,0
6	- 0,1417	0,0	100,0
7	- 0,2007	0,0	100,0
8	- 0,2842	0,0	100,0

Una vez que hemos fijado el número de componentes obtenemos la matriz de factores, que aparece en la **Tabla 4.12**.

Cada fila de la matriz de factores contiene los coeficientes usados para expresar cada variable en términos de los factores. Estos coeficientes se denominan, como hemos dicho anteriormente, factores de peso ya que indican

cuanto peso se le asigna a cada factor. Los factores con coeficientes grandes, cerca de la unidad (en valor absoluto), para una variable indican que éste componente es el que gobierna básicamente su varianza.

Tabla 4.12.- Matriz de factores para los distintos aerosoles metálicos encontrados en Las Palmas (1990-1991).

ELEMENTO	FACTOR 1	FACTOR 2	FACTOR 3	FACTOR 4
Pb	0,3156	0,3859	- 0,3600	-0,044
Cu	0,2281	0,5142	- 0,2264	- 0,043
Na	0,6599	- 0,5667	- 0,0497	0,049
K	0,6405	- 0,5222	- 0,2138	0,060
Ca	0,6224	0,2794	0,2078	- 0,025
Mg	0,6706	0,0613	0,2505	- 0,208
Fe	0,4282	0,4538	0,0085	0,084
Ni	0,2315	0,2590	0,1472	0,311

La proporción de la varianza explicada conjuntamente por los cuatro factores elegidos, con cada una de las variables, se denomina **comunalidad** de la variable y para nuestra serie de datos la podemos ver expresada en la **Tabla 4.13**.

El rango de comunales varía entre 0 y 1. El cero indica que los factores comunes no explican nada de la varianza y el 1 que toda la varianza es explicada por éstos factores. Como podemos observar en la **Tabla 4.13**, las variables : sodio, potasio, calcio y magnesio están explicadas por los cuatro factores en más de un 50 %.

Tabla 4.13.- Comunalidad de los cuatro factores con cada una de las variables.

VARIABLE	COMUNALIDAD
Plomo	0,3801
Cobre	0,3696
Sodio	0,7615
Potasio	0,7323
Calcio	0,5093
Magnesio	0,5594
Hierro	0,3964
Níquel	0,2392

Aunque la matriz de factores indica las relaciones que existen entre los factores y las variables individuales, generalmente es difícil identificar factores significativos basados en la matriz inicial. Los factores y las variables no aparecen correlacionados dentro de un patrón interpretable, sino que están correlacionados con muchas variables.

Ya que uno de los propósitos del análisis de los factores es identificar qué factores son significativos, es necesario someter a la matriz anterior a una nueva rotación ortogonal con objeto de reducirla a otra matriz que satisfaga los principios básicos de estructura simple (34). Con esta rotación se intenta maximizar y minimizar los factores de peso de tal forma que la nueva matriz de factores contenga el mayor número posible de términos que sean nulos o que valgan la unidad.

Entre los diferentes criterios de rotación existentes Varimax,

Equimax, Orthomax..., el criterio Varimax es el que se utiliza con mayor frecuencia (36), (37), (82), (86), siendo el que nosotros hemos elegido, quedando por tanto nuestra matriz de factores de la forma que aparece en la **Tabla 4.14**.

Como podemos ver, la primera componente, que explica un 52,4% de la varianza total del sistema, se caracteriza por poseer factores de peso elevados para los aerosoles Sodio y Potasio. Como ya hemos dicho, el sodio es un aerosol cuya principal fuente de origen es el mar, mientras que el potasio aunque tiene un origen predominante, que es la corteza terrestre, es un elemento bastante enriquecido en los aerosoles marinos, debido a que está presente en gran cantidad en la capa orgánica de la superficie (9). Por tanto, podemos decir que la primera componente explica la procedencia marina de estos dos aerosoles.

Tabla 4.14.- Matriz de factores una vez que se ha realizado una rotación Varimax.

ELEMENTO	FACTOR 1	FACTOR 2	FACTOR 3	FACTOR 4
Pb	0,058	0,605	0,076	0,070
Cu	- 0,125	0,566	0,126	0,133
Na	0,835	- 0,103	0,230	0,015
K	0,845	0,028	0,126	- 0,018
Ca	0,159	0,257	0,561	0,319
Mg	0,290	0,129	0,666	0,118
Fe	- 0,004	0,422	0,307	0,351
Ni	- 0,010	0,108	0,116	0,462

La segunda componente explica un 34,5% de la varianza total y tiene factores de peso elevados para el **Pb** y el **Cu**, elementos éstos que hemos visto poseían factores de enriquecimiento elevados, lo que demuestra el carácter antropogénico de este factor.

La tercera componente explica un 9% de la varianza, teniendo los factores más elevados para el **Ca** y el **Mg**, elementos de marcado carácter natural que suelen estar presentes como elementos mayoritarios en las calizas (84).

Por último, el cuarto componente solo explica un 4% de la varianza y se caracteriza por tener el factor más elevado para el aerosol níquel. Como vimos anteriormente, éste elemento está ligeramente enriquecido (F.E. = 4,63), pudiendo significar éste hecho, que tenga una doble procedencia, por una parte natural, ya que se encuentra formando parte de la corteza terrestre (66) y por otra parte antropogénico, asociado a las emisiones procedentes de la combustión del fuel (52).

4.7.- VARIACIÓN ESPACIAL.

Una vez identificado los orígenes, veamos como se distribuyen los distintos aerosoles en los diferentes lugares de la ciudad en donde hemos situado las estaciones de muestreo. En la **Tabla 4.15** hemos especificado los valores medios aritméticos ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para cada estación.

Tabla 4.15.- Valores medios aritméticos, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, de los aerosoles en estudio en las diferentes estaciones de muestreo situadas en Las Palmas de G.C., durante el período 1990-1991.

ELEMENTO	ESTACION			
	CIC	O.ROMO	ISLETA	M. LOPEZ
Plomo	0,42	0,26	0,11	0,15
Cobre	0,08	0,05	0,06	0,04
Hierro	1,71	0,98	1,47	1,39
Níquel	0,01	0,01	0,01	0,01
Calcio	4,50	2,09	3,06	2,92
Magnsio	1,00	0,76	1,24	1,02
Sodio	6,71	7,05	6,52	9,26
Potasio	1,06	1,09	0,92	1,06

Para una mejor visualización, hemos convertido estos valores a porcentajes y construidos los diagramas de tarta, que podemos ver en la **Fig. 4.35**, para cada estación.

Como era de esperar el sodio es el elemento mayoritario con variaciones entre un 43% para CIC hasta un 58% para M.LOPEZ. Le sigue

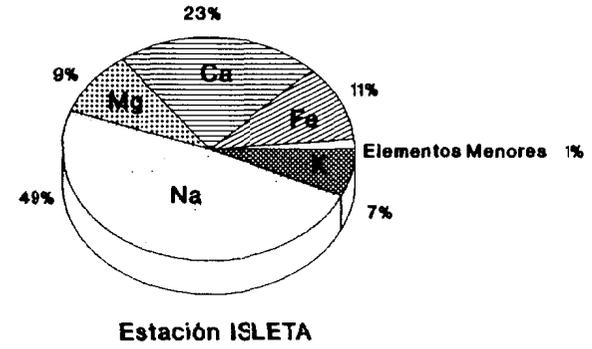
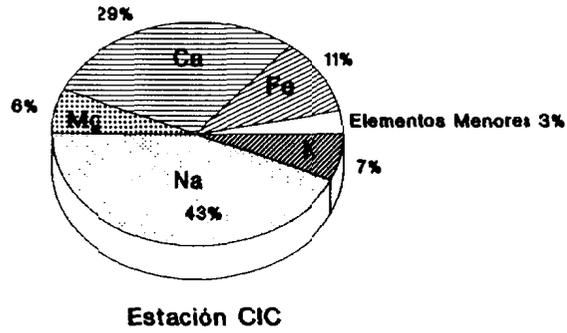
el calcio con un porcentaje que oscila entre el 17 y el 23% en tres de las cuatro estaciones, siendo del 29% en el CIC. El hierro se mueve entre el 9 y el 11%. El magnesio entre el 6% correspondiente a tres estaciones y el 9% en ISLETA. Por último el potasio presenta una cierta constancia, 7% en tres estaciones y algo mayor, un 9% en O.ROMO.

Con relación a los "elementos menores" (Pb,Cu y Ni) se aprecia una diferencia importante entre los contenidos de las estaciones de mayor tránsito automovil (CIC y O.ROMO), un 3% del total, y las de aquellas con menor tránsito rodado (ISLETA y M.LOPEZ), solo un 1%.

Un desglose de los "elementos menores" (Fig 4.36), nos indica como el Plomo (que es el elemento mayoritario), pasa de representar aproximadamente el 80% del peso total en las dos primeras estaciones a un 60 % en la estación situada en la vía de menor tráfico, la de la ISLETA, en la cual se encuentra la mayor proporción del aerosol cobre, un 35% del total. Y el comportamiento dual del níquel, con un 3% en CIC y O.ROMO y casi el doble, entre un 5-6% en las estaciones más expuestas a sufrir los efectos de la quema de fuel (barcos y central térmica respectivamente).

En la siguiente tabla podemos apreciar las concentraciones relativas de plomo para cada una de las estaciones, tomando como referencia la concentración hallada en las estación CIC.

ESTACION			
CIC	O.ROMO	M.LOPEZ	ISLETA
1	0,62	0,34	0,26



LAS PALMAS: 1990-1991

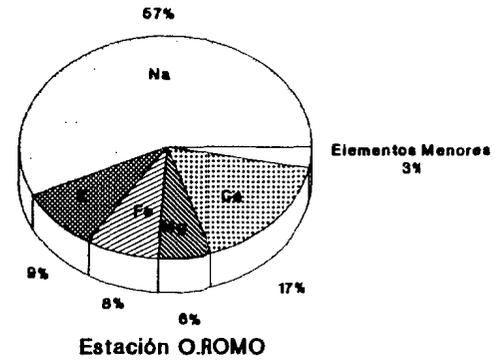
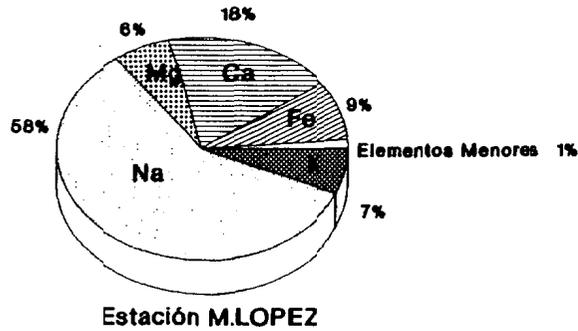
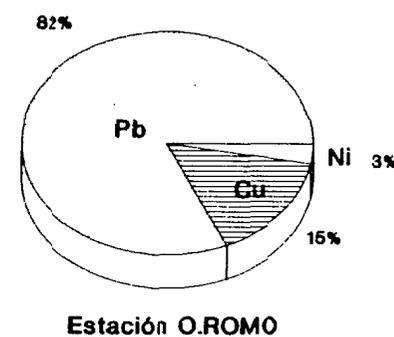
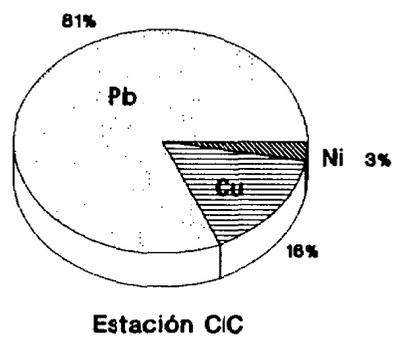


Fig. 4.35.- Concentraciones Medias (%) de los elementos metálicos según estaciones.



LAS PALMAS G.C.: 1990-1991

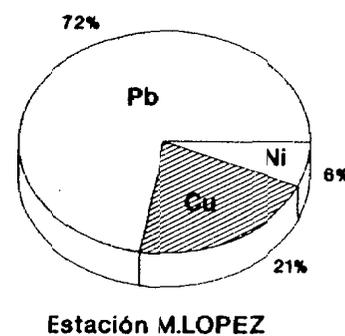
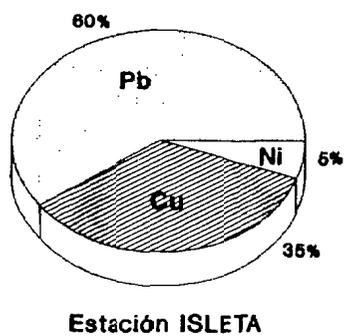


Fig.4.36.- Concentraciones Medias (%) de los elementos menores según estaciones.

Se observan variaciones notables en cada una de las estaciones, lo que nos hace sugerir un origen debido al tráfico automóvil.

Para los demás elementos - a excepción del cobre - no se observa una variación espacial apreciable. Para corroborar ésto, hemos buscado la correlación existente entre la variable estación y los distintos aerosoles (Tabla 4.16), encontrando una correlación máxima con el aerosol plomo (- 0,66), mientras que para los demás elementos - a excepción del cobre - el coeficiente de correlación es menor o igual que 0,1, manteniéndose por tanto las concentraciones bastante uniformes en toda la ciudad.

Tabla 4.16.- Coeficientes de correlación existentes entre cada uno de los aerosoles y las estaciones (Las Palmas G.C.) en donde se ha realizado la toma de muestras durante el período 1990-1991.

Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Ni	Pb
0,06	-0,04	-0,14	0,07	- 0,09	- 0,26	-0,07	- 0,66

4.8.- COMPUESTOS ORGÁNICOS.

Entre los diversos constituyentes del aerosol urbano, los compuestos orgánicos ocupan un lugar destacado en cualquier estudio general que se haga sobre contaminación atmosférica, debido a que a éste grupo pertenecen una serie de compuestos - sobre todo aquellos derivados del uso de combustibles - de probados efectos mutagénicos y cancerígenos en los seres vivos.

Estos compuestos, se encuentran comprendidos dentro de un rango de tamaños que oscila entre los 0,1 μm y los 10 μm (14), (51), y por tanto una fracción de los mismos es englobable dentro del grupo de partículas que penetran - mediante la inhalación de aire - directamente en los pulmones.

Es por ello que hemos considerado, de máximo interés en nuestro estudio, el tener conocimiento acerca de las concentraciones que alcanzan en nuestra ciudad, las leyes de distribución que obedecen, así como de los factores - tanto de emisión como meteorológicos - que influyen en su presencia y permanencia en nuestra atmósfera.

Se ha seguido la metodología de Hoffman y Wynder (41) para la extracción de los compuestos orgánicos. En ella se utiliza éter dietílico acidulado con sulfúrico como extractante, y se separan los compuestos en tres grupos: acídicos, neutros y básicos.

Al grupo de los acídicos pertenecen ácidos carboxílicos no volátiles. Los básicos están constituidos por aminas y ciertos hidrocarburos aromáticos N-heterocíclicos. Finalmente, en la fracción neutra del extracto se encuentran hidrocarburos alifáticos, oxigenados, halogenados, así como

hidrocarburos aromáticos policíclicos, PAH, (HAP), que son considerados los principales responsables del carácter mutagénico.

Dada la importancia de este grupo se procede a su posterior separación siguiendo a (41) en alifáticos, aromáticos y oxigenados.

A partir de los datos obtenidos, hemos dispuesto en la **Tabla 4.17**, las concentraciones medias ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para cada uno de los grupos junto con algunas características de la distribución estadística.

Estas concentraciones se han graficado, junto con el total de partículas en suspensión, a escala logarítmica para una mejor visualización y se muestran en la **Fig. 4.37**, en donde se puede apreciar la preponderancia del residuo neutro.

Tabla 4.17.- Diversos estadísticos para las concentraciones de compuestos orgánicos ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) obtenidas en Las Palmas G.C.

GRUPOS	M_A	M_g	σ_a	RIC	MEDIANA
Acídicos	17,3	15,7	8,0	8,55	16,19
Básicos	16,8	15,0	9,1	7,66	14,30
Neutros	43,7	36,6	28,4	29,78	40,44
Alifáticos	13,3	5,9	15,7	20,19	4,03
Aromáticos	1,26	1,16	0,48	0,75	1,24
Oxigenados	4,35	4,18	1,32	1,55	4,42

Si comparamos las concentraciones de los tres grupos con la materia total en suspensión, podemos apreciar (**Fig. 4.38**), que los compuestos

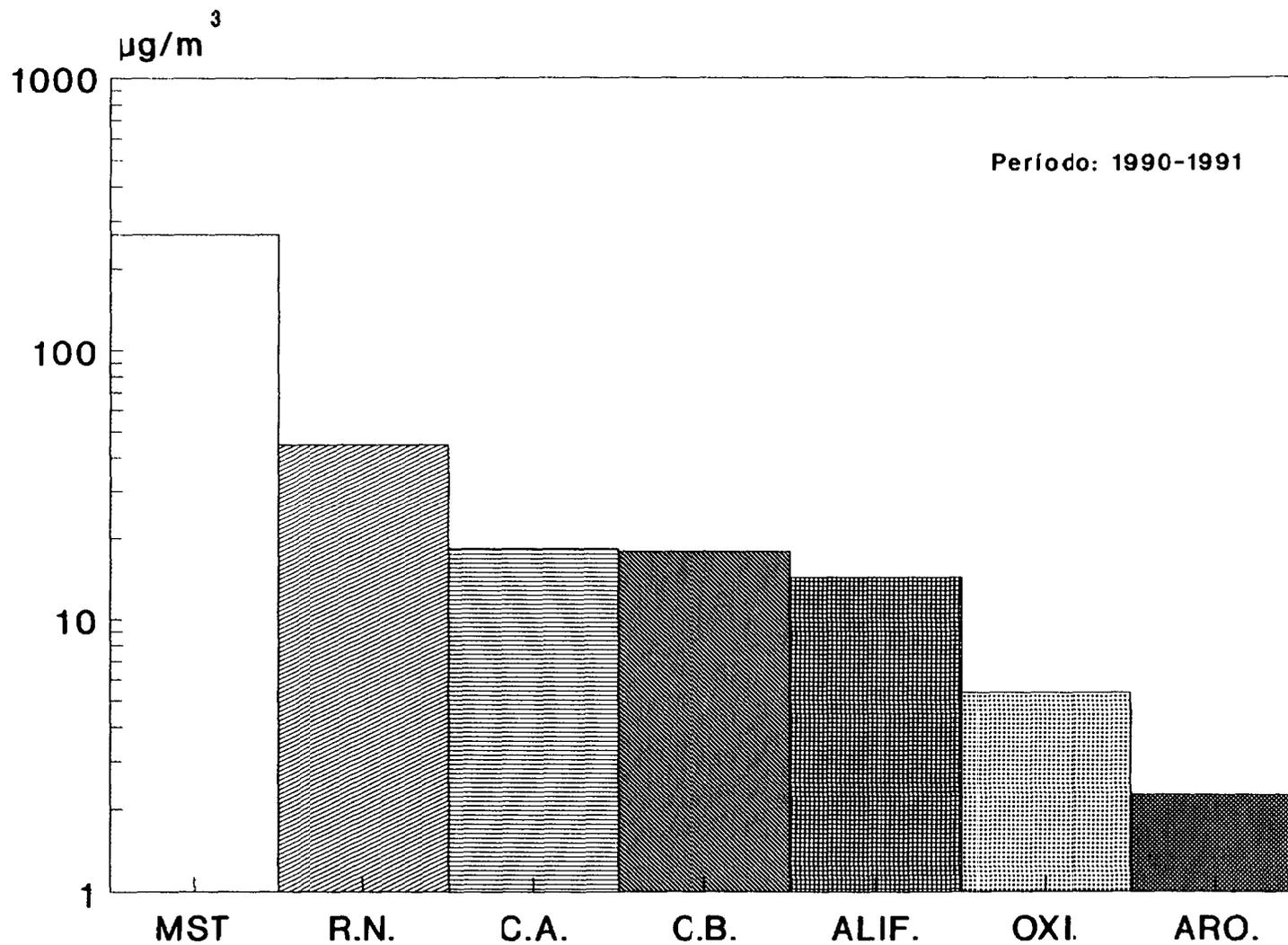


Fig. 4.37.- Concentraciones (µg/m³) de la MST y de los compuestos orgánicos contenidos en el aerosol de Las Palmas G.C.

orgánicos constituyen casi una cuarta parte del peso total, el 23%, correspondiendo más de la mitad de ellos (66%), a los clasificados dentro del grupo de elementos neutros.

Para éste último grupo la distribución es la que aparece en la **Fig. 4.39**. Se puede apreciar la preponderancia, un 70%, de los alifáticos, siguiendo los oxigenados con un 23% y a continuación los aromáticos con un 7%.

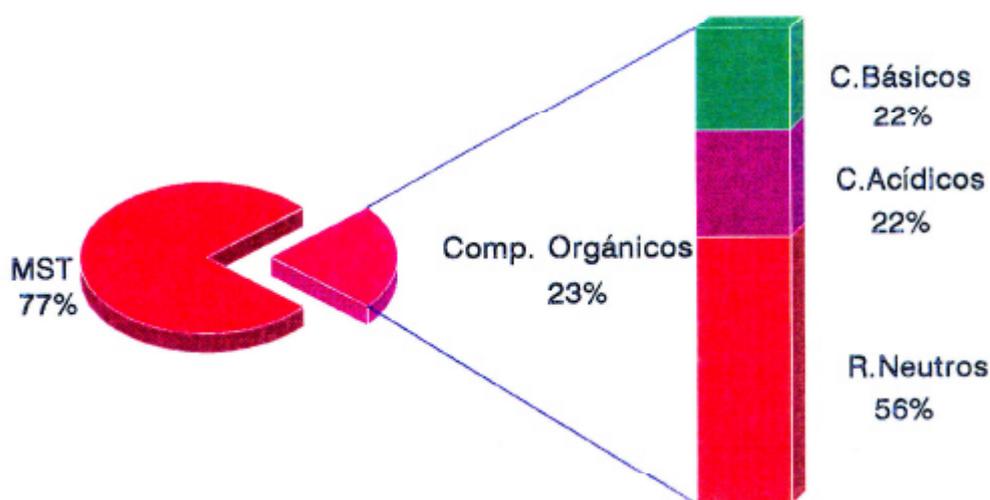


Fig. 4.38.- Porcentaje de compuestos orgánicos contenidos en la MST y desglose por fracciones de los mismos para el aerosol de Las Palmas.

Una vez conocidas las concentraciones medias, lo siguiente que hemos hecho ha sido construir los histogramas de frecuencias para cada uno de los seis grupos (Fig 4.40..4.45), para a partir de ahí buscar las funciones de distribución que mejor ajusten nuestros datos. Al igual que se hizo en el análisis de la fracción inorgánica, a la vista de la forma que adoptan los

histogramas, hemos hipotetizado que los datos cumplen una ley de distribución lognormal, realizando a continuación las pruebas de verificación de la misma, o sea, análisis gráfico de la función de distribución acumulativa (Fig 4.46..4.51), y Test de Kolmogorov - Smirnof.

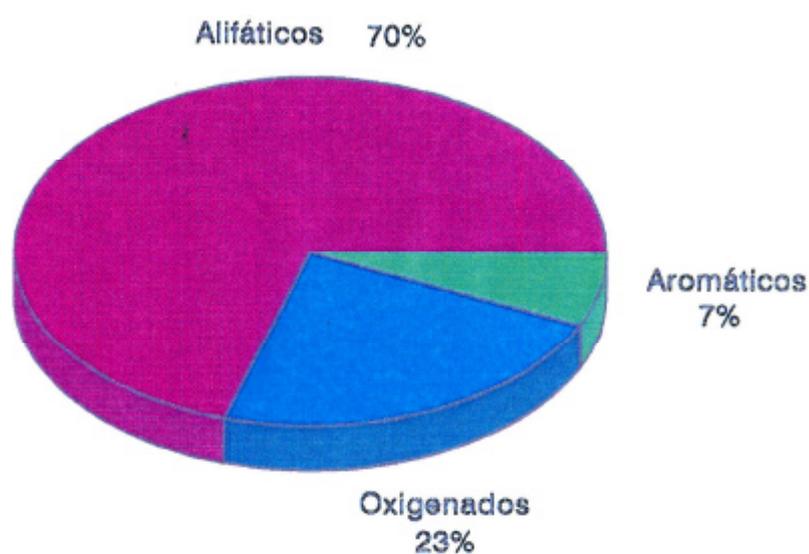


Fig. 4.39.- Porcentaje de las distintas fracciones que forman el Residuo Neutro encontrado en el aerosol de Las Palmas.

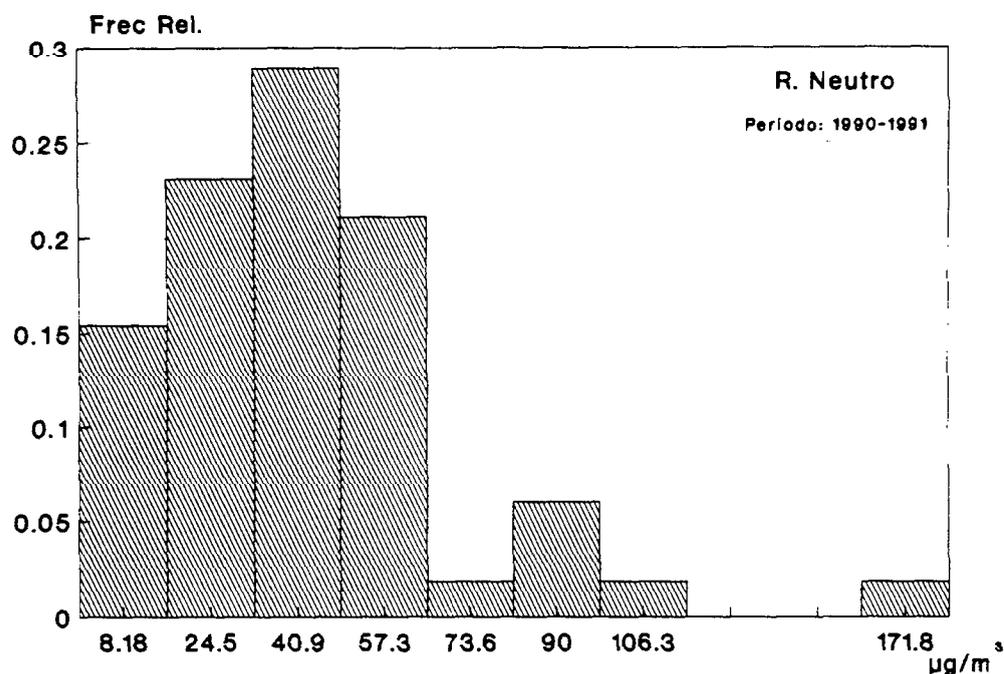


Fig. 4.40.- Distribución de la frecuencia relativa para los comp. org. neutros contenidos en la MST encontrados en Las Palmas.

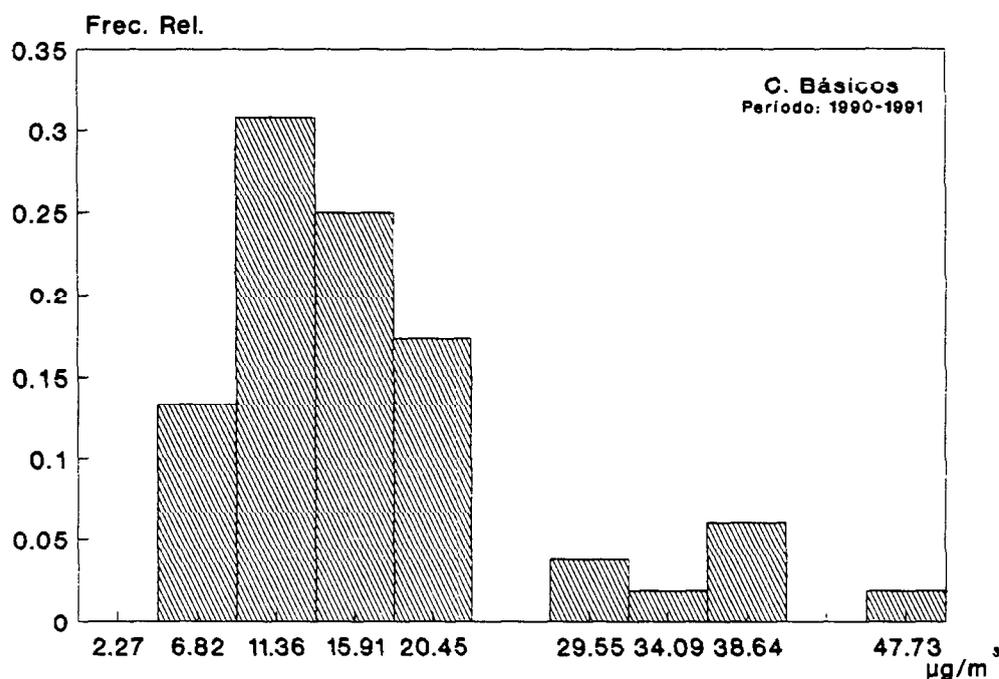


Fig. 4.41.- Distribución de la frecuencia relativa para los compuestos básicos contenidos en la MST encontrados en Las Palmas.

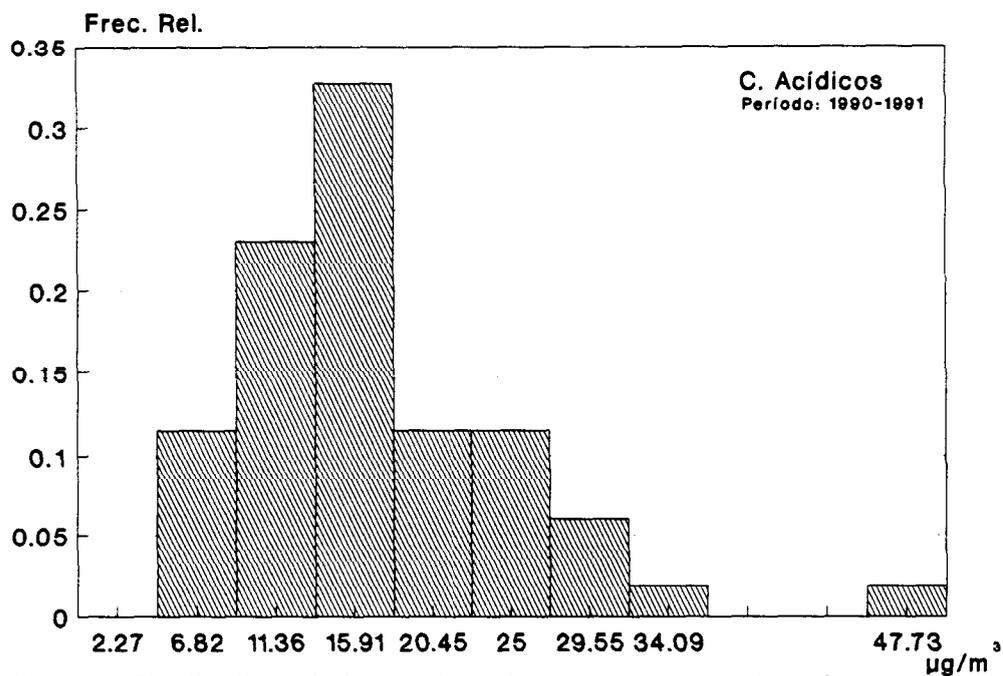


Fig. 4.42.- Distribución de la frecuencia relativa para los compuestos ácidos contenidos en la MST, encontrados en Las Palmas.

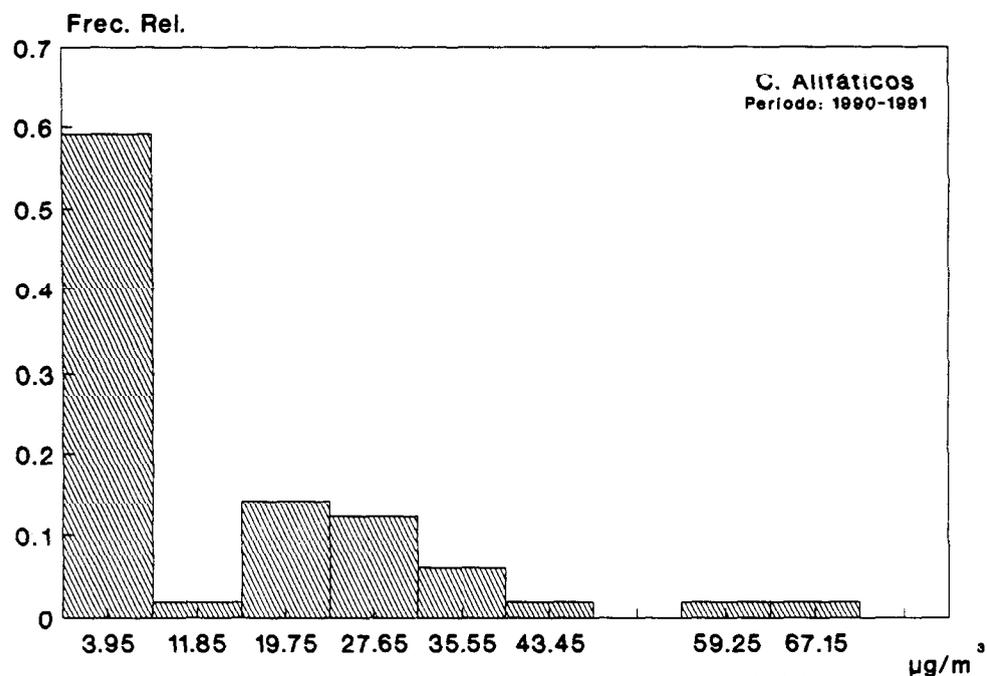


Fig. 4.43.- Distribución de la frecuencia relativa para los comp. alifáticos contenidos en el r.neutro encontrados en Las Palmas.

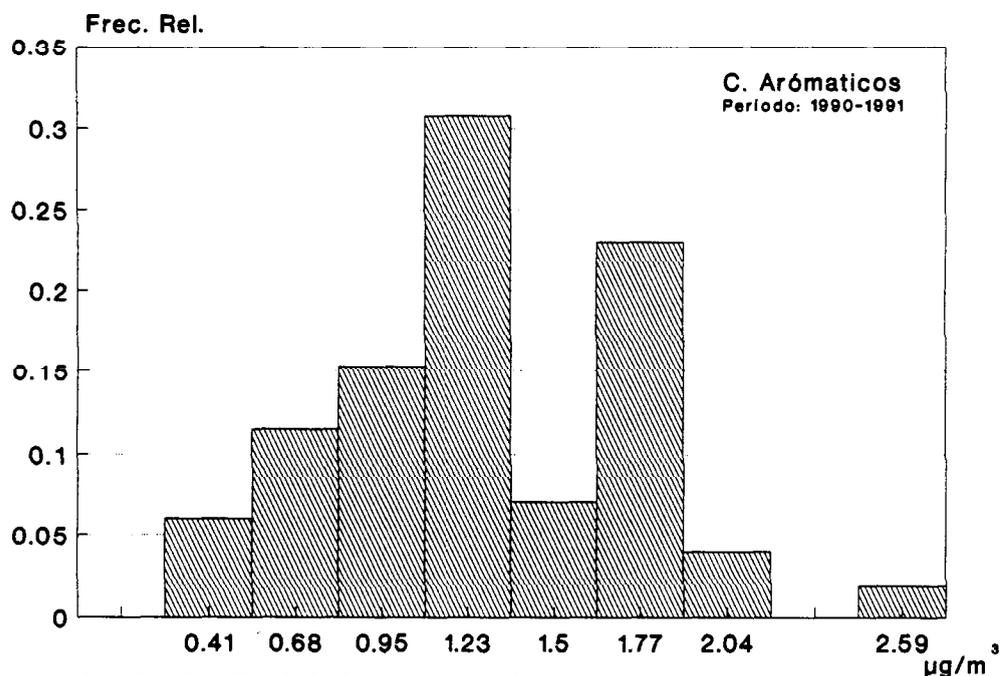


Fig. 4.44.- Distribución de la frecuencia relativa para los comp. aromáticos contenidos en la MST encontrados en Las Palmas.

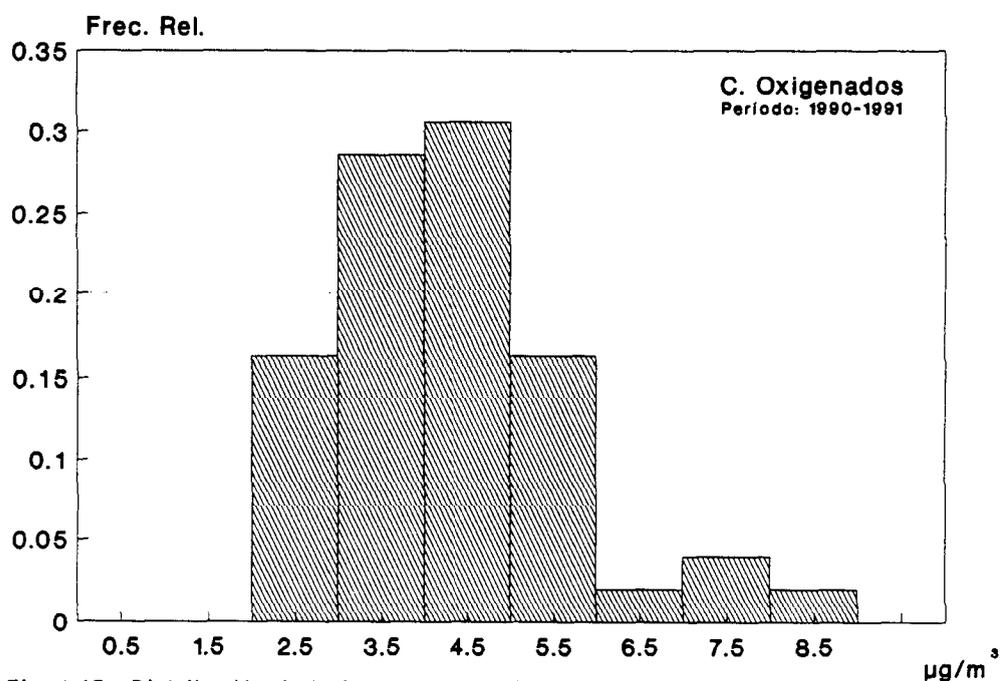


Fig. 4.45.- Distribución de la frecuencia relativa para los comp. oxigenados contenidos en el R. Neutro encontrados en Las Palmas.

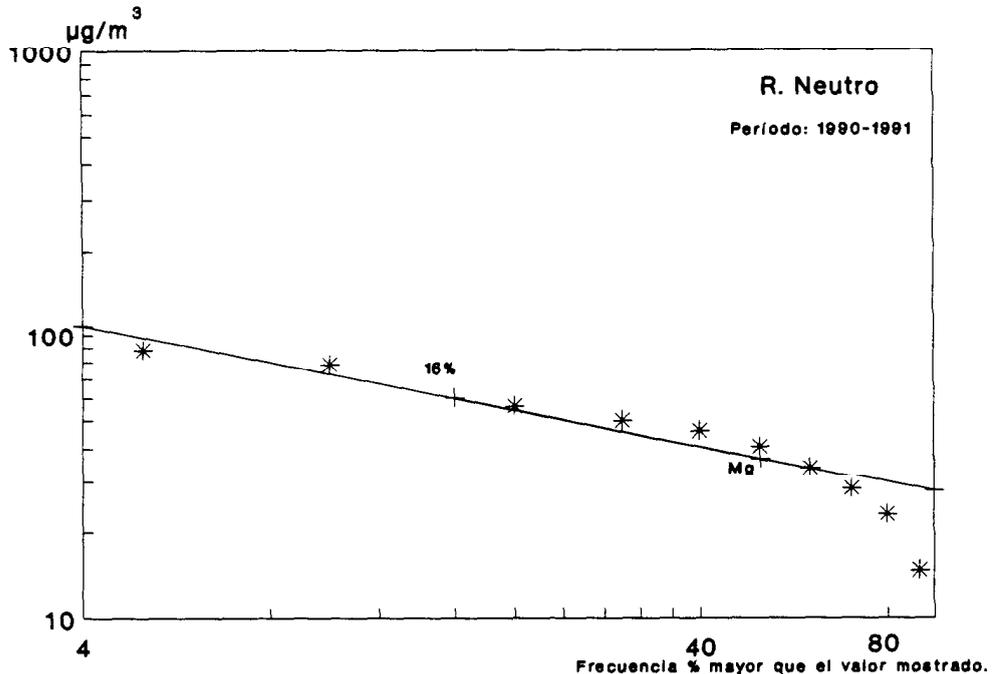


Fig. 4.46.- Distribución de frecuencia acumulativa para las conc. de los compuestos orgánicos neutros encontradas en Las Palmas.

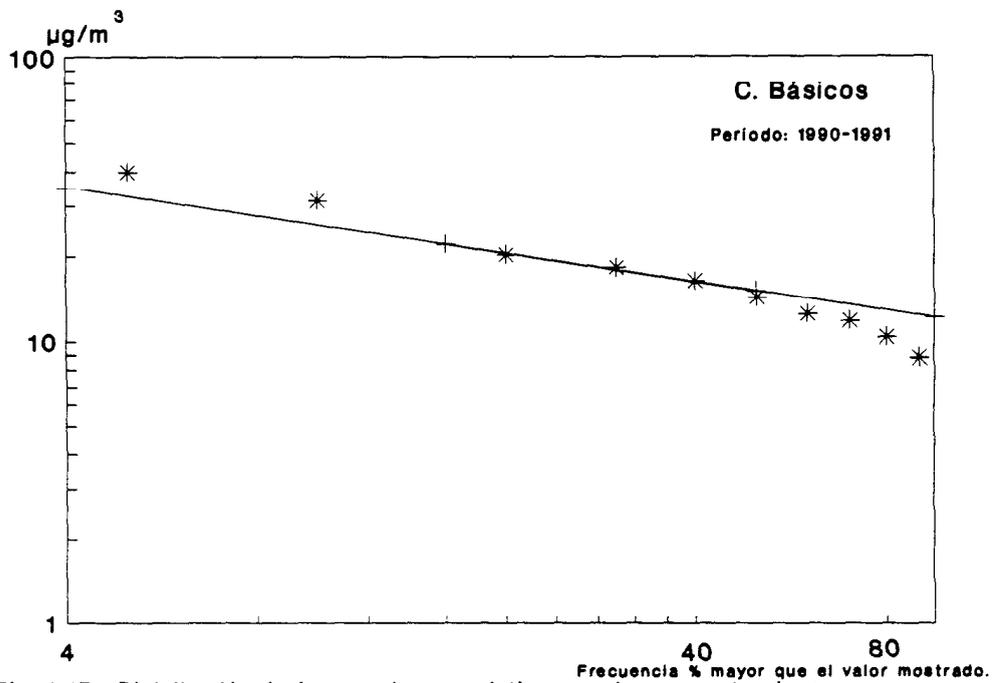


Fig. 4.47.- Distribución de frecuencia acumulativa para las concentraciones de comp. orgánicos básicos encontradas en Las Palmas.

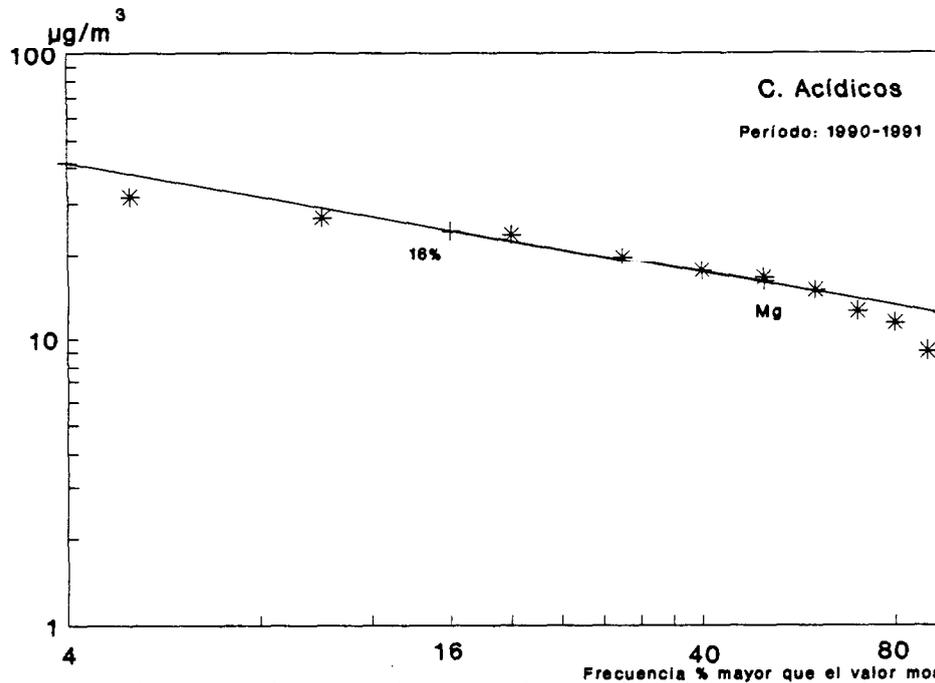


Fig. 4.48.- Distribución de frecuencia acumulativa para las concentraciones de comp. orgánicos acídicos encontradas en Las Palmas.

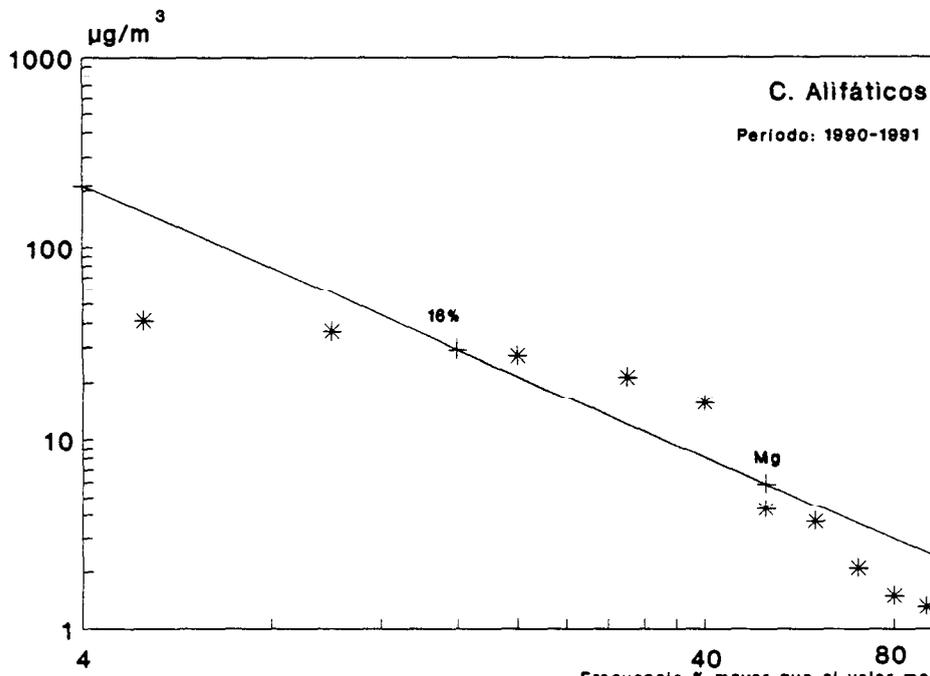


Fig. 4.49.- Distribución de frecuencia acumulativa para los compuestos alifáticos contenidos en el R. Neutro encontradas en Las Palmas.

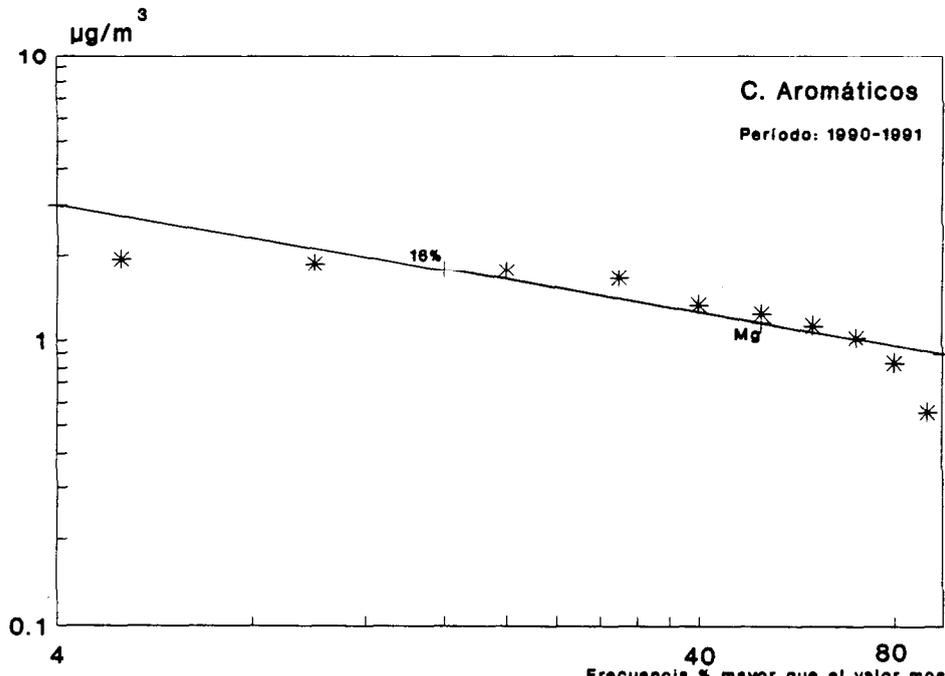


Fig. 4.50.- Distribución de frecuencia acumulativa para las concentraciones de los comp. orgánicos aromáticos encontrados en Las Palmas.

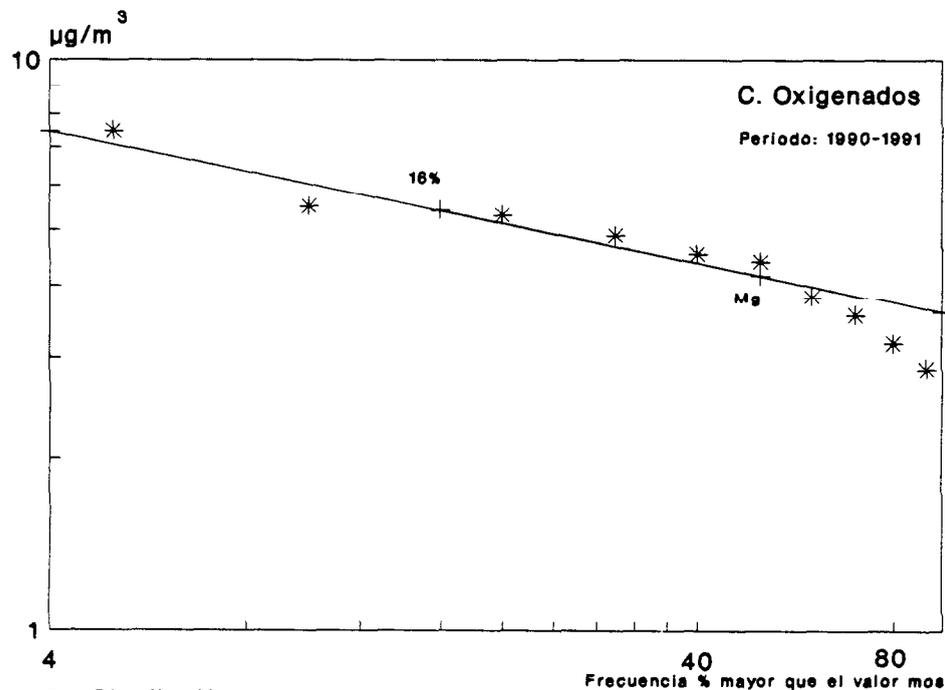


Fig. 4.51.- Distribución de frecuencia acumulativa para las concentraciones de los comp. orgánicos oxigenados encontrados en Las Palmas.

De la simple observación de éstas figuras se puede apreciar que los percentiles están sensiblemente alineados, lo que nos indica que los diferentes compuestos se ajustan a una distribución lognormal, observación ésta que deberemos confirmar realizando el Test de Kolmogorov- Smirnov.

Para ello hemos obtenido los dos parámetros que caracterizan éste tipo de distribuciones, mediante aplicación del método de la máxima verosimilitud, parámetros éstos que podemos ver reflejados en la **Tabla 4.18** para cada uno de los compuestos.

Tabla 4.18.- Parámetros característicos de la distribución lognormal, para las concentraciones encontradas en Las Palmas, de cada uno de los compuestos orgánicos

COMPUESTOS	μ_g	σ_g
Acídicos	17,34	8,18
Básicos	16,76	8,38
Neutros	43,98	29,22
Alifáticos	15,40	37,05
Aromáticos	1,28	0,61
Oxigenados	4,35	1,28

Una vez estimados éstos parámetros, se ha realizado el test, representando en la **TABLA 4.19** los valores de $D \sqrt{N}$ para cada una de las sustancias estudiadas.

Comparándolos con los valores de $D_{crítico}$, que aparecen en la **Tabla 3.3**, podemos ver que en todos los casos hemos obtenido niveles de

Tabla 4.19.- Valores obtenidos al aplicar la estadística de Kolmogorov-Smirnoff a los compuestos orgánicos encontrados en Las Palmas.

COMPUESTOS	$D\sqrt{N}$
Básicos	0,620
Acídicos	0,468
Neutros	0,591
Alifáticos	1,168
Aromáticos	1,024
Oxigenados	0,670

significación superiores al 10%, confirmándose, por tanto, la lognormalidad de las concentraciones.

A continuación nos ha interesado conocer si existe una variación estacional apreciable con respecto a la concentración. Para ello hemos determinado las medias aritméticas mensuales durante los 14 meses que duró la toma de muestras, mostrándose los resultados en las figuras 4.52...4.56.

Estas gráficas revelan como para los residuos neutros y especialmente para los compuestos alifáticos las concentraciones son más bajas en los meses típicamente veraniegos que en los meses en que las condiciones meteorológicas suelen ser más adversas (en el año 1990, se observa una disminución en las concentraciones al pasar del mes de mayo al mes de junio, que luego vuelve a repetirse en el año 1991).

También se puede apreciar, que los compuestos aromáticos y oxigenados (igualmente englobados dentro del grupo de los elementos

neutros) mantienen sus concentraciones relativamente estables durante todo el año.

En cuanto a los compuestos acídicos y básicos, éstos gráficos, Fig 4.55 y 4.56, no son capaces de mostrarnos ninguna tendencia apreciable, salvo la de valores altos, superiores a los medios durante el invierno.

Con el fin de poder tener un conocimiento más claro acerca de si hay variables meteorológicas que afectan de una manera definida a éstas concentraciones, se ha realizado un análisis de componentes principales, en el cual se han tomado, además de las concentraciones de los compuestos orgánicos, las variables meteorológicas siguientes:

VV = Velocidad del Viento

TMAX = Temperatura máxima diaria (°C)

TMIN = Temperatura mínima diaria (°C)

FMV1 = Frecuencia media del viento del primer cuadrante

FMV2 = Frecuencia media del viento del segundo cuadrante

FMV3 = Frecuencia media del viento del tercer cuadrante

FMV4 = Frecuencia media del viento del cuarto cuadrante

TMED = Temperatura media diaria (°C)

HUM = Humedad media diaria

PREMED = Presión media diaria (mm de Hg)

PRECMED = Precipitación media diaria

HOSOL = Horas de sol

CALIMA = Polvo procedente de Africa.

En la Tabla 4.20 representamos los valores obtenidos después de diagonalizar la matriz correlación.

Tabla 4.20.- Valores propios y % de varianza para cada una de las variables empleadas.

FACTOR	V.PROPIO	% VARIANZA	% VAR. ACUM
1	4,553	32,5	32,5
2	2,427	17,3	49,8
3	2,071	14,8	64,6
4	1,317	9,4	74,0
5	1,081	7,7	81,7
6	0,736	5,3	86,9
7	0,613	4,4	91,3
8	0,461	3,3	94,6
9	0,319	2,3	96,9
10	0,209	1,5	98,4
11	0,157	1,1	99,5
12	0,065	0,5	100,0
13	-0,006	0	100,0
14	-0,0003	0	100,0
15	-0,014	0	100,0
16	-0,089	0	100,0
17	-0,128	0	100,0
18	-0,190	0	100,0
19	-0,236	0	100,0

Atendiendo a la interpretabilidad de los resultados hemos elegido 8 factores, cuya comunalidad, o proporción de varianza explicada conjuntamente por todos ellos, para cada variable representamos a continuación.

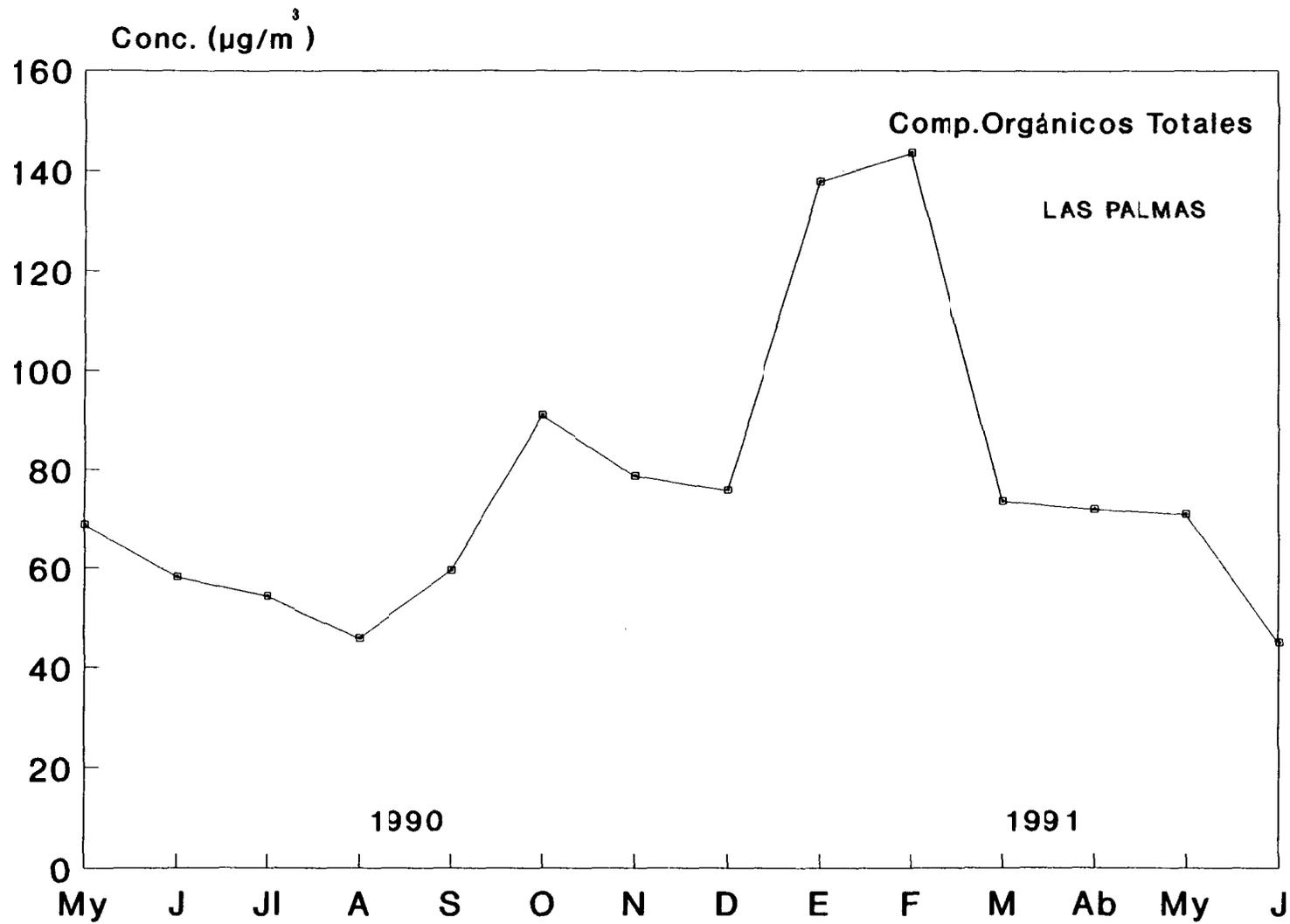


Fig. 4.52.- Variación estacional de la totalidad de compuestos orgánicos que forman parte de la mst.

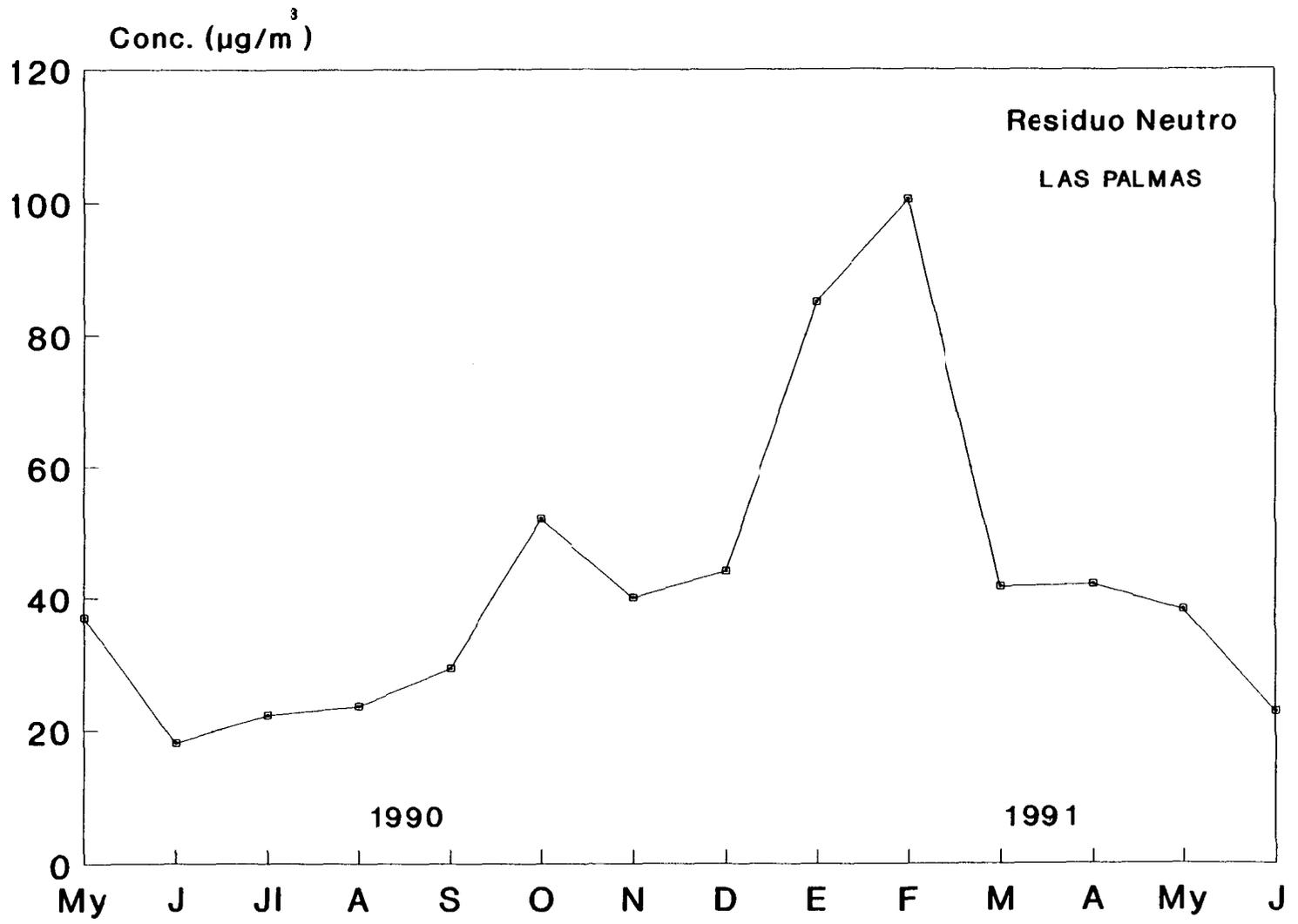


Fig. 4.53.- Variación estacional de la fracción neutra contenida en la mst.

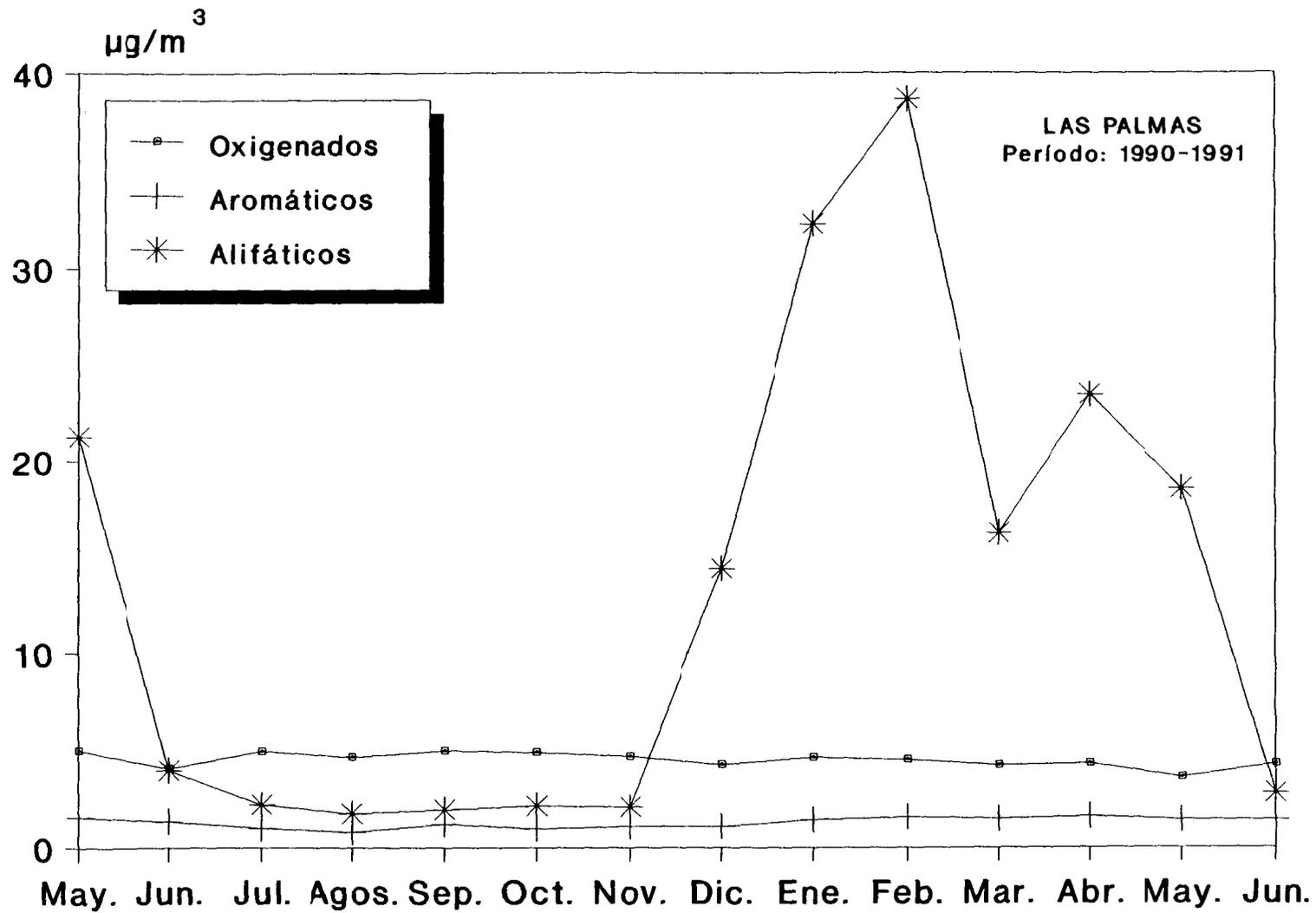


Fig. 4.54.- Variación estacional de las fracciones que se han separado del residuo neutro.

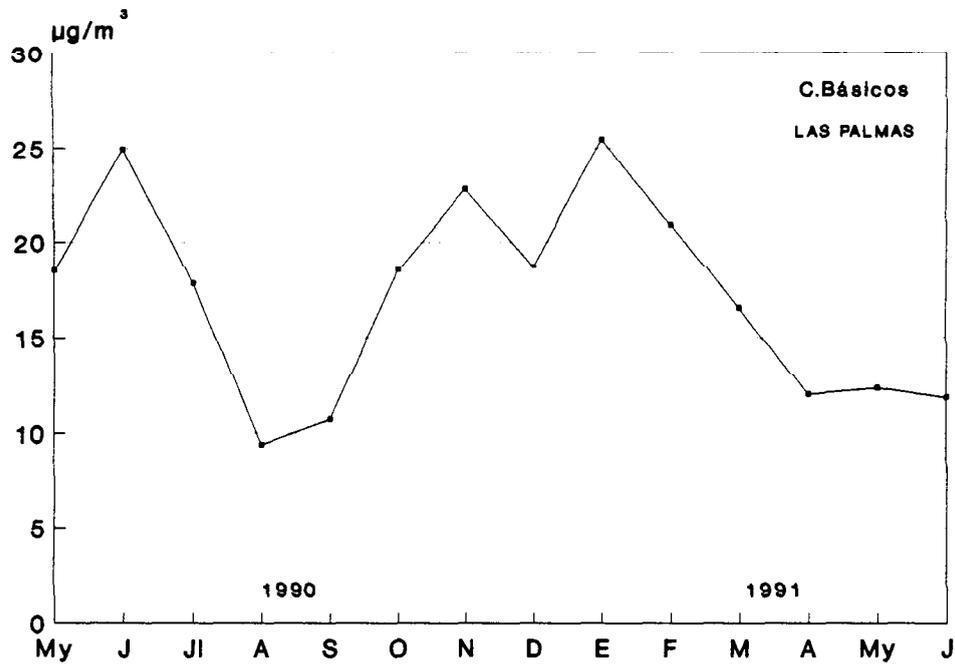


Fig. 4.55.- Variación estacional de los compuestos básicos contenidos en la mst.

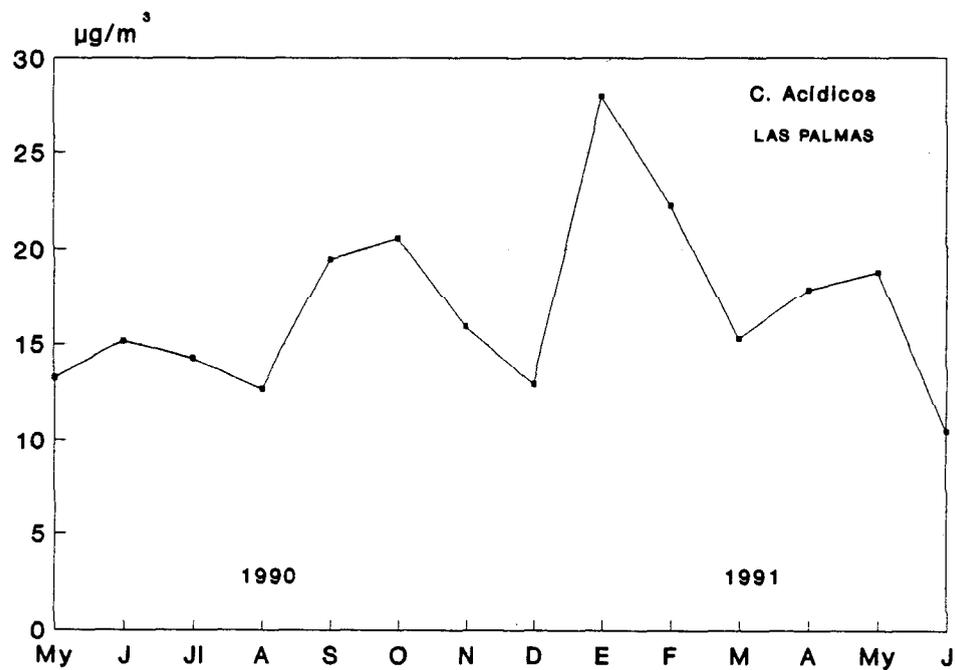


Fig. 4.56.- Variación estacional de los comp. ácidos contenidos en la mst.

VARIABLE	COMUNALIDAD
Vel. Viento	0,415
Temp. Máxima	0,973
Temp. Mínima	0,955
Frec. Media Viento 1 ^{er} C	0,971
Frec. Media Viento 2 ^o C	0,933
Frec. Media Viento 3 ^{er} C	0,942
Frec. Media Viento 4 ^o C	1,000
Alifáticos	0,854 *
Oxigenados	0,492
Acídicos	0,420
Aromáticos	0,570
Neutros	0,783 *
Básicos	0,589
Temp. Media	0,675
Humedad	0,768
Presión Media	0,661
Precip. Media	0,588
Horas de Sol	0,329
Calima	0,337

Una vez rotada la matriz de factores que se ha obtenido previamente queda tal como viene reflejada en la página 167.

En ella podemos observar como la primera componente, que explica un 32,5% de la varianza total del sistema, tiene elevados factores de

peso para las variables meteorológicas TMAX, TMIN y para los Compuestos Alifáticos, lo que explica muy bien ésta variación estacional que habíamos apreciado antes, revelándonos un carácter invernal para los mismos. En la **fig. 4.57** se puede apreciar de forma clara la dependencia de dichas variables.

Los factores 2 y 3 reúnen aquellas variables que indican velocidades y direcciones de viento, no presentando factores de peso elevados para ninguno de los compuestos orgánicos. Lo mismo sucede con el factor 4 que reúne las variables humedad y precipitación.

El factor 5 reúne los compuestos básicos con la temperatura media.

Finalmente el factor 8 relaciona los compuestos oxigenados y aromáticos, ambos pertenecientes a la fracción neutra, y comprendiendo fuentes parecidas, ya que se sabe que los mismos proceden de la combustión de gasolinas, fuel, petróleo..etc. El que ambos aparezcan con el mismo signo indica una relación directa entre ambas variables. El factor 6 por su parte agrupa las horas de sol y los compuestos ácidos, lo que no hace más que confirmar la formación de los mismos a consecuencia de reacciones fotoquímicas.

En resumen, podemos mencionar lo siguiente:

- Los factores F_1 , F_5 y F_6 relacionan variables meteorológicas y de contaminación con productos orgánicos.
- El primer factor comprende las temperaturas y la concentración de compuestos alifáticos, de forma tal que un aumento de las primeras provoca

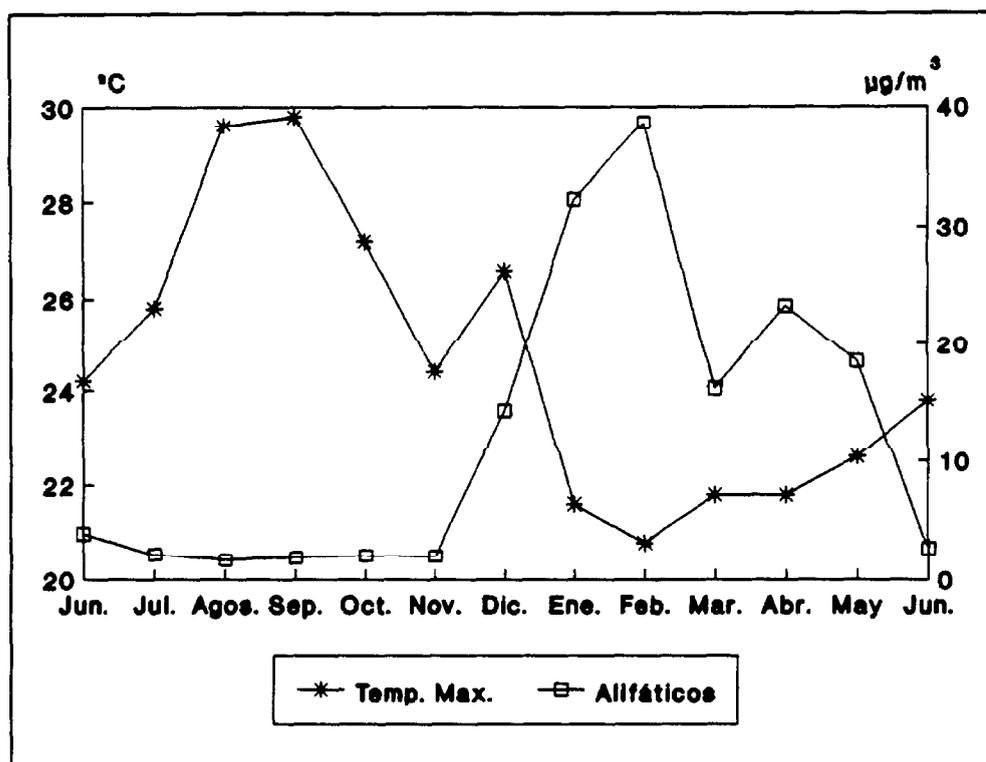


Fig. 4.57.- Valores mensuales de temperaturas máximas registradas en Las Palmas y concentraciones medias, halladas en el aerosol de la ciudad, de compuestos alifáticos.

una disminución en la concentración de las últimas.

El factor F_5 agrupa las temperaturas medias y la concentración de compuestos básicos, mientras que el F_6 comprende las horas de sol y los compuestos ácidos. En ambos casos un aumento de la variable meteorológica provoca un aumento de la correspondiente variable de contaminación.

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
VV	0,043	- 0,536	- 0,228	- 0,102	0,000	- 0,237	0,074	- 0,040
TMAX	- 0,810	- 0,020	- 0,059	0,362	0,284	0,136	- 0,256	- 0,128
TMIN	- 0,790	- 0,109	0,033	0,392	0,316	0,070	- 0,125	- 0,128
FMV1	- 0,238	- 0,898	0,285	- 0,017	- 0,109	- 0,030	- 0,090	0,060
FMV2	0,327	0,441	0,644	0,013	0,295	0,024	0,317	- 0,168
FMV3	0,103	0,931	0,105	0,000	- 0,120	- 0,020	- 0,109	0,164
FMV4	- 0,094	0,036	- 0,984	0,005	- 0,080	0,020	- 0,123	- 0,011
ALIF	0,880	0,106	0,115	0,101	0,072	0,165	- 0,030	0,100
OXIG	- 0,021	0,173	- 0,151	0,161	0,306	0,110	0,131	0,538
ACID	0,147	0,151	0,078	- 0,117	0,098	0,541	0,199	0,116
AROM	0,418	- 0,014	0,077	- 0,030	- 0,078	0,090	- 0,005	0,610
NEUT	0,667	0,191	0,226	0,080	0,238	0,358	0,237	- 0,040
BASI	0,145	0,101	0,095	- 0,107	0,612	0,160	0,259	0,264
TMED	- 0,256	- 0,122	0,119	0,174	0,734	- 0,020	- 0,090	- 0,049
HUM	- 0,305	0,026	- 0,210	0,676	0,080	- 0,408	0,030	- 0,070
PRESM	0,200	- 0,121	0,223	- 0,174	0,060	0,163	0,697	0,090
PRECM	0,001	- 0,080	- 0,096	- 0,730	- 0,070	0,008	0,148	- 0,108
HSOL	- 0,080	0,123	- 0,109	0,032	- 0,010	0,537	0,050	0,060

- ESTUDIO QUÍMICO DEL AEROSOL -

PARTÍCULAS SEDIMENTABLES

de ser recolectada - en dos grupos, comprendiendo uno las partículas que han pasado a disolución, solubles, y el otro aquellas que han permanecido en fase sólida, insolubles.

Se estudian ambos grupos separadamente.

4.9.1.- Fracción Soluble.

En este grupo hemos encontrado cantidades apreciables de los elementos sodio, potasio, calcio, magnesio y cinc cuyas concentraciones medias ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{día}$), junto con algunas características de las distribuciones, para el conjunto de las cuatro estaciones podemos ver en la **Tabla 4.21**.

La representación de las concentraciones en función de los porcentajes aparece en la **Fig. 4.58**; en la misma se puede observar que los iones sodio y calcio, con un 50% y un 36% respectivamente, son los componentes mayoritarios de la materia soluble total. Les siguen en orden de importancia el magnesio, con un 9%, el potasio, con un 4% y finalmente el cinc, con solo un 1%.

A efectos de poner de manifiesto la posible variación estacional de cada uno de los elementos, se representan sus concentraciones medias mensuales, expresadas en $\text{mg}/\text{m}^2/\text{día}$. Las gráficas correspondientes se reflejan en las **figuras 4.59 a 4.63**. De la observación de las mismas se puede deducir:

- Las concentraciones para todos los elementos son más elevadas durante el invierno, y en especial en diciembre, que durante el resto del año, en los dos años.

- Las concentraciones sufren en promedio un notable incremento en 1990 con relación a 1989, para todos los elementos. Una comparación entre dichos valores promedios aparece en la **Tabla 4.22**.

Tabla 4.21.- Valores de algunos de los estadísticos encontrados en el conjunto de las 4 estaciones ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{día}$) durante el período 1989-1991.

Elemento	M_n	RIC	Mediana	Desviacion
Sodio	11,97	6,57	9,35	11,66
Potasio	0,94	0,43	0,67	0,63
Calcio	8,71	3,80	7,52	6,41
Magnesio	2,17	1,76	1,19	3,12
Cinc	0,19	0,21	0,12	0,16

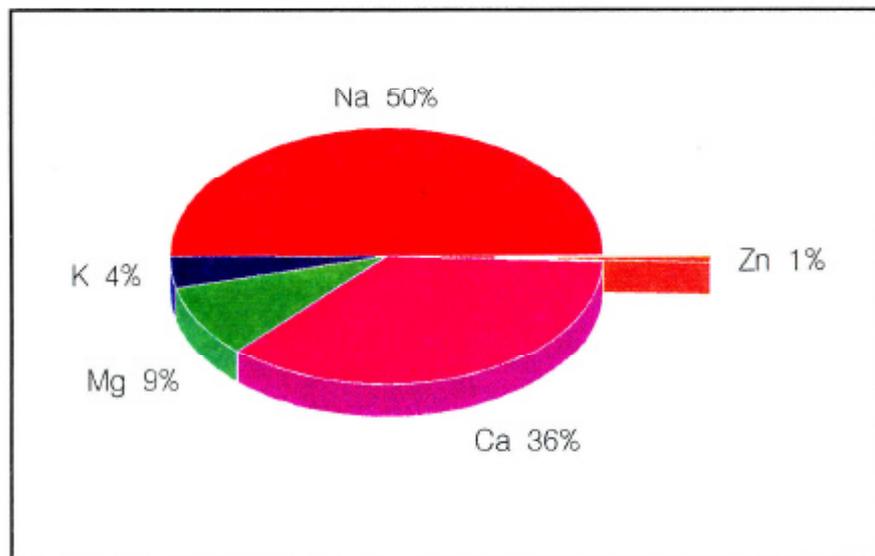


Fig. 4.58.- Distribución en porcentaje de los iones contenidos en la fracción soluble encontrada en Las Palmas durante 1989-1991.

Tabla 4.22.- Medias aritméticas para los elementos en el período 1989-1991, (mg/m²/día) en Las Palmas G.C.

Elemento	1989	1990
Na	6,86	9,57
Ca	5,34	9,42
Mg	0,43	1,47
K	0,58	0,76
Zn	0,12	0,18

Fácilmente se deduce que las concentraciones en 1990 son al menos un 30% superiores a las de 1989.

La variación estacional de cada uno de los elementos queda reflejada en las Fig. 4.59 a 4.63. En ellas se representan las concentraciones medias mensuales expresadas en mg/m²/día.

- Los elevados valores en diciembre de 1990 y febrero de 1991 para todos los elementos se justifican al coincidir en ambos meses episodios notables de calima combinados con importantes lluvias.

- En el caso del potasio se observa cierta variación estacional, con valores altos en los meses de diciembre (1989 y 1990) y febrero (1990, 1991).

- Por último, el cinc ofrece un comportamiento mas atípico, con grandes

subidas y bajadas, lo que hace prever que su presencia se pueda deber a orígenes o condiciones más específicas que la de los otros elementos.

En las Figuras 4.64 a 4.83 se muestra asimismo la variación mensual de las concentraciones de cada estación junto con las variaciones medias del conjunto, a efectos de referencia. Su análisis nos lleva a:

1.- Los valores para el sodio son superiores a los medios durante casi todo el tiempo en la estación de Cáritas, alcanzando valores máximos de unos 100 mg/m²/día durante el mes de diciembre de 1991. El resto de estaciones muestran valores comparables.

2.- El potasio presenta también sus valores máximos en la estación de Cáritas. El valor máximo alcanza unos 6,5 mg/m²/día en diciembre de 1990. En la de S.Ana se obtienen valores intermedios y en las dos restantes inferiores y similares.

3.- El calcio presenta una fuerte vinculación con la estación de Cáritas. Los valores de sus concentraciones en la misma y en todos los meses, son superiores a la media. El valor máximo se presenta en diciembre de 1990 en la Isleta con 90 mg/m²/día.

4.- El magnesio es más abundante en Cáritas y La Isleta, si bien los máximos se obtienen en La Isleta en diciembre de 1990 alcanzando los 22 mg/m²/día.

5.- Para el cinc los valores máximos se dan en La Isleta, alcanzándose los 1,4 mg/m²/día en noviembre de 1990.

Fig. 4.59.- Concentraciones medias mensuales del sodio contenido en la fracción soluble.

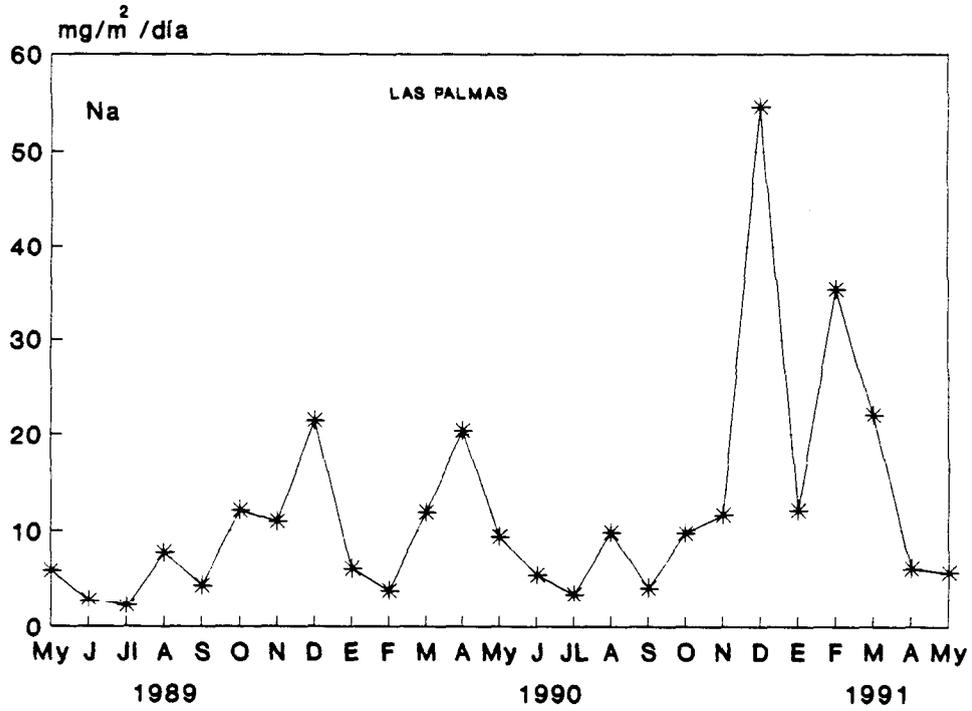


Fig. 4.60.- Concentraciones medias mensuales del potasio contenido en la fracción soluble.

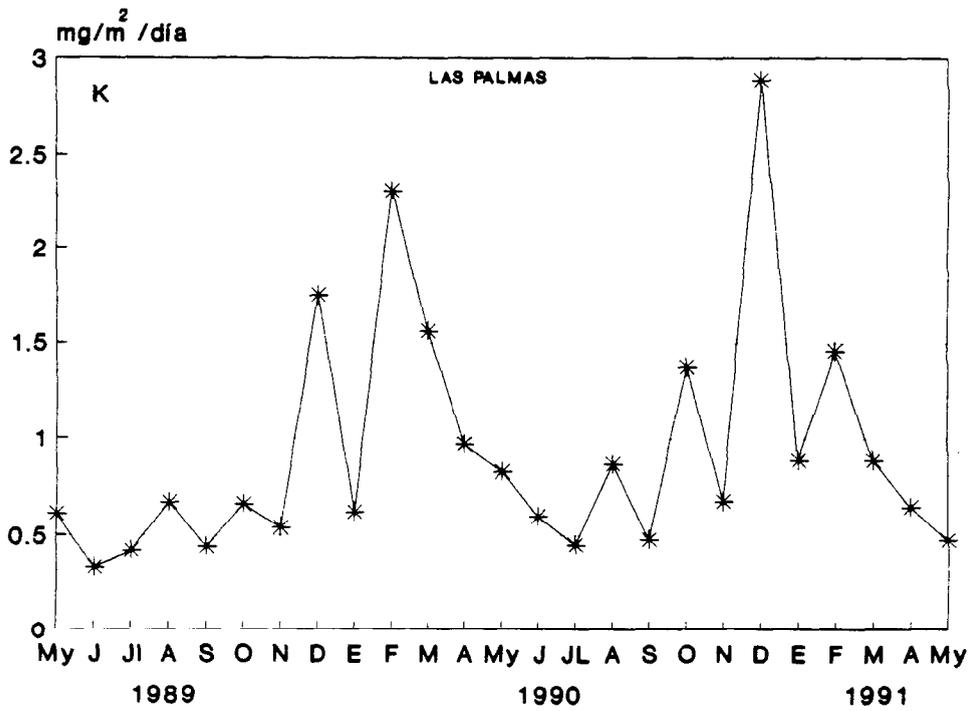


Fig. 4.61.- Concentraciones medias mensuales del calcio contenido en la fracción soluble.

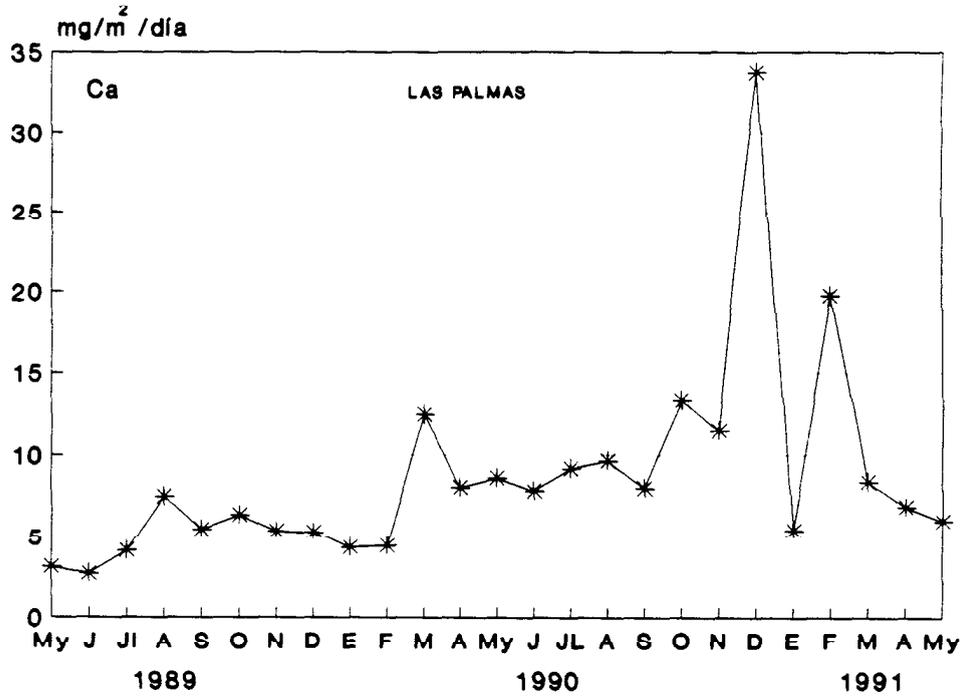


Fig. 4.62.- Concentraciones medias mensuales del magnesio contenido en la fracción soluble.

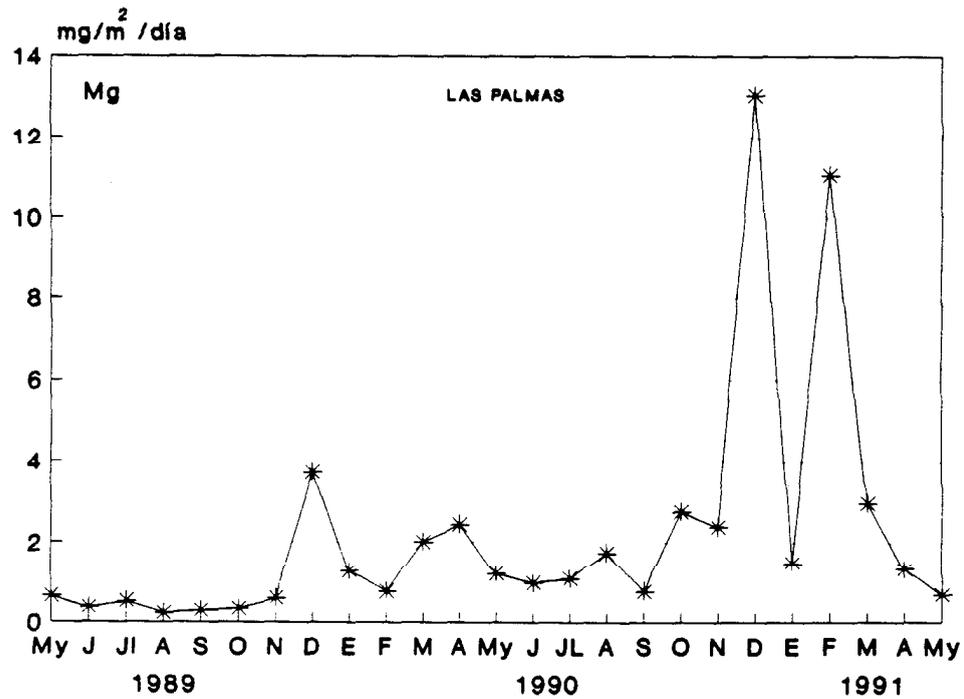


Fig. 4.63.- Concentraciones medias mensuales del zinc contenido en la fracción soluble.

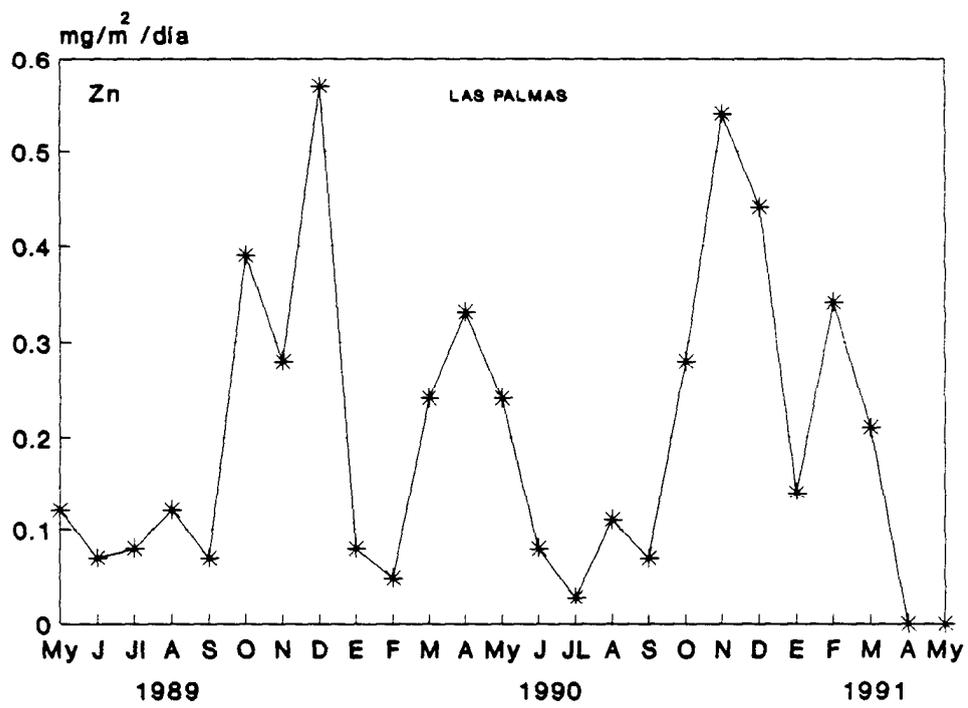


Fig. 4.64.- Distribución estacional de las concentraciones de sodio soluble halladas en la estación de Cáritas.

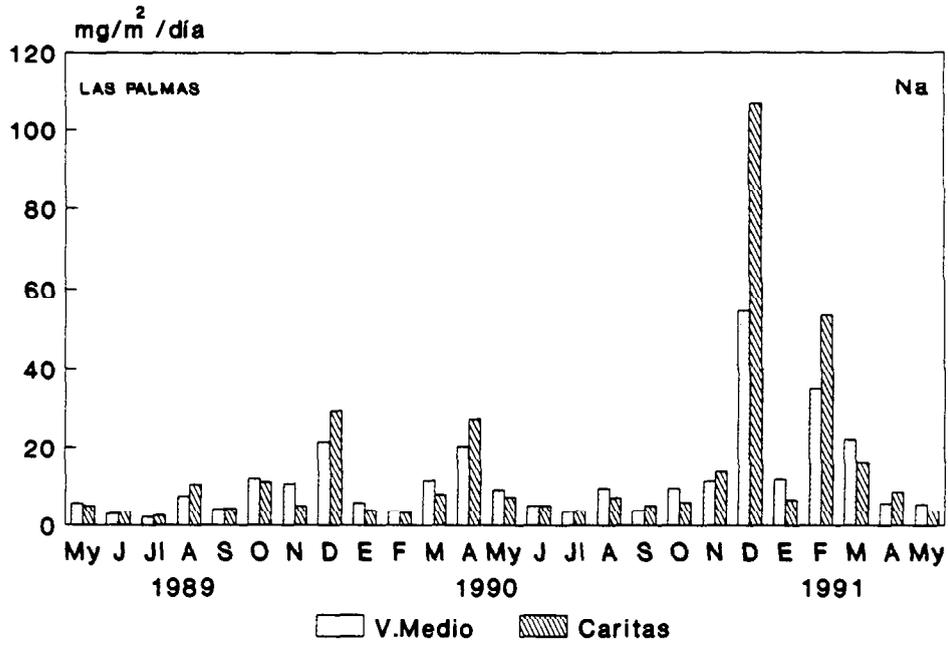


Fig. 4.65.- Distribución estacional de las concentraciones de sodio soluble encontradas en la estación de S.Ana.

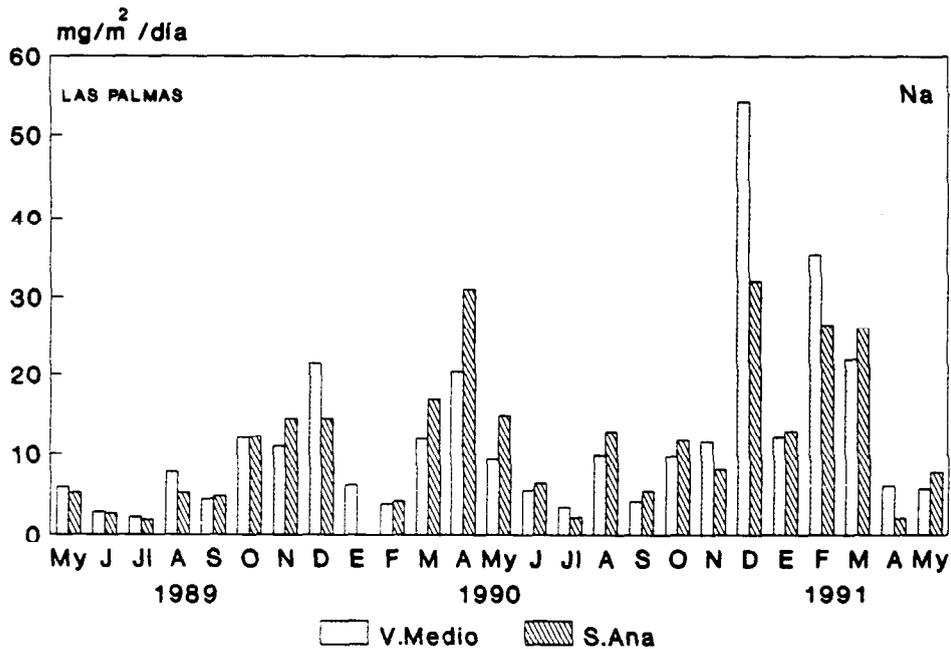


Fig. 4.66.- Distribución estacional de las concentraciones de sodio soluble encontradas en Isleta.

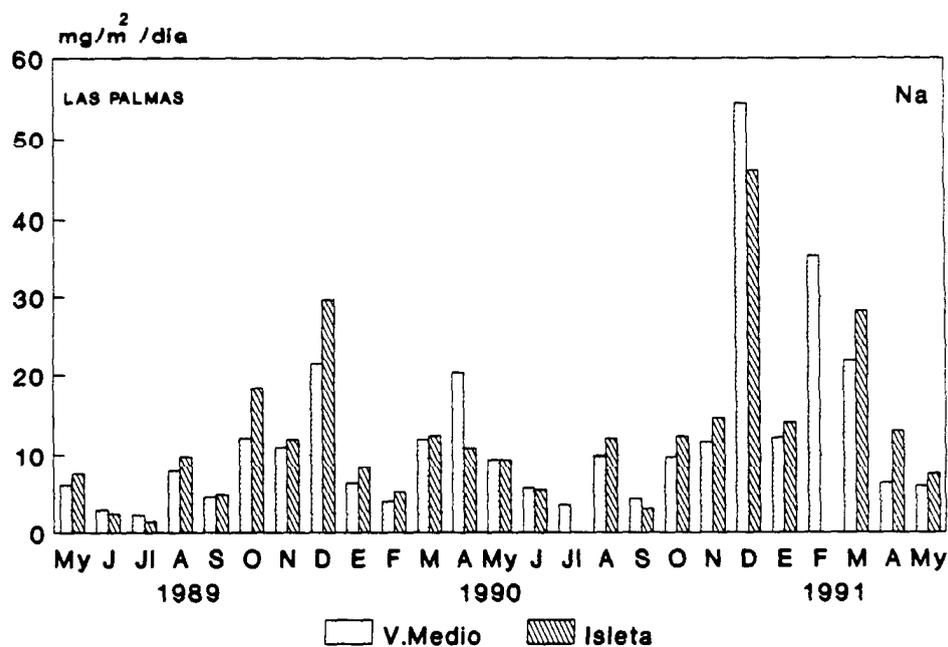


Fig. 4.67.- Distribución estacional de las concentraciones de sodio soluble encontradas en T.Morales.

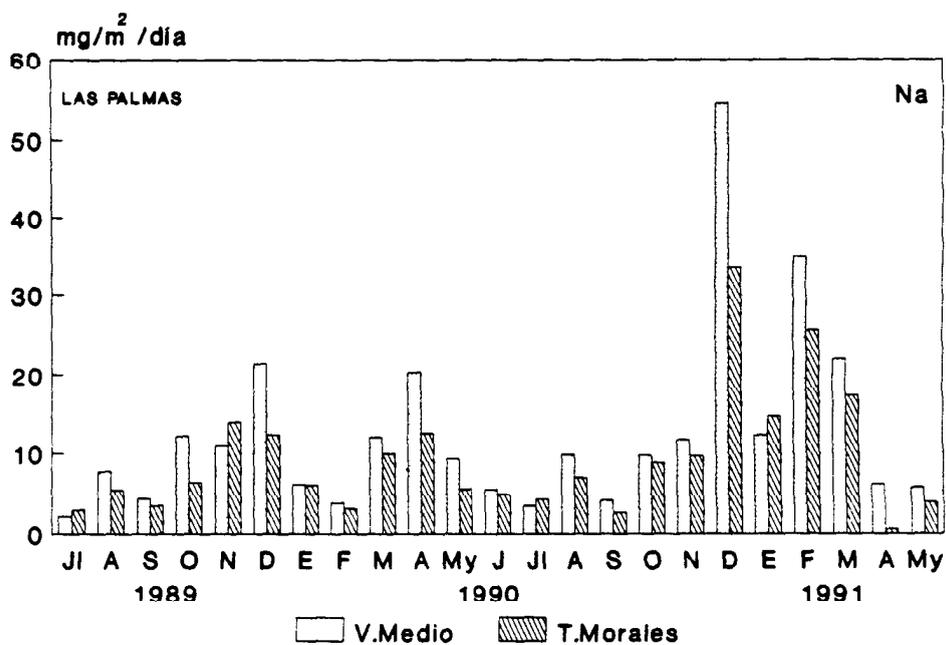


Fig. 4.68.- Distribución estacional de las concentraciones de potasio soluble encontradas en la estación de Cáritas.

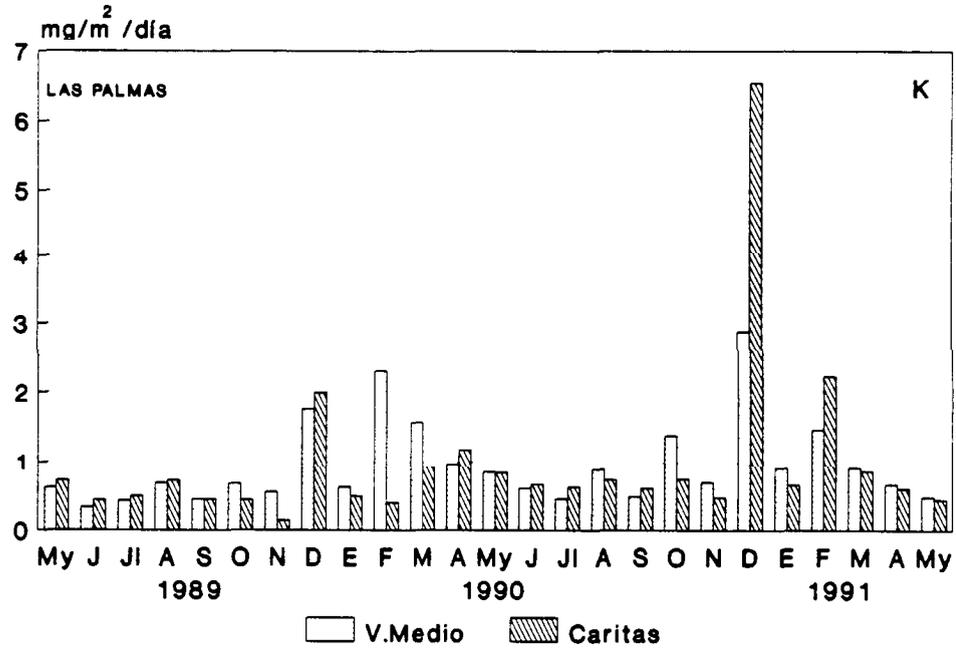


Fig. 4.69.- Distribución estacional de las concentraciones de potasio soluble encontradas en la estación de S.Ana.

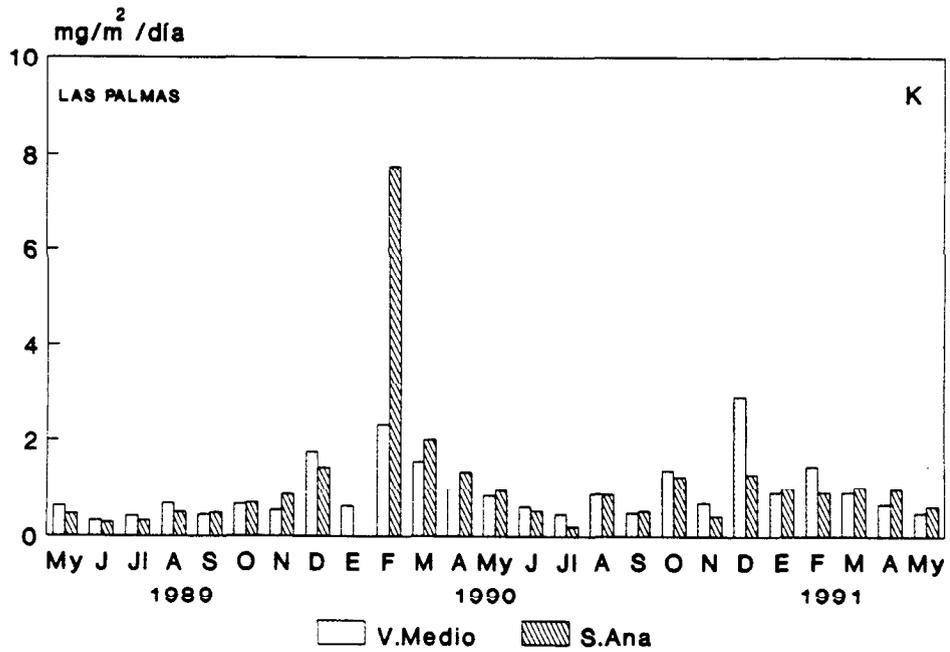


Fig. 4.70.- Distribución estacional de las concentraciones de potasio soluble encontradas en la estación de Isleta.

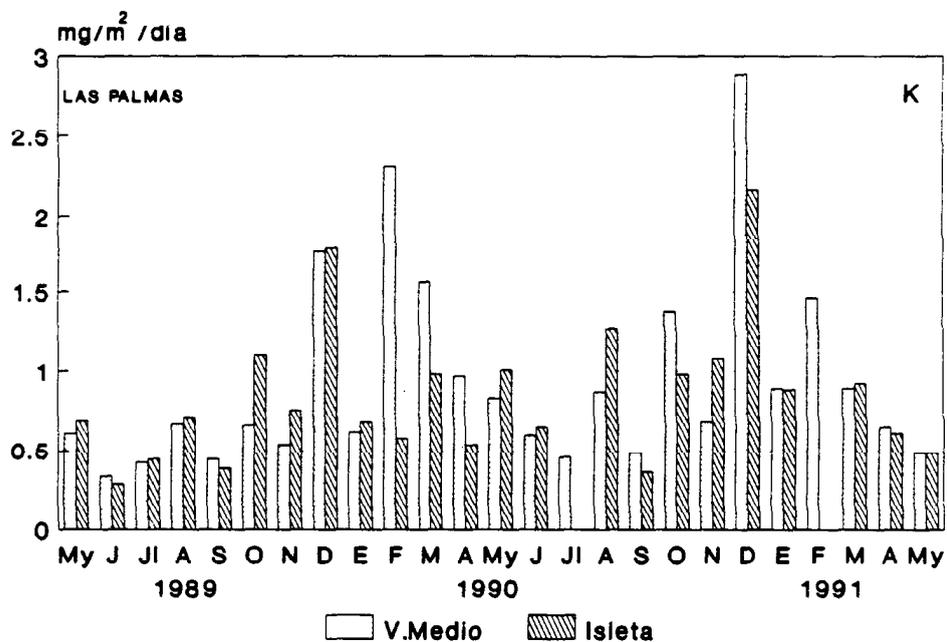


Fig. 4.71.- Distribución estacional de las concentraciones de potasio soluble encontradas en la estación de T. Morales.

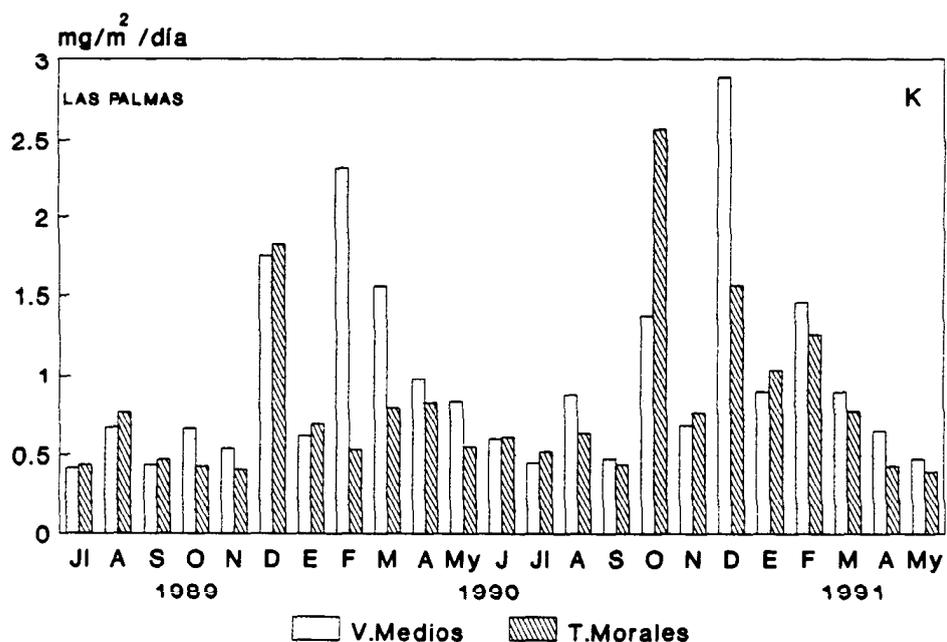


Fig. 4.72.- Distribución estacional de las concentraciones de calcio soluble encontradas en la estación de Cáritas.

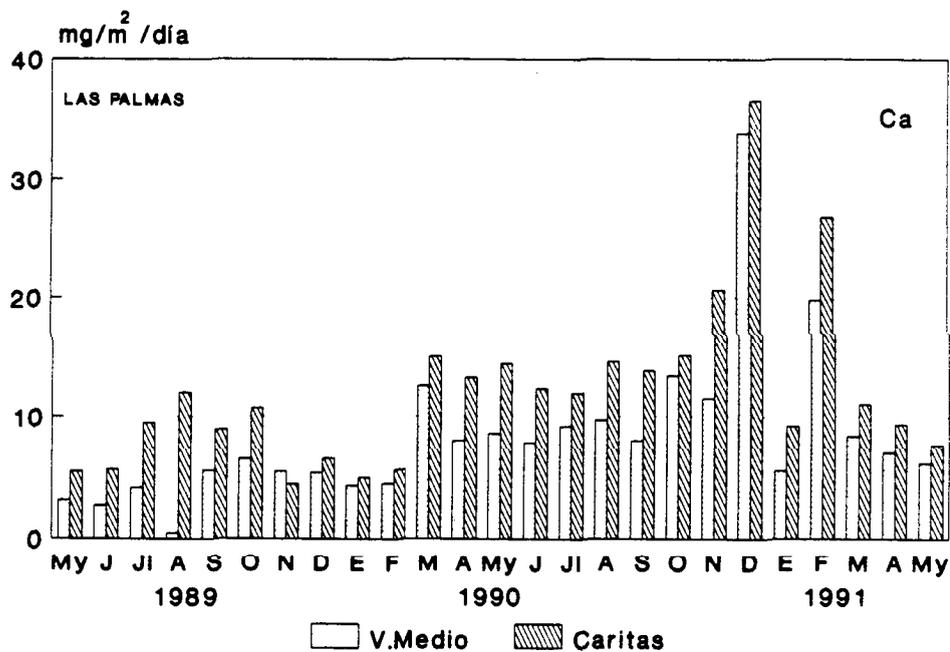


Fig. 4.73.- Distribución estacional de las concentraciones de calcio soluble encontradas en la estación de S.Ana.

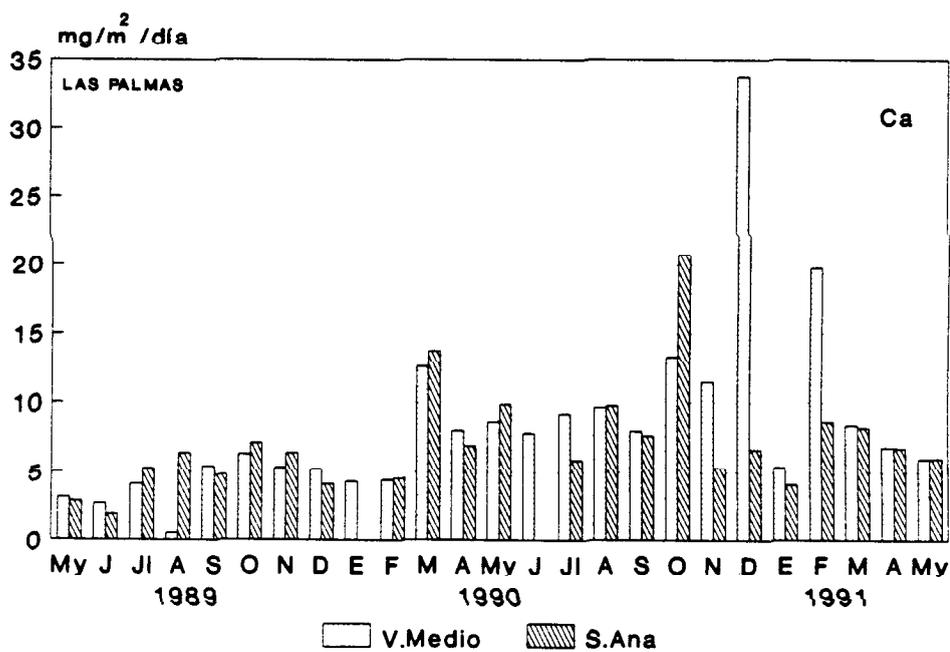


Fig. 4.74.- Distribución estacional de las concentraciones de calcio soluble encontradas en la estación de la Isleta.

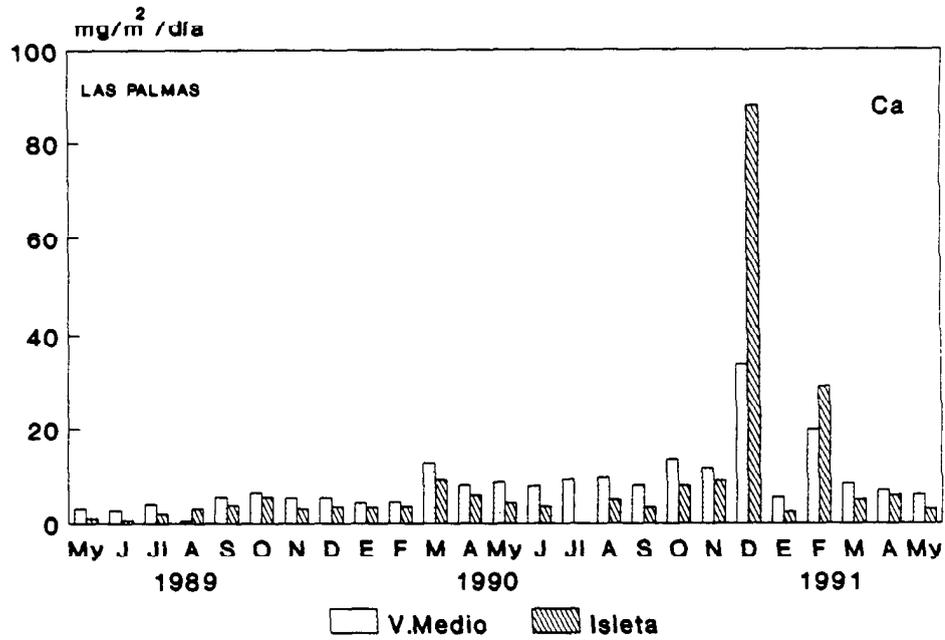


Fig. 4.75.- Distribución estacional de las concentraciones de calcio soluble encontradas en la estación de T.Morales.

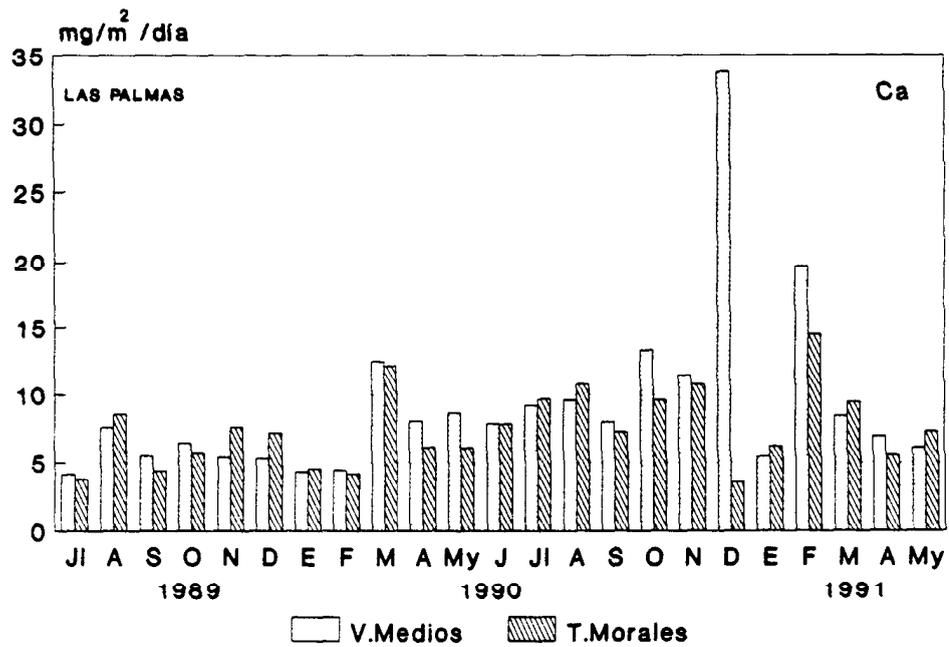


Fig. 4.76.- Distribución estacional de las concentraciones de magnesio soluble encontradas en la estación de Cáritas.

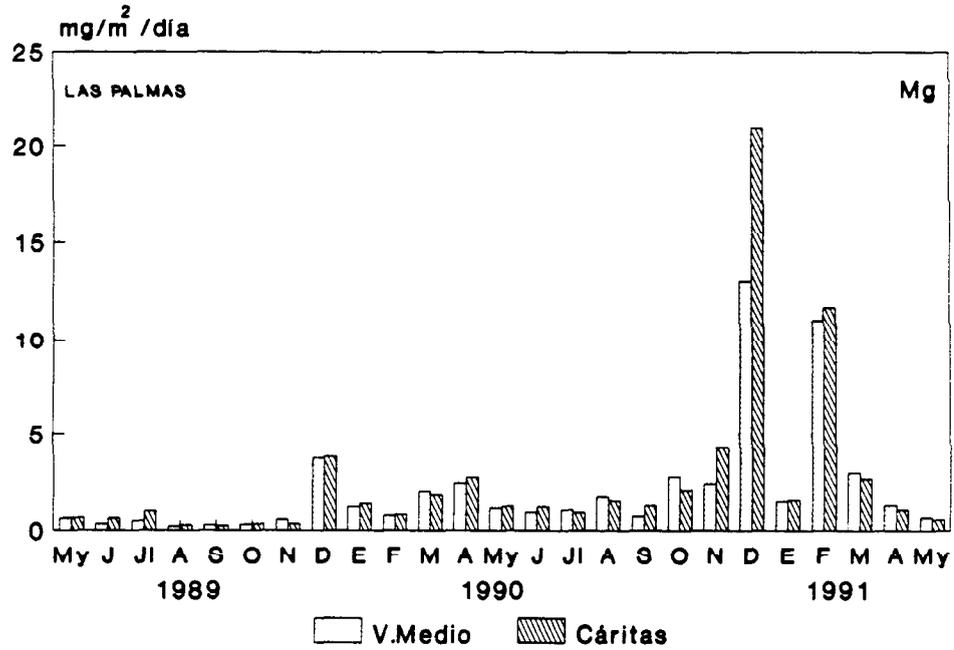


Fig. 4.77.- Distribución estacional de las concentraciones de magnesio soluble encontradas en la estación de S.Ana.

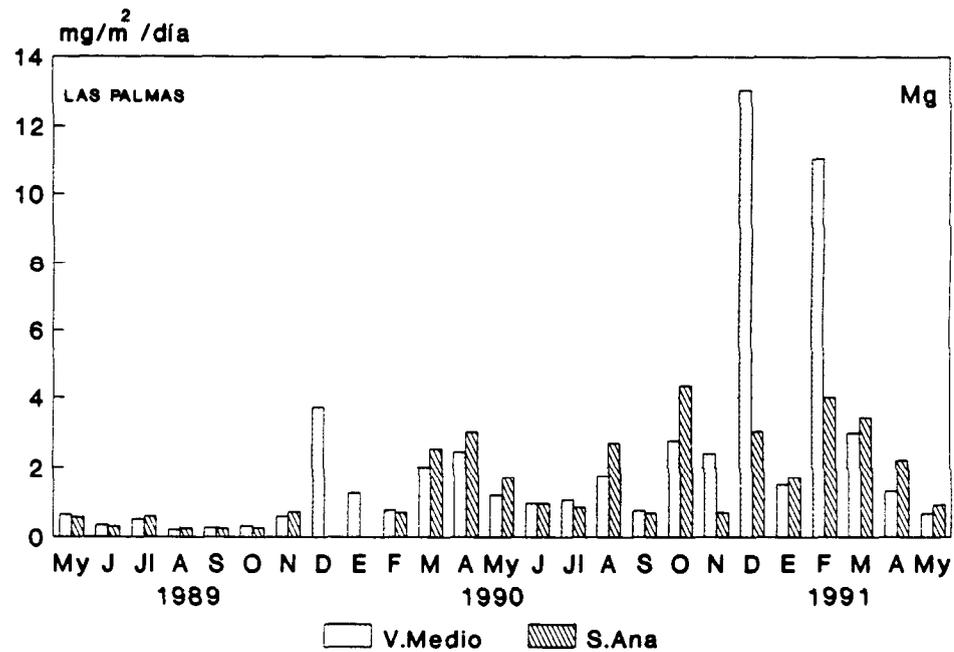


Fig. 4.78.- Distribución estacional de las concentraciones de magnesio soluble encontradas en la estación de la Isleta.

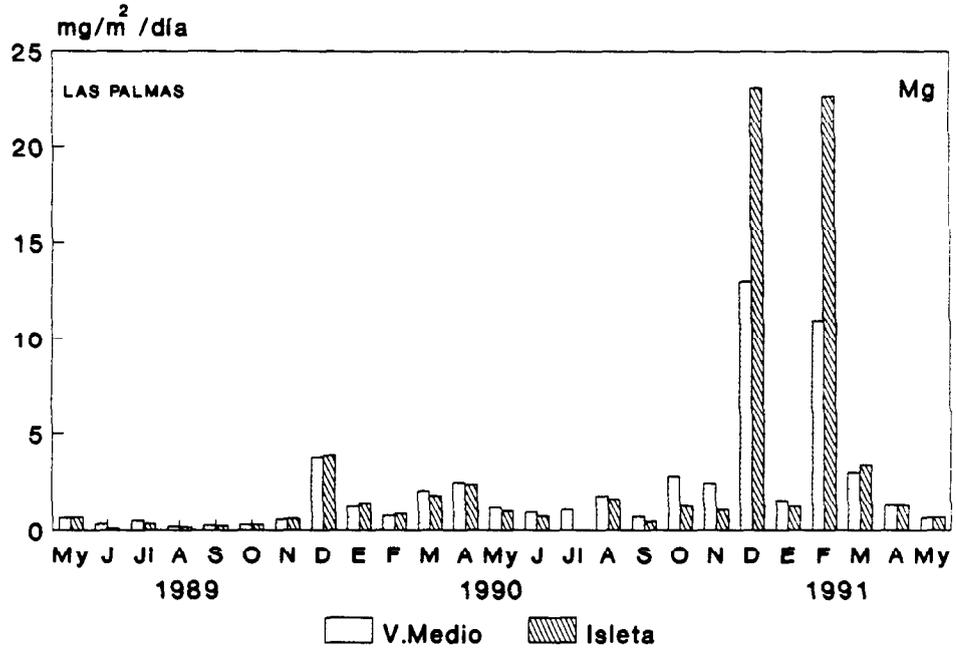


Fig. 4.79.- Distribución estacional de las concentraciones de magnesio soluble encontradas en la estación de T.Morales.

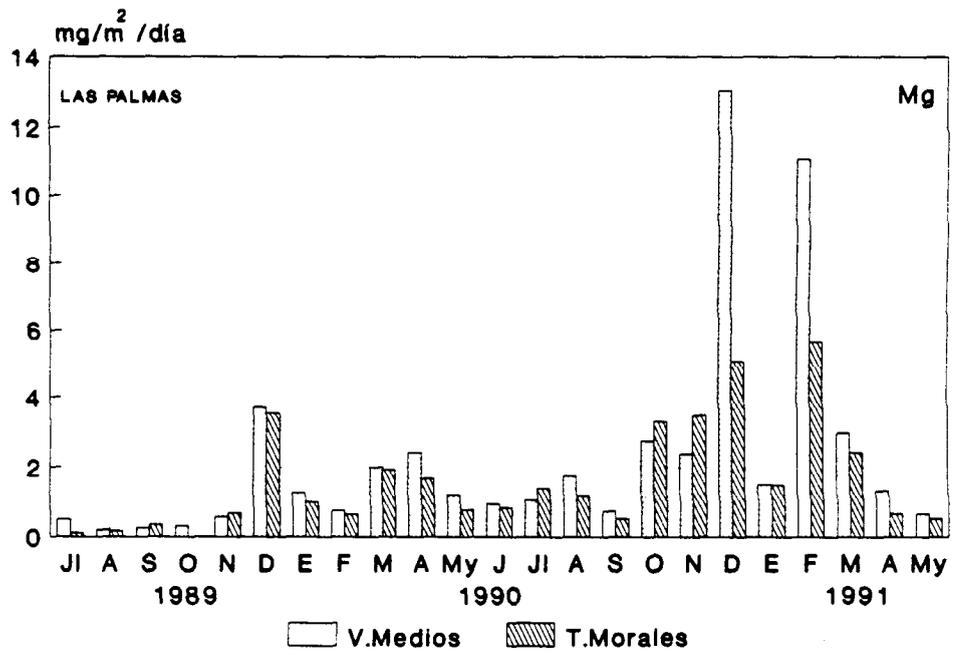


Fig. 4.80.- Distribución estacional de las concentraciones de cinc soluble encontradas en la estación de Cáritas.

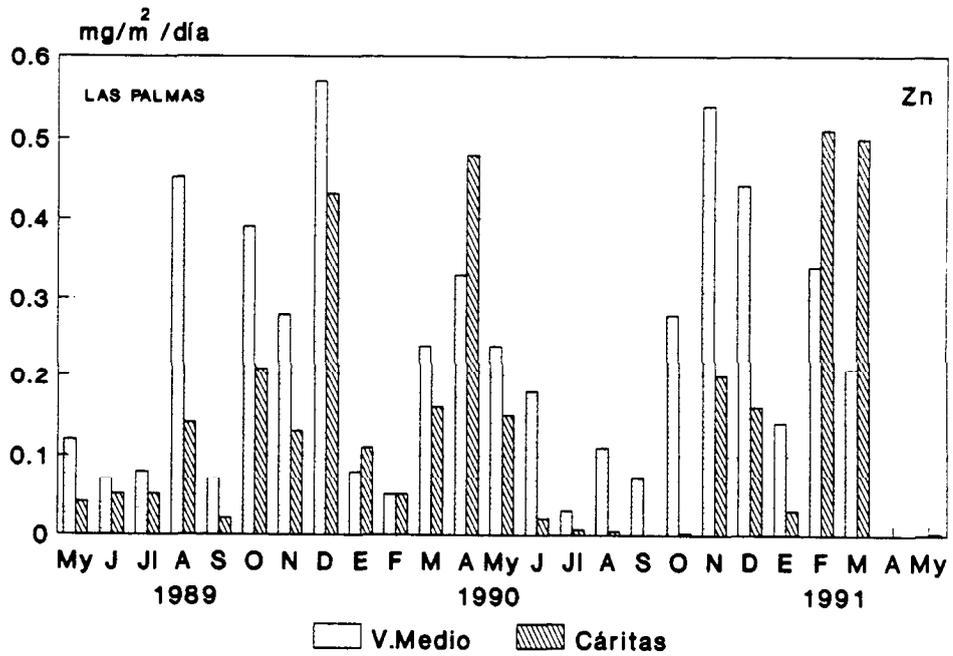


Fig. 4.81.- Distribución estacional de las concentraciones de cinc soluble encontradas en la estación de S.Ana.

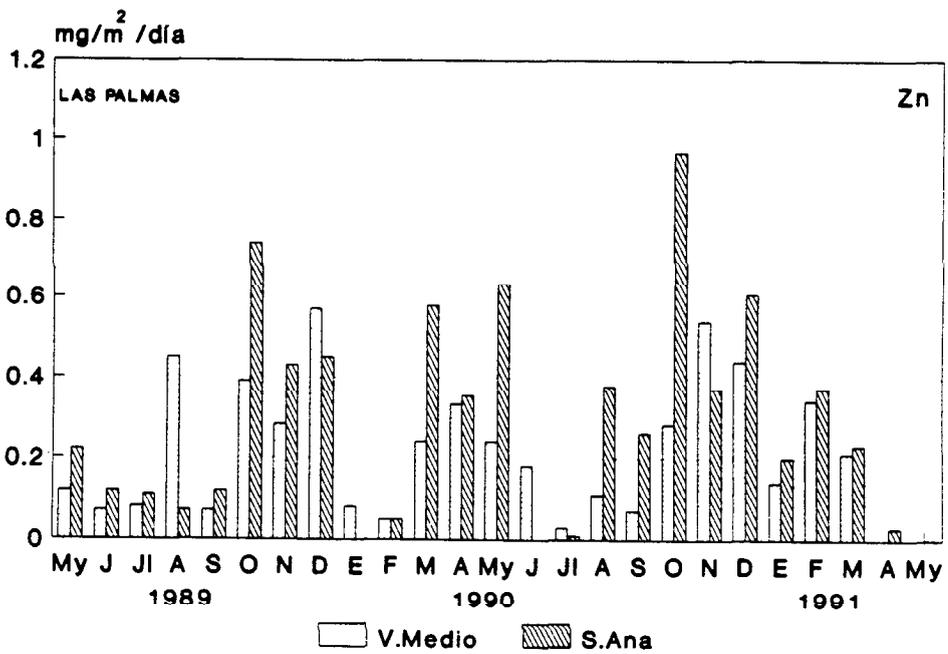


Fig. 4.82.- Distribución estacional de las concentraciones de cinc soluble encontradas en la estación de la Isleta.

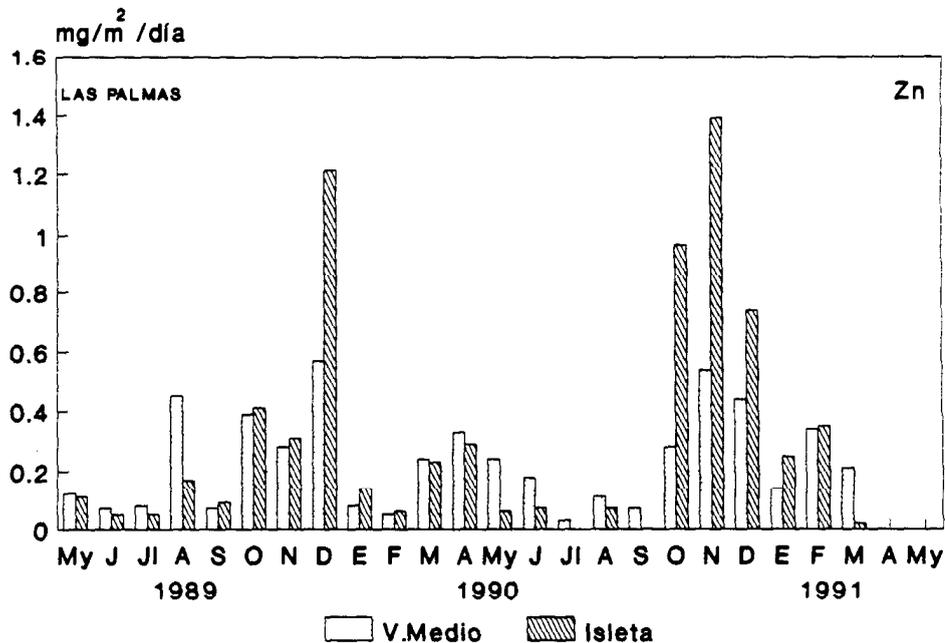
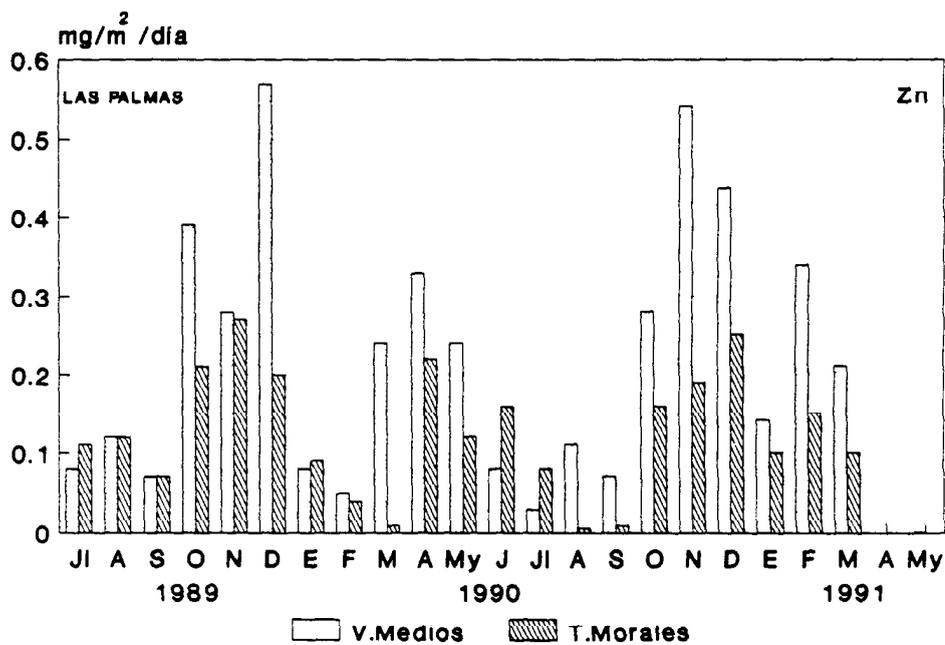


Fig. 4.83.- Distribución estacional de las concentraciones de cinc soluble encontradas en la estación de T.Morales.



Para confirmar todo esto se ha construido la matriz de correlación, en la que aparecen valores bastante altos para sodio, potasio, calcio y magnesio, siendo éstos algo menores para el cinc lo que le sitúa en un grupo con características algo diferentes del que conforman los otros elementos.

	Zn	Mg	Na	K	Ca
Zn	1	0,521	0,643	0,465	0,456
Mg		1	0,939	0,704	0,899
Na			1	0,708	0,853
K				1	0,671
Ca					1

La verificación de ello junto con la búsqueda de una posible influencia de las variables meteorológicas nos ha llevado a realizar un análisis de factores entre ellas y las distintas partículas, englobando dentro de las primeras : la temperatura media, precipitación, velocidad media del viento, el número de días que ha llovido en el mes, el número de días con calima, la humedad media, la presión y el porcentaje de insolación.

La diagonalización de la matriz de correlación ha conducido a los valores propios que se muestran en la **Tabla 4.23** en donde atendiendo a la interpretabilidad de los resultados hemos escogido como solución óptima la correspondiente a 4 factores que explican un 93,5% de la varianza.

En la **tabla 4.24** aparece la matriz de cargas reducida, que hemos obtenido después de aplicar la rotación VARIMAX. Como podemos ver el primer factor que explica el 49,9% de la varianza agrupa a todas las partículas a excepción del Zn, que aunque tiene un valor moderado para este

factor, se desmarca claramente de las demás (excluyendo al Na), en el segundo componente que posee elevados valores para las variables meteorológicas : calima y aquellas relacionadas con la lluvia: precipitaciones y número de días que suceden. Los signos con que aparecen dichos factores nos indican que la presencia de cinc se ve altamente favorecida los días de

Tabla 4.23.- Valores propios y porcentaje de varianza acumulada para cada una de las variables empleadas.

FACTOR	VALOR PROPIO	% VAR.	% VAR. ACUM.
1	5,248	49,9	49,9
2	2,020	19,2	61,1
3	1,879	17,9	87,0
4	0,680	6,5	93,5
5	0,274	2,6	96,1
6	0,212	2,0	98,1
7	0,178	1,7	99,8
8	0,019	0,2	100,0
9	-0,011	0,0	100,0
10	-0,065	0,0	100,0
11	-0,065	0,0	100,0
12	0,075	0,0	100,0
13	-0,140	0,0	100,0

Tabla 4.24.- Matriz de cargas reducida después de aplicar la rotación Varimax.

VARIABLE	F1	F2	F3	F4
Sodio	0,818	0,447	0,193	0,251
Potasio	0,744	0,097	0,271	- 0,119
Calcio	0,916	0,173	0,072	0,140
Magnesio	0,880	0,258	0,237	0,239
Cinc	0,451	0,707	- 0,032	- 0,261
Precip.	0,206	0,793	- 0,004	- 0,037
Temp.	- 0,158	- 0,119	- 0,889	- 0,214
V.Viento	0,192	- 0,157	0,012	0,819
Días LLuv.	0,299	0,871	0,141	- 0,096
Calima	0,010	- 0,566	- 0,194	0,022
% Insol.	- 0,095	0,327	0,598	- 0,307
Presión	0,223	- 0,237	0,752	0,043
Humedad	- 0,277	- 0,216	- 0,714	0,149

lluvia, mientras que es la presencia de calima lo que más perjudica a su concentración.

Hay que hacer notar aparte de esta doble afinidad del Zn con los elementos de la primera y segunda columna, como el sodio también se ve

favorecido - aunque en menor medida - por los tiempos lluviosos. Cabe destacar que el tercer factor que gobierna variables meteorológicas tales como temperatura, presión, porcentaje de insolación y humedad, no afecta a las concentraciones de Zn y Ca, e incorpora valores bajos para los otros contaminantes.

4.9.2.- Fracción Insoluble.

4.9.2.1.- *Inorgánicos y MST.*

Dentro de la fracción insoluble se ha prestado atención al estudio de la evolución de la concentración global en el tiempo, la de ciertos metales contenidos en ella y la de la fracción orgánica que posee. Los metales a los que se le ha hecho un seguimiento más exhaustivo son los siguientes: Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Ni, Pb, y Zn. Hemos analizado también las concentraciones de Cd, pero durante un período de tiempo menor.

En la tabla 4.25 se exponen los valores medios globales de la materia insoluble (de ahora en adelante, materia sedimentable) y de los elementos metálicos estudiados junto con algunos parámetros estadísticos. Se pone de manifiesto la pequeña fracción que representan los elementos metálicos frente al valor total de la materia sedimentable.

En la fig. 4.83 se puede observar en porcentajes de los elementos metálicos; en ella se aprecia que el hierro es el metal mayoritario, con un 38 %, mientras que el sodio que se había visto que dominaba la materia soluble se encuentra englobado, con solo un 3 %, dentro de los componentes minoritarios

junto con el plomo y el cinc, ambos con un 2%. Los elementos calcio, 23%, magnesio, 12%, y potasio, 5% se encuentran aproximadamente en las mismas

Tabla 4.25.- Valores medios globales (mg/m²/día) de los elementos metálicos contenidos en la materia insoluble hallada en Las Palmas durante el período 1989-1991.

Elemento	M _a	Desv. Tp.	Mediana	RIC
Sodio	0,21	0,095	0,25	0,17
Potasio	0,30	0,092	0,29	0,12
Calcio	1,42	0,539	1,34	0,86
Magnes.	0,71	0,287	0,69	0,26
Hierro	2,32	0,960	2,20	1,08
Cobre	0,90	0,480	0,81	0,67
Niquel	0,009	0,005	0,007	0,005
Plomo	0,14	0,03	0,14	0,03
Cinc	0,13	0,08	0,10	0,11
Mat. S.	85,28	25,24	75,07	39,99

proporciones que tienen en los compuestos solubles, mientras que el cobre aparece aquí como el tercer componente en importancia, con un 15%.

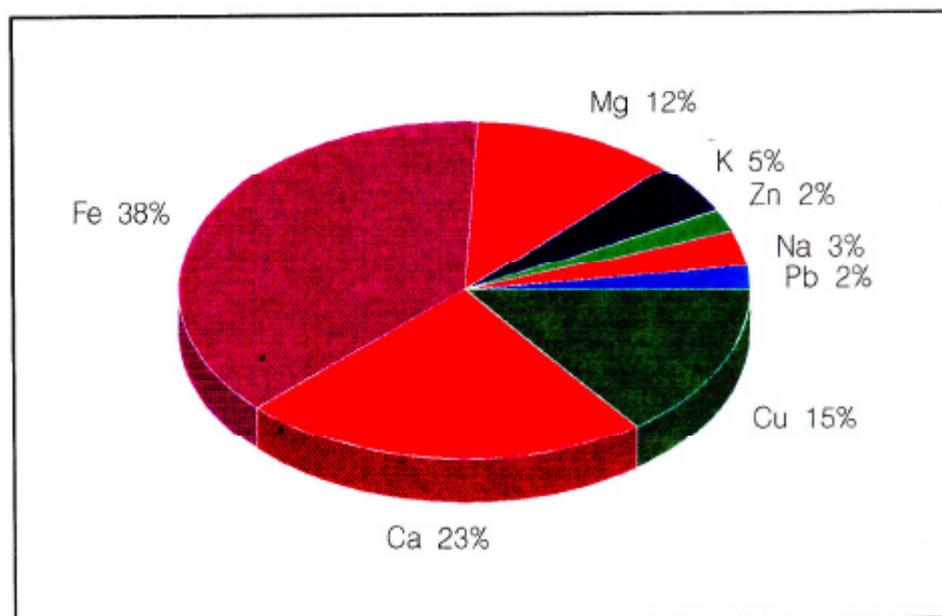


Fig. 4.84.- Distribución porcentual de los elementos metálicos contenidos en la fracción insoluble hallada en Las Palmas G.C. durante el período 1989-1991.

4.9.2.2.- Origen.

Un cálculo de los **factores de enriquecimiento** para cada elemento metálico nos permitirá distinguir entre aquellos que poseen un origen natural y los que deben su presencia a factores de naturaleza antropogénica. Tomando como elemento base el hierro al cual le asociamos un factor de enriquecimiento igual a 1, se han obtenido los valores que se muestran en la **Tabla 4.26**, pudiendo observarse un claro enriquecimiento de los elementos Pb, Cu y Zn, frente a todos los demás, lo cual denota un manifiesto carácter antrópico para éstos tres elementos.

4.9.2.3.- *Variación estacional.*

En las fig. 4.85 a 4.94, podemos ver representadas las concentraciones medias mensuales, tanto para el total de materia sedimentable como para cada uno de los metales en estudio, pudiendo apreciarse la presencia de un pico, en el mes de diciembre de 1990 para la M.S. y para todos los elementos. En los demás meses no se observa un comportamiento definido. Para la materia sedimentable, fig. 4.84, es evidente la gran variabilidad de concentraciones que van desde 55 hasta 135 mg/m²/día.

Tabla 4.26.- Factores de enriquecimiento de los diferentes elementos metálicos contenidos en la materia sedimentable hallada en Las Palmas G.C. durante el período 1989-1991.

ELEMENTO	F. DE ENRIQUECIMIENTO
Hierro	1,00
Sodio	0,16
Potasio	0,25
Calcio	0,83
Magnesio	0,73
Plomo	201,40
Cobre	431,05
Cinc	43,10
Níquel	2,42

Fig. 4.85.- Concentraciones medias mensuales de materia sedimentable durante el período en estudio.

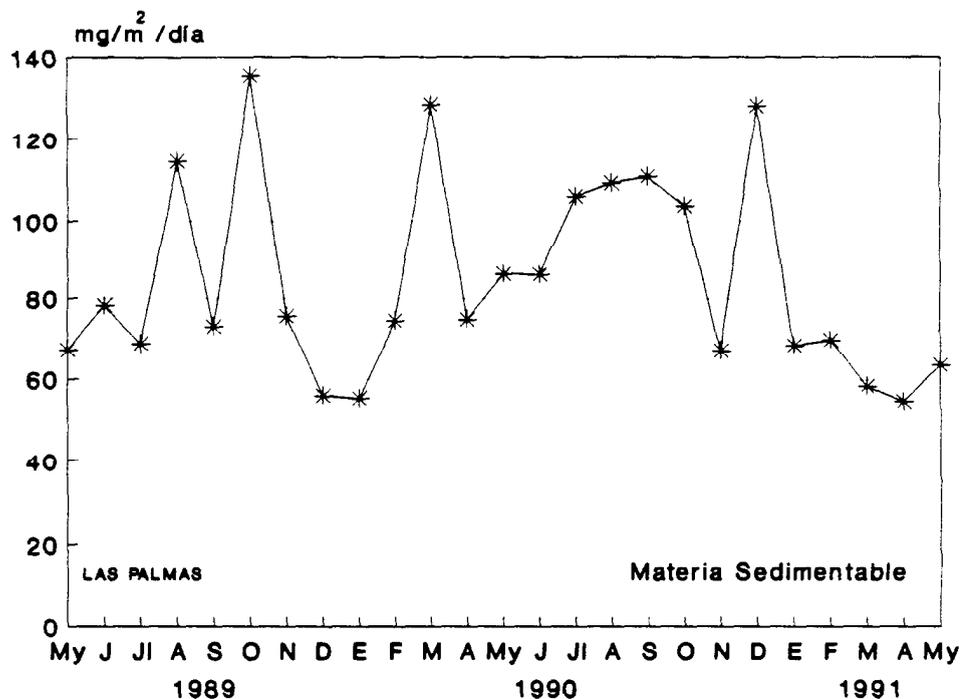


Fig. 4.86.- Concentraciones medias mensuales del níquel contenido en la fracción insoluble.

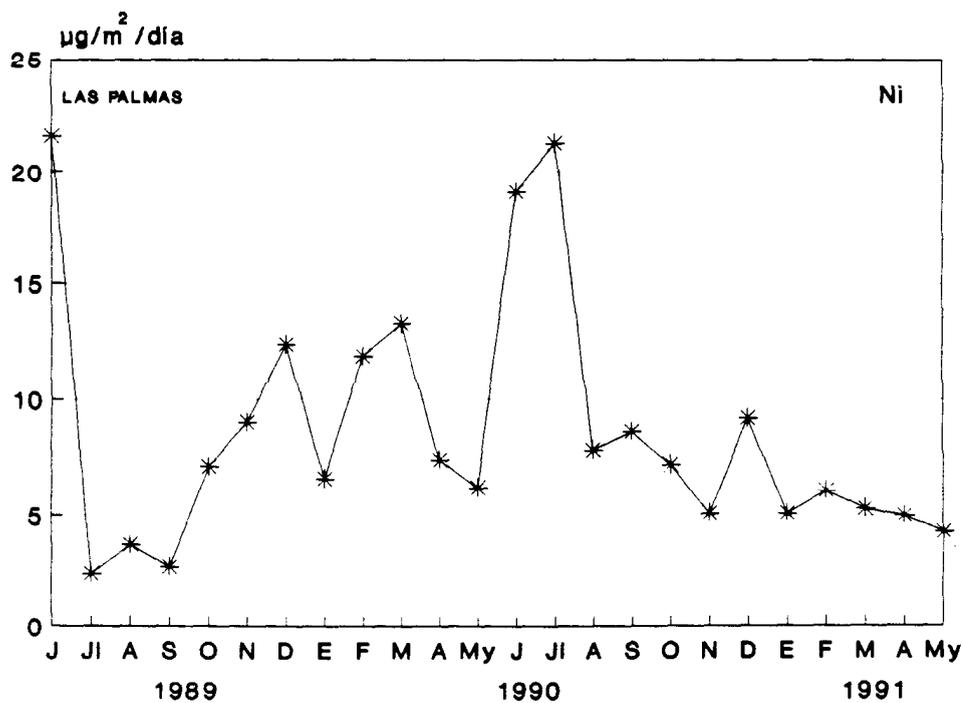


Fig. 4.87.- Concentraciones medias mensuales de sodio contenido en la fracción insoluble.

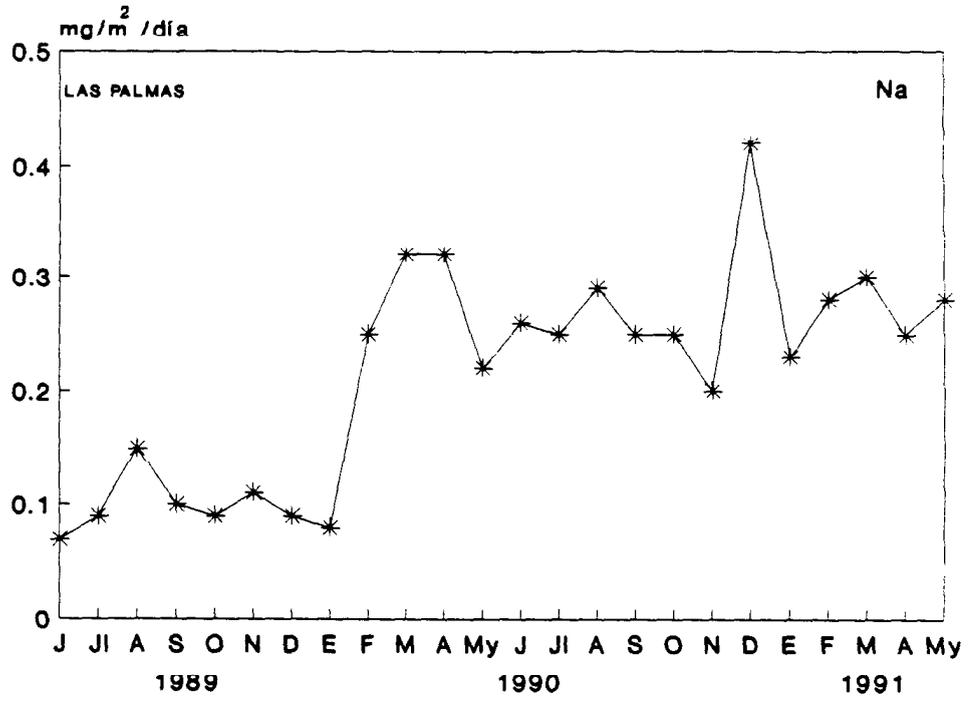


Fig. 4.88.- Concentraciones medias mensuales de potasio contenido en la fracción insoluble.

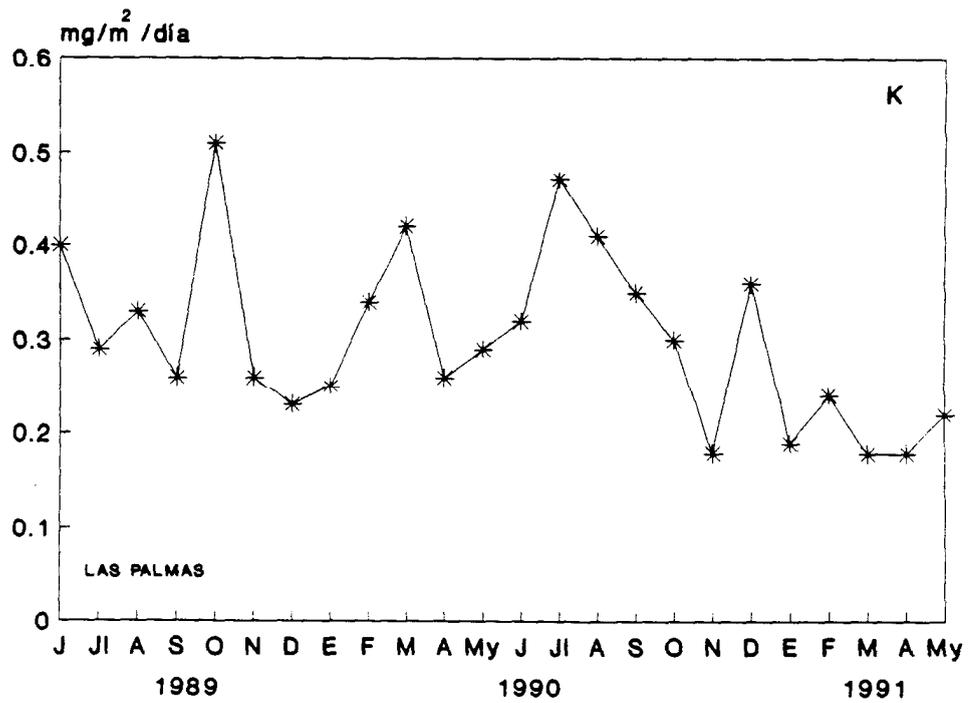


Fig. 4.89.- Concentraciones medias mensuales de calcio contenido en la fracción insoluble.

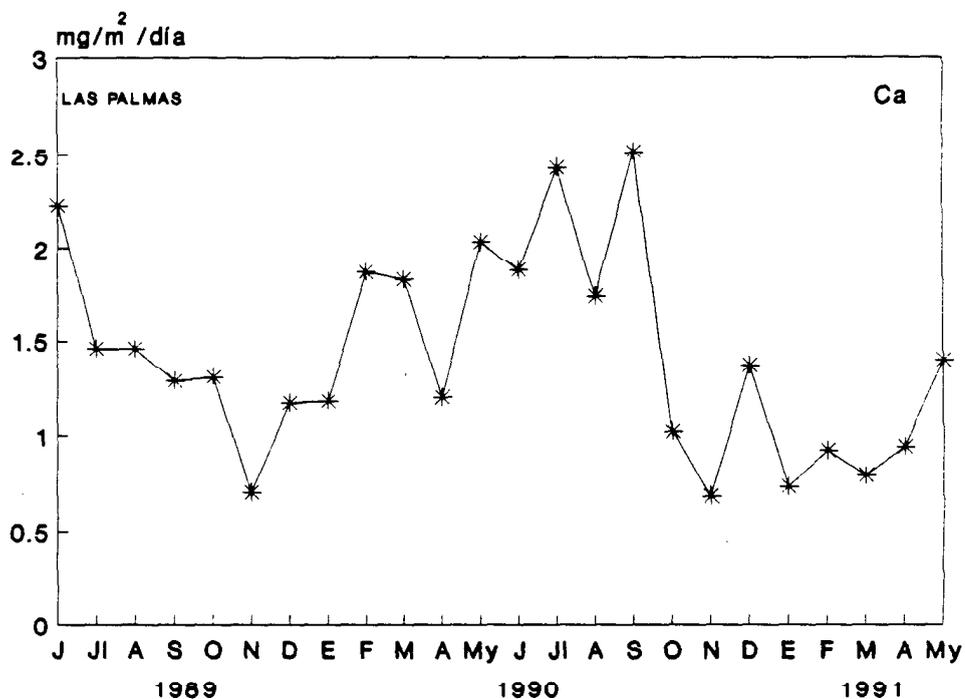


Fig. 4.90.- Concentraciones medias mensuales de magnesio contenido en la fracción insoluble.

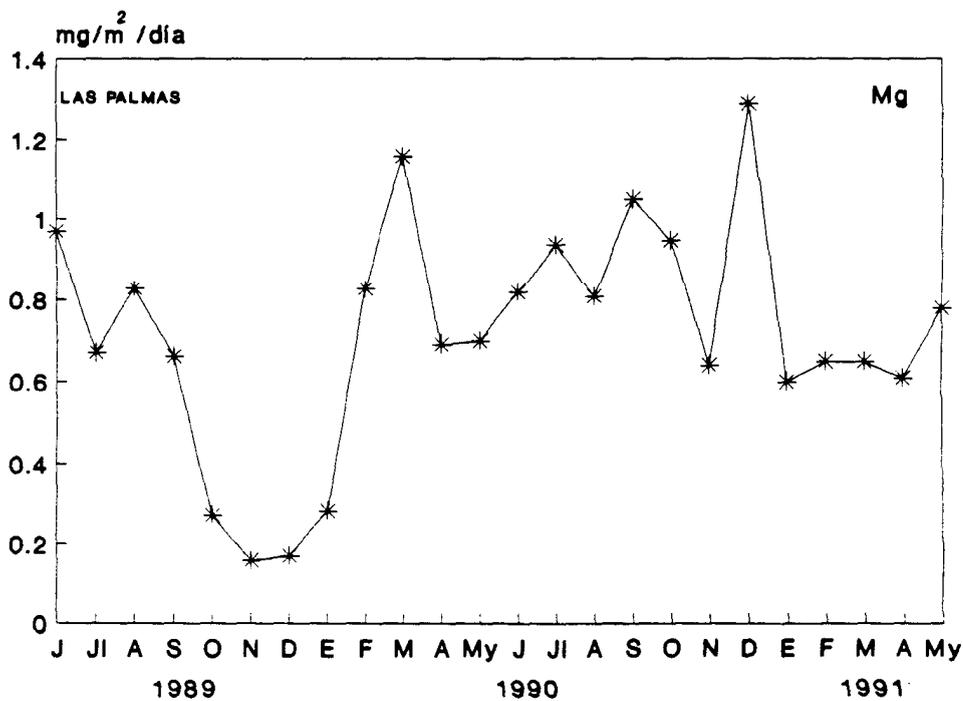


Fig. 4.91.- Concentraciones medias mensuales de hierro contenido en la fracción insoluble.

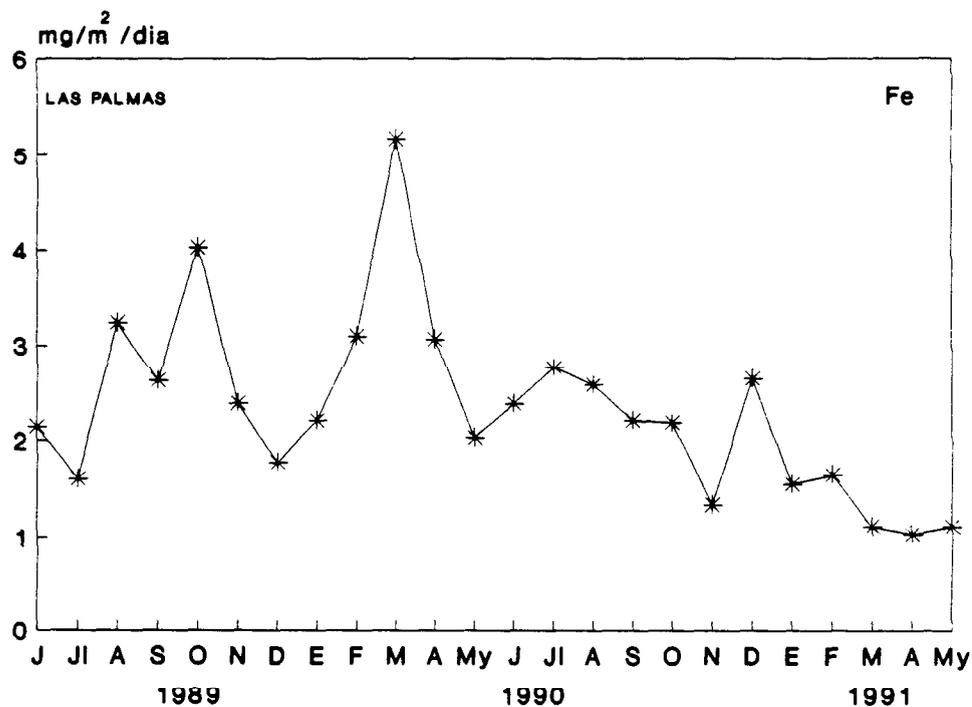


Fig. 4.92.- Concentraciones medias mensuales de cobre contenido en la fracción insoluble.

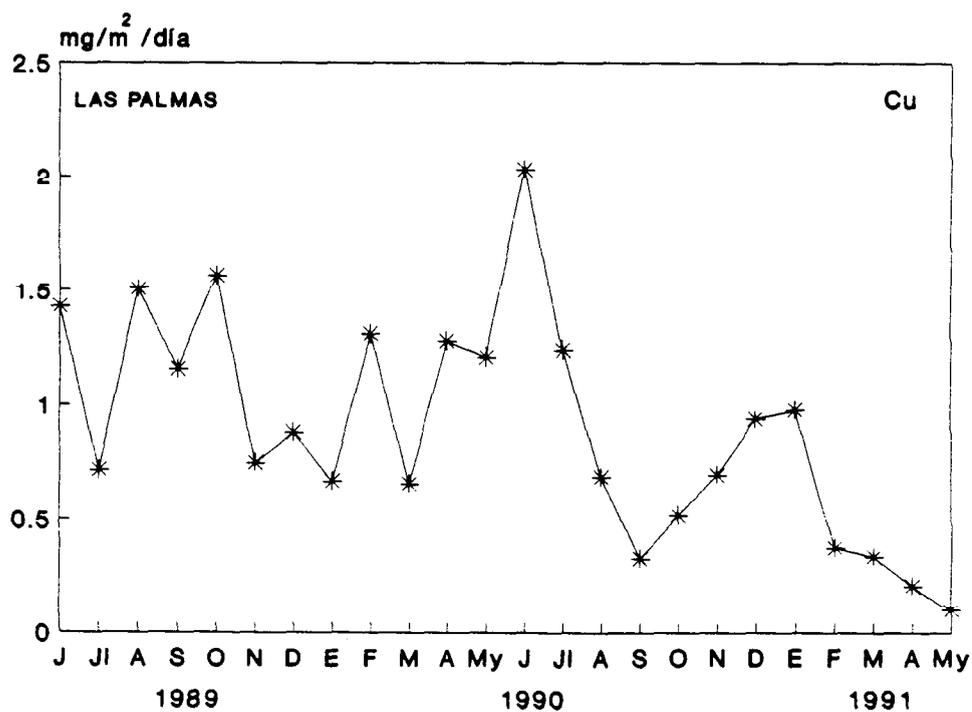


Fig. 4.93.- Concentraciones medias mensuales de plomo contenido en la fracción insoluble.

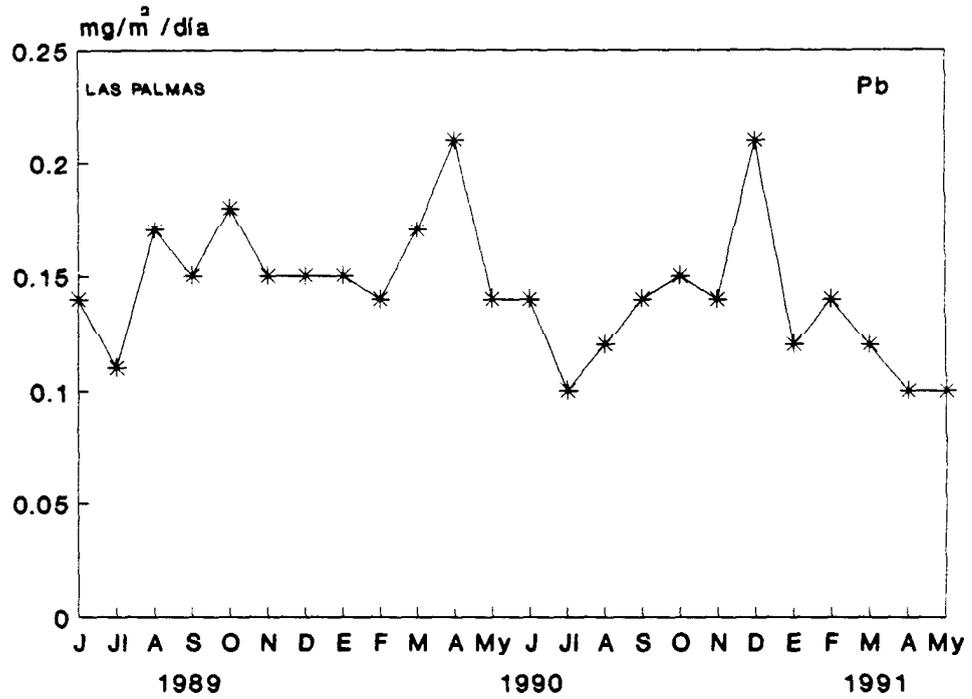
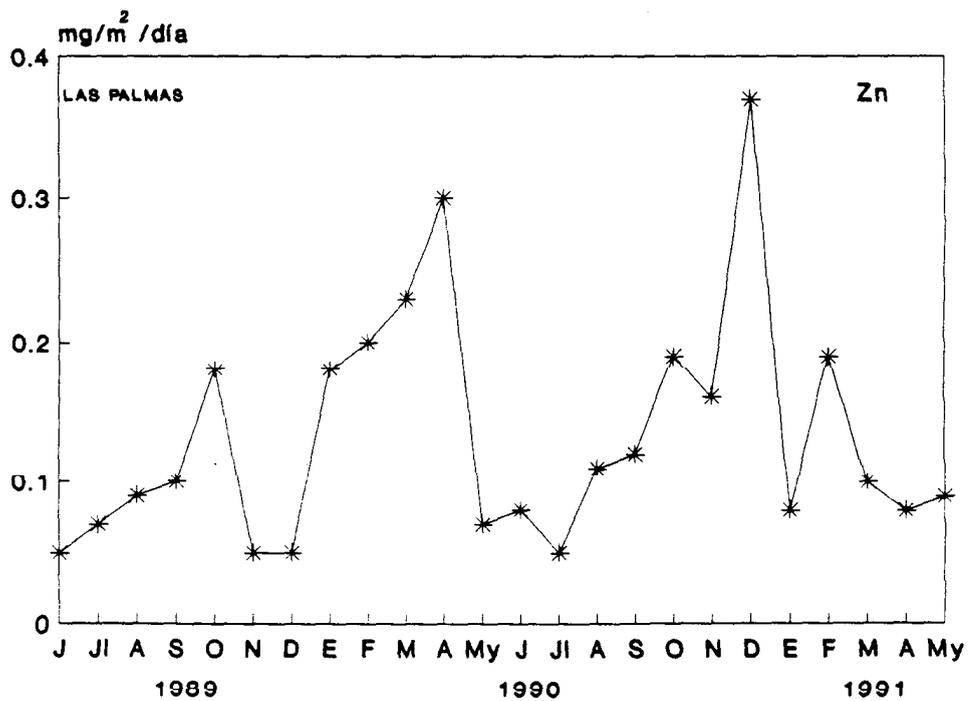


Fig. 4.94.- Concentraciones medias mensuales de cinc contenido en la fracción insoluble.



Se aprecian máximos comunes para Na, K, Ca, Mg, Fe y Cu en los meses de abril de 1989, y mayo y julio de 1990. Las concentraciones se mueven entre 0,1 y 0,4 mg/m²/día para el sodio, 0,2 y 0,5 para el potasio, 0,6 y 2,5 para el calcio, 0,2 y 1,3 para el magnesio, 1,5 y 5 para el hierro, y 0,2 y 2,0 mg/m²/día para el cobre.

El plomo y el cinc presentan un comportamiento similar con máximos en octubre y en abril de 1990, y diciembre y febrero de 1991. Sus concentraciones se mueven entre 0,1 y 0,2 mg/m²/día para el plomo y 0,5 - 0,35 mg/m²/día para el cinc.

El níquel es un elemento con comportamiento singular; sus concentraciones son bajas y comprendidas entre 2,5 y 22 µg/m²/día.

4.9.2.4.- Variación espacial.

Los factores de enriquecimiento en cada una de las estaciones para los distintos metales estudiados aparecen reflejados en la **Tabla 4.27**, ofreciéndose en la **Tabla 4.28** los valores medios de concentración en cada estación y para cada elemento. En base a estas dos tablas y a la matriz de correlación entre la MS y los elementos en ella contenidos obtenemos las siguientes conclusiones:

1.- Los niveles medios de sodio se mantienen prácticamente invariables en todas las estaciones - 0,2 mg/m²/día - lo que hace suponer una concentración uniforme en toda la ciudad, que indica una fuente de emisión generalizada, posiblemente el mar.

Tabla 4.27.- Factores de enriquecimiento de los diferentes metales por estaciones en Las Palmas G.C. durante el período 1989-1991.

Elemento	CARITAS	ISLETA	S.ANA	T.M.
Hierro	1	1	1	1
Sodio	0,13	0,16	0,21	0,17
Potasio	0,31	0,17	0,28	0,22
Calcio	1,05	0,76	0,66	0,73
Magnesio	0,52	0,58	0,75	0,65
Plomo	196,5	190,9	228,2	211,06
Cobre	389,4	403,8	496,8	519,7
Cinc	45,56	52,33	49,65	25,54
Níquel	2,75	1,62	1,86	2,08

2.- Las concentraciones de potasio, son prácticamente iguales en las estaciones de S.Ana, T.Morales e Isleta, mientras que se duplican en la estación de Cáritas. Lo mismo ocurre con el total de materia sedimentable. Esta similitud de comportamiento se refleja en el valor del coeficiente de correlación hallado entre ellos (0,823).

3.- En cuanto a las concentraciones de níquel, aunque se comportan de una forma similar a las de potasio en lo referente a los valores en las estaciones presentan una correlación mucho más pobre con las partículas sedimentables (0,225), que está de acuerdo con la variedad de orígenes para el elemento, encontrándose un factor de enriquecimiento en Cáritas (2,75) superior al hallado en las otras estaciones (Isleta 1,62; S.Ana 1,86; T.Morales 2,08).

	M.S.	Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn
M.S.	1	0,278	0,823	0,447	0,515	0,738	0,300	0,221	0,461	0,375
Na		1	-0,008	0,059	0,642	0,055	-0,244	0,032	0,128	0,544
K			1	0,686	0,364	0,742	0,469	0,536	0,254	0,147
Ca				1	0,543	0,367	0,343	0,600	-0,078	-0,13
Mg					1	0,246	0,011	0,284	0,099	0,363
Fe						1	0,465	0,296	0,594	0,412
Cu							1	0,468	0,384	-0,02
Ni								1	-0,053	-0,12
Pb									1	0,737
Zn										1

Matriz de correlación entre la materia sedimentable total y algunas de las partículas metálicas contenidas en ella.

Tabla 4.28.- Concentraciones medias (mg/m²/día) encontradas en cada estación (Las Palmas G.C.) durante el período 1989-1991

ELEMENTO	CARITAS	ISLETA	S.ANA	T.MORALES
Sodio	0,23	0,25	0,20	0,20
Potasio	0,49	0,24	0,25	0,21
Calcio	2,20	1,51	0,86	1,01
Magnesio	1,10	0,67	0,53	0,51
Hierro	2,95	2,70	1,68	1,80
Níquel	0,013	0,007	0,005	0,006
Cobre	1,01	0,95	0,75	0,87
Plomo	0,17	0,16	0,12	0,12
Cinc	0,17	0,17	0,12	0,06
M. Sed.	113,28	76,29	73,29	73,82

4.- Por lo que se refiere a los elementos a los que se había asignado un origen antropogénico, Pb,Cu y Zn, todos poseen factores de enriquecimiento similares, a excepción del Zn en la estación de T.Morales cuyo factor,25,54, es casi la mitad del encontrado en los otros lugares de muestreo. Así que con la excepción señalada la producción de los tres elementos no tiene un foco destacado.

La comparación entre las concentraciones medias mensuales de cada elemento por estación y los valores medios hallados para el conjunto, han

quedado reflejadas en las figuras 4.95 a 4.138. En ellas se pone de manifiesto que la estación de Cáritas presenta los valores máximos de concentración de M.S., 220 mg/m²/día. Además en casi todos los meses supera los valores medios de la red.

Le siguen en importancia S.Ana, unos 150 mg/m²/día, e Isleta 140 mg/m²/día. Los valores inferiores de concentración, 110 mg/m²/día de máxima, se obtienen en la estación de T. Morales.

Los elementos sodio, potasio, calcio, magnesio, plomo, cinc, cobre y níquel, presentan máximos en la estación de Cáritas, siendo estos: 0,55 para el sodio, 0,90 para el potasio, 5,20 para el calcio, 2,20 para el magnesio, 0,30 para el plomo, 0,90 para el cinc, 2,60 para el cobre todos en mg/m²/día y 60 µg/m²/día para el níquel.

El hierro presenta el valor máximo en Isleta, con unos 8,5 mg/m²/día. Los elementos plomo y cinc presentan en dicha estación concentraciones elevadas, de 0,3 mg/m²/día en ambos casos, con mayor frecuencia que en ninguna otra, incluyendo Cáritas.

En general, las estaciones siguen el orden: Cáritas, Isleta, S.Ana y T. Morales en cuanto a orden decreciente de concentraciones.

Llevado a cabo un análisis de factores que nos permita cuantificar relaciones de dependencia entre los contaminantes y las variables meteorológicas, hemos obtenido una vez ortogonalizada mediante una rotación Varimax, la siguiente matriz con 6 factores que explican 88,5% de la varianza total del sistema y que reflejan una comunalidad superior al 75% para todas

las variables. En ella puede observarse lo siguiente:

* El factor 1, que representa el 30,3% de la varianza total, agrupa con elevados valores a las variables meteorológicas precipitación, días de lluvia y calma, viéndose afectados por éste factor el plomo y el calcio, en el sentido de que a medida que disminuyen las precipitaciones lo hace también el

Variable	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Na	- 0,06	- 0,38	0,10	0,01	0,81	0,24
K	0,24	0,40	0,43	0,62	0,18	- 0,06
Ca	0,50	0,22	0,03	0,68	0,26	- 0,08
Mg	0,37	0,01	0,17	0,24	0,77	0,06
Fe	0,14	0,19	0,80	0,32	0,09	- 0,19
Cu	0,14	0,12	0,50	0,53	- 0,42	0,15
Ni	0,06	- 0,06	0,01	0,91	0,02	0,02
Pb	- 0,42	0,02	0,86	0,03	0,06	- 0,01
Zn	- 0,23	- 0,32	0,70	- 0,17	0,47	- 0,02
Precip.	- 0,83	0,06	0,11	- 0,09	- 0,07	- 0,02
Temp.	0,16	0,90	0,13	0,15	- 0,07	- 0,19
V. Vien.	0,09	- 0,05	- 0,14	0,02	0,17	0,87
D.LLuv.	- 0,92	- 0,10	0,12	- 0,19	0,12	- 0,09
Calima	0,70	0,23	0,03	0,10	0,14	0,06
Humed.	0,31	0,75	- 0,13	- 0,03	- 0,31	0,11
Insol.	- 0,39	- 0,56	- 0,41	0,09	0,02	- 0,42
Presión	0,14	- 0,82	- 0,02	- 0,07	0,09	0,00

plomo recogido mientras que la cantidad de calcio aumenta.

* El factor 2, tiene pesos elevados para las variables : Temperatura, Humedad y Presión, siendo el magnesio, el níquel y el plomo los elementos sobre los cuales no parecen ejercer acción alguna.

* El tercer factor, que explica un 17,3% de la varianza, engloba al plomo, cinc y hierro haciéndolo en una medida algo menor con el cobre y Potasio. Este es el factor al que se le puede asociar un carácter más antropogénico. La única variable meteorológica que posee un valor relativamente elevado en éste factor es la Insolación.

* El cuarto factor une muy bien a potasio, calcio y níquel, no apreciándose influencia meteorológica alguna.

* Esto mismo sucede en el quinto factor, que agrupa a los elementos sodio y magnesio.

* Por último, el factor número 6 que da cuenta de la velocidad del viento sólo influye en la concentración de sodio, pudiendo deberse al arrastre efectuado por el viento de partículas procedentes del mar.

Cadmio.- En lo que se refiere a éste elemento, hemos seguido para su estudio una campaña de 16 meses de duración, arrojando los valores medios ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{día}$) que representamos a continuación, tanto para el conjunto de la red como para cada una de las estaciones.

Situac.	Ma	D.Tip.	RIC	Mediana
Red	1,19	0,90	1,00	0,82
Cáritas	1,58	0,99	1,43	1,37
Isleta	0,61	0,79	0,35	0,36
S.Ana	1,29	1,22	1,29	0,97
T.Morales	1,05	1,01	0,83	0,67

Se ha calculado también su factor de enriquecimiento obteniendo un valor para toda la red de muestreo de 134,98, que indica la procedencia antropogénica de este metal. Los valores obtenidos en cada una de las estaciones se muestran a continuación:

- Cáritas..... 140,94
- Isleta..... 54,95
- S.Ana..... 202,06
- T.Morales..... 153,51

pudiendo apreciarse un enriquecimiento mucho menor en la estación de la Isleta comparado con el obtenido en las otras.

En cuanto a la variación estacional que ha sufrido éste elemento, podemos apreciarla en la siguiente figura:

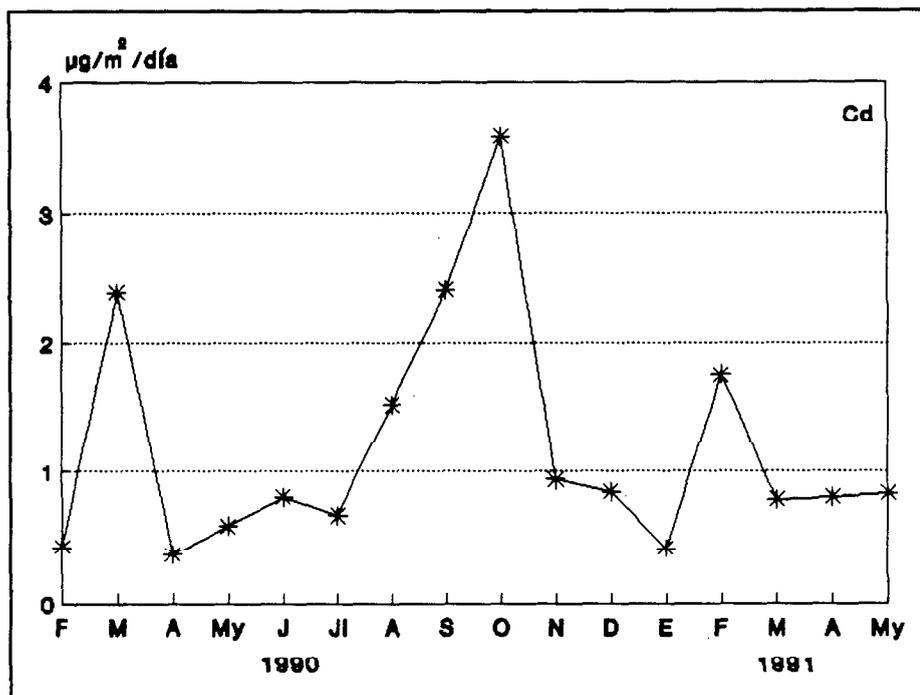


Fig. 4.139.- Concentraciones medias de cadmio durante el período Feb. 1990 - My 1991 en Las Palmas G.C.

Fig. 4.95.- Distribución estacional de las concentraciones de mat. sedimentable en la estación de Cáritas.

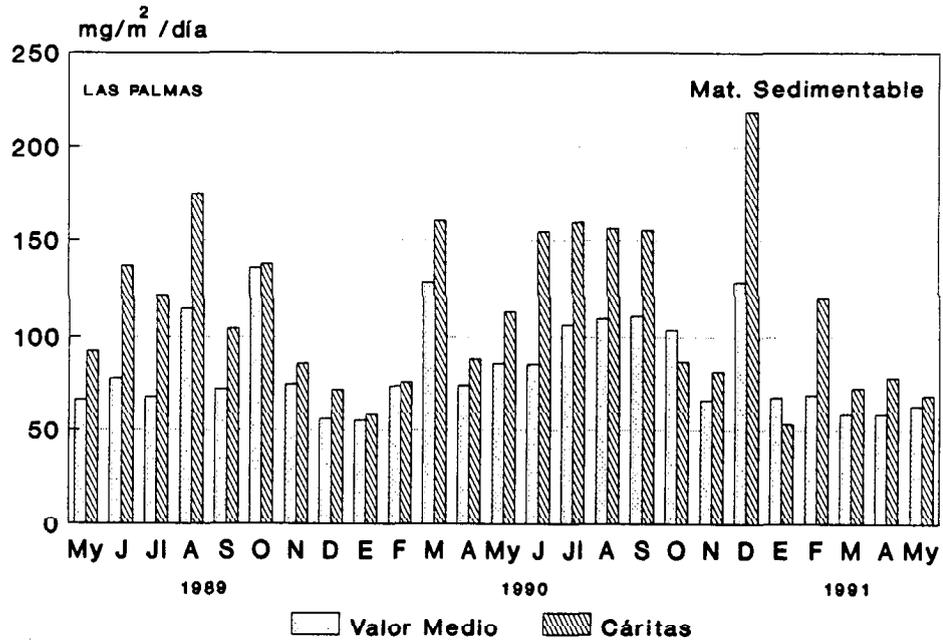


Fig. 4.96.- Distribución estacional de las concentraciones de mat. sedimentable en la estación de S.Ana.

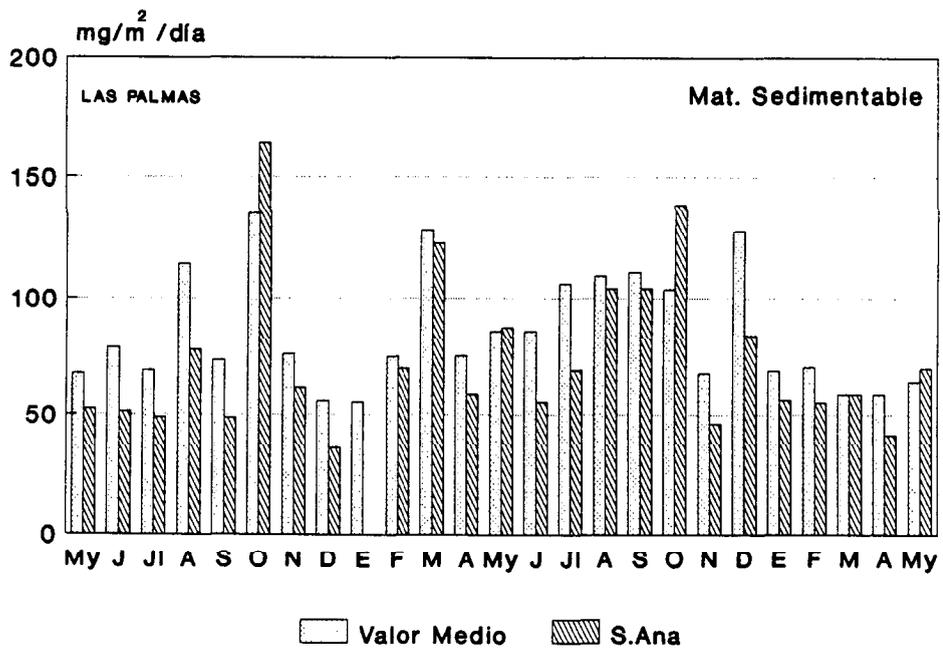


Fig. 4.97.- Distribución estacional de las concentraciones de mat. sedimentable en la estación Isleta.

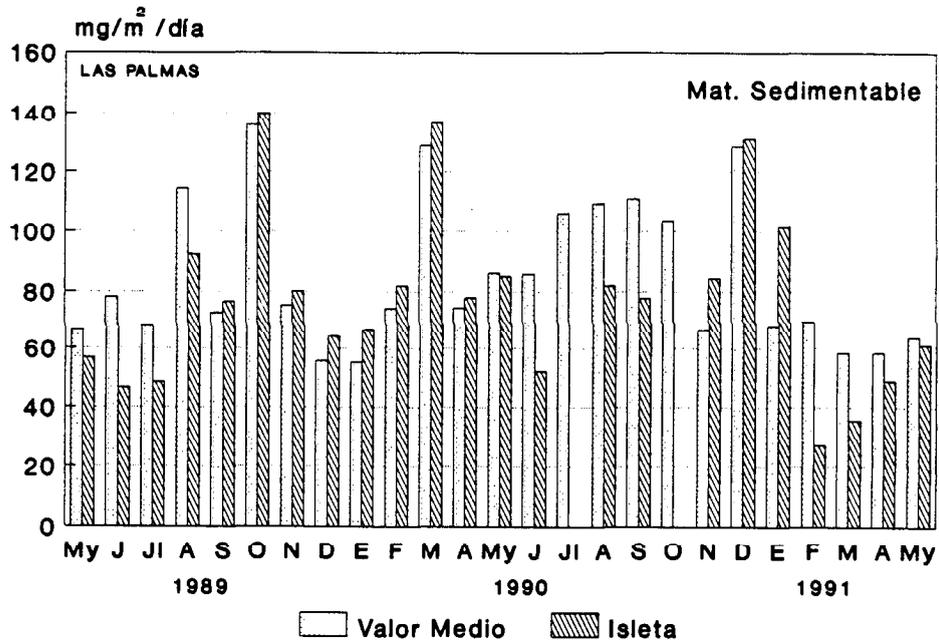


Fig. 4.98.- Distribución estacional de las concentraciones de mat. sedimentable en la estación T.Morales

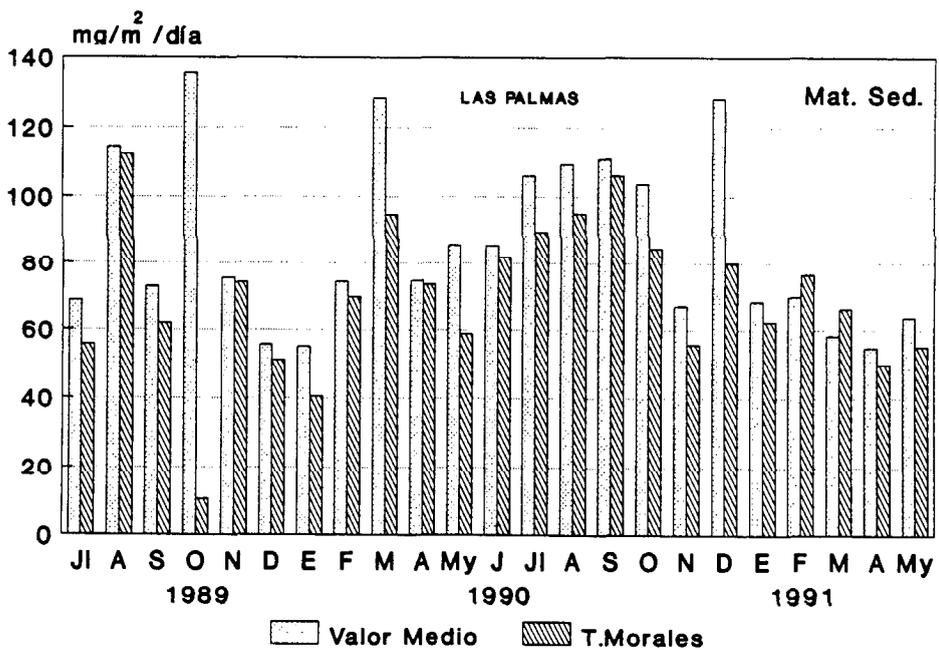


Fig. 4.99.- Distribución estacional de las concentraciones de potasio insoluble en la estación Isleta.

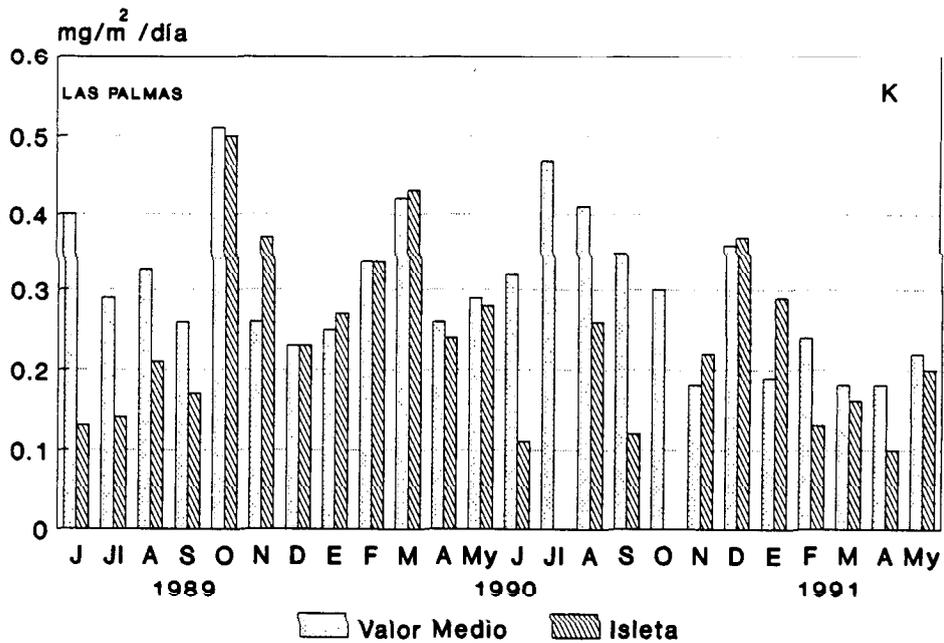


Fig. 4.100.- Distribución estacional de las concentraciones de potasio insoluble en la estación de T.Morales.

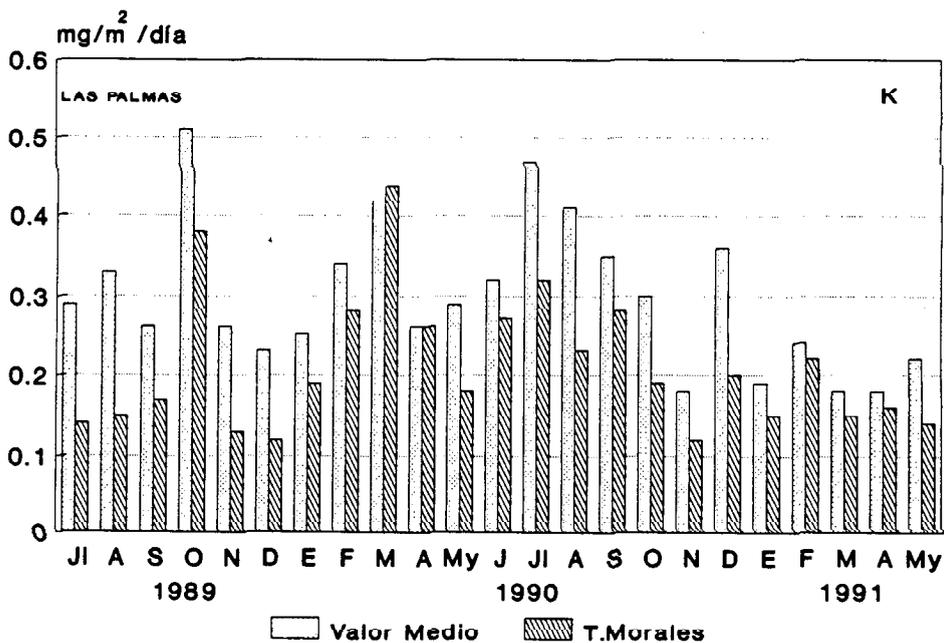


Fig. 4.101.- Distribución estacional de las concentraciones de potasio insoluble en la estación Cáritas.

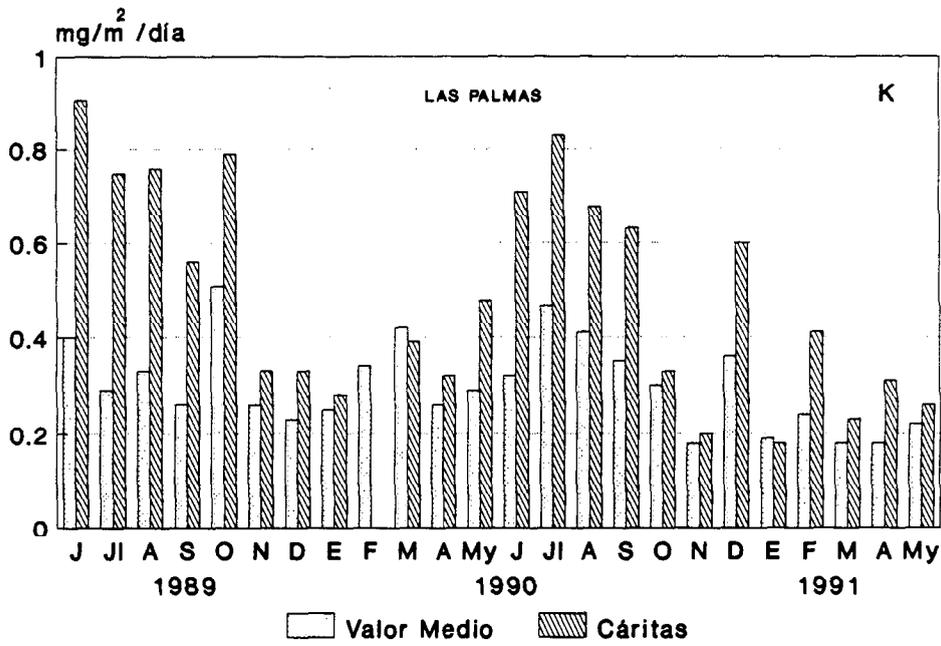


Fig. 4.102.- Distribución estacional de las concentraciones de potasio insoluble en la estación S.Aná.

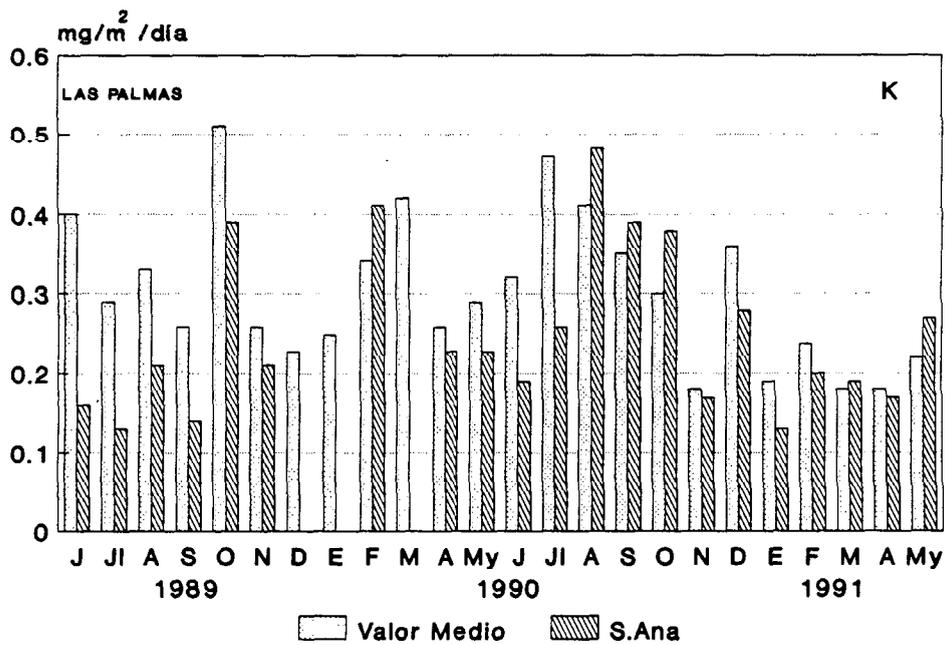


Fig. 4.103.- Distribución estacional de las concentraciones de calcio insoluble en la estación Cáritas.

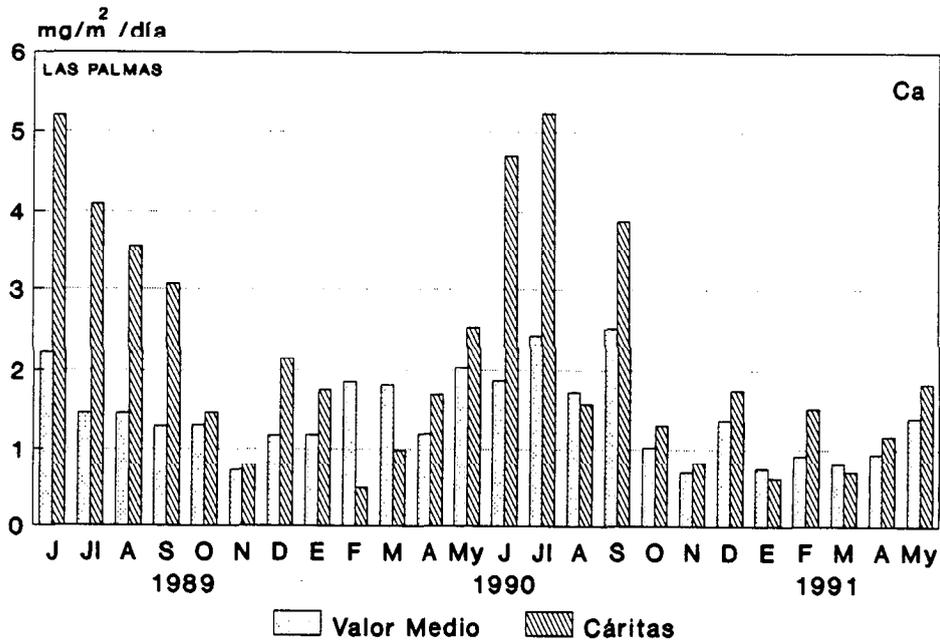


Fig. 4.104.- Distribución estacional de las concentraciones de calcio insoluble en la estación S.Ana.

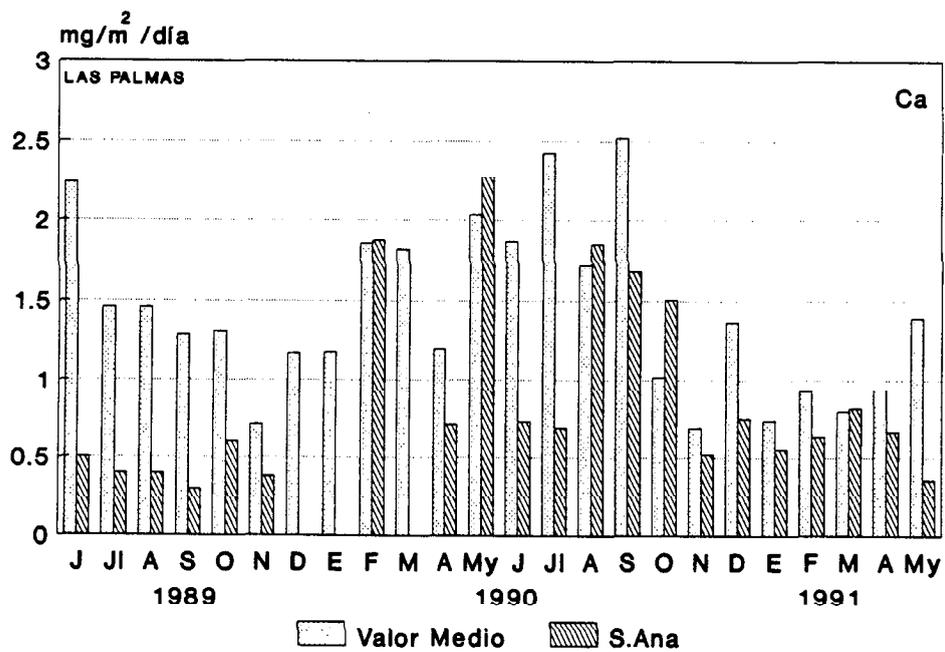


Fig. 4.105.- Distribución estacional de las concentraciones de calcio insoluble en la estación Isleta.

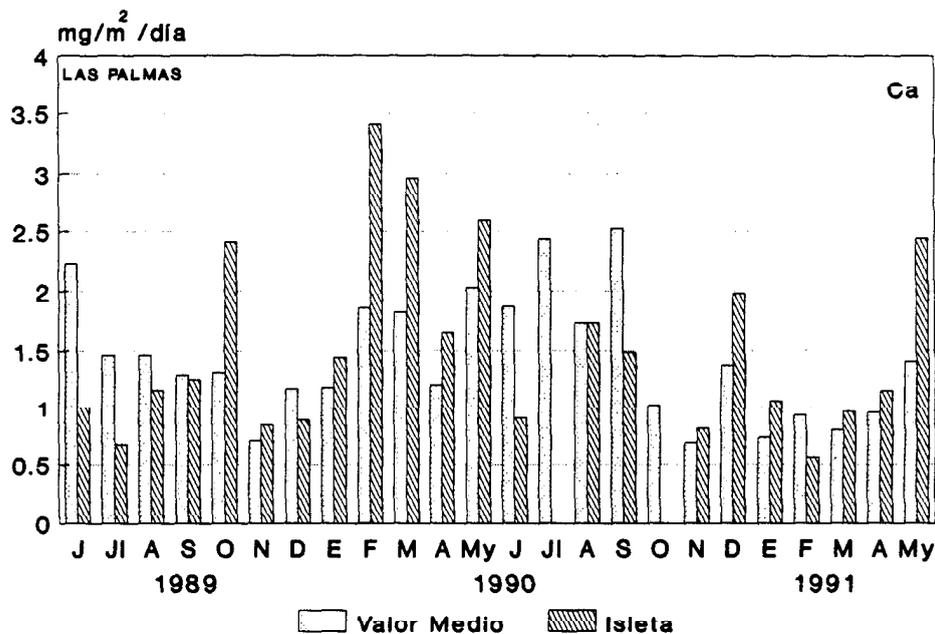


Fig. 4.106.- Distribución estacional de las concentraciones de calcio insoluble en la estación T.Morales.

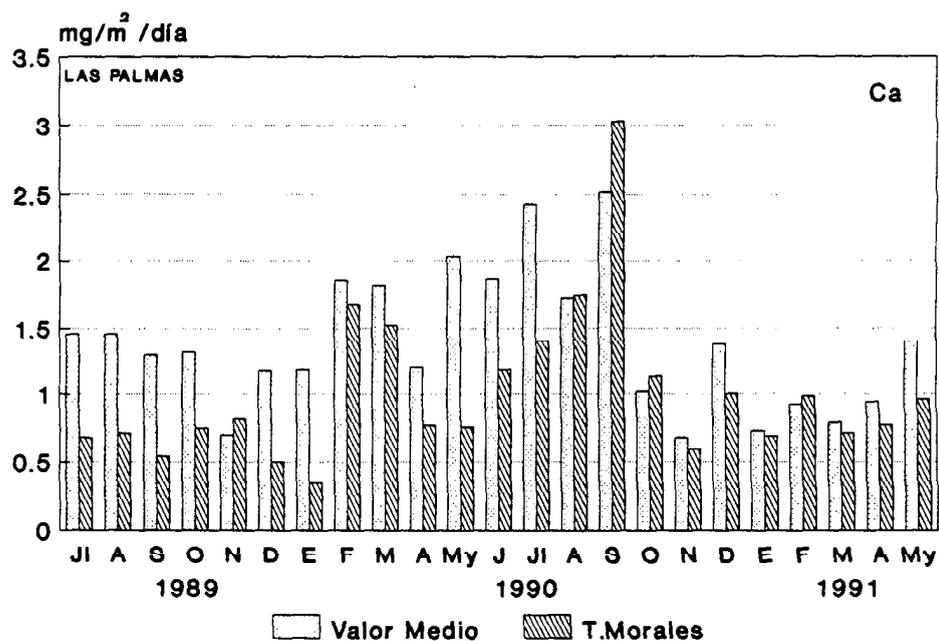


Fig. 4.107.- Distribución estacional de las concentraciones de magnesio insoluble en la estación de S.Ana.

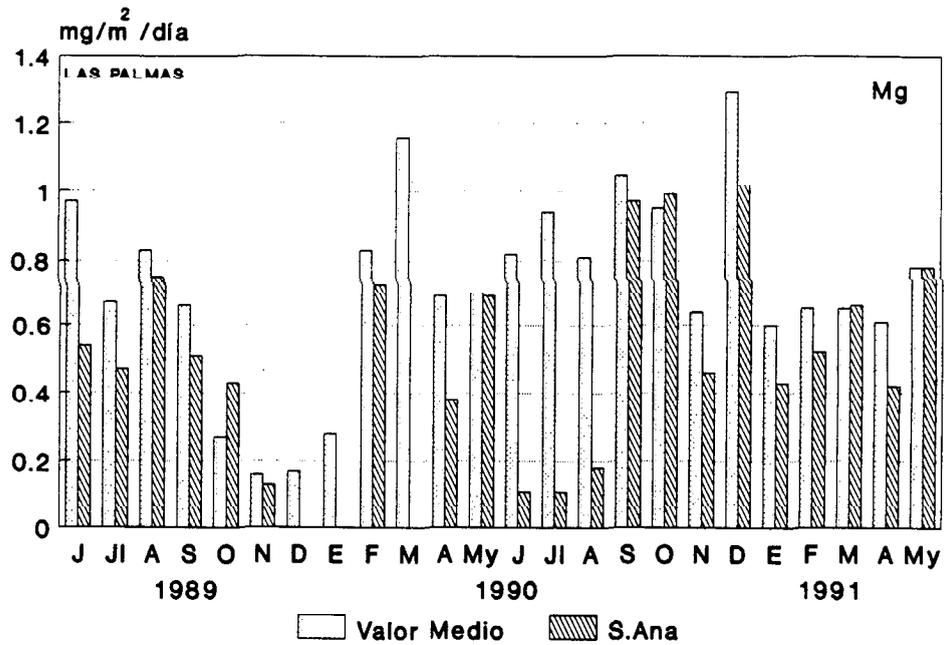


Fig. 4.108.- Distribución estacional de las concentraciones de magnesio insoluble en la estación T.Morales.

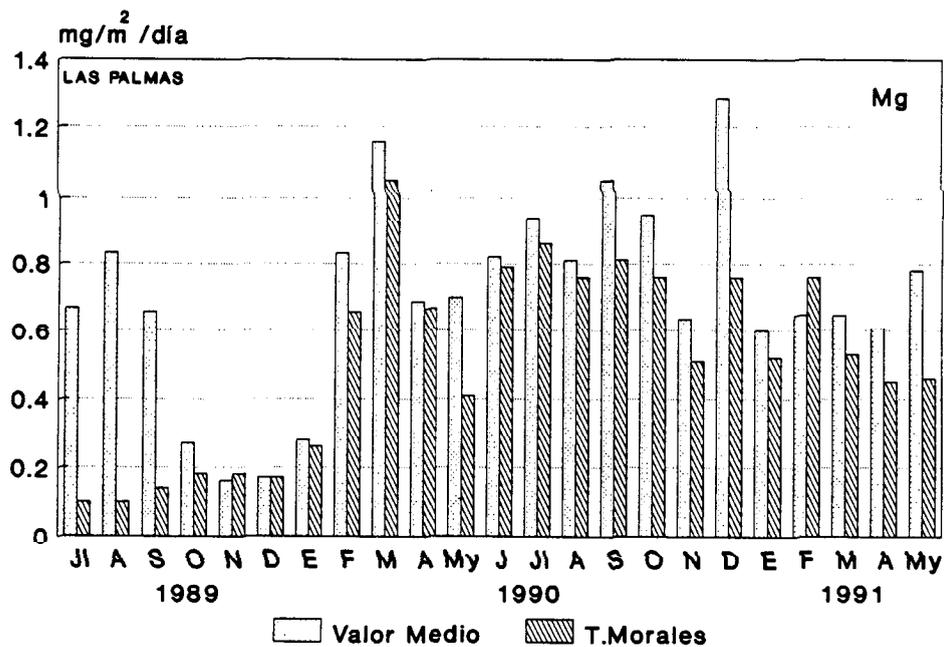


Fig. 4.109.- Distribución estacional de las concentraciones de magnesio insoluble en la estación Cáritas.

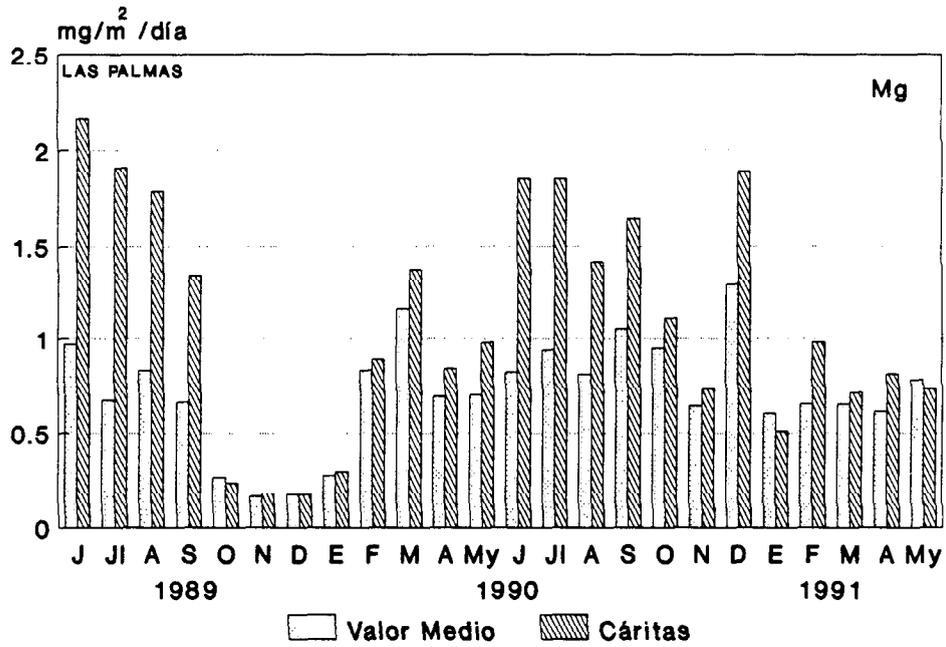


Fig. 4.110.- Distribución estacional de las concentraciones de magnesio insoluble en la estación Isleta.

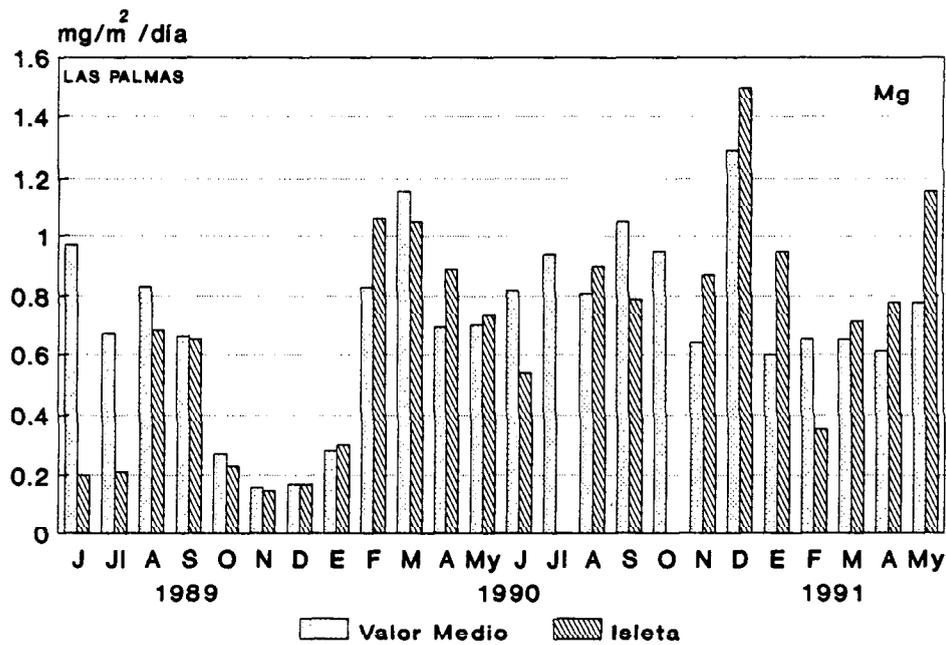


Fig. 4.111.- Distribución estacional de las concentraciones de plomo insoluble en la estación Isleta.

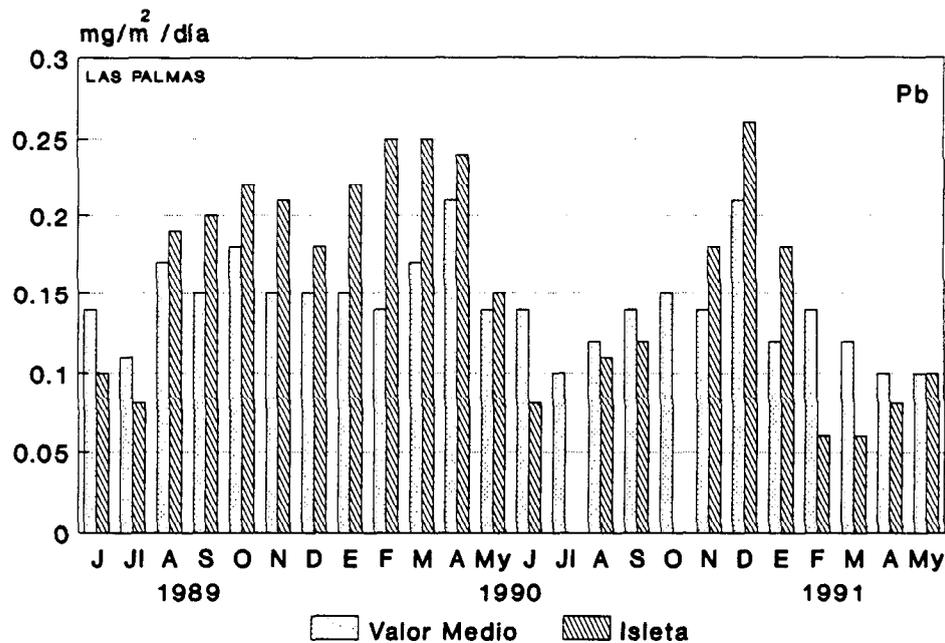


Fig. 4.112.- Distribución estacional de las concentraciones de plomo insoluble en la estación T.Morales.

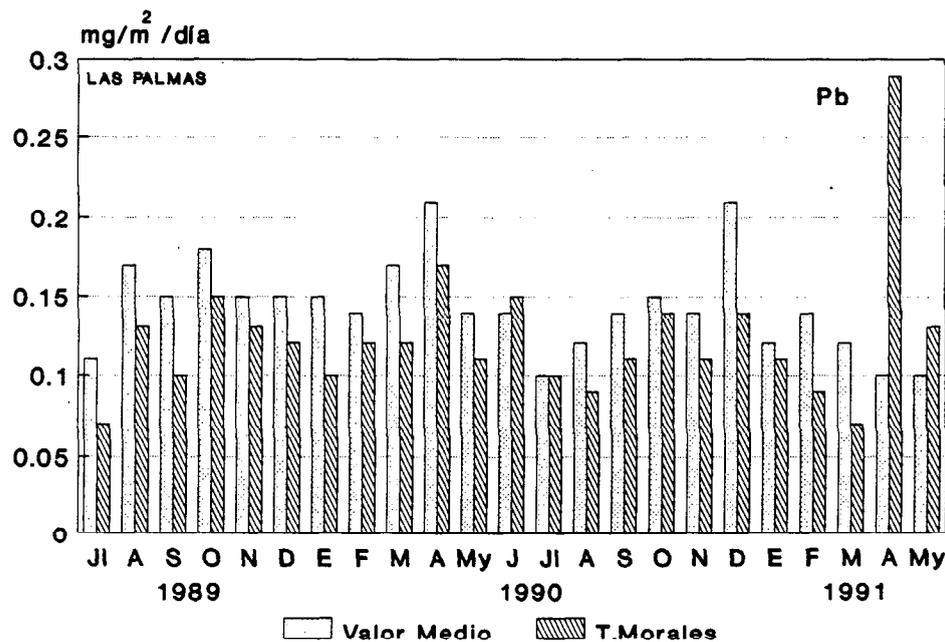


Fig. 4.113.- Distribución estacional de las concentraciones de plomo insoluble en la estación de Cáritas.

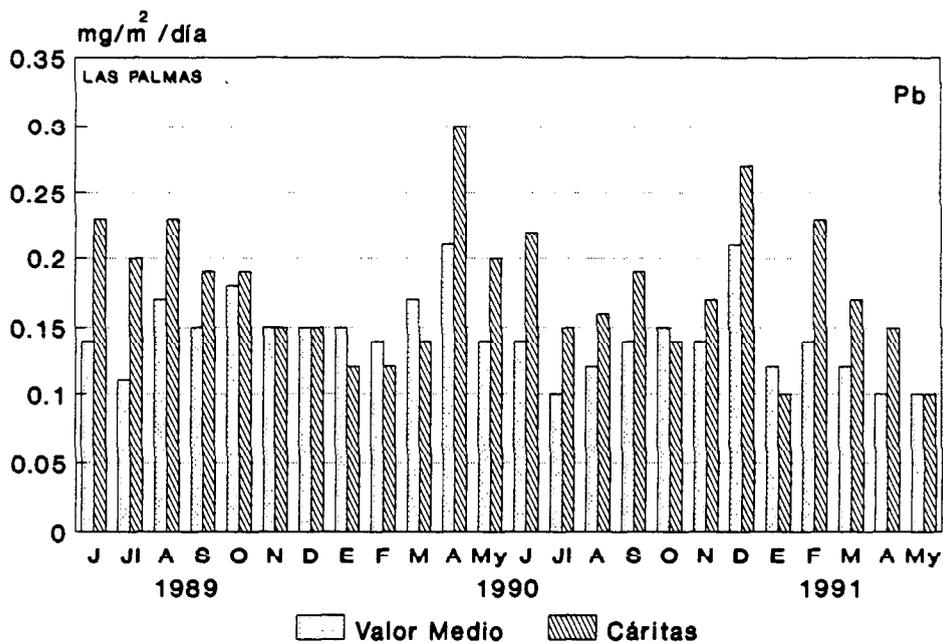


Fig. 4.114.- Distribución estacional de las concentraciones de plomo insoluble en la estación S.Aná.

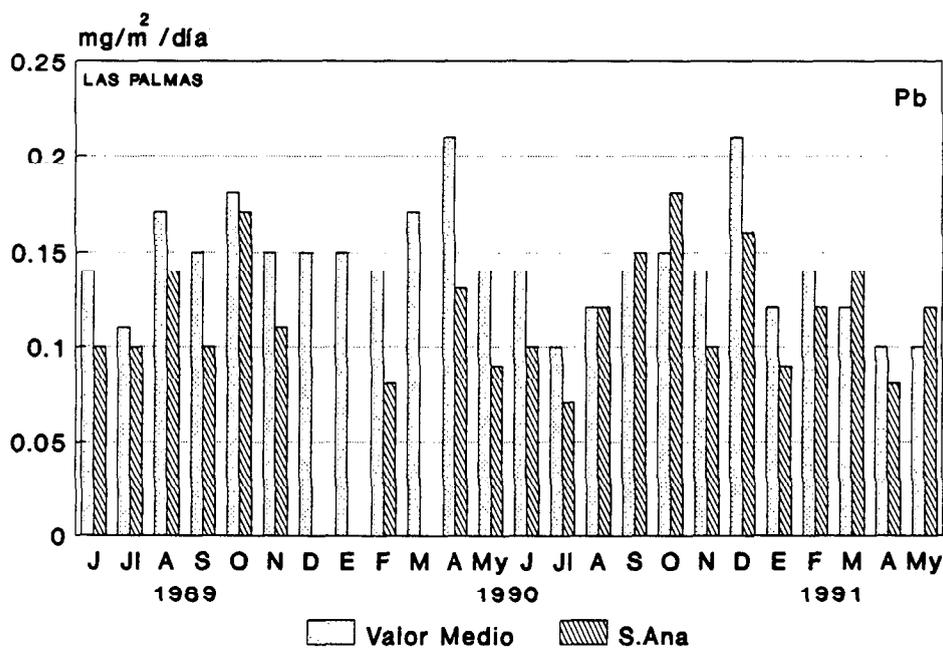


Fig. 4.115.- Distribución estacional de las concentraciones de cinc insoluble en la estación Isleta.

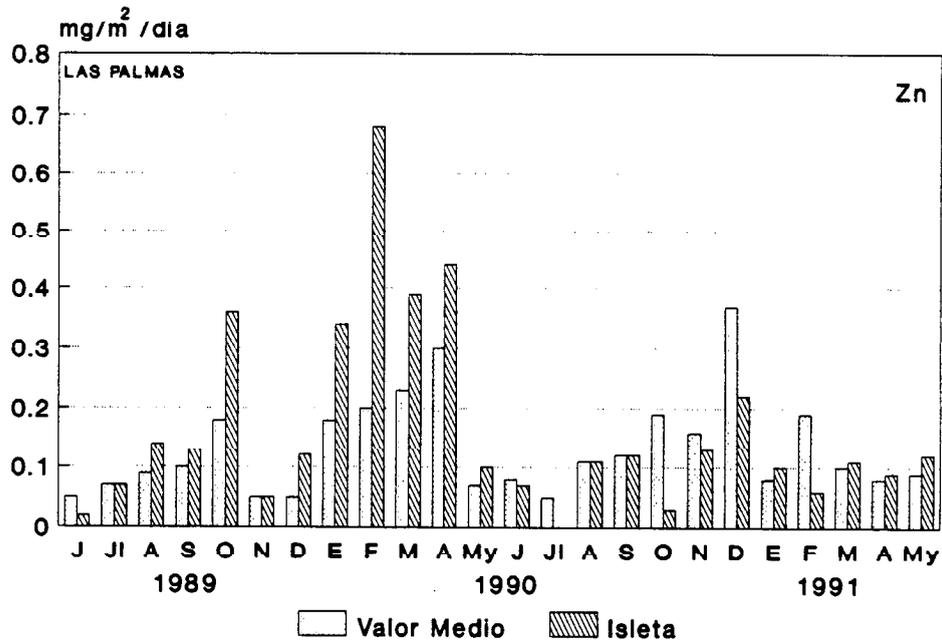


Fig. 4.116.- Distribución estacional de las concentraciones de cinc insoluble en la estación T.Morales.

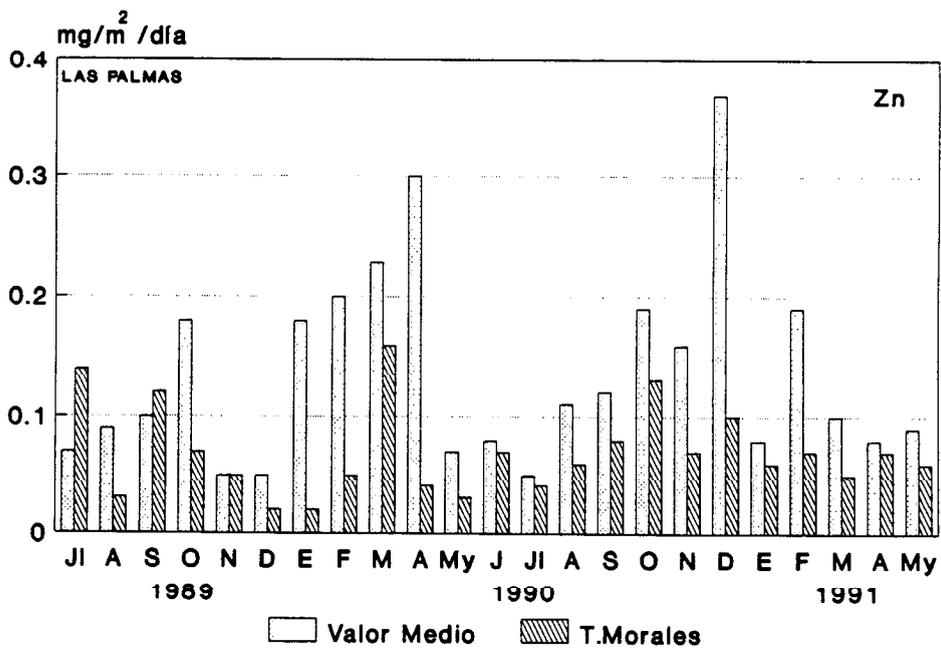


Fig. 4.117.- Distribución estacional de las concentraciones de cinc insoluble en la estación Cáritas.

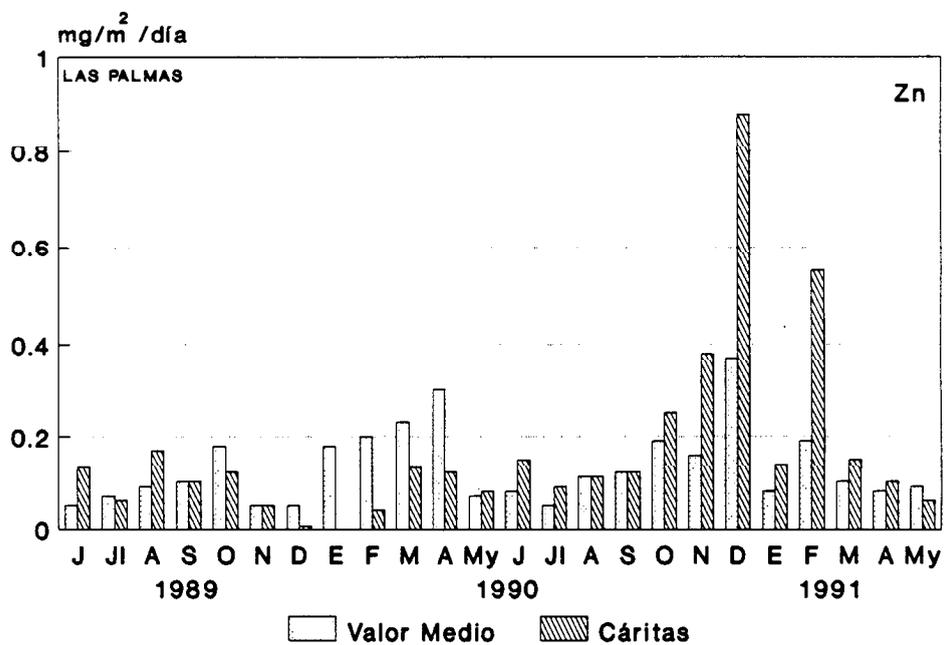


Fig. 4.118.- Distribución estacional de las concentraciones de cinc insoluble en la estación S.Ana.

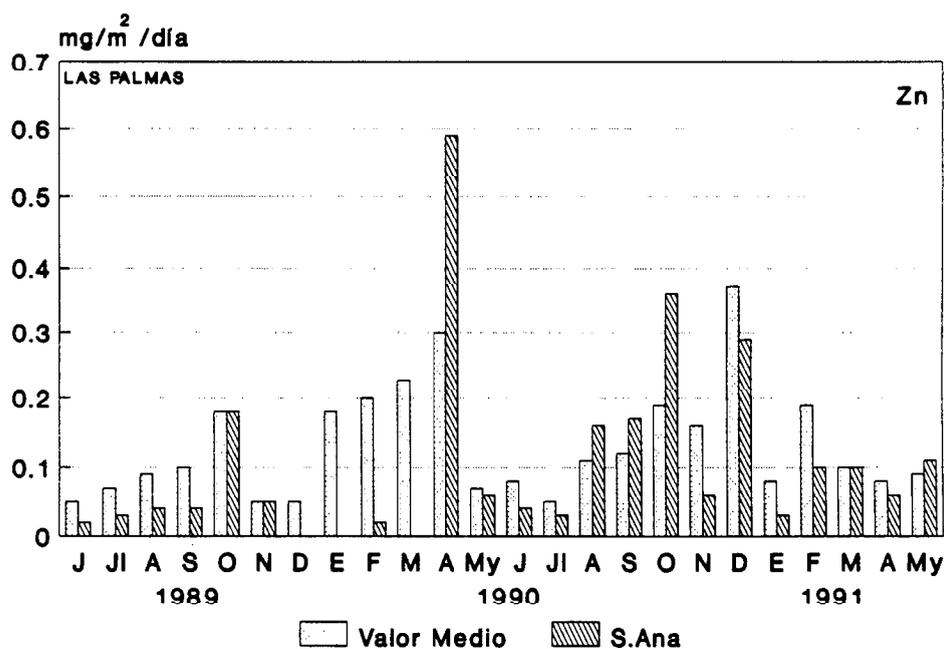


Fig. 4.119.- Distribución estacional de las concentraciones de hierro insoluble en la estación Isleta.

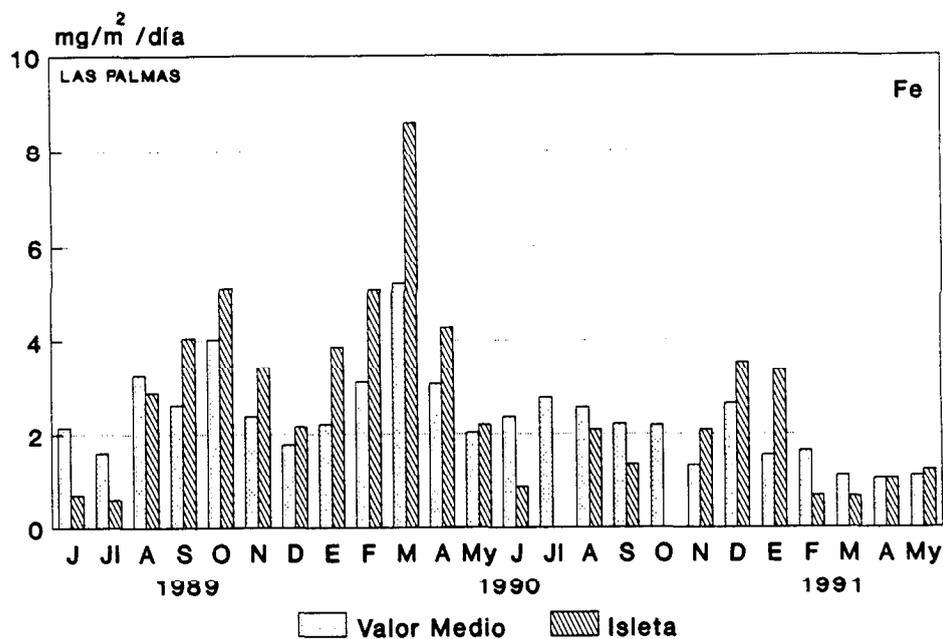


Fig. 4.120.- Distribución estacional de las concentraciones de hierro insoluble en la estación T.Morales.

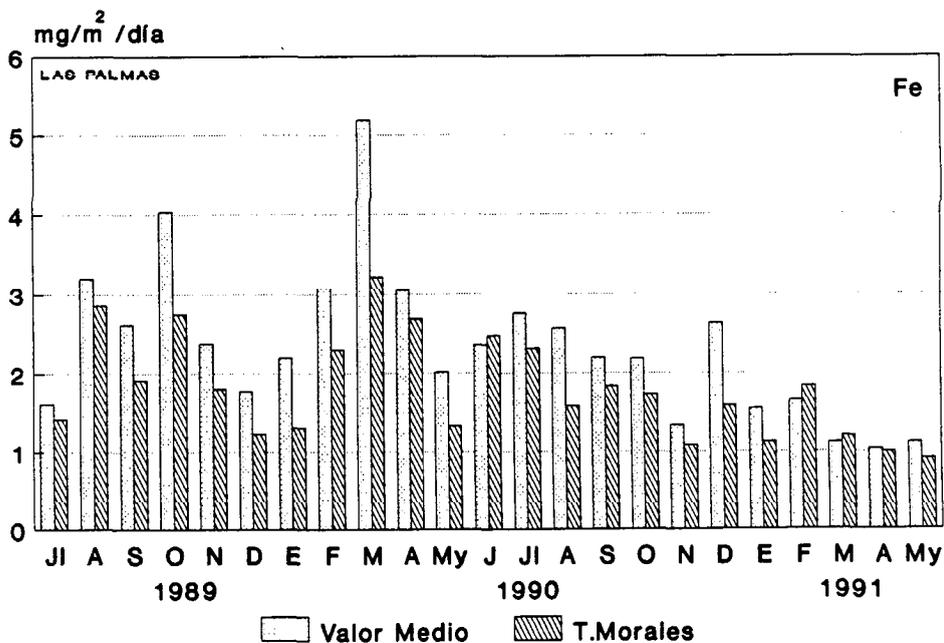


Fig. 4.121.- Distribución estacional de las concentraciones de hierro insoluble en la estación Cáritas.

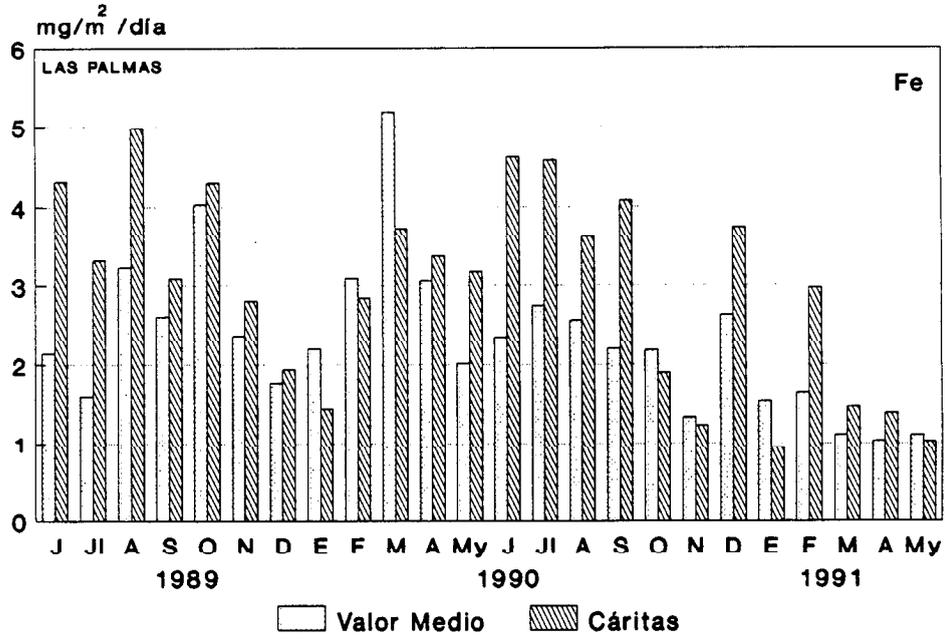


Fig. 4.122.- Distribución estacional de las concentraciones de hierro insoluble en la estación S.Aná.

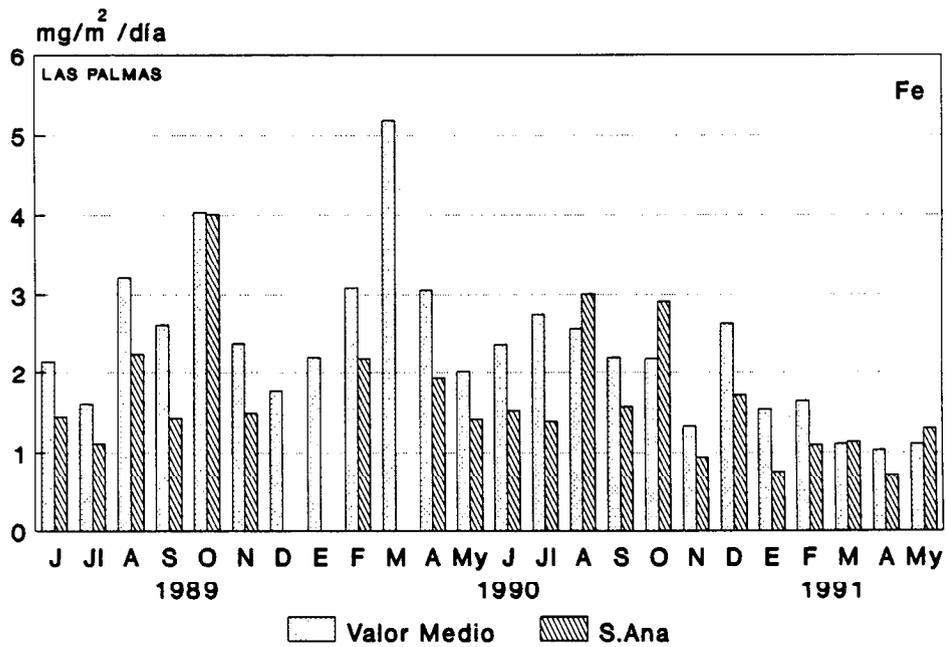


Fig. 4.123.- Distribución estacional de las concentraciones de cobre insoluble en la estación Isleta.

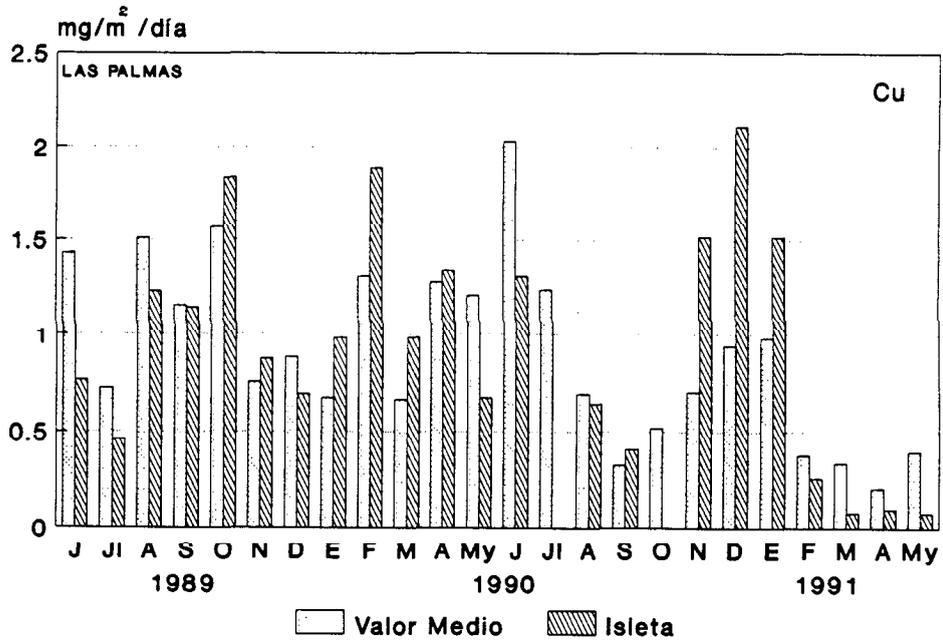


Fig. 4.124.- Distribución estacional de las concentraciones de cobre insoluble en la estación T.Morales.

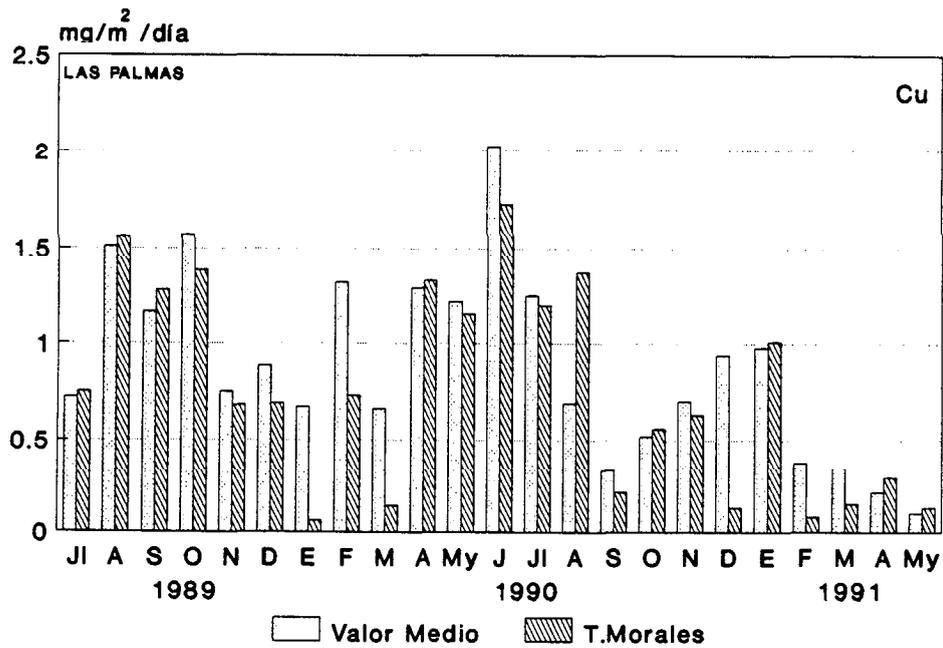


Fig. 4.125.- Distribución estacional de las concentraciones de cobre insoluble en la estación Cáritas.

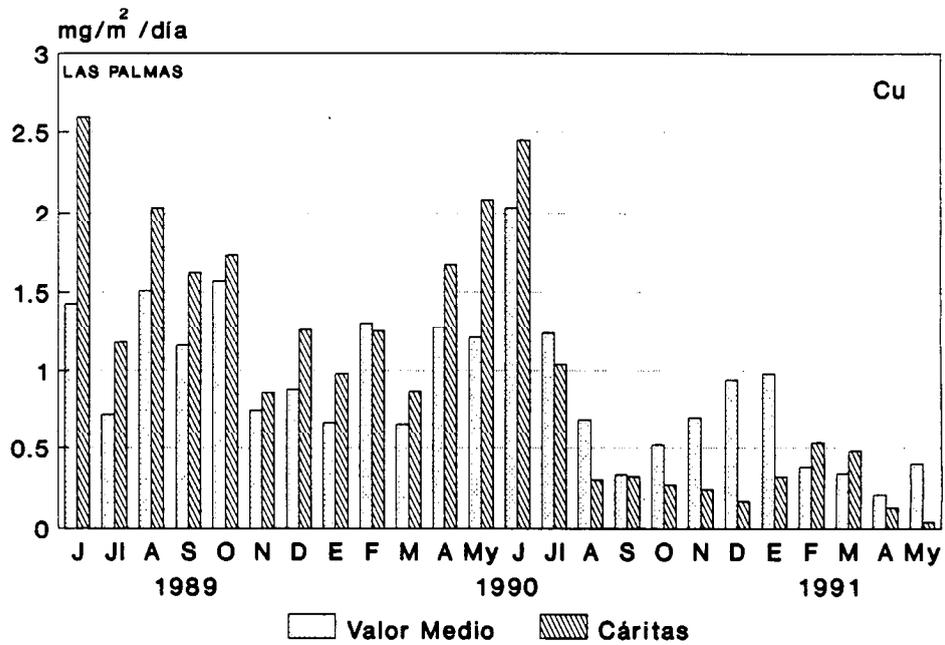


Fig. 4.126.- Distribución estacional de las concentraciones de cobre insoluble en la estación S.Ana.

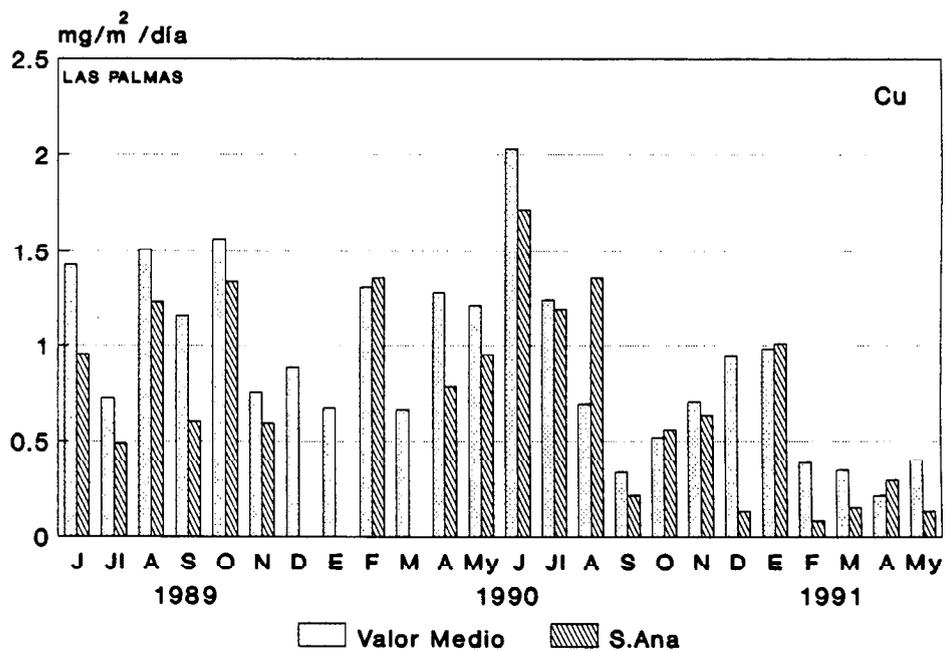


Fig. 4.127.- Distribución estacional de las concentraciones de sodio insoluble en la estación Iseita.

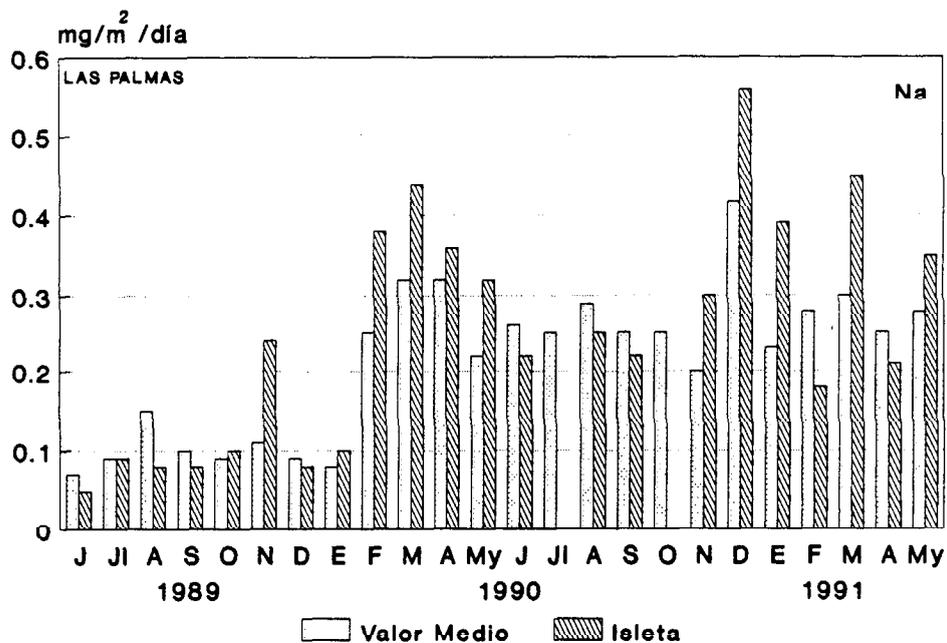


Fig. 4.128.- Distribución estacional de las concentraciones de sodio insoluble en la estación T.Morales.

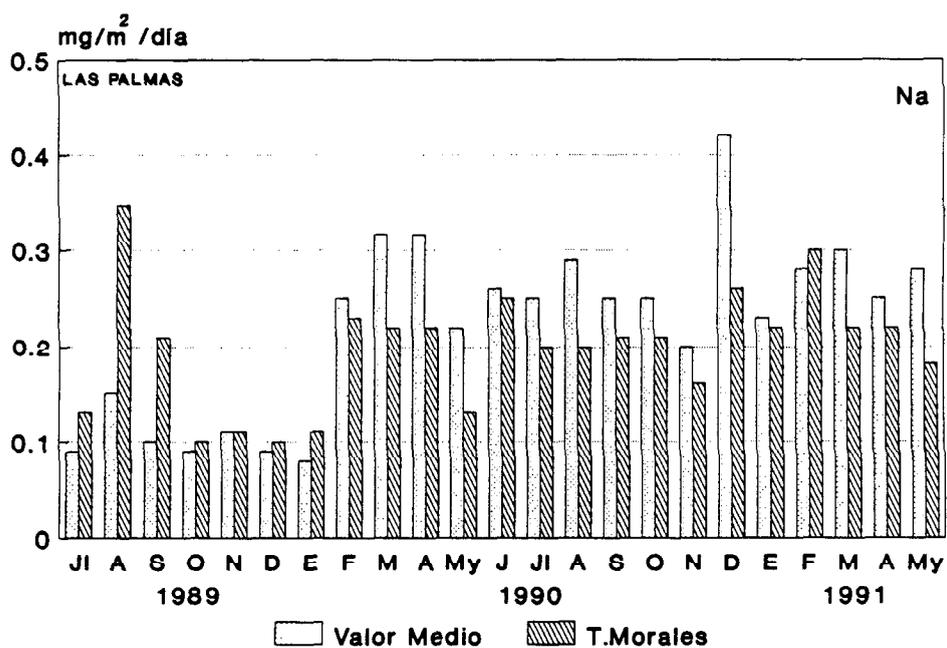


Fig. 4.129.- Distribución estacional de las concentraciones de sodio insoluble en la estación Cáritas

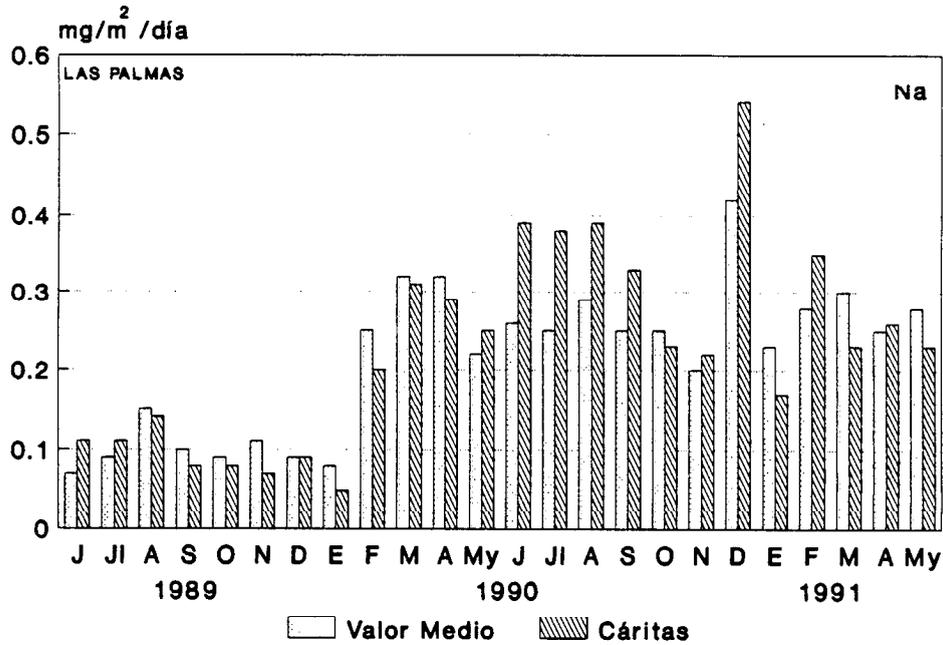


Fig. 4.130.- Distribución estacional de las concentraciones de sodio insoluble en la estación S.Ana.

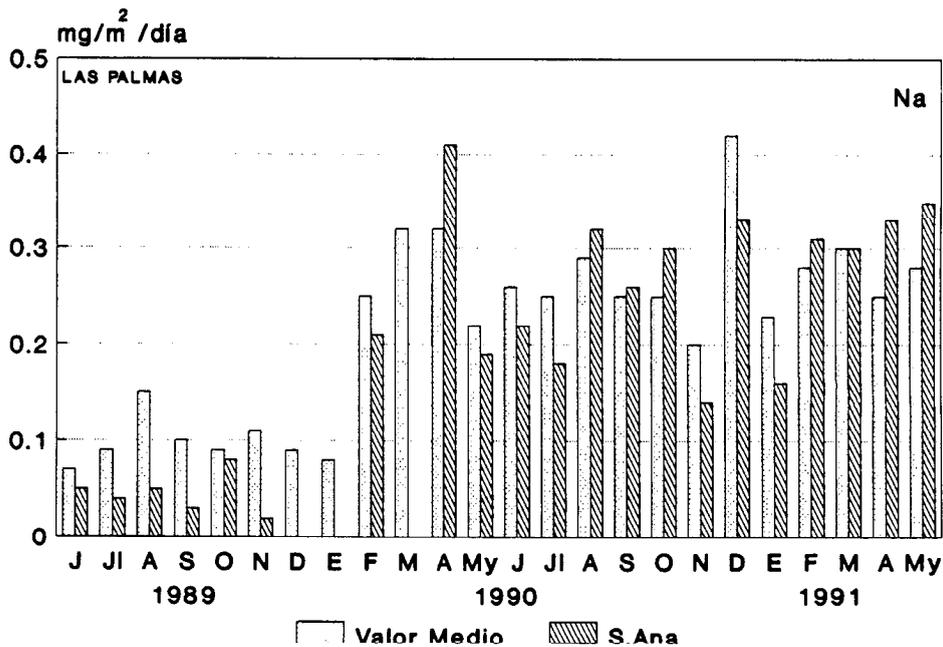


Fig. 4.131.- Distribución estacional de las concentraciones de níquel insoluble en la estación S.Ana.

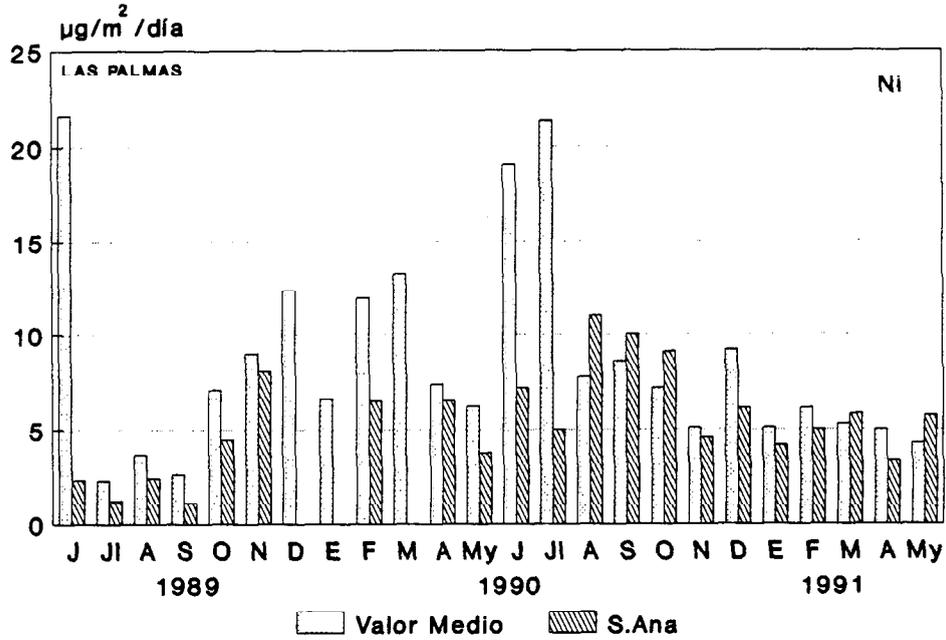


Fig. 4.132.- Distribución estacional de las concentraciones de níquel insoluble en la estación T.Morales.

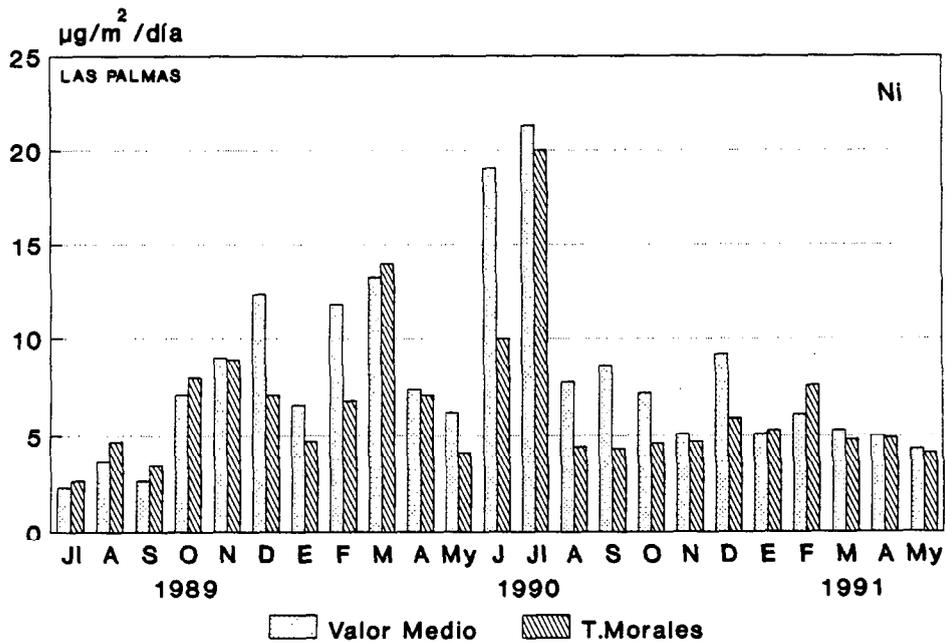


Fig. 4.133.- Distribución estacional de las concentraciones de níquel insoluble en la estación Cáritas.

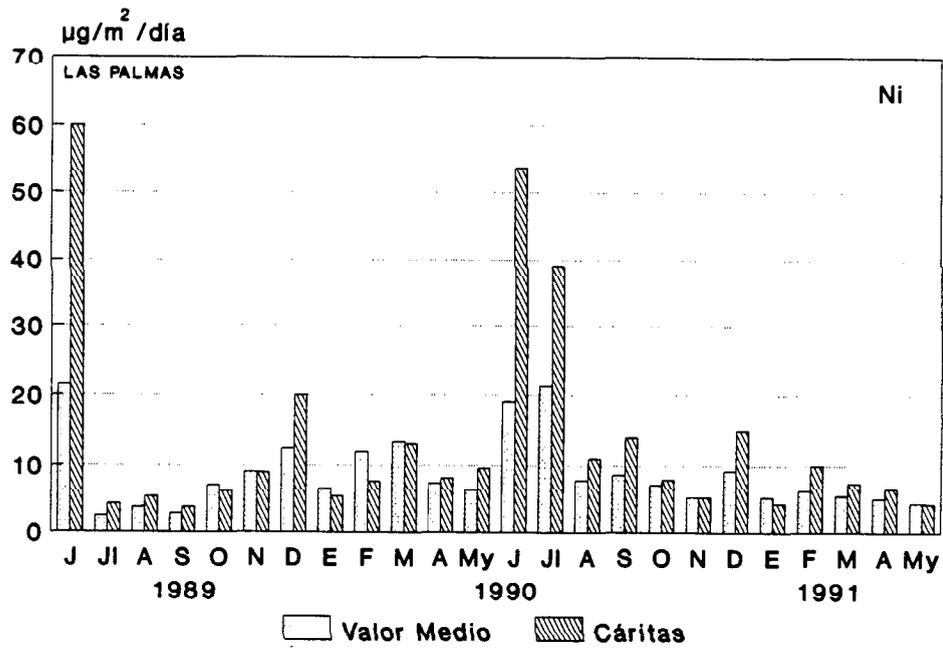


Fig. 4.134.- Distribución estacional de las concentraciones de níquel insoluble en la estación Isleta.

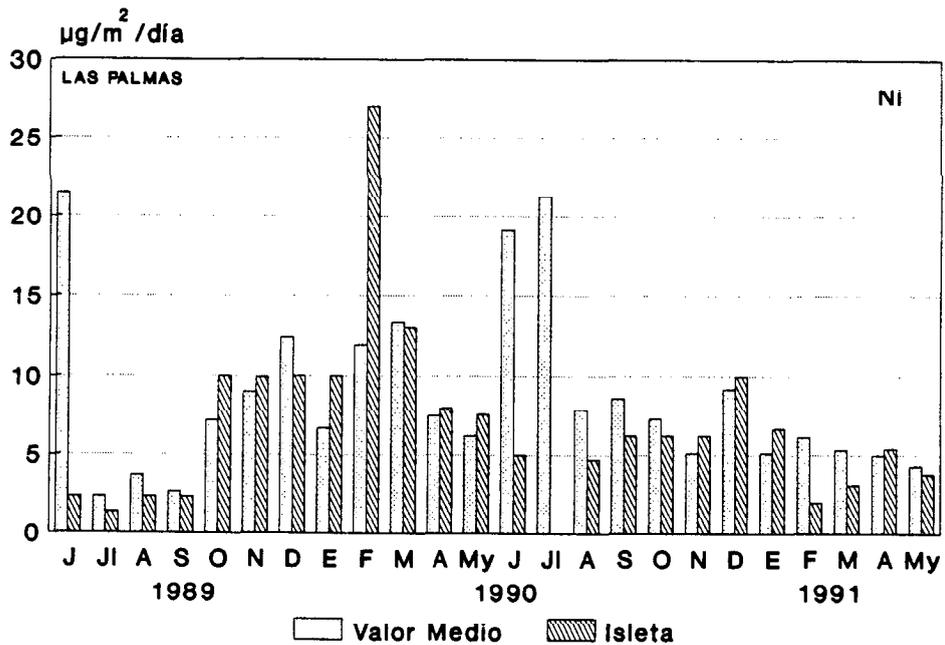


Fig. 4.135.- Distribución estacional de las concentraciones de cadmio insoluble en la estación S.Ana.

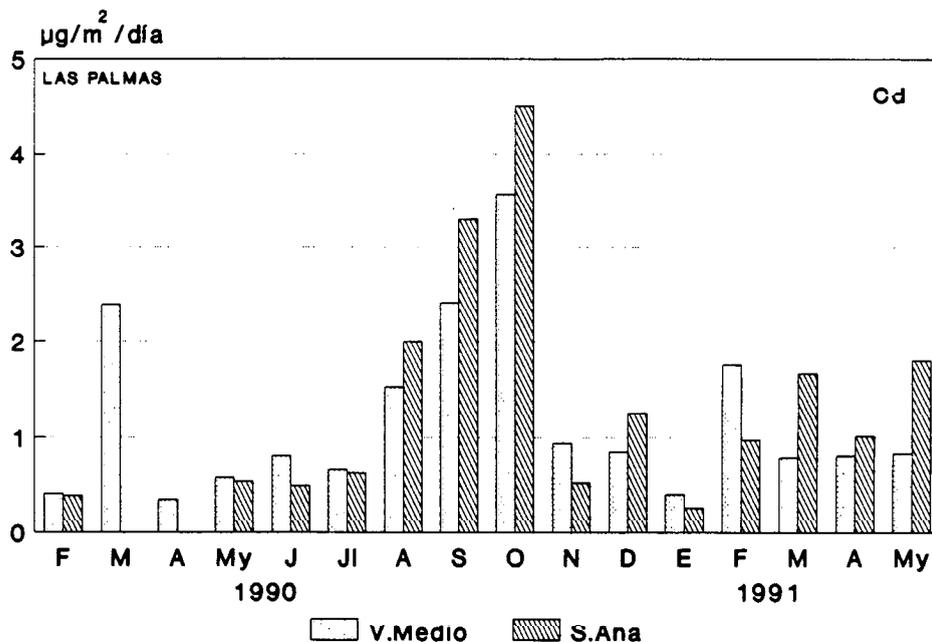


Fig. 4.136.- Distribución estacional de las concentraciones de cadmio insoluble en la estación T.Morales.

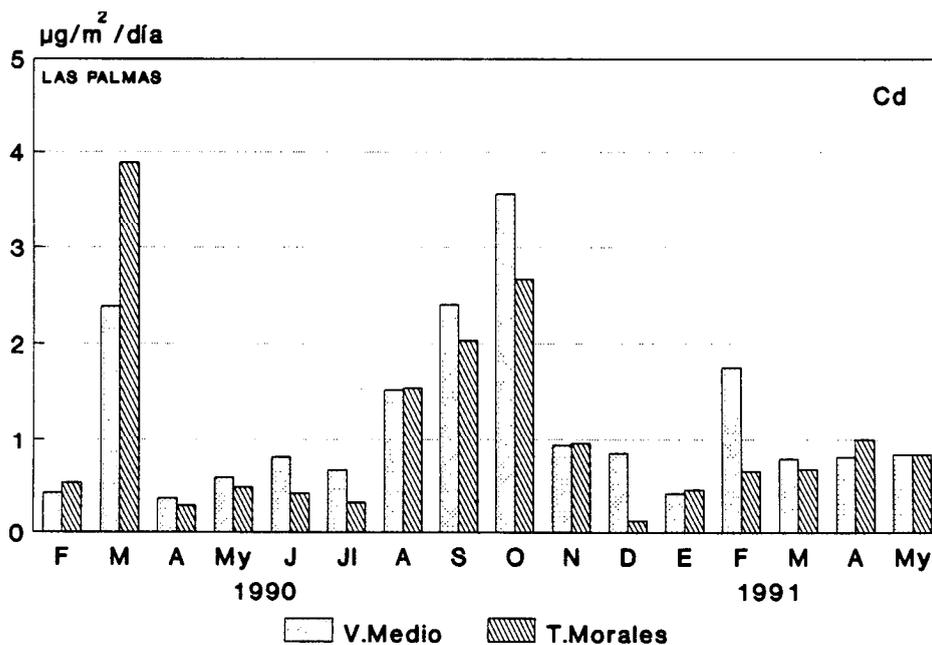


Fig. 4.137.- Distribución estacional de las concentraciones de cadmio insoluble en la estación CárITAS.

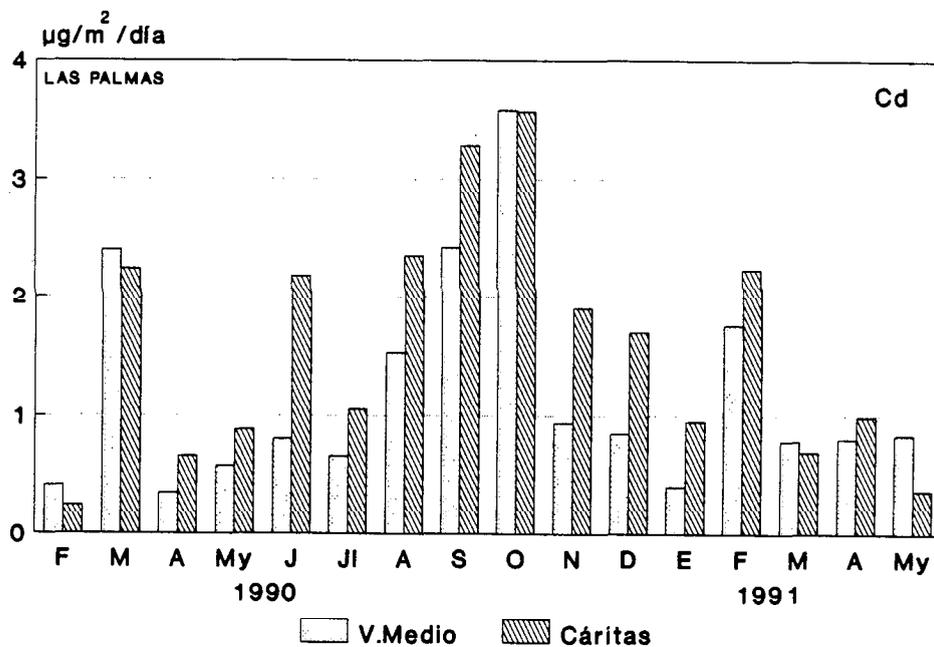
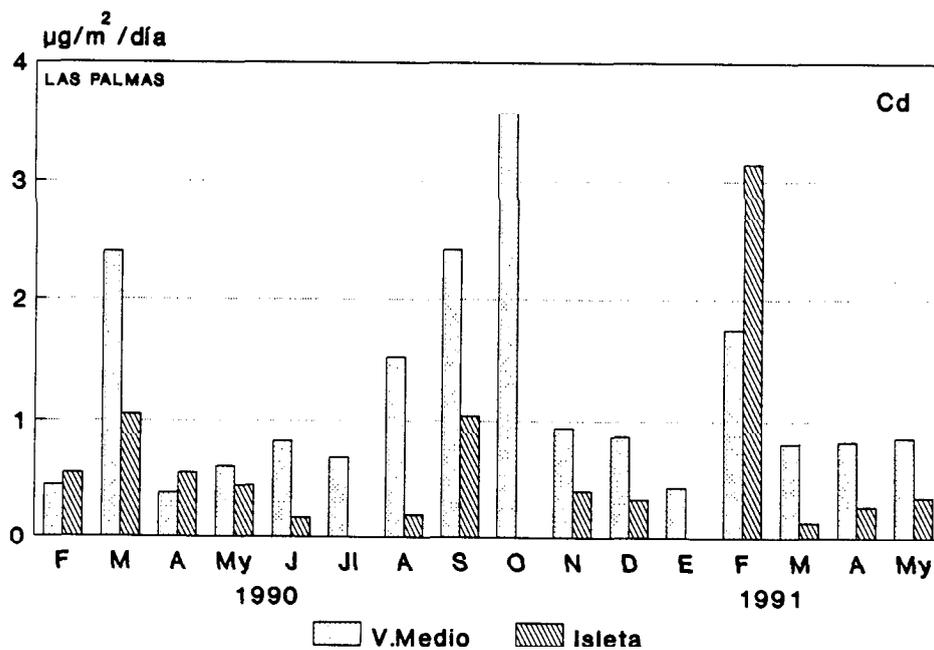


Fig. 4.138.- Distribución estacional de las concentraciones de cadmio insoluble en la estación Isleta.



4.9.2.5.- *Compuestos Orgánicos.*

En este apartado se estudian los compuestos orgánicos contenidos en la fracción insoluble de la materia sedimentable. Se ha seguido para ello un tratamiento similar al de la materia en suspensión (41). Las concentraciones medias, junto con algunos parámetros centrales y de dispersión de cada uno de los grupos: acídicos, básicos y neutros ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{día}$) para el conjunto de la red aparecen en la **Tabla 4.29**.

Tabla 4.29.- Valores medios de la red para los grupos orgánicos junto con algunos parámetros poblacionales. Período 1989-1991.

Grupo	Ma	Mg	D.Tip.	RIC	Mediana
Acídicos	8,24	7,52	3,40	3,34	7,94
Básicos	8,97	7,83	4,56	4,77	8,22
Neutros	16,45	14,29	9,54	8,55	13,62

Estos datos reflejan que prácticamente la mitad de los compuestos (exactamente un 48,9%) recogidos están englobados en la fracción neutra, mientras que los componentes básicos y acídicos se encuentran en una proporción similar.

En las **Fig. 4.140 a 4.142**, se visualizan las concentraciones medias mensuales para cada uno de los grupos en toda la red. Se observa un comportamiento similar en el tiempo de las fracciones ácida y básica, mientras la fracción neutra ofrece unas variaciones más notables.

La distribución espacial de éstos compuestos se refleja en las **Tablas 4.30 a 4.33**. En ellas se representan los valores medios globales por estación.

Se observa en primer lugar que las estaciones Cáritas, Isleta y S.Ana presentan concentraciones muy cercanas. En el caso de la estación T.Morales los valores son inferiores a los medios en un 20% aproximadamente. No obstante la distribución en porcentajes que aparece en la **Fig. 4.143** sugiere que no existen diferencias significativas entre las distintas estaciones.

La similitud de concentraciones entre estaciones, con la excepción citada, es aún mayor en el caso de los compuestos acídicos y básicos.

En lo referente al residuo neutro, podemos apreciar unos niveles de concentración algo superiores en Cáritas e Isleta, aproximadamente un 20% más, que en las dos restantes.

Fig. 4.140.- Distribución estacional de las concentraciones de comp. ácidos para el conjunto de la Red.

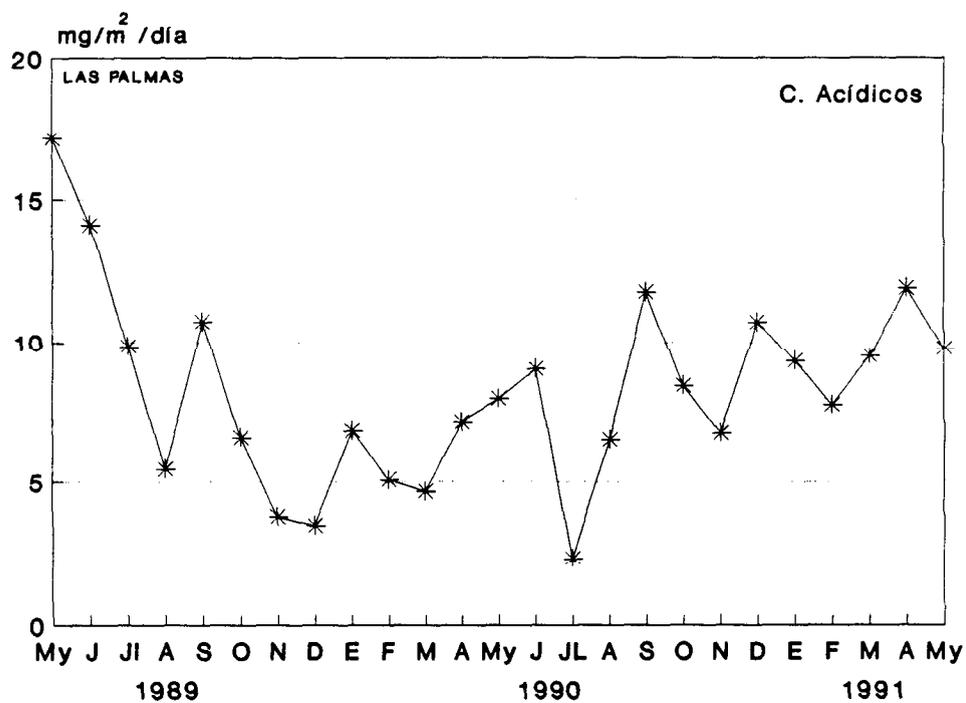
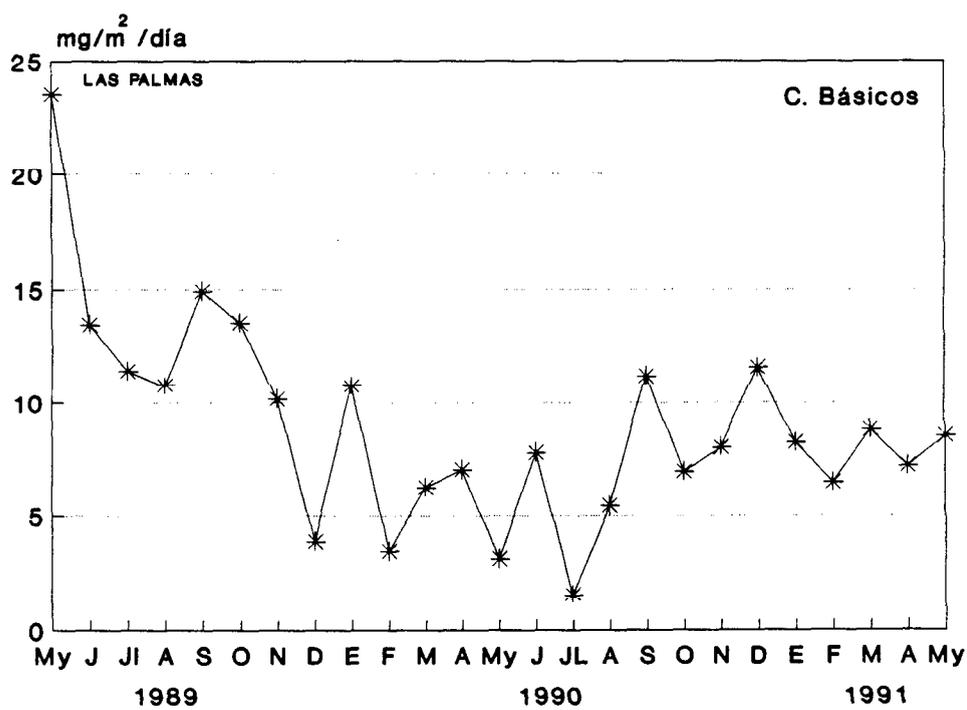


Fig. 4.141.- Distribución estacional de las concentraciones de comp. básicos para el conjunto de la red.



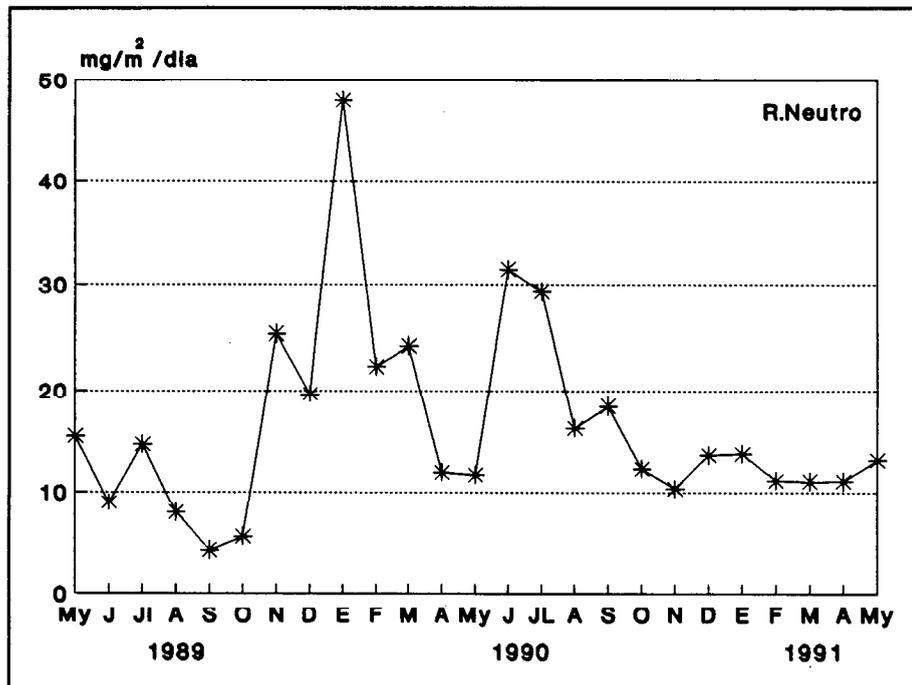


Fig. 4.142.- Distribución estacional de las concentraciones de la fracción neutra para el conjunto de la red situada en Las Palmas G.C..

Tabla 4.30.- Concentraciones medias (mg/m²/día) de los grupos orgánicos en Cáritas (Las Palmas) durante el período 1989-1991.

GRUPOS	Ma	Mg	D.Tip.	RIC	Mediana
Acídicos	8,26	7,00	5,49	6,14	6,30
Básicos	9,51	7,35	8,69	5,56	7,69
Neutros	18,14	14,57	12,05	14,6	14,81

Tabla 4.31.- Concentraciones medias (mg/m²/día) de los grupos orgánicos en Isleta (Las Palmas) durante el período 1989-1991.

GRUPOS	Ma	Mg	D.Tip.	RIC	Mediana
Acídicos	9,01	7,50	5,09	5,47	7,94
Básicos	9,29	8,31	4,86	3,88	8,33
Neutros	17,41	12,54	15,92	14,17	13,51

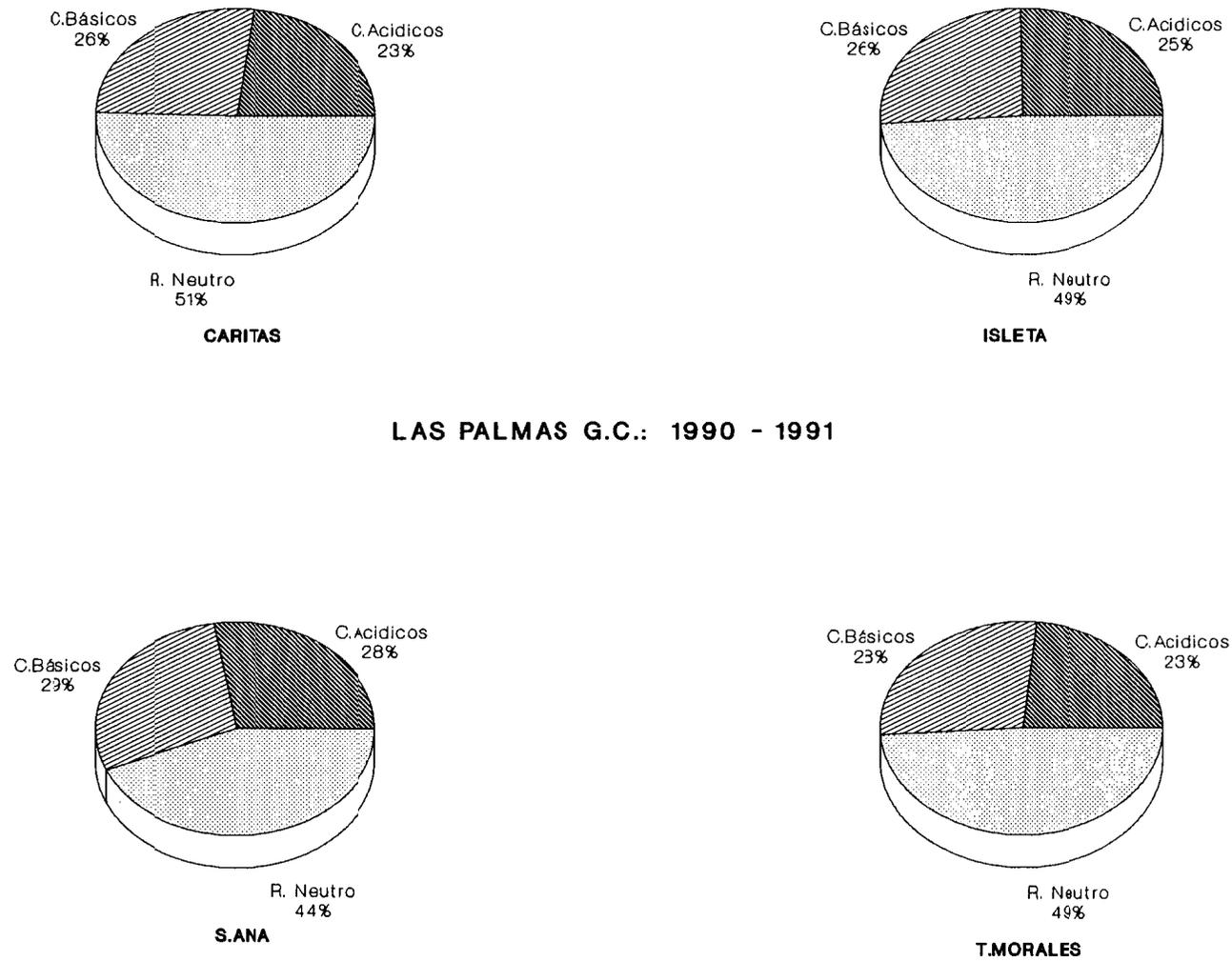
Tabla 4.32- Concentraciones medias (mg/m²/día) de los grupos orgánicos en S.Ana (Las Palmas) durante el período 1989-1991.

GRUPOS	Ma	Mg	D.Tip.	RIC	Mediana
Acídicos	9,03	7,90	4,86	5,51	8,04
Básicos	9,46	7,85	5,92	6,18	7,89
Neutros	14,31	12,29	7,48	11,23	14,14

Tabla 4.33.- Concentraciones medias (mg/m³/día) de los grupos orgánicos en T.Morales (Las Palmas) durante el período 1989-1991.

GRUPOS	Ma	Mg	D.Tip.	RIC	Mediana
Acídicos	7,44	5,27	4,86	4,15	6,94
Básicos	6,32	6,08	3,37	3,32	6,01
Neutros	13,20	10,73	9,34	7,78	12,43

En las Fig. 4.144 a 4.155 se representan las concentraciones mensuales (por estación) de cada grupo de compuestos junto con las obtenidas para el conjunto de la red. En ellas se puede apreciar con más detalle lo dicho anteriormente.



LAS PALMAS G.C.: 1990 - 1991

Fig. 4.143.- Distribución porcentual de cada uno de los grupos org. por estaciones

Fig. 4.144.- Distribución estacional de las concentraciones de c. básicos en la estación S.Ana.

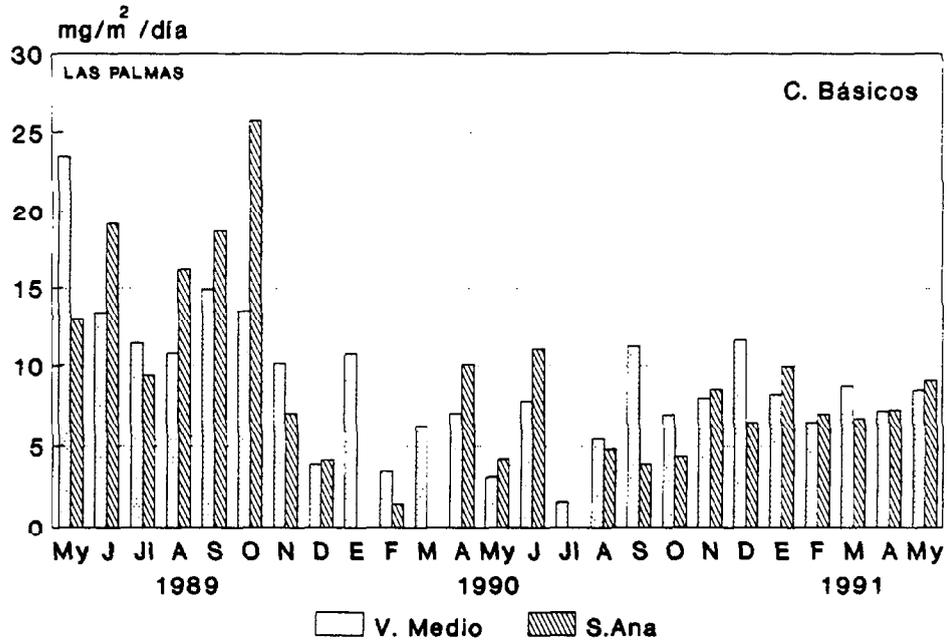


Fig. 4.145.- Distribución estacional de las concentraciones de c. básicos en la estación T.Morales.

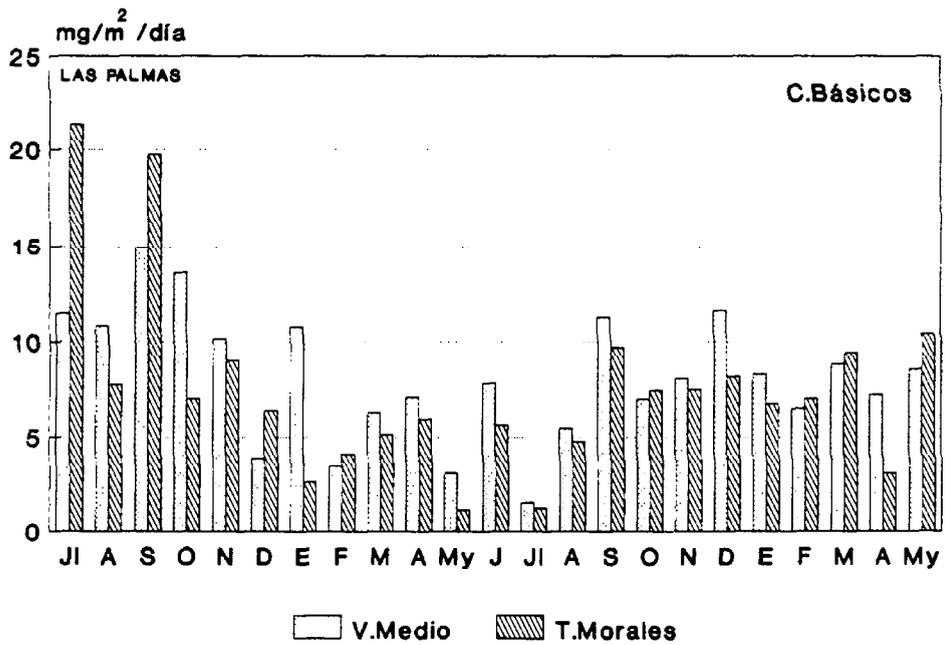


Fig. 4.146.- Distribución estacional de las concentraciones de c. básicos en la estación de Cáritas.

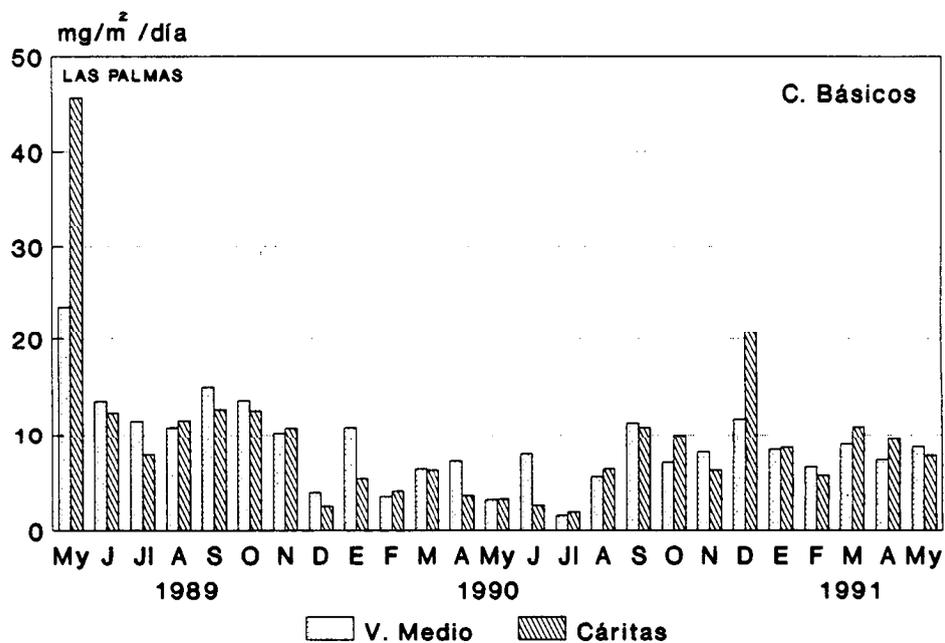


Fig. 4.147.- Distribución estacional de las concentraciones de c. básicos en la estación Isleta.

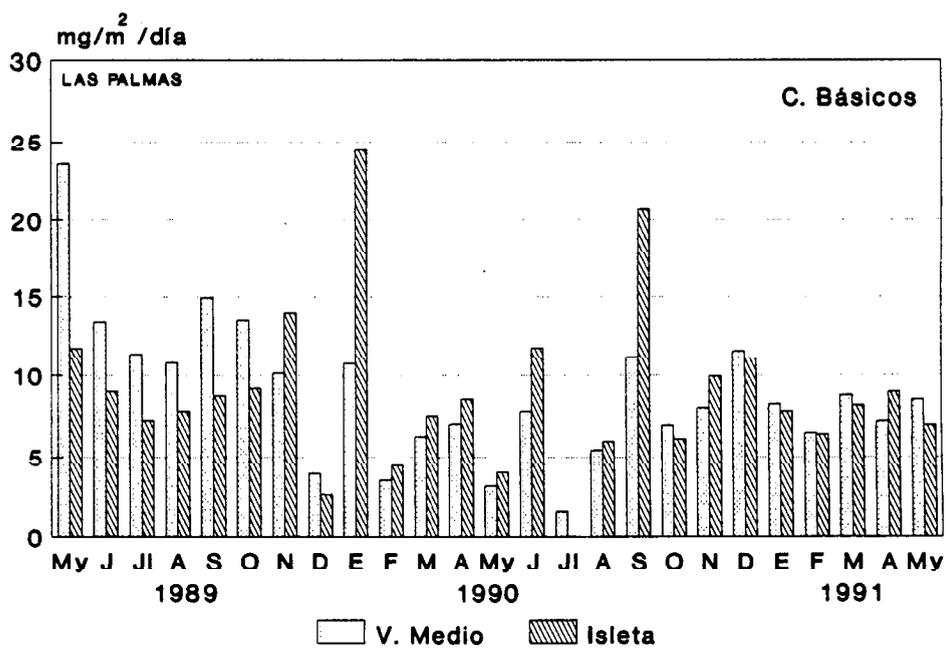


Fig. 4.148.- Distribución estacional de las concentraciones de c. ácidos en la estación S.Ana.

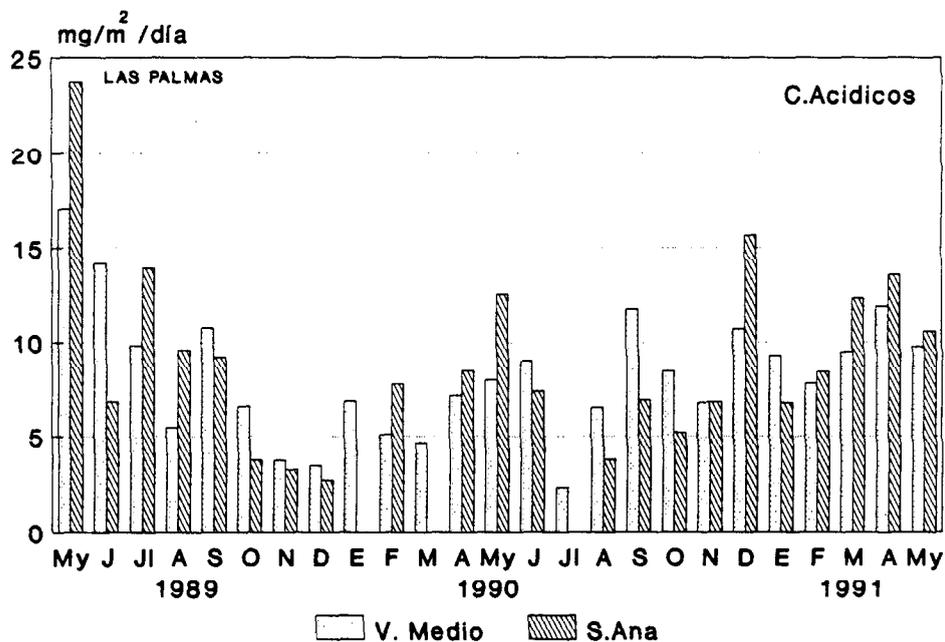


Fig. 4.149.- Distribución estacional de las concentraciones de c. ácidos en la estación T.Morales.

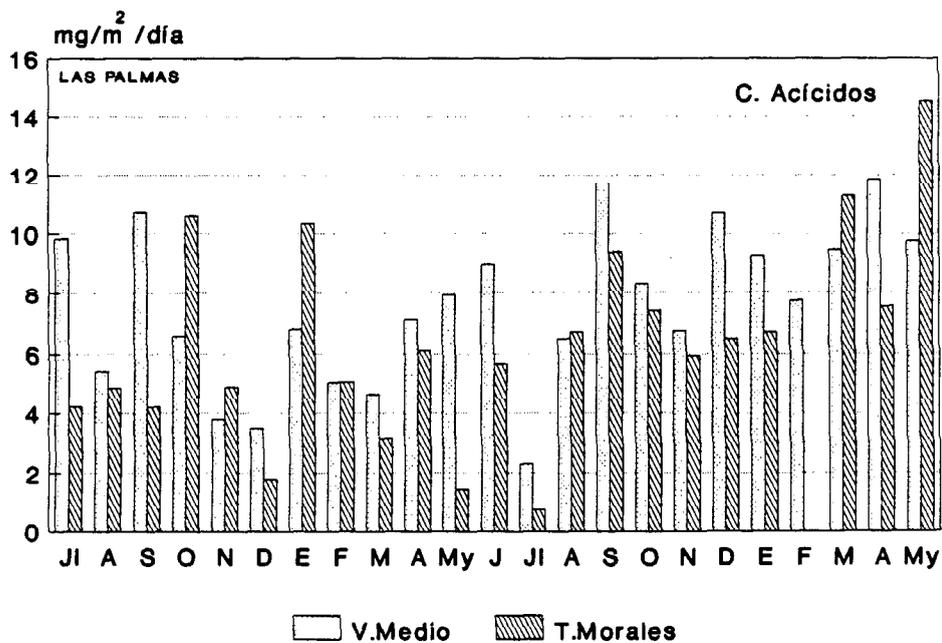


Fig. 4.150.- Distribución estacional de las concentraciones de c. ácidos en la estación Cáritas.

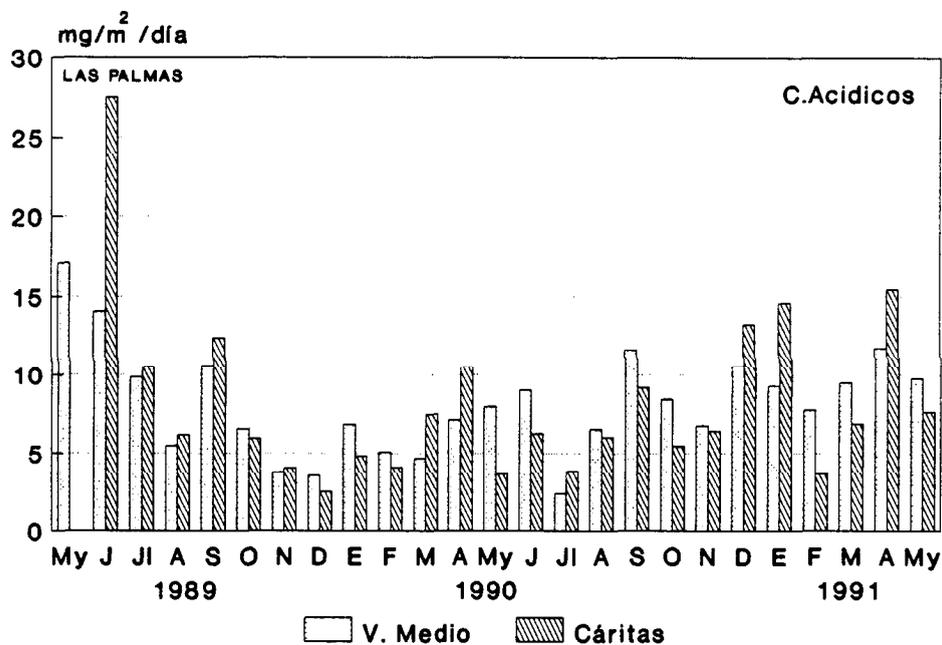


Fig. 4.151.- Distribución estacional de las concentraciones de c. ácidos en la estación Isleta.

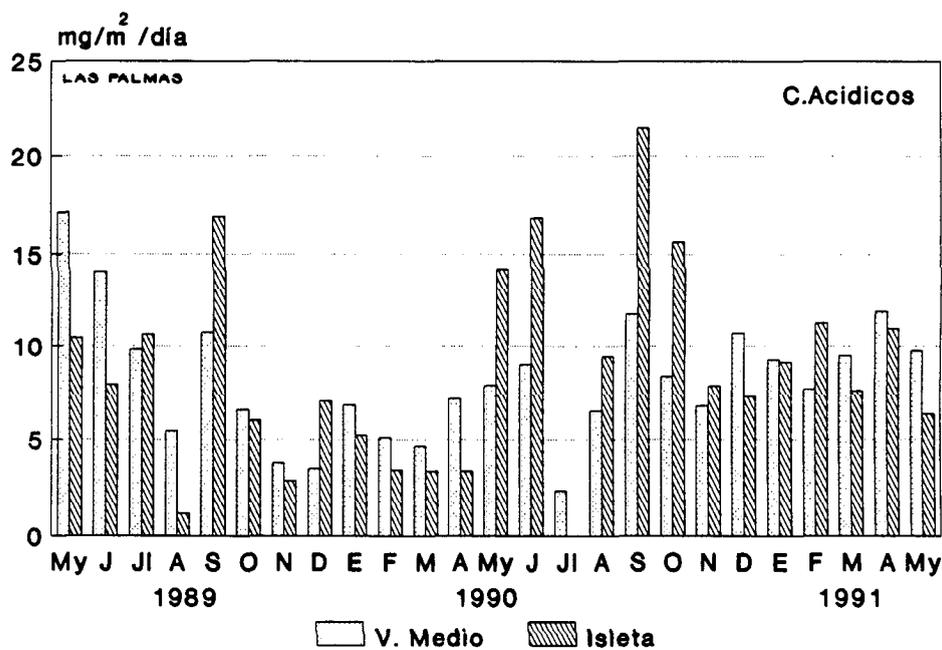


Fig. 4.152.- Distribución estacional de las concentraciones de c. neutros en la estación S.Ana.

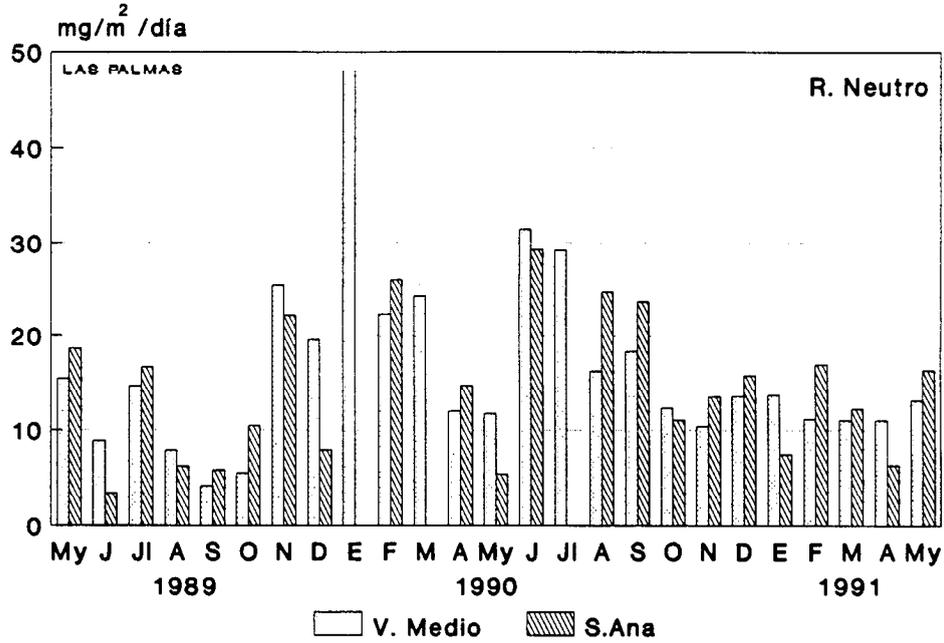


Fig. 4.153.- Distribución estacional de las concentraciones de c. neutros en la estación T.Morales.

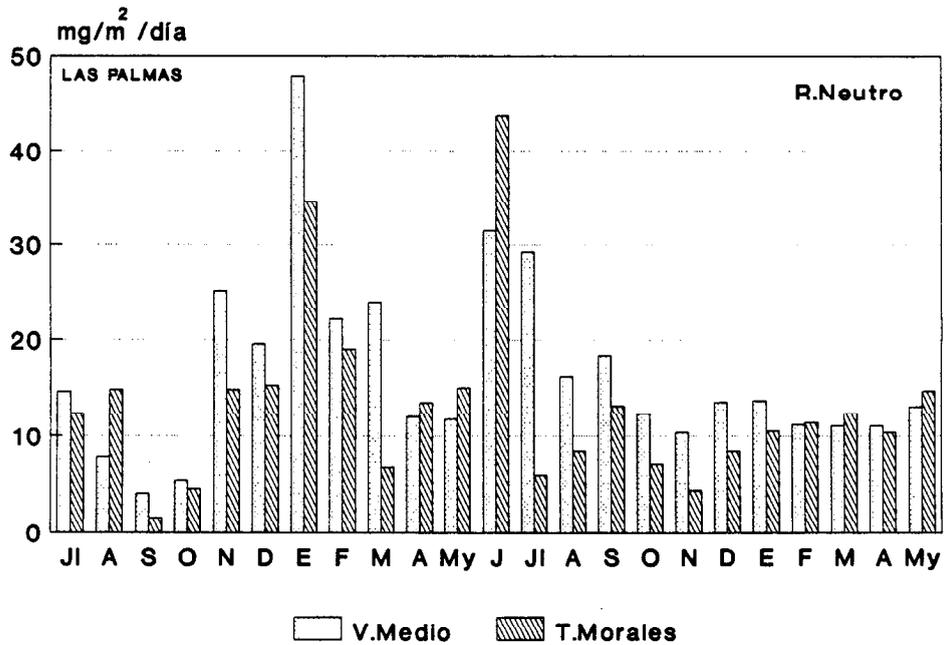


Fig. 4.154.- Distribución estacional de las concentraciones de c. neutros en la estación Cáritas.

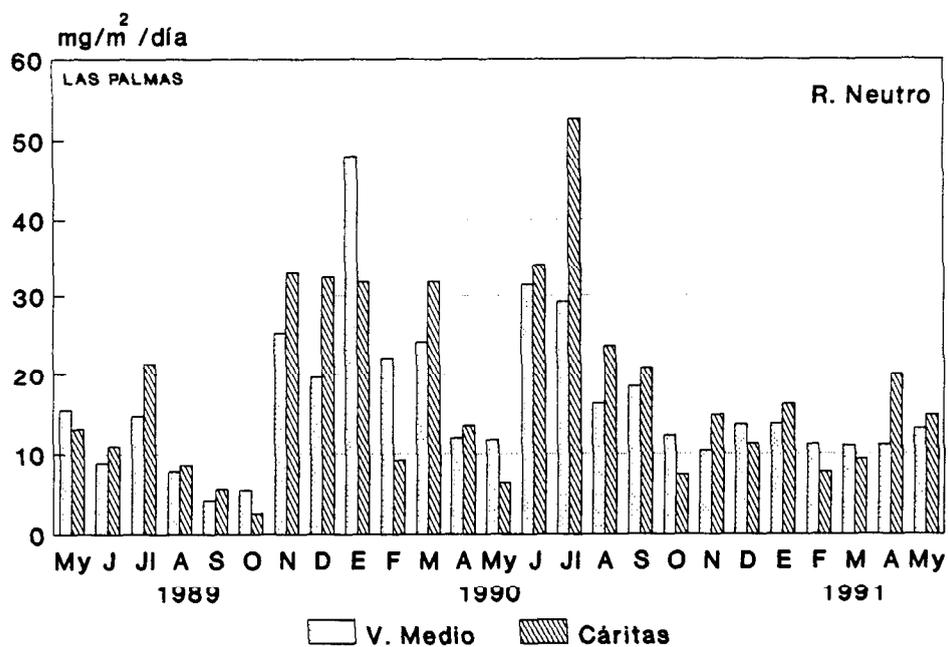
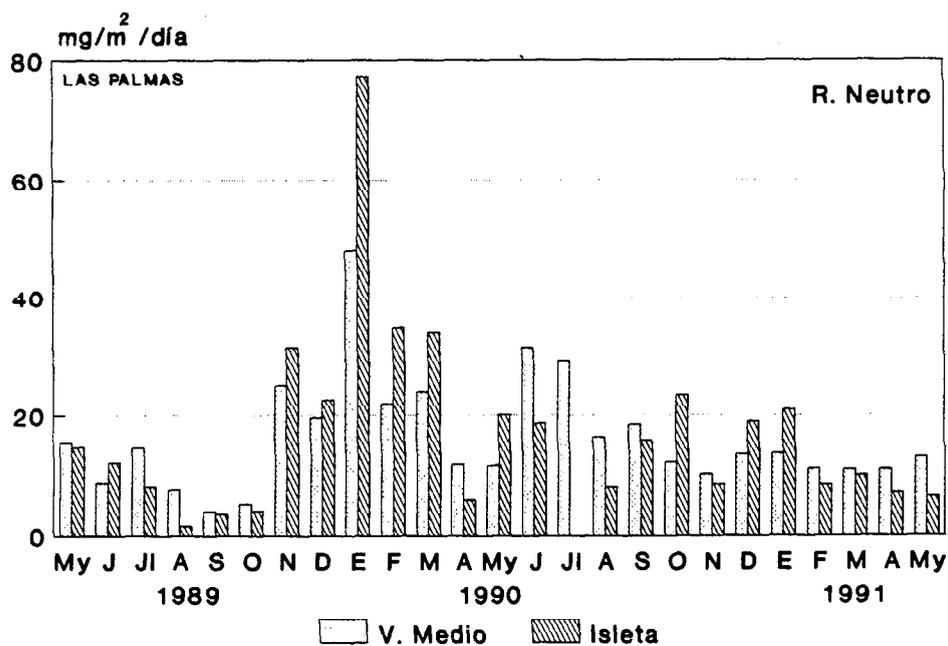


Fig. 4.155.- Distribución estacional de las concentraciones de c. neutros en la estación Isleta.



- ESTUDIO QUÍMICO DEL AEROSOL -

ECUACIONES DE PREDICCIÓN

4.10.- MODELOS DE PREDICCIÓN.

Una vez estudiados los aspectos más significativos que presenta el aerosol de la ciudad de Las Palmas, pretendemos en este apartado examinar las asociaciones cuantitativas que existe entre este aerosol y las variables meteorológicas, lo que en terminología estadística se conoce como análisis de regresión, con el fin de diseñar unas ecuaciones que nos permitan predecir las concentraciones de los dos grupos de partículas que forman nuestro aerosol: las sedimentables y las que se encuentran en suspensión, a las que además añadiremos por su especial relevancia la de los compuestos orgánicos en suspensión.

Para ello el primer problema importante que debemos resolver es el de determinar qué variables meteorológicas, del total de ellas se van a incluir en el modelo de regresión. Por tanto, es necesario tener una manera de determinar, de la lista inicial de variables, aquellas que parecen ser las mejores para describir el cambio en la respuesta promedio. De todos los existentes, el mejor método es, para $K = \text{número de potenciales variables de predicción}$, calcular y comparar todas las posibles 2^k ecuaciones de predicción. Con este proceso obtendremos una ecuación que no contiene ninguna variable de predicción; K ecuaciones cada una con una variable de predicción, $k(k-1)/2$ ecuaciones con dos variables de predicción y así sucesivamente.

Este procedimiento nos proporciona la oportunidad de evaluar y comparar todas las ecuaciones de regresión, y con base a la investigación de todas las discrepancias aparentes, debe surgir la mejor ecuación.

Uno de los índices más importantes a la hora de tomar una decisión entre una y otra ecuación de regresión en los que se denomina (en análisis de

regresión múltiple) como coeficiente de correlación múltiple definido como:

$$R^2 = SCR/STC$$

en donde

* SCR = Suma de cuadrados de la regresión.

* STC = Suma total de cuadrados.

y que mide la proporción total de la variación total de las observaciones con respecto a su media, atribuible a la ecuación de regresión estimada. En otras palabras, R^2 es una medida relativa de qué tanto de las variables de predicción incluidas en el modelo explican la variación de las observaciones.

Cuanto más cercano a la unidad sea el valor de R^2 mayor será la cantidad de la variación total que puede explicarse por medio de los términos que aparecen en el modelo, aunque por si mismo, R^2 , no puede validar el modelo propuesto, ni tener un valor de R^2 cercano a uno implica necesariamente que la ecuación de regresión estimada sea apropiada para predicción.

Esto significa que si bien éste índice sirve para indicar el potencial de las variables para explicar la variación de la respuesta, no comprueba si algunas lo hacen realmente, por lo que para encontrar los efectos individuales de las variables de predicción se utiliza el *principio de la suma de cuadrados extra*, que permite determinar la reducción en la suma de los cuadrados de los errores cuando se introduce un coeficiente adicional de regresión en la ecuación.

Por último, hemos de tener cuidado en que las variables seleccionadas estén correlacionadas. Aunque si la correlación entre las variables es pequeña, las consecuencias serán de índole menor, la existencia

de una correlación muy fuerte entre dos o más variables de predicción implicará que los resultados de la regresión sean ambiguos, especialmente con respecto a los valores de los coeficientes de regresión estimados. Un coeficiente de correlación muy alto entre dos o más variables de predicción constituye lo que se conoce como multicolinealidad.

Ecuaciones Encontradas.-

Teniendo en cuenta todo lo dicho, se han buscado las mejores ecuaciones que ajusten nuestros datos experimentales de materia sedimentable, partículas en suspensión y compuestos orgánicos contenidos en éstas últimas, habiéndose obtenidos las siguientes:

1.- Para la materia sedimentable

$$\text{Mat. Sed.} = (13699,36/\text{humedad}) - (16,10/T.\text{Rocío})$$

siendo el coeficiente de correlación $R^2 = 0,947$

2.- Para la materia total en suspensión (MST), se encuentra una ecuación que depende de la frecuencia media del viento en el primer cuadrante y de la temperatura mínima.

$$\text{MST} = 371,91 * \text{FMV1}^{-0.5} + 2,067 * \text{T.Minima}$$

siendo el coeficiente de correlación múltiple $R^2 = 0,918$

3.- Por último los compuestos orgánicos totales comprendidos en la materia en suspensión vienen ajustados por una ecuación en función de la presión

media y de la humedad, que posee un coeficiente de correlación múltiple $R^2 = 0,943$.

$$\text{Comp. Org. Tot.} = (0,245 \cdot \text{Presión Media}) - (2,476 \cdot \text{hum})$$

Como se puede apreciar hemos obtenido en todos los casos unas ecuaciones de predicción en función de sólo dos variables meteorológicas y con unos coeficientes de correlación bastante elevados.

Para poder observar la bondad de cada uno de los ajustes se han construido los histogramas de errores para cada serie de datos, con el fin de analizar el porcentaje de ellos que quedan definidos con errores inferiores al 25%, 50% y 75% según los casos.

También se han construido las gráficas, que representan las concentraciones calculadas por cada una de éstas ecuaciones frente a las concentraciones experimentales encontradas, los parámetros de cuyo ajuste son también indicativos de la bondad del modelo.

Los resultados obtenidos para el conjunto de observaciones se muestran en las Figuras 4.156 a 4.161 reflejándose en ellas unos resultados muy satisfactorios. Concretamente podemos observar como para la materia total en suspensión, MST, se predice más de un 60% de los casos con un error inferior al 25% y más del 90% con un error inferior al 50%. Para las partículas sedimentables el 62,5% de los casos son predichos con un error inferior al 25% alcanzando el 95% de los datos un error más pequeño del 50%. Y en lo que se refiere a los compuestos orgánicos el porcentaje asciende al 70,7% de los casos con un error inferior al 25%.

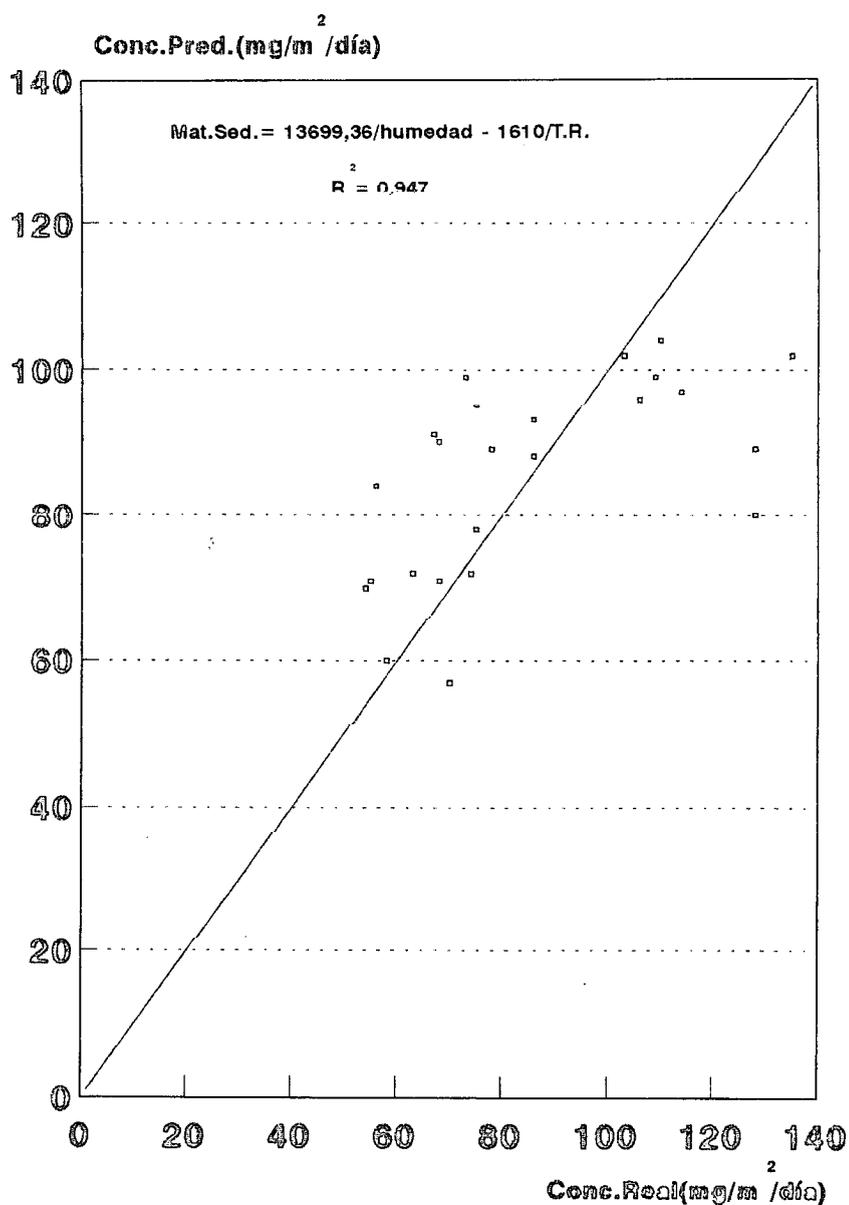


Fig. 4.156.- Diagrama que muestra el grado de ajuste de la ecuación de regresión múltiple expuesta en la predicción de la concentración de Materia Sedimentable en Las Palmas G.C.

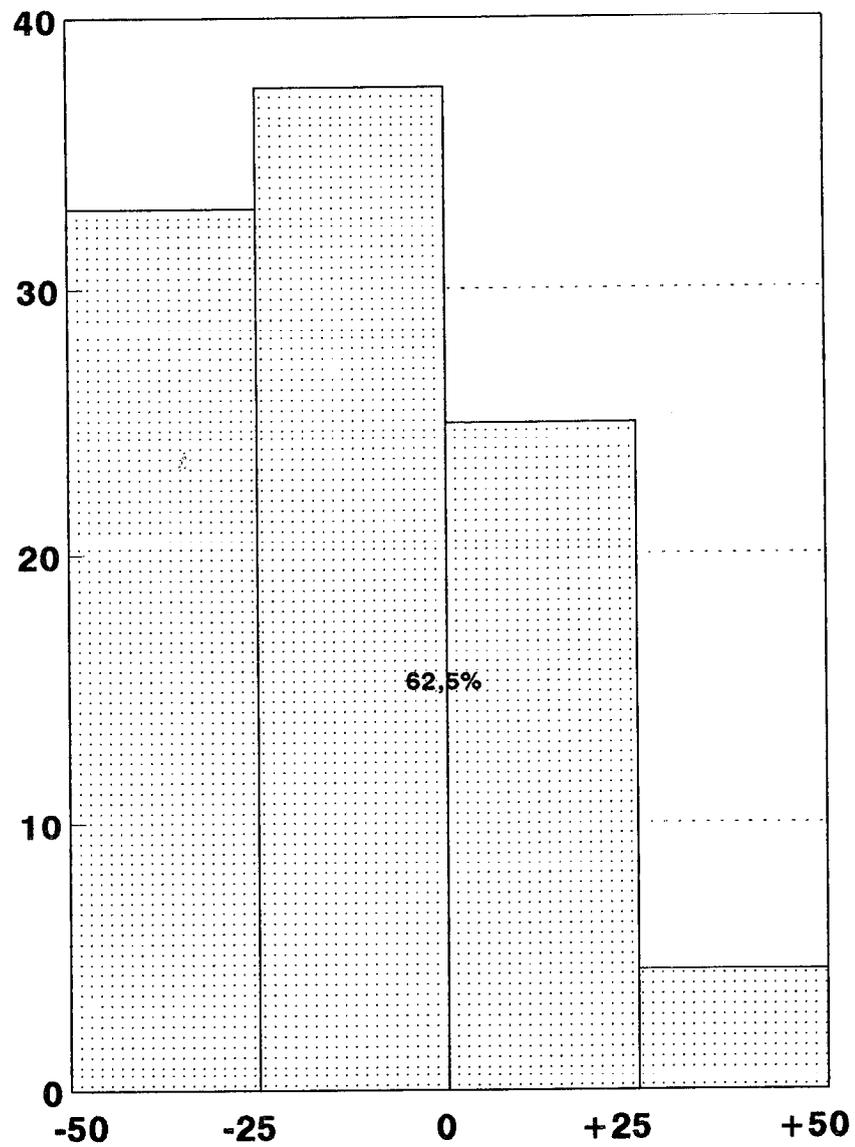


Fig. 4.157.- Histograma de errores para las concentraciones calculadas de Materia Sedimentable.

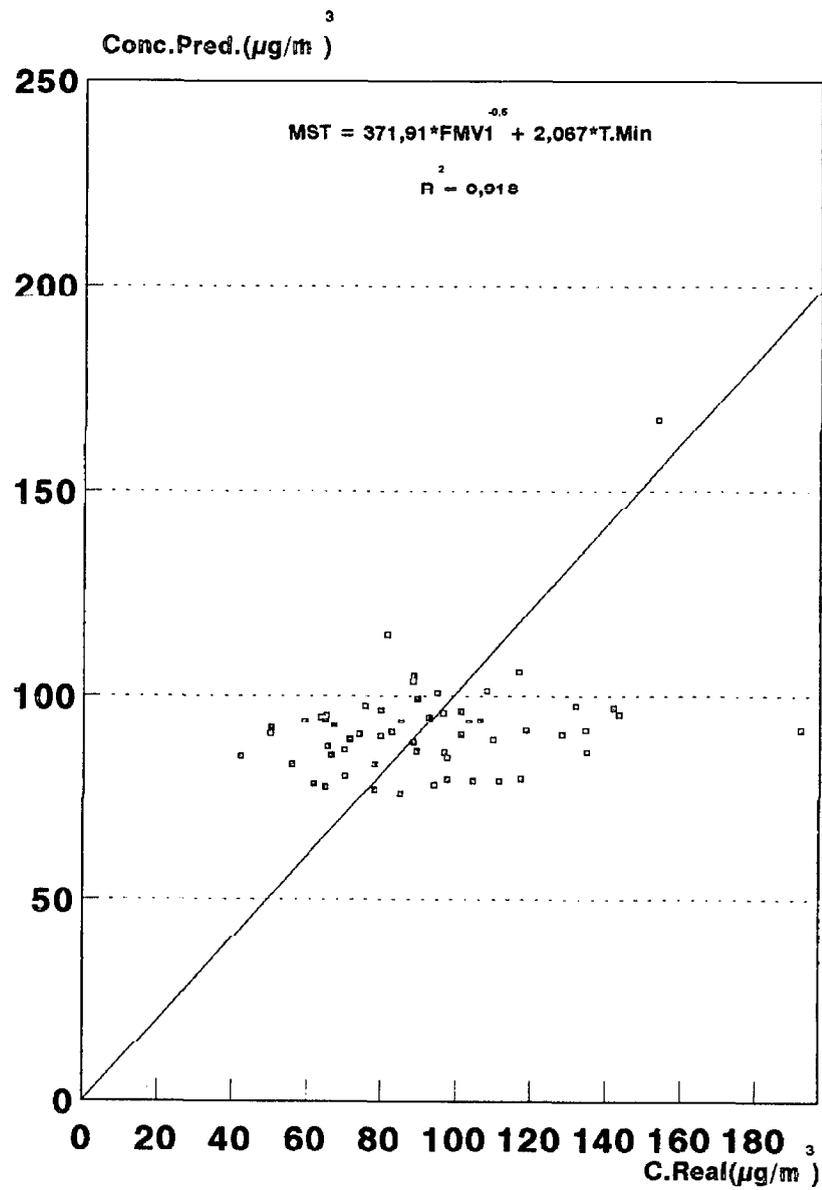


Fig. 4.158.- Diagrama en el que se muestra el grado de ajuste de la ecuación de regresión múltiple en la predicción de la concentración de Materia Total en Suspensión en Las Palmas G.C.

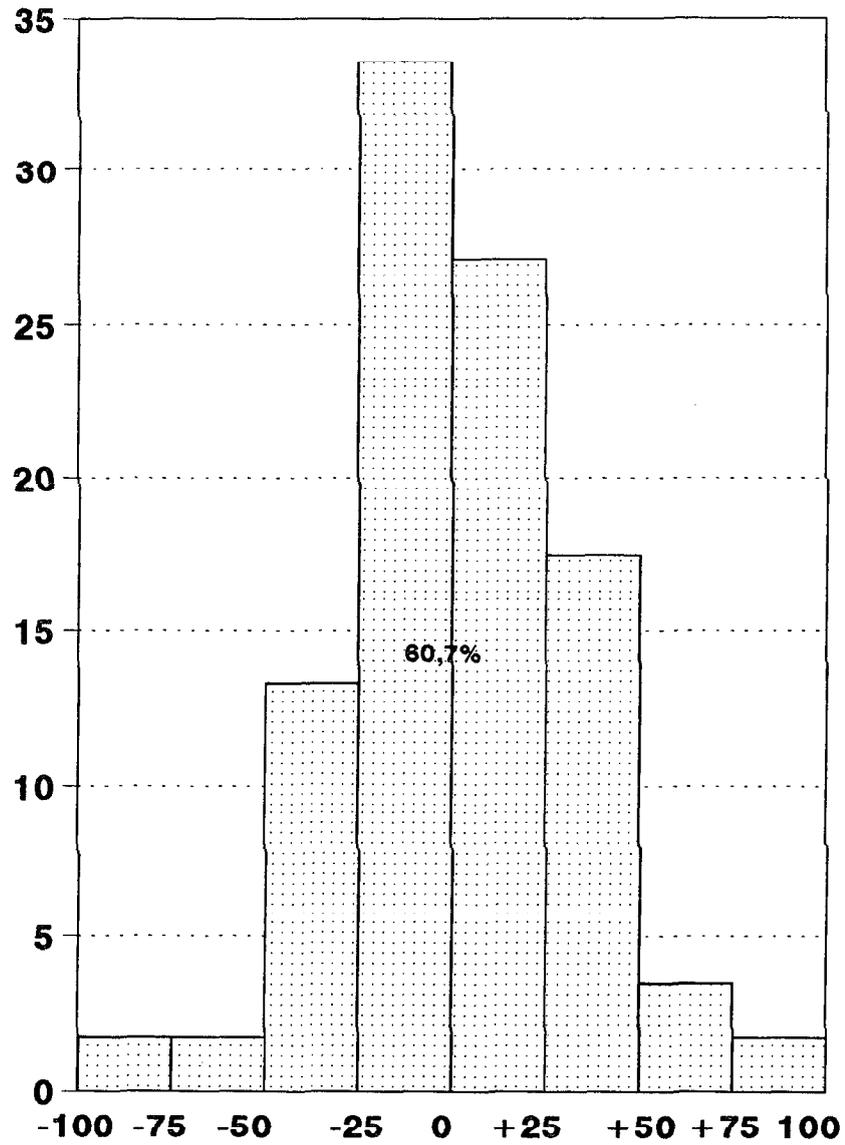


Fig. 4.159.- Histograma de errores para las concentraciones calculadas de Materia Total en Suspensión.

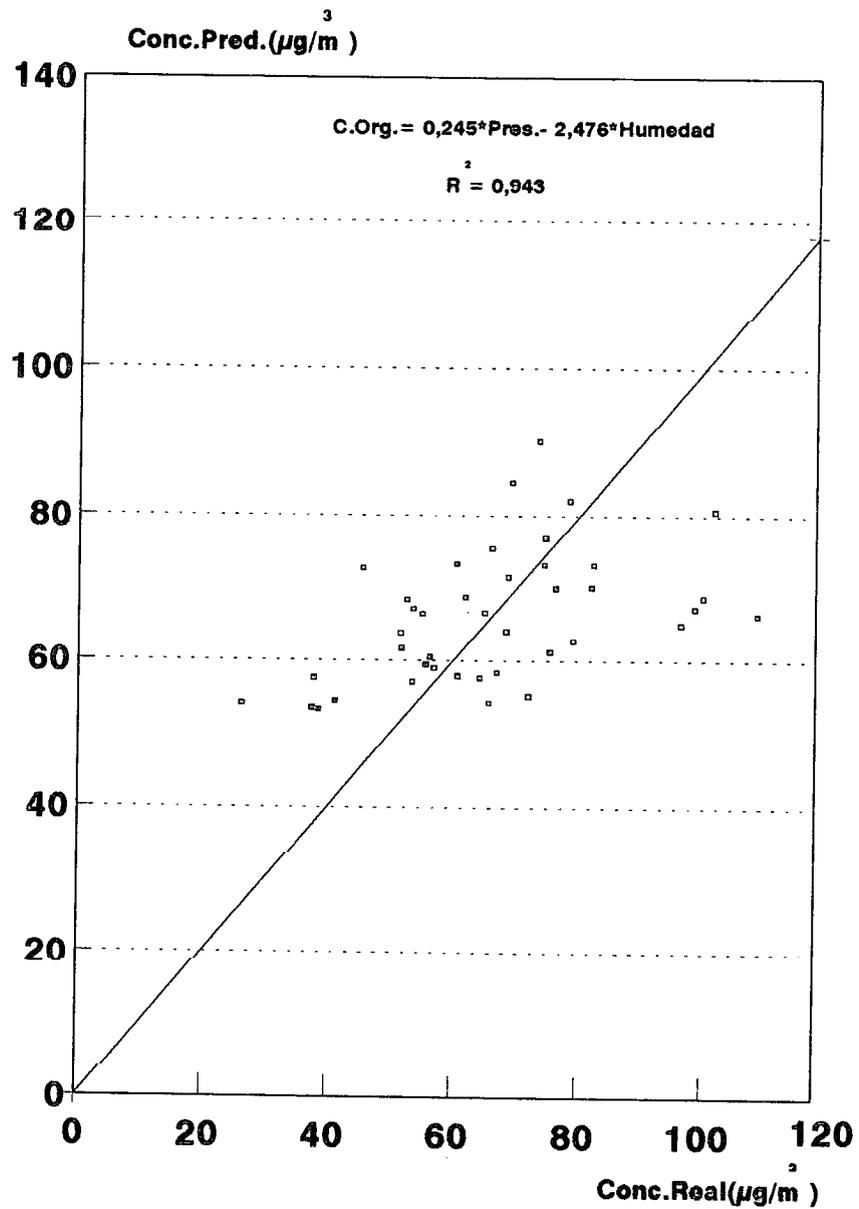


Fig. 4.160.- Diagrama en el que se muestra el grado de ajuste de la ecuación de regresión múltiple expuesta, en la predicción de las concentraciones de Compuestos Orgánicos en Las Palmas G.C.

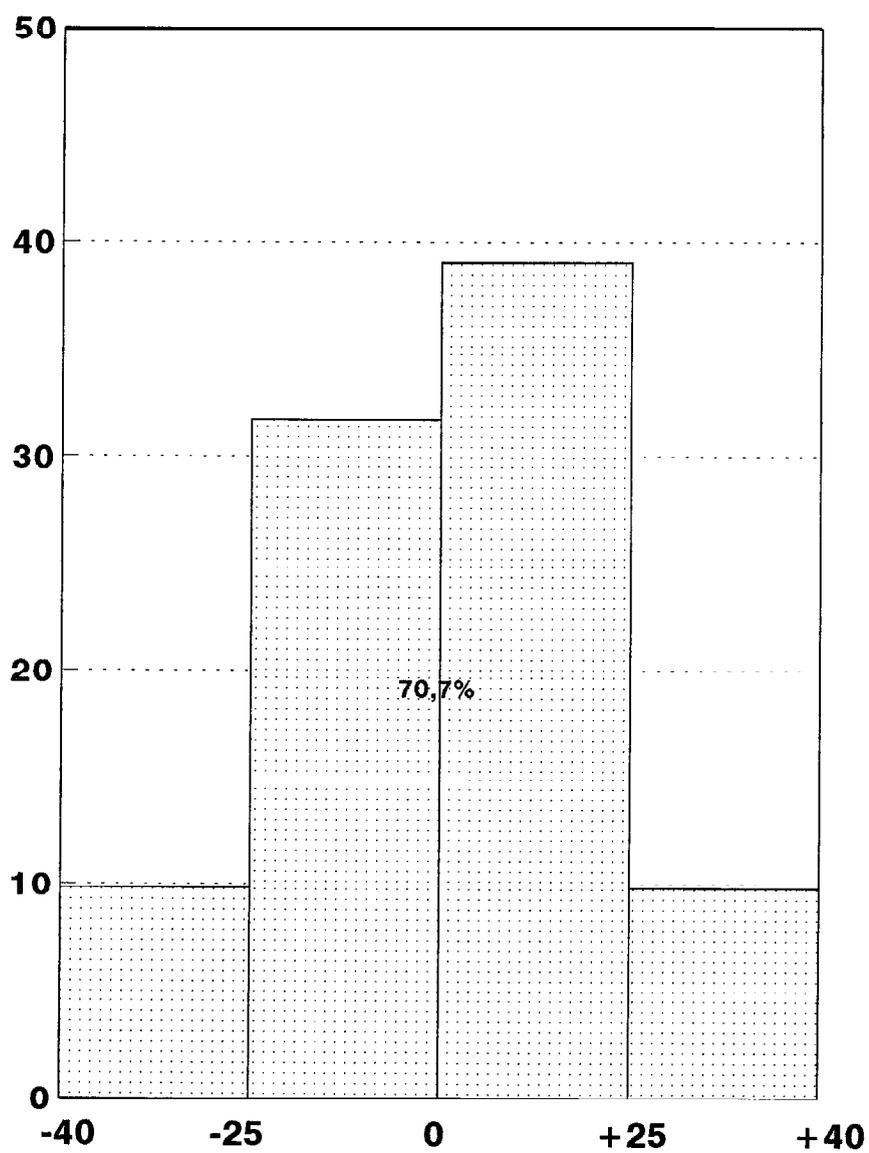


Fig. 4.161.- Histograma de errores para las concentraciones calculadas de Compuestos Orgánicos.

- CONCLUSIONES -

" Es detestable esa avaricia espiritual que tienen los que sabiendo algo, no procuran la transmisión de esos conocimientos "

Miguel de Unamuno (1864-1936)

A) PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN.

A.1.- Se ha procedido a la caracterización física de las partículas que se encuentran en la atmósfera de nuestra ciudad dividiéndose, según su tamaño, en seis grupos y obteniendo las concentraciones máscas relativas a los mismos.

A.2.- Utilizando dos criterios de clasificación para las partículas en función de su tamaño, propuestos por Whitby y Junguc, se ha podido definir el aerosol como de tipo marítimo con fuertes influencias naturales y antropogénicas.

A.3.- Estudiada la distribución máscas ésta ha resultado ser bimodal, correspondiendo uno de los modos a un aerosol de carácter natural y el otro a uno de tipo antropogénico.

A.4.- Para cada uno de los modos de distribución se ha encontrado una función matemática que lo ajusta de una manera muy razonable, obedeciendo el aerosol de origen antropogénico una función de Bessel modificada de orden cero y acoplándose muy bien a una parábola el aerosol de origen natural.

A.5.- Se constata que la humedad del ambiente desempeña un papel

importante en el tamaño de las partículas, provocando altos valores de humedad un aumento en la concentración de las partículas de mayor tamaño.

A.6.- Asumiendo para las partículas simetría esférica y densidad media de 2,6 g/cc se ha obtenido su distribución numérica, encontrándose una elevada concentración para las partículas comprendidas entre 0,01 y 0,31 μm .

A.7.- Se han establecido los niveles medios de concentración tanto de la materia en suspensión total como de los elementos metálicos Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Ni y Cu contenidos en ella, pudiéndose observar que estos últimos representan un 12% del total de partículas en suspensión. Estos aerosoles metálicos se han clasificado en función de su concentración en dos grupos, correspondiendo el denominado "elementos menores" a los aerosoles Pb, Cu y Ni con sólo un 3% del total, mientras que en el otro grupo domina el sodio con un 57%.

A.8.- Se ha realizado un análisis estadístico para determinar la ley de distribución que obedecen las concentraciones con el fin de poder conocer la frecuencia con la que se producen los distintos niveles de concentración, encontrando que tanto la MST como los diferentes aerosoles metálicos a excepción del níquel siguen con un grado de cumplimiento bastante elevado distribuciones logaritmo normales de 2 parámetros.

A.9.- A fin de conocer mejor la calidad de nuestro aire y poder comparar las concentraciones halladas con las establecidas en las normas

existentes se ha efectuado un Análisis de Tiempos Medios para la materia en suspensión total y para el aerosol plomo, que son de los aerosoles estudiados aquellos para los cuales la legislación española tiene establecidas normas de calidad. El modelo construido nos proporcionará información sobre concentración de contaminantes y número de días que se presentará dicha concentración, todo ello para el tiempo medio que se desee. En base al modelo, se ha podido concluir que no se alcanzan los valores de referencia fijados por la legislación española para ningún tiempo medio.

La comparación entre nuestras concentraciones de MST y los valores límites fijados por la OMS demuestra claramente que éstos son sobrepasados ampliamente en la ciudad de Las Palmas G.C..

A.10.- Se han construido las tablas de máximos anuales, para la MST y para el Pb, por medio de las cuales, es posible conocer la situación de estos aerosoles en cualquier momento posterior y diferente al estudiado. En otras palabras dichas tablas permiten hacer predicciones estadísticas para la población en estudio.

A.11.- Con el fin de poder predecir el origen primordial (natural o antropogénico) de los distintos aerosoles elementales, se han obtenido sus factores de enriquecimiento. En base a dichos factores se ha asignado carácter antropogénico a plomo, cobre y níquel mientras que hierro, sodio, potasio, calcio y magnesio presentan un origen claramente natural.

A.12.- Se ha utilizado una técnica de análisis multivariable denominada "Análisis de los Factores", con objeto de conocer las fuentes que contribuyen a la presencia en la atmósfera de cada uno de los aerosoles. Los resultados obtenidos nos llevan a precisar

a.- Un origen natural marino para los aerosoles Na y K.

b.- Origen natural terrestre para el Ca y Mg y Fe.

c.- Origen completamente antropogénico para Pb y Cu.

d.- Doble origen para el aerosol níquel; procede tanto de la corteza terrestre como de la combustión del fuel.

A.13.- Se ha realizado un estudio acerca de la variación espacial de cada uno de los aerosoles elementales en diferentes puntos de nuestra ciudad. El mismo indica que las emisiones automóbiles están fundamentalmente relacionadas con el aerosol plomo; no se observa para los demás elementos una variación espacial apreciable.

A.14.- En base a las concentraciones medias halladas se ha encontrado una ecuación algebraica la materia total en suspensión con las variables meteorológicas: Temperatura Mínima y Frecuencia Media del Viento en el primer cuadrante, que predice más del 60% de los casos con un error inferior al 25%.

A.15.- Siguiendo la metodología de Hoffman y Wynder se han separado los compuestos orgánicos contenidos en la materia en suspensión en tres grupos: Neutros, Básicos y Acídicos. El primero de ellos, a su vez, ha sido fraccionado en: Alifáticos, Aromáticos y Neutros.

A.15.- En base a las anteriores separaciones se han establecido las concentraciones medias de cada uno de los grupos y fracciones, pudiéndose resaltar que el grupo dominante es el Neutro con un 56% en peso del total de compuestos orgánicos, dominando dentro de este grupo la fracción alifática con un 70% de la totalidad de compuestos neutros.

A.16.- Se ha estudiado la ley de distribución que obedecen los diferentes compuestos orgánicos y se ha concluido mediante el análisis gráfico de la función de distribución acumulativa y la aplicación del Test de Kolmogorov-Smirnoff, que todos ellos responden a leyes de distribución logaritmo normales, para las que se han determinado los dos parámetros definidores.

A.17.- Estudiada la variación estacional de los diferentes grupos se ha puesto de manifiesto una apreciable disminución en las concentraciones correspondientes al grupo neutro en los meses de verano encontrándose que la misma se debe a la fracción alifática. Un análisis de componentes principales indica para dicha fracción una fuerte dependencia de la temperatura en el sentido de que las concentraciones de compuestos alifáticos aumentan a medida que disminuye la temperatura.

A.18.- Se ha buscado y encontrado una ecuación empírica en función de dos variables meteorológicas, que ajusta el 70,7% de las concentraciones de materia orgánica total con un error inferior al 25%.

B) PARTÍCULAS SEDIMENTABLES.

B.1.- En lo que concierne a la materia sedimentable se han estudiado por separado la fracción que se disuelve en agua, fracción soluble, y la denominada insoluble debido a que permanece en estado sólido.

Dentro de la fracción soluble se han encontrado cantidades apreciables de los elementos: sodio, potasio, calcio, magnesio y cinc estableciéndose los niveles medios de concentración de cada uno de ellos y observándose que los iones sodio y calcio con un 50% y un 36% respectivamente son los predominantes.

En la fracción insoluble se han establecido los niveles medios de concentración tanto de la materia total, MST, como de los iones metálicos: sodio, potasio, calcio, magnesio, hierro, cobre, níquel, plomo, cinc y cadmio, encontrándose que es el hierro, con un 38% el elemento mayoritario, mientras que el sodio que dominaba la fracción soluble, se encuentra ahora formando parte, con sólo un 3%, del grupo de componentes minoritarios que engloban también Pb, Zn, Cd, Ni y K.

B.2.- Se han hallado los factores de enriquecimiento de los elementos metálicos contenidos en la fracción insoluble, pudiéndose apreciar un enriquecimiento claro de los iones plomo, cobre, cinc y cadmio que denota el carácter antropogénico de ellos.

B.3.- Se han estudiado, para las dos fracciones, tanto la variación estacional como la variación espacial de todos los elementos analizados encontrándose como rasgos más significativos:

- Un aumento del 30% en 1990 en las concentraciones de todos los elementos solubles frente a las encontradas el año anterior. Estas concentraciones aumentan de una manera significativa cuando coinciden notables calimas e importantes lluvias.

- Las concentraciones de iones cinc (materia soluble) se ve altamente favorecida por las lluvias, notándose un decremento importante en los días de calima.

- Se encuentra una gran variabilidad mensual en las concentraciones de materia sedimentable total, siendo la estación de Cáritas la que presenta los valores máximos de concentración, obteniéndose además prácticamente para todos los elementos los valores máximos en esta estación.

B.4.- Se han separado, utilizando el procedimiento de Hoffman y Wynder ya citado, los compuestos orgánicos contenidos en la fracción insoluble y establecido las concentraciones medias mensuales de cada uno de los tres grupos en que se han dividido habiéndose observado como los residuos

neutros ocupan un lugar preponderante con un 50% del total.

Asimismo un estudio cuantitativo de las concentraciones obtenidas en cada una de las estaciones no ofrece diferencias significativas entre ninguna de ellas lo que permite asegurar una regularidad en la concentración de éstos compuestos en toda la ciudad.

B.5.- Se ha buscado y encontrado, mediante examen de las asociaciones cuantitativas existentes entre las concentraciones totales de materia sedimentable y diversas variables meteorológicas, una ecuación empírica de predicción para la materia sedimentable total que ha sido capaz de predecir el 62,5% de los casos con un error inferior al 25%.

- BIBLIOGRAFÍA -

" El país está comprendiendo que la crisis del medio ambiente es global. Ahora hace falta señalar con precisión las fuentes de la degradación y llevar a cabo una acción enérgica con el fin de mejorar la calidad de vida. "

Declaración conjunta de jefes de grupos norteamericanos defensores del medio ambiente (1971).

1. **ALBERT R.E., LEWTAS J., NESNOW S., THORSLUND T.W., ANDERSON E.**, " *Comparative Potency Method for Cancer Risk Assessment: Application to Diesel Particulate Emissions*", Risk Anal., 3, 101-117. (1983).
2. **ALBERT R.E.**, " *Toxic Substances in the Atmospheric Environment: Discussions Papers*", J. Air Pollut. Control. Assoc., 33, 836-837. (1983).
3. **ALSHULLER A.P.**, " *Analysis of Organic Pollutants*," Air Pollution, A.C.Stern ed., Vol.2, Academic Press, New York, 115-145. (1968).
4. **ALSHULLER A.P.**, *Analytical Chemistry: Key to Progress on National Problems*, (eds Meinke y Taylor). Nat. Bur. Stand. (U.S.), Spec. Publ. 351, (1972).
5. **BAGILL P.**, *The Effects of Air Pollutants on Farm Animals*, Air Pollution Handbook, (1956).
6. **BALL D.J.**, " *Some Measurements of Atmospheric Pollution by Aerosols in an Urban Environment*," Proc. Analyt. Div. Chem. Soc., August, 203-208, (1977).
7. **BENNER B.A., GORDON G.E.**, " *Mobile Sources of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Roadway Tunnel Study*," Environ. Sci. Technol., 23, 1269-1278, (1989).
8. **BENKALA K., SEINFELD J.H.**, " *On Frequency Distributions of Air Pollutants Concentrations*", Atmos. Environ., 10, 941-950, (1976).
9. **BERGER P., FAUGERE J.G., DUFOIR J.**, " *Etude de la Composante Particulaire de la Pollution Atmosphérique dans la Région Bordelaise*," Pollut. Atmos., Janvier-Mars, 12-19, (1981).

10. **BEYER M.**, "Preparation of Metallic Air Pollutants for Atomic Absorption Analysis", Atomic Absorption Newsletter, 8, January-February, 23, (1969).
11. **BLANCHARD D.C.**, *Air-Sea Exchange of Gasses and Particles*, Liss P.S. Ed.; Riedel Publish Co: Dorchecht, The Nederlands, P.407, (1983).
12. **BOURBON P., ESCLASSAN J.**, "Etude Comparative et Statistique des Concentrations de HAP en Site Industrial et Urbain," Pollut. Atmosp., Janvier-Mars, 36-42, (1986).
13. **COVERT D.S., WAGGONER R.E., WEISS N.C.**, "Atmospheric Aerosols, Humidity and Visibility", Adv. Environ. Sci. Technol. 19, 559, (1980).
14. **DAUTREBANDE L.**, *Microaerosols*, 58-85. Academic Press, New York. (1962).
15. **DAWSON S.V., CABRERA H., KADO N.Y.**, "Toxic Substances in the Atmospheric Environments: Discusion Papers.", J. Air Pollut. Control Assoc., 33, 827-831, (1983).
16. **DUFFUS J.H.**, "Toxicología Ambiental". Omega. Barcelona. (1983).
17. **ELICHEGARAY C., VIE LE SAGE R., GRUBIS B., COLIN J.L.**, "Le Rapport Br/Cl dans L'Aerosol Atmosphérique Comme Traceur de la Pollution Automobile," Pollut. Atmos., Janvier-Mars, 37-41, (1982).
18. **ESTEVAN BOLEA M.T.**, *Las Evaluaciones del Impacto Ambiental*, Cuaderno del CIFCA, (1976).
19. **EVELYN J.E.**, *Fumifugium: Or the Inconvenience of the Air and Smoke of London Dissipated*", Published by His Majesty´s Command.,(1661).

20. **FAGNANI F., FAGNANI J., LOCHARD J., OUDIZ A.**, *Gestion des Risques, Milieu de Travail et Environnement: Elements de Convergence*", CEPN, Fontenay-aux-Roses. (1985).

21. **FAIRWEATHER J.H., SIDLOW A.F., FAITH W.C.**, *J. Air Pollut. Contr. Ass.* 15, 345 (1965).

22. **FEUGUIER A., GATEAU P.**, "*Formation des Pollutants Particulaires dans la Combustion des Hydrocarbures*," *Pollut. Atmosp.*, Avril-Juin, 184-189, (1989).

23. **FINLAYSON-PITTS B., PITTS J.N.**, *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, A Wiley - Interscience Publication. John Wiley & Sons. New York. (1986)

24. **FLAMENT P. et Al.**, "*Les Retombées Atmosphériques sur le Littoral Nord-Pas-de-Calais*," *Pollut. Atmosp.*, Octobre-Décembre, 262-270, (1984).

25. **FLYGER HANS, PALMGREN F., KEMP K.**, *Air Pollution in Copenhagen. Element Analysis and Distribution of Aerosols*, Danish Atomic Energy Commission, (1976).

26. **FORDYCE J.S.**, *Proceedings of the Second Federal Conference on the Great Lakes*, 130-154, (1976).

27. **FRIEDLANDER S.K.**, *Smoke, Dust and Haze. Fundamentals of Aerosol Behavior*, J. Wiley and Sons, N.Y., London, (1977).

28. **GARZON RUIPEREZ L. et al.**, "*Evolución de los Núcleos de Aitken en la Atmósfera de un Nucleo Urbano*," *Anales de Física*, 80, 87-94, (1984).

29. **GEORGOPOULOS P.G., SEINFELD J.H.**, "*Statistical Distributions of Air Pollutant Concentrations*," *Environ. Sci. Technol.*, 16, 401A-416A, (1982).

30. **GIBBONS D., LAMBIE D.A.**, *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. IIC (eds C.L.Wilson and D.W.Wilson), Elsevier, Amsterdam, (1971).
31. **GOLDSTEIN B.D.**, " *Critical Review of Toxic Air Pollutants - Revisited*", J. Air Pollut. Control. Assoc., 36, 367-370, (1986).
32. **GREENBURG L. et al.**, " *Benzene Poisoning in the Rotogravure Printing Industry in New York City*," J. Ind. Hyg. Toxicol., 21, (8), 395, (1939).
33. **HANEL,G.**, " *The Properties of Atmospheric Aerosol Particles as Function of the Relative Humidity at the Thermodynamic Equilibrium with the Surrounding Moist Air*" Advances in Geophys. 19, 73-188, (1976).
34. **HARMAN H.H.**, *Modern Factor Analysis*, The University of Chicago Press., Chicago 60637, (1976).
35. **HARRISON P.R., MATSON W.R., WINCHESTER J.W.**, Atmos. Environ. 5, 613, (1971).
36. **HEIDAM N.H.**, " *Atmospheric Aerosol, Factor Models, Mass and Missing Data.*" Atmos. Environ., 16, 1923-1931, (1983).
37. **HENRY R.C., HIDDY G.M.**, " *Multivariate Analysis of Particulate Sulfate and Other Quality Variables by Principal Components. Part.I. Annual Data from Los Angeles and New-York.*" Atmos. Environ., 13, 1581-1596, (1979).
38. **HIDY, G.H.**, *Aerosols. An Industrial and Environmental Science*", N.Y., Academic Press, (1984).
39. **HILDEMANN L.M., MARKOWSKI G.R., CASS G.R.**, " *Chemical Composition of Emissions from Urban Sources of Fine Organic Aerosol*", Environ. Sci. Technol., 25, 744-759, (1991).

40. **HINDS, W.C.**, *Aerosol Technology*, Wiley, N.Y., (1982).
41. **HOFFMAN D., WYNDER E.L.**, "Organic Particulate Pollutants", *Air Pollution*, A.C.Stern, ed, Vol. 2, 361-455, Academic Press, N.Y., (1977).
42. **HOOPER R.P., PETERS N.E.**, "Use of Multivariate Analysis for Determining Sources of Solutes Found in Wet Deposition in the United States," *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1263-1286, (1989).
43. **ISHINISHI N.**, *Carcinogenic and Mutagenic Effects of Diesel Engine Exhaust*, Elsevier, (1986).
44. **JACKLEVIC J., GATTI R.C.**, *Aerosol Analysis for the Regional Air Pollution Study. Final Report*, (1980).
45. **JUGUET B., COVIAUX F., LE MOULLEC Y y FESTY B.**, "Etude de la Fraction Minérale de l'aérosol urbain à Paris. Bilan d'une surveillance prolongée," *Pollut. Atmos*, Janvier-Mars, 3-12, (1984).
46. **JUNGE C.E.**, *Air Chemistry and Radioactivity*, N.Y., Academic Press, (1963).
47. **KAUPPINEN E.I., PAKKANEN T.A.**, "Coal Combustion Aerosols: A Field Study," *Environ. Sci. Technol.*, 24, 12, 1811-1818, (1990).
48. **KHANDEKAR R.N., KELKAR D., VOHRA K.G.** "Lead, Cadmium, Zinc, Copper and Iron in the atmosphere of Greater Bombay," *Atmos. Environ.* 14, 457-461, (1980).
49. **KLOKE A., LEH H.O.**, *First European Congress on the Influence of Air Pollution on Plants and Animals*, *Air Pollut. Proc.*, 259-268, (1969).
50. **KRATOCHVIL B., WALLACE D., TAYLOR J.**, "Sampling for Chemical Analysis," *Anal. Chem.*, 56, 113R-126R, (1984).

51. KOTIN P., FALK H.L., MADER P., THOMAS M., "Aromatic Hydrocarbons. I. Presence in the Los Angeles Atmosphere and the Carcinogenicity of Atmospheric Extracts" , Arch. Ind. Hyg., 9, 153, (1954).
52. KOWALCZYK G.S., GORDON G.E., RAGINGROVER S.W., "Identification of Atmospheric Particulate Sources in Washinton, D.C. Using Chemical Element Balances", Environ. Sci. Technol., 16, 79-90, (1982).
53. LARSEN R.I., " A Mathematical Model for Relating Air Quality Measurements to Air Quality Standards", EPA Publications N° A-89, Research Triangle Park, North Carolina. (1971).
54. LEPLAY A., " Analyse en Composantes Principales des Données Journalières de pollution Atmosphérique et de Météorologie Enregistrées dans la Région Grenobloise d'Octobre 1980 á Mars 1981," Pollut. Atmos., Octobre-December, 277-285, (1983).
55. LEWTAS J., " Mutagenic Activity of Diesel Emissions. Toxicological Effects of Emissions from Diesel Engines", Elsevier Biomedical, 242-264. (1982).
56. LEWTAS J., " A Retrospective View of the Value of Short-Term Genetic Bioassays in Predicting the Chronic Effects of Diesel Soot", in Ishinishi N. et al (Eds), Carcinogenic and Mutagenic Effets of Diesel Engine Exhaust, Elsevier, 119-140, (1986).
57. LOPEZ CANCIO J., POLO CONDE F.A., "Situación de la Contaminación Atmosférica en Las Palmas durante 1982 y 1983. Análisis de los Factores Principales." Afinidad, 426, 74-80, (1990).
58. MASCLLET P., NIKOLAU K., MOUVIER G., "Optimizati3n d'une méthode d'échantillonnage et d'analyse des hydrocarbures polyaromatiques dans l'air, sur des prélèvements d'une heure," Pollut. Atmos., Juillet-Septembre, 175-184, (1982).

59. MACDONALD C., DUNCAN H.J., "Enrichment Factors as an Indication of Air Pollution Source". Analytical Proceediment (Royal Society of Chemistry) 17 (9), 359-361, (1980).

60. MACDONALD C., DUNCAN H.J., "Variability of Atmospheric Levels of Metals in an Industrial Environment", J. Environ. Sci. Health A13, 9, 687-695, (1978).

61. MACDONALD G.L. *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. IIC (eds. C.L:Wilson and D.W.Wilson), Elsevier, Amsterdam. (1971).

62. MACFARLAND A.R., RODHES C.E., "Characteristics of Aerosol Samplers Used in Ambient Air Monitoring," 86th National Meeting, Amer. Inst. of Chem. Eng., (1979).

63. MACKINTOSH P.G., "Clinical Manifestations and Surgical Treatment of Lead Poisoning in the Horse," J. Am. Vet. Med. Assoc., 74, (1929).

64. MASCLET P., BEYNE S., BRESSON, MOUVIER, "Evaluation des Contributions Respectives des Principales Sources de HAP dans l'Atmosphere," Pollut. Atmos., Juillet-Septembre, 197-201, (1986).

65. MASEY F.J., "The Kolmogorov-Smirnoff Test for Godness of Fit", J. Amer. Statistical Assoc. 46, (1951).

66. MASON B., *Principios de Geoquímica*. Ediciones Omega S.A., Barcelona, (1960).

67. MESZAROS E, *Atmospheric Chemistry: Fundamental Aspects*, Elsevier Scientific Publishing Comp. Amsterdam, (1981).

68. MESZAROS A., "The number Concentration and Size Distribution of the Soot Particles in the 0.02-0.05 Radius Range at Sites of Different Pollution," The Science of the Total Environment, 36, 283-288, (1984).

69. METCALFE P.J., "Organolead Compounds in the Atmosphere," Analytical Procediment, 26, (1973).
70. MUKHERJEE A.K., CHAKRABORTY M.K., "Particulate Pollution in Jharia Coalfield," Indian J. Environ. Hlth, 26, 212-227, (1984).
71. NOLL K.E., MUELLER P.K., IMADA M., "Visibility and Aerosol Concentration in Urban Air", Atmos. Environ., 2, 465, (1968).
72. NOVAKOV T., CHANG S.G., DOD R.L., "Application of ESCA to the Analysis of Atmospheric Particulates", Contemporary Topics in Analytical and Clinical Chemistry, Vol 1, D.M.Hercules, G.M.Hieftje, L.R.Snyder, M.A. Evenson, Eds Plenum Press, New York, 249-286, (1977).
73. OMS. International Agency for Research of Cancer, *Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples*, (1979).
74. ORTIZ C.J., PRENDEZ B.M., "Le Choix des Eléments utilisables dans la normalization des concentrations," Pollut. Atmos. 91, 231-234, (1981).
75. PAREKH P.P., HUSAIN L., "Trace Element Concentrations in Summer Aerosols at Rural Sites in New York State and their Possible Sources", Atmos. Environ. 15, 9, (1981).
76. PATTERSON E.M., GILLETTE D.A., "Communalities in Measured Size Distributions for Aerosols Leaving a Soil Derived Component", J. Geophys. Res., 82, 2074-2802, (1977).
77. PIERSON W.R., BRACHCZEK W.W., "Particulate Matter Associated with Vehicles on the Road: II", Aerosol Sci. Technol., 2, 1-40, (1983).
78. PURDUE L., THOMPSON R., "Determination of Organic and Total Lead in the Atmosphere by Atomic Absorption Spectrometry," Anal. Chem., 45, 527-530, (1973).

79. RAMOS M.C., SANCHEZ M.L., "Determinación de Cd, Cr, Ni y V en las Partículas Atmosféricas por Absorción Atómica con Cámara de Grafito," *Química Analítica*, 6, 481-489, (1987).

80. RAMOS M.C., SANCHEZ M.L., "Utilización de la Absorción Atómica para la medida de Elementos Traza en la Atmósfera," *Anales de Química*, 75-79, (1988).

81. RAMOS M.C., SANCHEZ M.L., "Análisis Multivariante en la Identificación de Fuentes de Elementos Traza Atmosféricos," *Anales de Química*, 85, 26-31, (1988).

82. RAMOS MARTIN M.C. *Estudio del Comportamiento de Algunos Elementos Traza en Valladolid - Propuesta de un Modelo Empírico de Predicción para el Plomo*, Tesis Doctoral, Valladolid,(1985).

83. RANCITELLI L.A., COOPER J.A., PERKINS R.W., " *Comp. Stud. Food Environ. Contam.* ", Proc. Symp., 431, (1974).

84. RENOUX A., "Les Aérosols dans Notre Environnement," *Pollut. Atmos.*, Juillet-Septembre, 277-283, (1988).

85. ROBINSON E., LUDWIG F.L., *J. Air Pollut. Contr. Ass.*, 17, 664, (1967).

86. SAHA A., DAS N., "A Statistical Analysis of Air Pollution Data from Five Sampling Stations in Southern Bengal," *Proc. Indian Natn. Sci. Acad.*, 48, 2, 144-160, (1982).

87. SELVIN S., RAPPAPORT S.M., " A Note on the Estimation of the Mean Values from a Lognormal Distribution," *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 50, 627-630, (1989).

88. SANCHEZ, J.L., *Aplicación del Modelo de Pluma Gaussiana al Estudio de la Contaminación Fluorada en Valladolid*", Tesis Doctoral. Univ. Valladolid. (1982).

89. **SCHROEDER H.A.** " *A Sensible Look at Air Pollution by Metals*", Arch. Environ. Health 21, 798-806, (1970).
90. **SHANI GAD, HACCOUN A., KUSHELEVSKY A.**, "*Aerosol and Air Pollution Size Distribution*," Atmos. Environ., 18, 10, 2223-2229, (1984).
91. **SHAPIRO I.M., MITCHELL G., DAVIDSON I., KATZ S.K.**, "*The Lead Content of Teeth*", Arch. Environ. Health 30, 483-486, (1975).
92. **SHRINER R.L., FUSON R.C., CURTIN D.Y.** *The Systematic Identification of Organic Compounds*, Wiley, New York, (1965).
93. **STEVENS R.K., DZUBAY T.G., SHAW R.W. Jr, Mc CLENNY W.A., LEWIS C.W., SILSON W.E.**, "*Characterization of the Aerosol in the Great Smoky Mountains*", Environ. Sci. Technol., 14, 1491, (1980).
94. **SVERDRUP G.M., WHITBY K.T., CLARK W.E.**, "*Characterization of California Aerosols-2. Aerosol Size Distribution in the Mojave Desert*", Atmos. Environ., 9, 483-494, (1975).
95. **TAMPIERI F., TOMASI C.**, "*Size Distribution Models of Fog and Clouds Droplets in Terms of the Modified Gamma Functions*", Tellys 28, 333-347, (1976).
96. **TEPPET L.B., LEVIN L.S.**, "*A survey of Air and Population Lead Levels in Selected American Communities.*", Final Report, University of Cincinnati, (1972).
97. **THOMPSON R.J., MORGAN G.B., PURDUE J.**, "*Analysis of Selected Elements in Atmospheric Particulate matter by Atomic Absorption*", Atomic Absorption Newsletter, 9, 53-57, (1970).
98. **United States Environmental Protection Agency.** Research Triangle Park, N.C., (1980).

99. VALERO RODRIGUEZ F., *Características Fundamentales de la Contaminación Ambiental por el Aerosol Hierro bajo la Influencia de Parámetros de Limpieza*, Tesis Doctoral. (1982).

100. VAN MALDEREN H., ROJAS C., VAN GRIEKEN R., "Characterization of Individual Giant Aerosol Particles above the North Sea", *Environ. Sci. Technol.*, 26, 750-756, (1992).

101. VASCONCELOS M., SOUSA S., MACHADO A., "Determination of Lead and Copper in Atmospheric Aerosols by Potentiometric Stripping Analysis," *Analisis*, 16, 140-146, (1988).

102. VIALA A. et al., "Approche Méthodologique du dosage du plomb, du cadmiun et du chrome dan les Poussières Atmosphériques par Spectrophotométrie D'Absorption Atomique sans Flamme," *Pollut. Atmos.* 78, 115-119, (1978).

103. VIALA A., "Inventaire de la Pollution Atmosphérique a Marseille de 1973 a 1979," *Pollut. Atmos.*, 89, Janvier-Mars, 20-30, (1981).

104. VIALA A. et al., "Mesure de Quatre Métaux-Trace (Pb,Cd,Cr,Zn) dans les Poussieres Atmosphériques a Marseille de 1977 á 1979," *Pollut. Atmos.* 91, Juillet-Septembre, 207-222, (1981).

105. WHITBY K.T., "Characterization of California Aerosols-I. Size Distribution of Freeway Aerosol", *Atmos. Environ.*, 9, 463-482, (1975).

106. WHITBY K.T., "The Physical Characteristics of Sulfur Aerosols" *Atmos. Environ.*, 12, 135-159, (1978).

107. WHITBY K.T., SVERDRUP G.M., "California Aerosols : Their Physical and Chemical Characteristics", *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 10, 477, (1980).

108. **WILKERSON C.W., COLBY S.M., REILLY J.P.**, "*Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Gas Chromatography/Laser Ionization Mass Spectrometry with Picosecond and Nanosecond Light Pulses*," Anal. Chem., 61, 2669-2673, (1989).
109. **WILLEKE K., WHITBY K.T., CLARK W.E., MARPLE V.A.**, "*Size Distribution of Denver Aerosols - a Comparison of Two Sites*", Atmos. Environ., 8, 609-633, (1974).
110. **WILLEKE K., WHITBY K.T.** "*Atmospheric Aerosols: Size Distribution Interpretation*", J. Air Pollut. Control Ass., 25, 529-534; (1975).
111. **WILLEKE K.** "*Generation of Aerosols*", Ann Arbor Science Pub, Ann Arbor, MI, (1980).
112. **WILLEKE K, BARON P.A.**, "*Sampling and Interpretation Errors in Aerosol Monitoring*", Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 51, 160-168, (1990).
113. **WYNDER E.L., HOFFMAN DIETRICH**, "*Some Laboratory and Epidemiological Aspects of Air Pollution Carcinogenesis*," Journal of the Air Pollution Control Association, 15, 155-159, (1965).
114. **XHOFFER CHRIS et Al.**, "*Chemical Characterization and Source Apportionment of Individual Aerosol Particles over the North Sea and the English Channel Using Multivariate Techniques*," Environ. Sci. Technol., 25, 8, 1470-1478, (1991).
115. **XIMENEZ HERRAIZ LUIS**, *Espectroscopía de Absorción Atómica* Publicaciones Analíticas. Madrid, (1980).

**PLANO DE SITUACION
DE LOS TOMAMUESTRAS**

