



Caracterización química del PM_{10} en la estación de fondo regional del monte Aitana

Trabajo de Fin de Grado

Autor: Francisco Téllez González

Ciencias Ambientales

Tutores: Nuria Galindo Corral y Eduardo Yubero Funes

2016

Área de conocimiento: Física Aplicada

Departamento: Física y Arquitectura de Computadores



Agradezco a mi familia, en particular a mis padres, no solo por el apoyo económico sino también por el apoyo en los momentos difíciles de la carrera y por su entusiasmo cada vez que llegaba a casa con un aprobado.

También quiero agradecer a mis tutores Nuria Galindo y Eduardo Yubero, la oportunidad ofrecida para hacer el trabajo con ellos y por toda la ayuda prestada, ya que sin ellos no habría sido posible desarrollar este trabajo.

Y como no, quiero agradecer a mis amigos y compañeros por el apoyo prestado en todo momento.

Caracterización química del PM₁₀ en la estación de fondo regional del monte Aitana

Autor: Francisco Téllez González

Tutores: Nuria Galindo Corral y Eduardo Yubero Funes

Área de conocimiento: Física Aplicada

Departamento: Física y Arquitectura de Computadores

Resumen:

En este estudio se han recogido muestras de PM₁₀ en la estación del fondo regional del monte Aitana y se han determinado sus componentes químicos mayoritarios que incluyen las especies iónicas hidrosolubles y los niveles de carbono elemental y orgánico (EC y OC). En primer lugar, se realizó un análisis gravimétrico para medir la concentración másica de las partículas. Después, se obtuvieron los niveles de OC y EC mediante análisis termo/óptico. Finalmente, las muestras se extrajeron con agua y se analizaron por cromatografía iónica para determinar la concentración de los principales iones hidrosolubles. A partir de los resultados obtenidos se ha estudiado la variabilidad estacional, así como la influencia de otros factores, como las intrusiones de polvo sahariano, en la concentración de PM₁₀ y sus componentes principales.

Palabras clave: PM₁₀, carbono orgánico, carbono elemental, iones secundarios, intrusión de polvo sahariano, capa de mezcla, fondo regional.

Abstract:

In this study, PM₁₀ samples have been collected at the regional background station of Mt. Aitana and analyzed to determine the concentrations of water-soluble ions, organic carbon (OC) and elemental carbon (EC). Firstly, a gravimetric analysis was performed in order to measure the mass concentration of particulate matter. Secondly, OC and EC levels were determined using a thermal-optical analysis technique. Finally, samples were extracted with water and analyzed by ion chromatography to obtain the concentrations of the main water-soluble ions. From the obtained results, the seasonal variability and the influence of Saharan dust intrusions on the concentrations of PM₁₀ and its main components was studied.

Keywords: PM₁₀, organic carbon, elemental carbon, secondary ions, Saharan dust intrusion, boundary layer, regional background.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Material particulado atmosférico	1
1.2 . Composición química de del material particulado	1
1.2.1 Composición química de las partículas primarias	2
1.2.2 Composición química de las partículas secundarias	3
1.3 Efectos	5
1.4 Importancia de las estaciones de fondo regional	6
2. OBJETIVOS	8
3. MATERIALES Y MÉTODOS	9
3.1 Localización del estudio	9
3.1.1 Características generales del área de estudio	9
3.1.2 Localización temporal del estudio	10
3.2 Material y equipos	11
3.3 Metodología	12
3.3.1 Análisis gravimétrico	13
3.3.2 Análisis termo/óptico	13
3.3.3 Análisis cromatográfico	15
3.4 Modelos para la identificación de intrusiones de polvo sahariano	17
3.5 Determinación de la altura de la capa de mezcla	19
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
4.1 Caracterización meteorológica	21
4.2 Valores medios	23
4.3 Correlación entre componentes del PM ₁₀	27
4.4 Variación estacional	29
4.5 Eventos saharianos	32
5. CONCLUSIONES	34
6. BIBLIOGRAFÍA	35

1. INTRODUCCION

1.1. Material particulado atmosférico

El material particulado atmosférico (PM) se define como el conjunto de partículas sólidas y/o líquidas (a excepción del agua pura) presentes en suspensión en la atmósfera (Mészáros., 1999) que persisten durante largos periodos de tiempo debido a que el tamaño de las partículas es demasiado pequeño para tener una velocidad de caída apreciable.

Las partículas pueden ser emitidas directamente a la atmósfera desde fuentes naturales o antropogénicas (primarias), o bien ser generadas como resultado de procesos físico-químicos que tienen lugar en la propia en la atmosfera (secundarias). Estos procesos originan partículas con tamaños y composición química muy diversos.

Debido a que las partículas pueden presentar formas muy irregulares, para definir su tamaño se suele hablar de “diámetro aerodinámico equivalente”, que es el diámetro de una esfera de densidad 1 g/cm³ con idéntica velocidad de caída, debido a la fuerza gravitatoria en aire en calma, que la partícula considerada bajo las mismas condiciones de temperatura, presión y humedad relativa. En el campo de las ciencias atmosféricas las partículas se clasifican en finas y gruesas dependiendo de que su diámetro aerodinámico sea inferior o superior a 1 µm, respectivamente. Sin embargo, en epidemiología la diferenciación entre partículas finas y gruesas se realiza tomando como límite un diámetro aerodinámico de 2,5 µm. En calidad del aire se han definido dos fracciones de tamaño asociadas a los problemas sobre la salud: PM₁₀ y PM_{2,5}. Así, la fracción PM₁₀ se define como el conjunto de partículas retenidas en un filtro tras pasar a través de un cabezal que seleccionará las partículas en función de su tamaño con una eficiencia de corte del 50% para un diámetro aerodinámico de 10 µm. Esto implica que, si se muestrea con un equipo provisto de un cabezal de PM₁₀, el 50% de las partículas de 10 µm que hay en una muestra de aire son captadas y retenidas en el filtro. Se puede hacer una definición equivalente para la fracción PM_{2,5}.

1.2. Composición química de del material particulado

El material particulado atmosférico es una compleja mezcla de compuestos condicionada por el origen. Las partículas finas están compuestas principalmente por iones sulfato, nitrato y amonio, compuestos orgánicos, hollín (carbono elemental) y elementos metálicos. La mayoría de estas especies son partículas secundarias que se forman en la atmósfera

mediante reacciones químicas, a excepción del hollín, algunos compuestos orgánicos y la mayor parte de los compuestos metálicos.

Las partículas gruesas contienen mayoritariamente elementos presentes en la corteza terrestre como silicio, aluminio, hierro y calcio, sal marina y cenizas, así como compuestos iónicos secundarios.

Las principales especies iónicas hidrosolubles presentes en las partículas atmosféricas son cloruro (Cl⁻), nitrato (NO₃⁻), sulfato (SO₄²⁻), oxalato (C₂O₄²⁻), sodio (Na⁺), amonio (NH₄⁺), magnesio (Mg²⁺) y calcio (Ca²⁺). Estos componentes se pueden dividir en primarios y secundarios.

1.2.1. Composición química de las partículas primarias

Los principales componentes iónicos primarios son cloruro, sodio, magnesio y calcio. Las fuentes de emisión mayoritarias de cloruro, sodio y magnesio hidrosoluble a la atmósfera son los mares y océanos. El magnesio también puede provenir del suelo, aunque se ha observado que en nuestra región su origen es casi exclusivamente marino (Nicolás et al., 2009).

El aerosol marino se origina principalmente por la explosión de burbujas en la superficie de los mares y océanos y su composición química deriva de su fuente de origen. El aerosol marino ocupa el segundo lugar en cuanto al volumen total de emisiones a escala global. En España, su contribución a la fracción gruesa se sitúa en un 5 y un 15% en el centro peninsular y en la costa, respectivamente (Querol et al., 2004). El compuesto mayoritario es cloruro de sodio (NaCl), aunque también pueden estar presentes otras sales como Mg(Cl)₂, MgSO₄ o Na₂SO₄.

El ion calcio (Ca²⁺) procede fundamentalmente de la corteza terrestre. Puede ser emitido por la resuspensión del polvo del suelo por el viento o el tráfico, por las actividades de construcción y por algunos procesos industriales tales como la fabricación de cemento.

El aerosol mineral de origen natural representa la fracción másica mayoritaria del material particulado atmosférico. Generalmente, está constituido por calcita (CaCO₃), cuarzo (SiO₂), dolomita [CaMg(CO₃)₂], arcillas y cantidades inferiores de sulfato de calcio (CaSO₄·2H₂O) y óxidos de hierro (Fe₂O₃). Estas partículas minerales son emitidas por la acción de los vientos sobre la superficie terrestre. Además de la velocidad del viento, la emisión de las partículas minerales depende, entre otros factores, de la superficie del suelo, la humedad y la

cobertura vegetal de la zona de estudio. La materia mineral también puede proceder de zonas desérticas, tales como el desierto del Sahara, que representa una de las fuentes mayoritarias de partículas atmosféricas a escala global (Prospero et al., 2002). Las masas de aire cargadas de polvo mineral pueden viajar hasta decenas de miles de kilómetros antes de depositarse de nuevo sobre la superficie terrestre (Engelstaedter et al., 2006). Las intrusiones saharianas sobre la Península Ibérica ocurren cuando las masas de aire situadas sobre el desierto del Sahara se mueven hacia el norte, produciendo un aumento en los niveles de partículas.

Las especies carbonosas también contribuyen de manera importante a los niveles de materia particulada, pudiendo representar más del 50% de la concentración másica de partículas (Calvo et al., 2013). Las especies primarias se pueden dividir en carbono elemental (EC) y compuestos orgánicos primarios. El EC es mayoritariamente generado por la combustión de carburantes fósiles y la quema de biomasa. En cuanto al carbono orgánico, además originarse en procesos de combustión (emisiones de escape de los vehículos, procesos industriales, etc.), puede ser emitido por fuentes biogénicas, principalmente por la vegetación (Szidat et al., 2009). Las especies orgánicas primarias incluyen compuestos como hidrocarburos alifáticos y aromáticos, aldehídos y alcoholes.

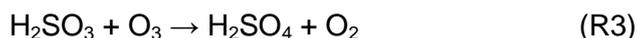
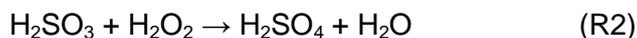
Finalmente, existen componentes minoritarios, muchos de ellos metálicos, entre los que se encuentran Ni, Cu, Fe, Al o Pb, que son emitidos por fuentes muy diversas (Calvo et al., 2013), la gran mayoría de ellas antropogénicas (tráfico, incineración de residuos, industria metalúrgica, fabricación de cemento...).

1.2.2. Composición química de las partículas secundarias

Las principales partículas secundarias están formadas por sulfato, nitrato, amonio y especies carbonosas. La mayor parte se produce por reacciones químicas en la atmósfera de precursores gaseosos (SO₂, NO_x, NH₃ y compuestos orgánicos volátiles) emitidos fundamentalmente por fuentes antropogénicas (Soler, 2011).

Los sulfatos se generan como resultado de la oxidación de precursores gaseosos, principalmente SO₂. El origen de este compuesto se centra en procesos de combustión de carburantes fósiles con alto contenido en azufre, principalmente carbón y gasóleo en centrales térmicas y complejos industriales.

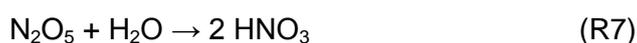
La oxidación de SO₂ a H₂SO₄ se produce principalmente en fase acuosa. El ácido sulfuroso resultante de la disolución de SO₂ en agua reacciona con oxidantes como el ozono o el peróxido de hidrógeno, tal y como se muestra a continuación (Seinfeld y Pandis, 2006)



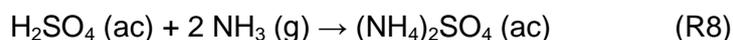
En el caso del nitrato, sus principales gases precursores son los óxidos de nitrógeno (NO y NO₂), considerados conjuntamente como NO_x, cuya fuente mayoritaria es el tráfico. El monóxido de nitrógeno se emite en mayor proporción pero, una vez en la atmósfera, se oxida rápidamente a NO₂. El NO₂ es oxidado principalmente en fase gaseosa por radicales hidroxilo, dando lugar a HNO₃ gaseoso.



El ácido nítrico también se puede formar a partir del radical nitrato (NO₃), resultado de la reacción entre el NO₂ y el O₃. Por el día el NO₃ se disocia fotoquímicamente a NO₂ y oxígeno atómico, pero durante la noche es estable y puede combinarse con NO₂ para formar pentóxido de dinitrógeno, que se hidroliza formando ácido nítrico.



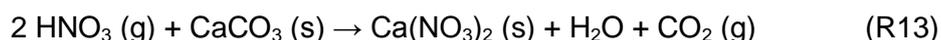
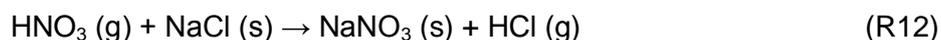
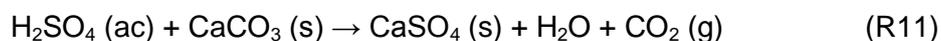
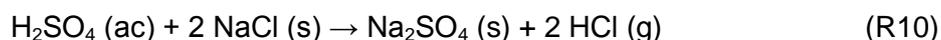
Los ácidos sulfúrico y nítrico pueden ser neutralizados por amoníaco, emitido mayoritariamente por actividades agrícolas y ganaderas, para dar lugar a partículas de sulfato y nitrato de amonio de tamaño inferior a 2,5 μm.



A diferencia del sulfato de amonio, el nitrato de amonio formado en la reacción 9 es inestable a temperaturas elevadas y se descompone para dar lugar de nuevo a amoníaco y ácido nítrico gaseoso.

La formación de partículas de sulfato y nitrato a partir de los correspondientes ácidos también puede ocurrir por reacción con partículas gruesas de CaCO₃, de origen terrestre, o

NaCl, procedente del mar. En este caso se forman nitratos y sulfatos de calcio y sodio (más comunes en partículas gruesas).



Las reacciones 10 y 12 producen déficit de cloruro con respecto a la relación característica Cl⁻/Na⁺ en el agua del mar, ya que parte del Cl⁻ de las partículas se pierde en forma de cloruro de hidrógeno gaseoso.

El oxalato (C₂O₄⁻²) es el ion orgánico hidrosoluble más abundante en las partículas atmosféricas. Aunque puede ser emitido directamente desde diversas fuentes, tanto naturales, como antropogénicas, este ion se forma principalmente en procesos de oxidación de contaminantes orgánicos (Chebbi y Carlier, 1996).

En cuanto a los compuestos carbonosos secundarios, estos son producidos por la oxidación fotoquímica de especies orgánicas volátiles y semivolátiles (también de origen natural o antropogénico) que dan lugar, entre otros, a compuestos carbonílicos y ácidos carboxílicos (Calvo et al., 2013).

1.3. Efectos

La materia particulada (PM) es un contaminante de gran preocupación debido a sus efectos negativos sobre la salud humana. La toxicidad de las partículas depende en gran medida de su tamaño y composición (Perrone et al., 2010; Pateraki et al., 2012). Todas las partículas de diámetro <10 μm (partículas torácicas) pueden penetrar en los bronquios, pero sólo aquellas de diámetro <2,5 μm (partículas alveolares) alcanzan la cavidad alveolar provocando, por tanto, mayores afecciones (Querol et al., 2008).

La contaminación atmosférica, en especial la producida por la exposición a partículas en suspensión, se ha convertido en una de las principales causas del incremento de la mortalidad a nivel mundial. Entre los componentes del PM con mayor impacto sobre la salud se encuentran el carbono elemental, los compuestos orgánicos (concretamente los

hidrocarburos aromáticos policíclicos) y las especies inorgánicas hidrosolubles, principalmente sulfatos y nitratos, más abundantes en las partículas finas (WHO, 2013).

El principal efecto que la exposición a elevadas concentraciones de PM₁₀ puede causar sobre las personas está bastante localizado, ya que se centra principalmente en el aparato respiratorio, aunque también afecta al sistema cardiovascular y se asocia con distintos tipos de cáncer. El efecto perjudicial puede ser debido a que la partícula: (Schwartz and Neas., 2000).

- sea tóxica por sus características físico-químicas.
- actúe como conductor de una sustancia tóxica adsorbida.
- interfiera con los mecanismos que despejan el aparato respiratorio.

No obstante, esta fracción másica de partículas, es menos dañina para la salud humana que las fracciones másicas más pequeñas como PM_{2,5} (Schwartz and Neas., 2000), ya que cuando las partículas más gruesas se inhalan, son filtradas de forma efectiva por la nariz y la garganta, por lo que no suelen llegar a los pulmones.

Además de los efectos directos sobre la salud humana, es interesante destacar otros efectos de las partículas atmosféricas sobre el medio ambiente y la calidad de vida como son: pérdida de visibilidad, efectos sobre el clima (haciendo variar el forzamiento radiactivo), daños en materiales o impactos negativos sobre ecosistemas marinos y terrestres (Das y Jayaraman et al., 2012; Nava et al., 2010; Shi et al., 2014).

1.4. Importancia de las estaciones de fondo regional

Una estación de fondo regional es una estación de medida de concentraciones de contaminantes atmosféricos y variables meteorológicas tales como temperatura, humedad y velocidad del viento, que se caracteriza por situarse en zonas alejadas de cualquier foco de emisión antropogénico, con el objetivo de obtener medidas de fondo.

Además de las estaciones de fondo regional, hay otros tipos de estaciones requeridas para la obtención de datos relativos a la contaminación atmosférica, que caracterizan diferentes tipos de ambientes, como son: las estaciones urbanas, las estaciones de tráfico y las estaciones industriales. En todas ellas, podemos presuponer que existe un fondo no relacionado con las diversas actividades antropogénicas.

Precisamente una de las utilidades que pueden tener las estaciones de fondo regional es la de proporcionar los valores base (fondo) a partir de los cuales se puede determinar qué contribución es la realizada por la actividad antrópica a los niveles de contaminación en entornos urbanos e industrializados. Además, cuando estas estaciones se encuentran situadas a altitudes elevadas permiten estudiar con más detalle los procesos de transporte de contaminantes a larga distancia ya que la interferencia de fuentes locales antropogénicas es mínima.

Como se ha comentado anteriormente, el desierto del Sahara constituye la principal fuente de partículas minerales a escala global. De hecho, en España el principal factor ambiental responsable de que se superen los valores límite de PM₁₀ establecidos por la legislación son las intrusiones de masas de aire provenientes del norte de África que suponen entorno al 90% de las superaciones por causas naturales (Querol et al., 2012).

El mecanismo de transporte de este tipo de evento se podría resumir de la siguiente forma: mediante procesos convectivos se inyecta a la atmósfera una gran cantidad de material particulado en zonas desérticas del norte de África debido a la escasez de precipitaciones y a las altas temperaturas que se alcanzan en la zona, especialmente en verano. Si a este hecho se le suman frecuentes inversiones térmicas nocturnas, el resultado final provoca que las partículas permanezcan en suspensión y no se depositen de nuevo en la superficie. El material particulado suspendido finalmente es transportado en altura (puede llegar hasta los 6 km) por el viento a largas distancias en función de determinados patrones sinópticos de presión, llegando a Europa y al océano Atlántico principalmente.

Cabe señalar que otros tipos de transporte también pueden, en menor medida, afectar a la concentración de PM₁₀. Destacar los de episodios regionales de recirculación y el transporte de material particulado procedente de Europa, generalmente con gran carga de sulfatos.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este estudio consiste en determinar experimentalmente los niveles de la fracción PM₁₀ y sus componentes mayoritarios en la estación de fondo regional del monte Aitana. Con ello se pretende evaluar:

- La variabilidad estacional del PM₁₀ y sus componentes mayoritarios, tanto iones como especies carbonosas.
- La influencia que tiene la dinámica de la capa de mezcla sobre la concentración de PM₁₀ y sus componentes en las estaciones de alta montaña.
- La influencia que tienen en esta estación de fondo regional eventos típicos, como las intrusiones saharianas, sobre las concentraciones de PM₁₀ y de sus componentes.



3. MATERIALES Y METODOS

3.1. Localización del estudio

3.1.1. Características generales del área de estudio

El punto de muestreo de este trabajo se encuentra ubicado en el Monte Aitana (38 ° 39'N; 0 ° 16 'W; 1558 m sobre el nivel del mar). La Sierra de Aitana es un conjunto montañoso que forma parte del Sistema Bético, en su extremo oriental dentro de la Península Ibérica. Está encuadrada en el norte de la provincia de Alicante, en una disposición Este-Oeste. Se extiende sobre una superficie próxima a las 2.000 hectáreas. La Sierra de Aitana está constituida por un conjunto de rocas carbonáticas y arcillosas. La región puede considerarse semiárida, y en ella predomina la vegetación mediterránea con especies como el pino, la carrasca y el fresno, así como cultivos típicos de esta región tales como olivos, almendros y algarrobos. La estación de muestreo se encuentra en una base militar perteneciente al gobierno español (Eva nº5) situada en la cima (Figura 1).

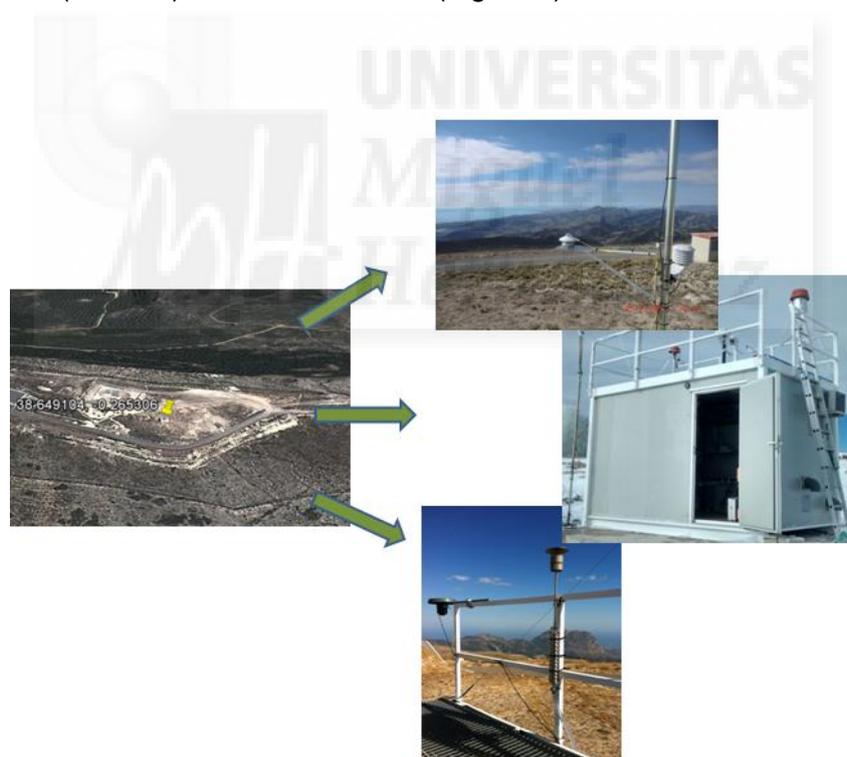


Figura 1. Estación de muestreo en el monte Aitana.

Esta zona está caracterizada por un relieve extremadamente accidentado y con fuertes pendientes (Figura 2), lo que dificulta el transporte de partículas de origen antropogénico emitidas desde las ciudades más pobladas situadas en la franja costera. Cabe destacar su proximidad al mar, siendo la distancia a la costa más cercana de unos 16 km en línea recta. En sus alrededores, a menor altura, se sitúan algunos pueblos de pocos habitantes con escasa actividad antropogénica, lo que le confiere un importante carácter de estación de fondo regional.

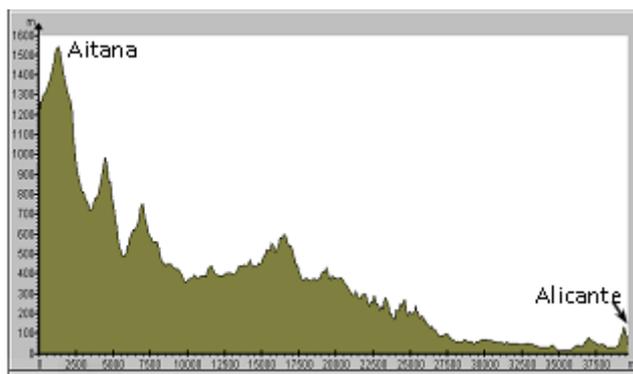


Figura 2. Perfil topográfico del monte Aitana hasta la ciudad de Alicante.

3.1.2. Localización temporal del estudio

El estudio se ha llevado a cabo entre marzo del año 2014 y septiembre del año 2015, recogiendo un total de 162 muestras de la fracción PM₁₀. El equipo de muestreo se programó para la captación de 1 muestra cada 4 días, aunque durante la época estival se realizaron algunas campañas intensivas en las que se tomaron muestras diariamente durante alrededor de una semana. En todos los casos, cada filtro recogió material particulado correspondiente a 24 horas de captación, teniendo lugar el cambio de filtro a las 0:00 UTC.

3.2. Material y equipos

Los materiales y equipos empleados durante el periodo de muestreo y el análisis de partículas PM₁₀ se detallan a continuación:

- Captador: Se ha utilizado un captador de alto volumen (820 m³/día) de la marca Digitel, modelo DH-80, con un cabezal de PM₁₀.
- Filtros: Se utilizaron filtros de fibra de cuarzo de la marca Whatman, con un diámetro de 150 mm.
- Balanza electrónica de precisión Mettler-Toledo XP105, con una sensibilidad de 10 µg. Está provista de un sistema de protección anti-viento para evitar posibles errores en la pesada. Se encuentra situada sobre un soporte independiente para evitar vibraciones.
- Baño de ultrasonidos de la marca Sonorex, modelo 57877H, con control de frecuencia automático de 35 Hz.
- Estufa graduable marca Indelab.
- Cromatógrafos: Se emplearon dos equipos de cromatografía líquida para el análisis de aniones y cationes. Los aniones (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻) se analizaron con un cromatógrafo Dionex DX-120 (Figura 3), provisto de una columna de intercambio aniónico modelo AS11-HC (4x250 mm) y una columna supresora ASRS-300 (4 mm). Como eluyente se utilizó una disolución de hidróxido de potasio 15 mM con un flujo de 1 mL/min. El cromatógrafo empleado para la determinación de cationes (Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺) fue un Dionex ICS-1100 (Figura 4) con una columna analítica CS12A (4x250 mm) y una columna supresora CSRS-300 (4 mm). El eluyente utilizado fue ácido metanosulfónico 20 mM con un flujo de 0,8 mL/min.
- Para preparar las disoluciones patrón de los iones analizados en los cromatógrafos se utilizaron disoluciones certificadas de las marcas comerciales Acros y Fluka con una concentración de 1000 µg/mL cada una.



Figura 3. Cromatógrafo Dionex DX-120 utilizado para el análisis de aniones.



Figura 4. Cromatógrafo Dionex ICS-1100 utilizado para el análisis de cationes.

- Analizador termo/óptico de aerosoles de carbono, desarrollado por SunsetLaboratory (Figura 5). Se ha utilizado el protocolo NIOSH 870 del National Institute of Occupational Safety and Health para cuantificar las concentraciones de carbono elemental (EC) y orgánico (OC). Es importante señalar que la medida de carbono orgánico incluye también el carbonato que pueda estar presente en las muestras. Este equipo es calibrado semanalmente con una disolución acuosa de sacarosa, cuya concentración es 2,198 µg/ml. La descripción del método analítico se encuentra en la siguiente sección.

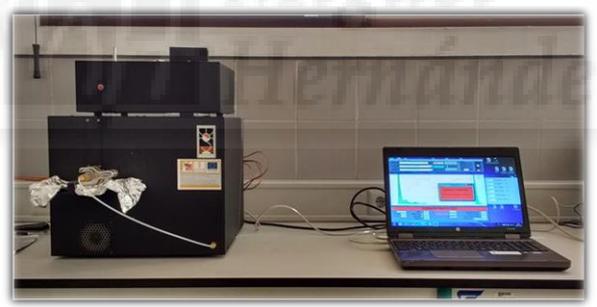


Figura 5. Analizador termo/óptico usado en la determinación de carbono orgánico y elemental.

3.3. Metodología

El sistema utilizado para analizar las muestras recogidas se puede dividir en tres etapas: en primer lugar, análisis gravimétrico para determinar la concentración másica de las partículas; en segundo lugar, el análisis termo/óptico con el que se obtienen las concentraciones de OC y EC y, por último, el análisis cromatográfico a partir del cual se extrae la composición iónica hidrosoluble de las muestras.

3.3.1. Análisis gravimétrico

En el ANEXO VI de la Directiva 2008/50/CE de 21 de mayo de 2008, revisada el 29 de agosto de 2015, se especifica que el método de referencia para la toma de muestras y la medición de partículas PM₁₀ es el descrito en la norma UNE-EN 12341:1999. En ella se establece que la concentración de la fracción PM₁₀ se calcula mediante la determinación gravimétrica de la masa de partículas captadas en el filtro.

Los filtros se pesaron antes y después del muestreo para obtener la masa de las partículas captadas mediante la diferencia entre ambos valores. Antes de cada pesada las muestras se acondicionaron durante 48 horas en la sala de balanzas (Figura 6), con unas condiciones de temperatura (20 ± 1 °C) y una humedad relativa (50 ± 5 %) estables. La concentración de partículas (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) se determinó dividiendo la masa, obtenida gravimétricamente, entre el volumen de aire muestreado. Para el transporte y almacenaje de los filtros se utilizaron bolsas cerradas herméticamente. Después de la determinación gravimétrica, los filtros se almacenaron a 4 °C hasta la realización de los análisis posteriores.



Figura 6. Sala para el acondicionamiento de los filtros previo al análisis gravimétrico.

3.3.2. Análisis termo/óptico

Para determinar los niveles de carbono orgánico y elemental se cortó una porción de 1,5 cm² de cada una de las muestras. El análisis termo/óptico empleado en el estudio del aerosol carbonoso se divide en dos fases en las que la temperatura aumenta de forma controlada, según se indica en la Tabla 1. Como puede observarse en la Figura 7, el análisis se desarrolla primero en un ambiente de helio puro (He); para después incorporar un 2 % de oxígeno en la segunda etapa (He-Ox).

Idealmente, el OC evoluciona por desorción térmica en la fase He, y a continuación el EC se oxida a CO₂ en la fase He-Ox. Sin embargo, durante la primera etapa, parte del OC es

quemado o pirolizado formado un compuesto similar al EC, capaz de absorber la luz. Tanto el OC pirolizado como el EC presente en la muestra son oxidados simultáneamente a CO₂, y reducidos a CH₄, que es registrado finalmente por el detector de ionización de llama (FID). Se asume que ambos compuestos carbonosos poseen propiedades químicas y ópticas similares, siendo por tanto diferenciados mediante el seguimiento continuo de la transmitancia, utilizando para ello un láser óptico de λ=680 nm. Si no se realiza esta corrección, el OC pirolizado sería medido como EC, obteniendo niveles superiores a los presentes en las muestras. Al no existir distinción entre el OC quemado y el EC, el equipo calcula cuánto OC se ha pirolizado en el momento en que la señal del láser aumenta y coincide con la absorbancia inicial de la muestra (línea horizontal discontinua). Este es el punto de separación OC/EC (Split point). Finalmente, se puede calcular la cantidad de EC y OC presente en cada muestra haciendo pasar una cantidad conocida de un gas de calibración, que es representado por el último pico visible en la Figura 7 (Khan et al., 2012).

	He					He-Ox			
	OC1	OC2	OC3	OC4	Enfriado	EC1	EC2	EC3	EC4
Temperatura (°C)	310	475	615	870	550	625	700	775	890
Tiempo de	70	60	60	105	60	60	60	60	110

Tabla 1. Temperatura y tiempo de residencia de cada una de las etapas del protocolo NIOSH 870.

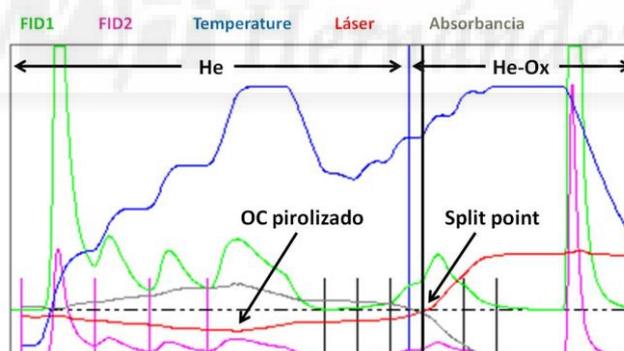


Figura 7. Termograma de una de las muestras analizadas.

El cálculo de las concentraciones atmosféricas de OC y EC se realizó mediante las siguientes ecuaciones, con un error estimado en torno a un 10 %:

$$C_{OC} = \frac{[OC] \cdot A_m}{V_{aire}} \quad C_{EC} = \frac{[EC] \cdot A_m}{V_{aire}}$$

Siendo:

C_{OC} y C_{EC}: la concentración atmosférica de carbono orgánico y elemental, respectivamente, en µg/m³.

[OC] y [EC]: la concentración superficial de carbono orgánico y elemental, respectivamente, en la porción de filtro analizada, en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

A_m : el área del depósito de partículas sobre el filtro, en cm^2 .

V_{aire} : el volumen de aire muestreado, en m^3 .

3.3.3. Análisis cromatográfico

La cromatografía de intercambio iónico, es una modalidad de cromatografía líquida que permite separar las especies iónicas presentes en una disolución acuosa en base a sus cargas eléctricas. Esta técnica separa los compuestos hidrosolubles según su diferente movilidad en un medio poroso (fase estacionaria) cuando son arrastrados por un fluido (fase móvil o eluyente). La fase estacionaria, situada dentro de la columna, está constituida por una resina que contiene cargas en su superficie.

Los cationes se intercambian en fases estacionarias cargadas negativamente (resinas de intercambio catiónico) y, del mismo modo, los aniones interaccionan con fases estacionarias de cargas positivas (resinas de intercambio aniónico) (Sogorb y Vilanova, 2004).

La elución de los distintos iones de la muestra se realiza utilizando como fases móviles disoluciones acuosas ácidas (cationes) o básicas (aniones). Los iones se separan atendiendo a varios parámetros como la carga y el tamaño, que condicionan su movilidad a través de la fase estacionaria. La detección se basa en la medición de la conductividad eléctrica, utilizando una célula acoplada a la salida de la columna, como muestran los cromatogramas de las Figuras 8 y 9.

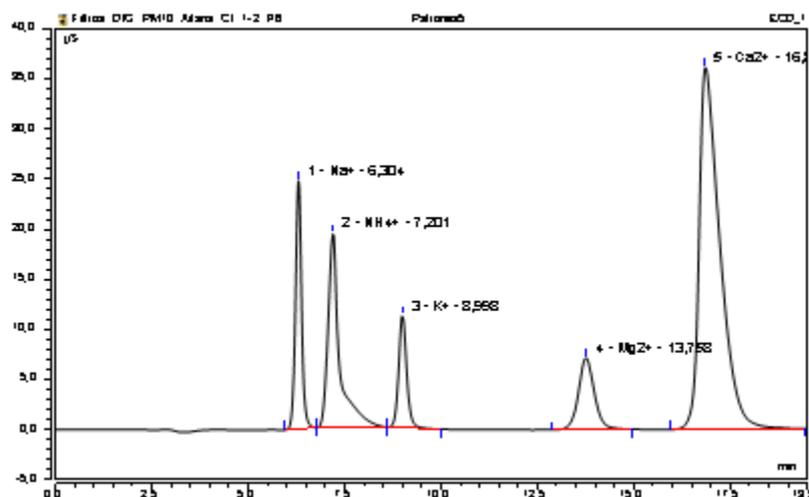


Figura 8. Cromatograma de cationes de uno de los patrones.

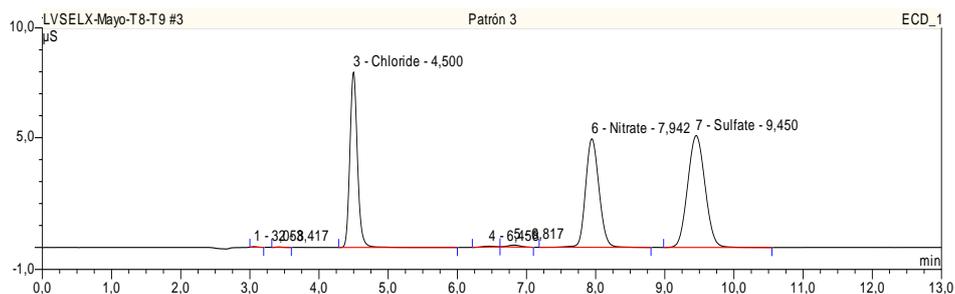


Figura 9. Cromatograma de aniones de uno de los patrones.

Para determinar la concentración de los diferentes iones se relaciona la concentración del ion en una disolución de concentración conocida (patrón) y el área de la señal eléctrica que genera, teniendo en cuenta el tiempo de retención de cada ion. Para ello, se preparan disoluciones patrón, tanto de aniones como de cationes, a partir de las que se obtienen las curvas de calibración de todos los iones analizados. En la figura 10 se muestra, a modo de ejemplo, una recta de calibración para el anión cloruro y el catión calcio.

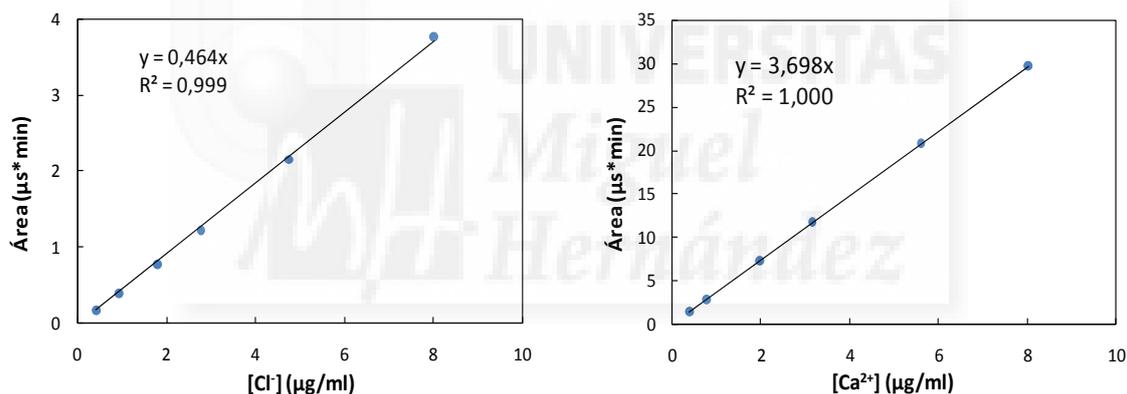


Figura 10. Recta de calibración del anión Cl⁻ (izquierda) y del catión Ca²⁺ (derecha).

Para el análisis cromatográfico de las muestras se cortó una porción de filtro de 47 mm de diámetro y se introdujo en un tubo de ensayo con 15 mL de agua Mili-Q. Tras 30 minutos de agitación en un baño de ultrasonidos, las muestras se calentaron a 60 °C durante 4 horas en la estufa para completar el proceso de extracción.

Antes de ser analizadas, las muestras se filtraron para eliminar los restos de fibras e impurezas del filtro. Para ello, se utilizaron filtros Tracer® de nylon de 25 mm de diámetro y 0,45 µm de diámetro de poro. Los filtros blancos fueron analizados de forma análoga a las muestras.

El cálculo de las concentraciones atmosféricas de los iones se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$C_{\text{ion}} = \frac{([\text{ion}]_{\text{m}} - [\text{ion}]_{\text{blanco}}) \cdot V_{\text{ext}} \cdot A_{\text{f}}}{A_{\text{a}} \cdot V_{\text{aire}}}$$

Siendo:

C_{ion} : la concentración atmosférica del ion, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

$[\text{ion}]_{\text{m}}$: la concentración del ion en la disolución de la muestra, en $\mu\text{g}/\text{mL}$.

$[\text{ion}]_{\text{blanco}}$: la concentración del ion presente en el filtro, resultante del promedio de los filtros blancos analizados, en $\mu\text{g}/\text{mL}$.

V_{ext} : el volumen de extracción utilizado en el análisis, en este caso 15 mL.

A_{f} : el área de la mancha de partículas sobre el filtro, en cm^2 .

A_{a} : el área del filtro analizada, en cm^2 .

V_{aire} : el volumen de aire muestreado, en m^3 .

3.4. Modelos para la identificación de intrusiones de polvo sahariano

Los períodos temporales bajo los que la estación del monte Aitana estuvo bajo la influencia de entradas de aire sahariano cargado de polvo mineral se han obtenido en la página web de Calima (www.calima.es). Esta página es el resultado de un proyecto promovido por la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente.

En la Figura 11 se puede observar un ejemplo de la información obtenida en dicha página para el mes de Julio de 2015. La web presenta información en función de la localización geográfica afectada (en nuestro caso hemos utilizado la de levante y sureste). Como se puede observar, la página proporciona información no solo de los días de intrusión sahariana sino también de otros eventos como combustión de biomasa y episodios de transporte de sulfatos provenientes del continente europeo.

JULIO 2015

JULIO 2015									
	CANARIAS	SUROESTE	SURESTE	LEVANTE	CENTRO	NOROESTE	NORTE	NORESTE	BALEARES
COMBUSTIÓN BIOMASA		3 23	7-11	9 18 21	4-8 11-13 17-18 27	1 9-18 23-29	13-16 18 21 25-29	5	
EUROPEO SULFATOS									
AFRICANOS	6-30	1-9 14-15 17	1-15 18-23 29-31	1-11 14-20 30-31	1-7 16-17		1-7 16-18	7-12 25	

Figura 11. Episodios que con alta probabilidad pueden haber afectado a los niveles de partículas registrados en superficie, información de www.calima.es.

También se utilizó como complemento a estas informaciones el cálculo de retrotrayectorias que indican el origen de las masas de aire utilizando el modelo HYSPLIT (HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model). Además, se emplearon los datos del sistema de predicción NAAPS (Navy Aerosol Analysis and Prediction System), que permite obtener predicciones de concentraciones de polvo en espesor óptico. En la Figura 12 se pueden observar las retrotrayectorias calculadas a 3 alturas diferentes y los resultados del sistema NAAPS para uno de los días de muestreo.

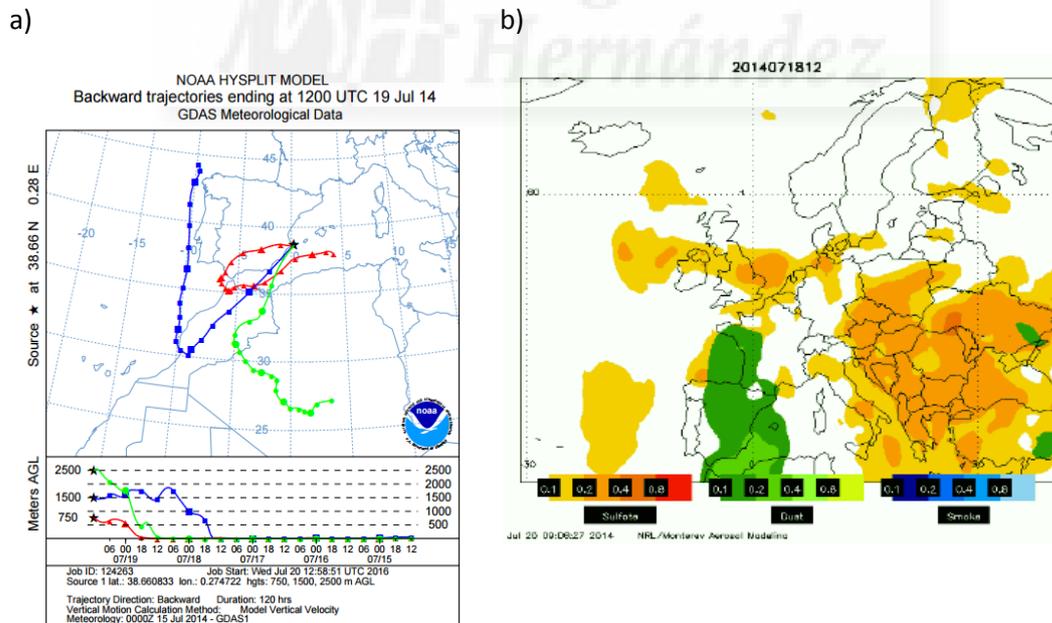


Figura 12. (a) Retrotrayectorias de masas de aire obtenidas para el día 19 de Julio de 2014 mediante el modelo HYSPLIT (b) Predicción del modelo NAAPS para el día 18 de Julio del 2014.

3.5. Determinación de la altura de la capa de mezcla

La superficie de la Tierra constituye una frontera para la atmósfera y los procesos de transporte en esta frontera generan las turbulencias que afectan a la parte de la atmósfera más próxima al suelo, creando lo que se ha dado en llamar Capa Límite Planetaria o Capa Límite Atmosférica (Atmospheric Boundary Layer, ABL). En esta capa se produce un transporte de partículas atmosféricas entre la superficie de la Tierra y las capas superiores de la atmósfera (troposfera libre), mediante movimientos de masas de aire propiciados por la energía de la radiación solar.

La ABL se define como “aquella capa de la atmósfera (troposfera) que está influenciada por la presencia de la superficie del planeta y que responde a esas influencias en tiempos de escala en torno a una hora”. A esta capa se le asigna de modo convencional una altura de 600 a 800 m, pero puede oscilar entre unas decenas de metros a uno o dos km. La capa de mezcla puede llegar a alcanzar la altura a la que se transporta el polvo del Sahara, introduciéndolo en la misma. La altura de la ABL depende de factores como la topografía, rugosidad de la superficie, naturaleza de la cubierta vegetal, intensidad del viento, grado de calentamiento o enfriamiento del suelo, advección de calor y humedad.

Durante el día, el aporte de calor y la consiguiente mezcla vertical del aire incrementan el grosor de la capa límite, que alcanza su máxima altura a primeras horas de la tarde; por el contrario, durante la noche el enfriamiento del suelo impide la turbulencia y el espesor de aquélla se reduce. La variabilidad de la altura de la capa de mezcla es de particular importancia a la hora de explicar la variación temporal de las concentraciones de contaminantes en emplazamientos de alta montaña. En general, cuando la capa de mezcla alcanza su máxima altitud la cima de la montaña se encuentra mucho más influenciada por las actividades dentro de esta capa. Por el contrario, si la altura de la ABL es inferior a la altitud del punto de medida, la circulación local se encuentra desacoplada de los vientos sinópticos a mayor altura. Se puede observar en la Figura 13 la variación de la altura de la ABL en el monte Aitana en función de la hora del día durante el verano y el invierno. La Figura 13c muestra el porcentaje de días en los que la cima de la montaña se encuentra en la ABL o en la troposfera libre (TL).

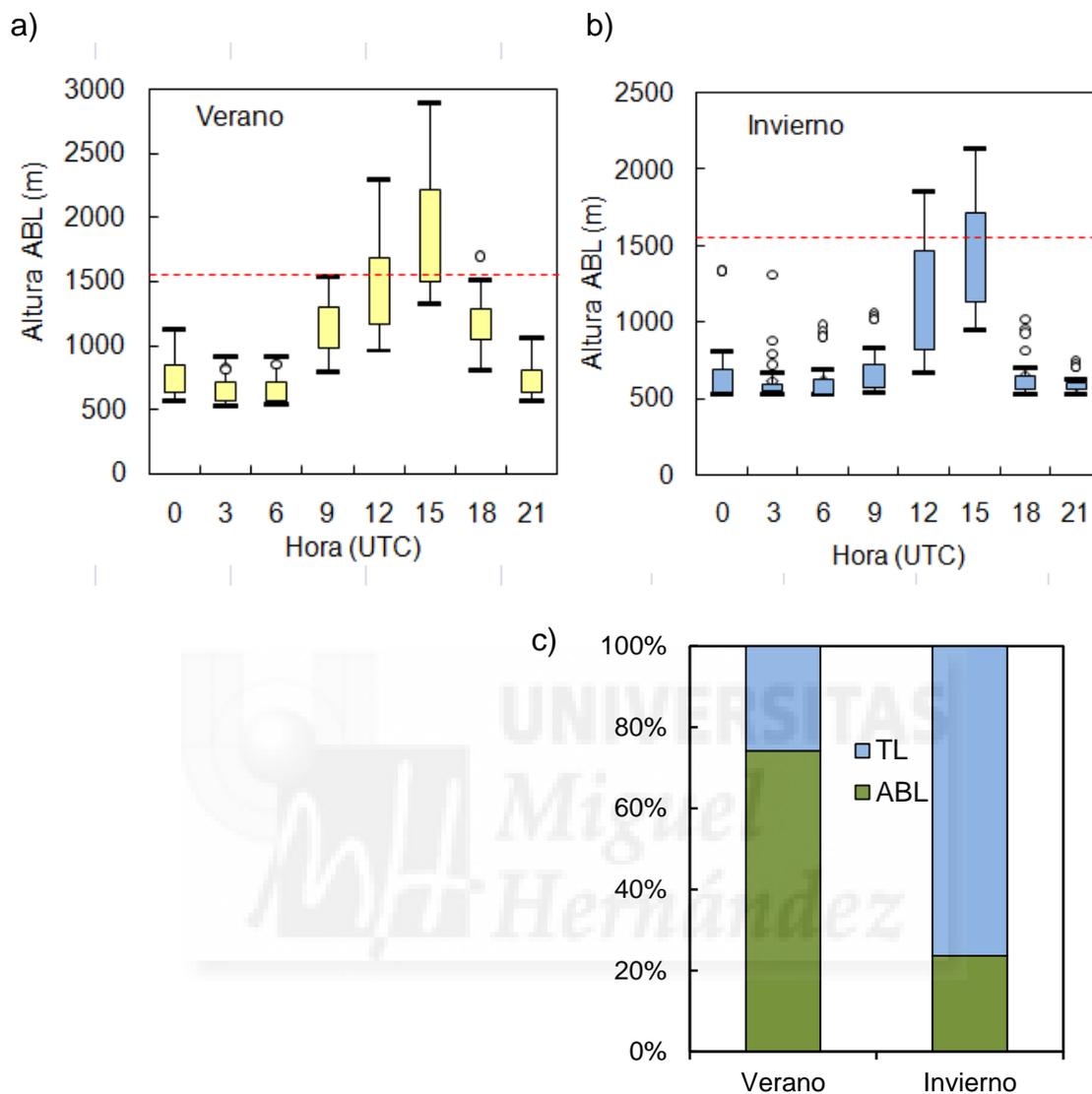


Figura 13. Variación de la altura de la ABL en función de la hora del día durante (a) el verano y (b) el invierno. La línea discontinua roja indica la altura del monte Aitana. (c) Porcentaje de días que el pico Aitana se encuentra dentro de la ABL o en la troposfera libre (TL) en verano e invierno.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Caracterización meteorológica

La variación estacional de los parámetros meteorológicos medidos durante el periodo de estudio en la estación meteorológica instalada en el monte Aitana se muestra en la Figura 14. La primavera comprende los meses de Marzo hasta Mayo, el verano de Junio a Agosto, el otoño de Septiembre a Noviembre y el invierno desde Diciembre hasta Febrero.

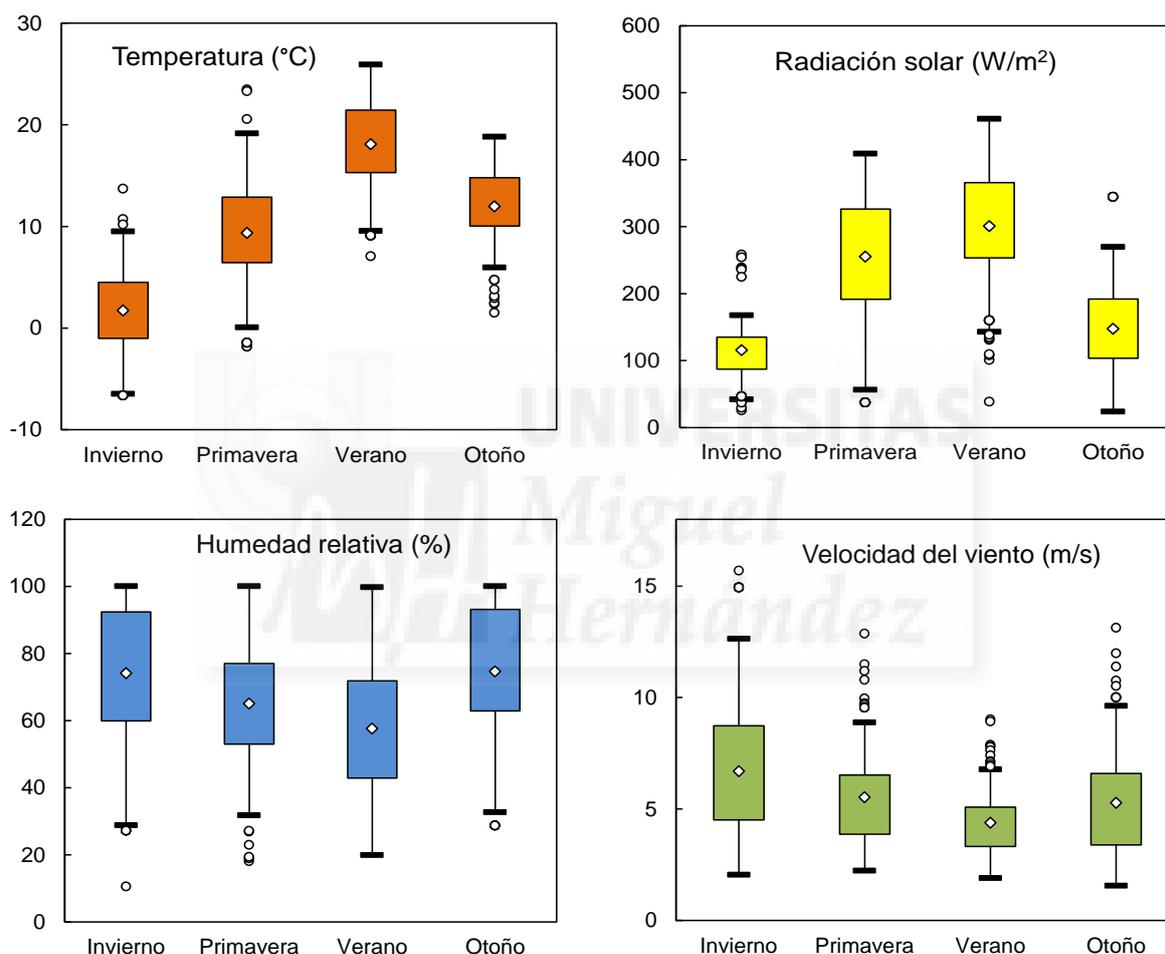


Figura 14. Diagramas de cajas de parámetros meteorológicos en la sierra de Aitana durante el periodo de estudio. La caja contiene los valores comprendidos entre el 25% y el 75% de los datos, la media está representada por un rombo blanco dentro de la caja. Los círculos blancos son datos atípicos.

Las temperaturas medias encontradas fueron las esperadas para una zona de montaña cercana a la costa mediterránea, en torno a 2°C en invierno y unos 19°C en verano. Se encontró una mayor variabilidad de temperaturas en primavera, que oscilaron entre -1°C y 25°C, debido a las bajas temperaturas registradas a principios de Marzo, muy similares a las del invierno. La intensidad de la radiación solar presentó una variación similar, con valores

tres veces superiores en verano respecto al invierno. Los niveles de humedad relativa encontrados fueron mínimos durante la época estival (50%-60%) y máximos en invierno y otoño, con valores próximos al 80%. Respecto a la velocidad del viento, los valores más bajos se alcanzaron durante el periodo de verano (en torno a 4 m/s), mientras que los valores máximos se registraron en invierno, superando los 6 m/s de media.

Como se puede observar en la rosa de los vientos de la Figura 15, en verano los vientos locales son principalmente de la costa, mientras que en invierno soplan del norte con dirección NNO. Durante la primavera y el otoño, se produce el cambio en el régimen de vientos típico entre invierno y verano, siendo las direcciones predominantes noreste-suroeste.

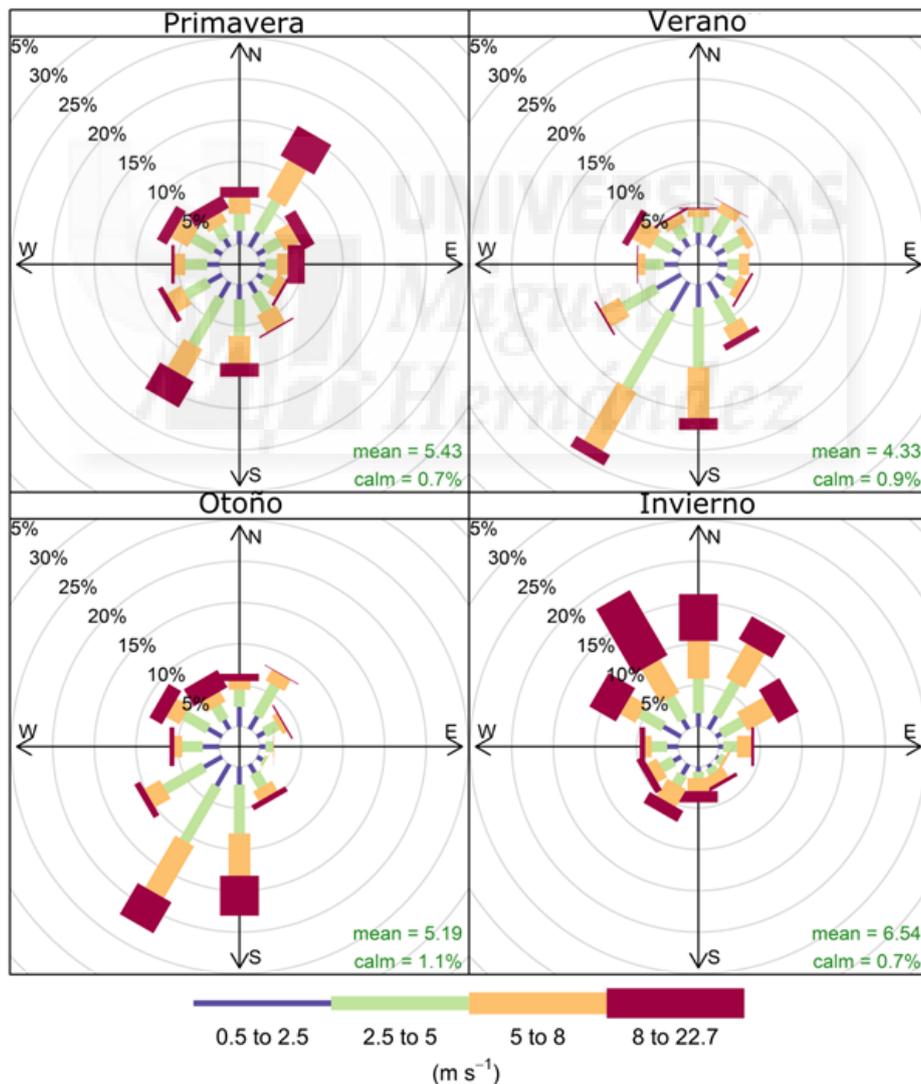


Figura 15. Rosa de los vientos que muestra la velocidad y dirección del viento en la Sierra Aitana en cada una de las estaciones del año.

4.2. Valores medios

A continuación se pueden observar en la tabla los valores medios de concentración de la fracción PM₁₀ y sus constituyentes principales obtenidos durante el periodo de estudio en el pico Aitana.

	Media	Desviación	Max	Min
PM ₁₀	13,3	12,1	92,3	0,78
Cl ⁻	0,11	0,20	2,09	0,01
NO ₃ ⁻	0,82	0,55	2,59	0,03
SO ₄ ²⁻	1,50	0,90	4,22	0,04
C ₂ O ₄ ²⁻	0,16	0,09	0,44	0,01
Na ⁺	0,24	0,21	0,86	0,01
NH ₄ ⁺	0,39	0,27	1,49	0,02
K ⁺	0,06	0,06	0,37	0,01
Mg ²⁺	0,05	0,04	0,21	0,00
Ca ²⁺	0,47	0,66	4,63	0,02
OC	1,93	0,69	4,60	0,72
EC	0,07	0,04	0,25	0,00

Tabla 2. Concentraciones promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), desviación estándar, valores máximos y mínimos de la fracción PM₁₀ y sus constituyentes.

La concentración promedio de la fracción PM₁₀ fue de 13,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, siendo los componentes que contribuyen más a los niveles de partículas el carbono orgánico (OC, 1,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y el sulfato (SO₄²⁻, 1,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Entre los componentes que presentan concentraciones más bajas se encuentran el carbono elemental (EC) y el ion potasio (K⁺) dada su naturaleza antropogénica, ya que la zona de estudio se encuentra alejada de los principales focos urbanos.

Cabe señalar que es difícil comparar los resultados de los valores de PM₁₀ y sus componentes con otros estudios realizados en emplazamientos de alta montaña ya que son poco numerosos y abarcan diferentes periodos de muestreo. Como se observa en la tabla 3 la concentración promedio de PM₁₀ en este estudio fue ligeramente superior al valor obtenido en el monte Montsec, situado a una altura similar a unos 200 km de la ciudad de Barcelona. Esto puede ser atribuido a nuestro periodo de estudio, que comprende un mayor número de datos correspondientes al verano, época en la que se alcanzan valores máximos de concentración de partículas en las estaciones de alta montaña, tal y como se discutirá en el apartado 4.4. Asimismo, el nivel medio de PM₁₀ en Aitana fue superior al registrado en la estación de Puy de Dôme, aunque también se encuentra a una altitud similar. Esto puede deberse, entre otros factores, al periodo de muestreo y al mayor impacto de las intrusiones

de polvo mineral procedente del Sahara en nuestra zona de estudio debido a la mayor proximidad con el continente africano. Los niveles de PM₁₀ en estas tres estaciones fueron algo inferiores a los obtenidos en emplazamientos de alta montaña ubicados en el centro de Italia, como los de los montes Martano y Cimone. Esto se debe a que dichos emplazamientos están más influenciados por las emisiones antropogénicas del valle del Po, que es una de las zonas más pobladas e industrializadas de Europa. Finalmente, el valor medio de PM₁₀ en Aitana fue considerablemente superior al encontrado en Jungfraujoch, de tan solo 2,8 µg/m³, ya que debido a su gran altitud se encuentra la mayor parte del tiempo en la troposfera libre donde la influencia del material particulado es mucho menor.

Estación	Altura (m)	PM ₁₀ (µg/m ³)	Referencia bibliográfica
Aitana (Alicante)	1558	13,3	Este estudio
Montsec (Huesca)	1570	11,5	Ripoll et al., 2015
Monte Martano (Italia)	1100	14,6	Moroni et al., 2015
Puy de Dôme (Francia)	1465	10,3	Bourcier et al., 2012
Monte Cimone (Italia)	2165	16	Pey et al., 2009
Jungfraujoch (Alpes suizos)	3580	2,8	Bukowiecki et al., 2016

Tabla 3. Comparaciones de las medias de PM₁₀ en otras estaciones de montaña.

En algunos casos también es posible comparar las concentraciones de algunos de los componentes mayoritarios de la fracción PM₁₀ con los medidos en otras estaciones Europeas de fondo regional. Los niveles de NO₃⁻ en Aitana fueron similares a los obtenidos en el monte Cimone (0,8 µg/m³), en el Montsec (0,8 µg/m³) y en el monte Martano (1,18 µg/m³), lo que puede ser debido a que comparten una climatología similar. De igual forma, las concentraciones del componente mayoritario del PM₁₀ en Aitana, el OC, fueron del mismo orden que las encontradas en el Montsec (2,2 µg/m³) y en el Monte Cimone (1,5 µg/m³). En cuanto a las concentraciones de sulfato, el valor medio obtenido en el presente estudio fue comparable al encontrado en el Montsec (1,3 µg/m³), lo que sugiere la existencia de una concentración de fondo regional de este componente en torno a 1,4 µg/m³ en la cuenca mediterránea occidental. Cabe destacar la gran diferencia existente entre las concentraciones de SO₄²⁻ registradas en Aitana y las obtenidas en el monte Cimone (3,5 µg/m³), que fueron más de dos veces superiores. Esto puede atribuirse a que las emisiones de SO₂, principal precursor de los sulfatos, son mucho mayores en el valle del Po debido al elevado consumo de combustibles fósiles en plantas producción de energía eléctrica, calefacciones domésticas e industrias.

Si comparamos las concentraciones de iones inorgánicos secundarios obtenidas en Aitana y en Puy de Dôme se observan diferencias significativas. Tanto sulfato como nitrato presentaron niveles notablemente menores en la estación de Puy de Dôme ($0,42 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{NO}_3^-$ y $0,18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de SO_4^{2-}), lo que se puede justificar por una mayor producción fotoquímica de compuestos secundarios, ya que la radiación solar y la temperatura son mayores en Aitana.

Por lo que se refiere a las concentraciones de Ca^{2+} podemos apreciar que los valores registrados en Aitana fueron muy similares a los medidos en otras estaciones del sur de Europa, como las de los montes Martano y Montsec ($0,47$ y $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente) Sin embargo, la concentración fue muy superior a la obtenida en Puy de Dôme, de tan solo $0,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Estas diferencias pueden ser debidas a una mayor resuspensión del aerosol favorecida por una tasa de precipitación menor y a una mayor frecuencia de aportes de polvo sahariano en las estaciones más meridionales (Aitana, Martano y Montsec).

En comparación con un estudio realizado en el centro urbano de Elche, la concentración promedio de PM₁₀ obtenida en Aitana fue mucho menor, ya que el aire urbano se ve mucho más influenciado y de forma más directa por actividades antropogénicas, alcanzándose un valor medio anual de $27,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

El principal constituyente del PM₁₀ en el monte de Aitana fue la materia orgánica (MO, $3,38 \mu\text{g}/\text{m}^3$) que representó un 25,4% de la masa total (Tabla 4). El contenido de materia orgánica se calculó multiplicando la concentración de carbono orgánico medida (OC) por un factor de 1,8, que es el que se utiliza para las zonas de gran altitud (Cozic et al., 2008; Sandrini et al., 2014). El segundo componente más abundante fue el sulfato SO_4^{2-} contribuyendo un 11,2% a la masa total de PM₁₀. También cabe destacar el NO_3^- , que representó un 6,1% de la masa. Como se ha comentado anteriormente la contribución de carbono elemental y K^+ fue muy baja debido a su naturaleza antropogénica (0,5% y 0,4% respectivamente). En cuanto a los componentes de origen marino (Cl^- , Na^+ y Mg^{2+}) su contribución a la masa total de PM₁₀ fue muy escasa, a pesar de la cercanía del punto de muestreo al mar. Esto es debido a que el transporte de aerosol marino por la brisa, es difícil a causa de la abrupta orografía del terreno.

Componente	Contribución %
Cl ⁻	0,8
NO ₃ ³⁻	6,1
SO ₄ ²⁻	11,2
C ₂ O ₄ ²⁻	1,2
Na ⁺	1,8
NH ₄ ⁺	3,0
K ⁺	0,4
Mg ²⁺	0,4
Ca ²⁺	3,5
EC	0,5
MO	25,4
CO ₃ ²⁻	2,0

Tabla 4. Contribución porcentual de cada constituyente a la concentración total de PM₁₀.

Finalmente, el calcio y el carbonato (CO₃²⁻), principales especies iónicas de origen terrestre, contribuyeron conjuntamente a la masa total de PM₁₀ con casi un 6%. Los niveles de carbonato se estimaron a partir del déficit de aniones que se produce en PM₁₀ (Figura 16), calculado como la diferencia entre el sumatorio de las concentraciones de los cationes y aniones analizados (en μeq/m³). La concentración atmosférica de carbonato en cada una de las muestras (en μg/m³) se determinó multiplicando el déficit aniónico por el peso equivalente del carbonato, tal y como se expresa en la siguiente ecuación:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \sum [\text{Cationes}] - \sum [\text{Aniones}] \times 30$$

La contribución total de todas las especies analizadas a la concentración máscica de PM₁₀ fue de un 56,4%, por lo que queda un 43,6% que no se ha analizado en este trabajo. Ese porcentaje restante corresponde a otros componentes no analizados como el Fe, Al, Si y otros metales no iónicos, junto con la humedad asociada a la materia particulada.

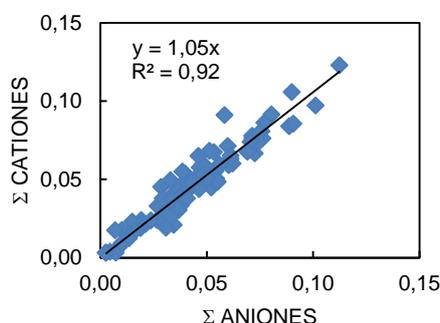


Figura 16. Correlación de la suma de las concentraciones de los aniones y cationes analizados en PM₁₀ (en μeq/m³). La pendiente de la recta de regresión, superior a 1, indica un cierto déficit de aniones con respecto a cationes. Se asume que este déficit se debe en su mayoría al anión carbonato que no ha sido analizado por cromatografía iónica. La correlación es estadísticamente significativa al 95%.

4.3. Correlación entre componentes del PM₁₀

Las correlaciones entre los diferentes componentes del material particulado pueden proporcionar información sobre su origen o sobre la presencia de compuestos específicos. Como se observa en la Figura 17, existe una correlación bastante buena entre los iones sulfato y oxalato, lo que sugiere que la formación de oxalato se produce principalmente en fase acuosa, de la misma manera que el sulfato.

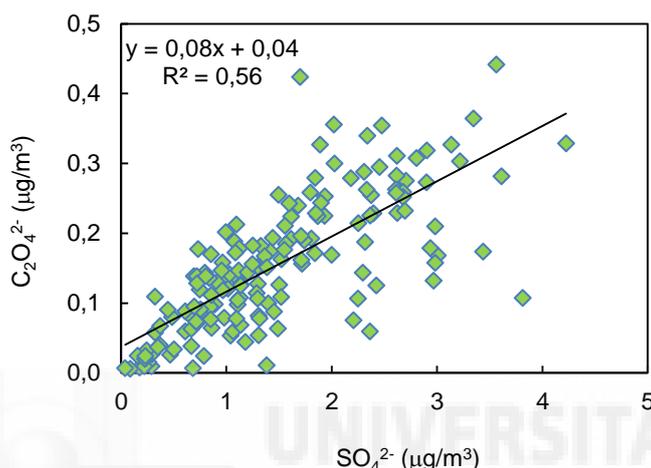


Figura 17. Correlación entre $C_2O_4^{2-}$ y SO_4^{2-} . La correlación es significativa al 95%.

La Figura 18 muestra la relación entre el Na^+ y el Mg^{2+} . La elevada correlación obtenida entre ambos iones es debida a su origen común. Sin embargo, la pendiente de la recta es ligeramente superior a la relación característica entre las concentraciones de magnesio y sodio en el agua del mar (0,12; Bardouki et al., 2003), lo que puede deberse a que existe una pequeña fracción de magnesio de origen terrestre.

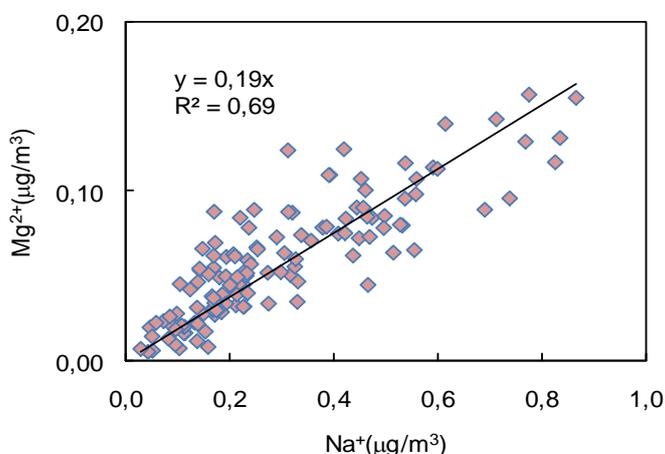


Figura 18. Correlación entre Mg^{2+} y Na^+ . La correlación es significativa al 95%.

La ausencia de correlación entre los iones cloruro y sodio (Figura 19) junto con el ratio entre sus concentraciones (0,46, calculado a partir de los valores promedio mostrados en la Tabla 2), muy inferior a la relación entre ambos iones en el agua del mar (1,8), indican un significativo déficit de Cl⁻ respecto a Na⁺. Este déficit de cloruro, tal y como se comentó en la introducción, se debe a la pérdida de cloruro de hidrógeno gaseoso producida por la reacción de NaCl con los ácidos sulfúrico y nítrico (reacciones 10 y 12, página 6).

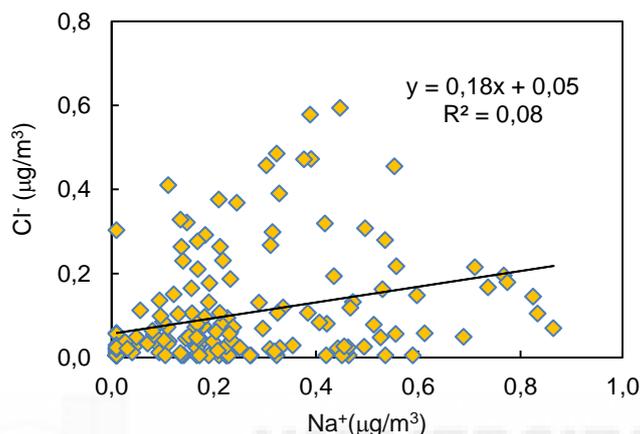


Figura 19. Correlación entre Cl⁻ y Na⁺.

En la Figura 20, se observa la relación entre las concentraciones de sulfato y amonio. Esta relación se debe a que, tal y como se observa en la reacción 8 de la página 7, el H₂SO₄ reacciona con NH₃ dando lugar a (NH₄)₂SO₄, componente muy estable. La correlación obtenida entre los dos iones no es buena debido a dos razones: 1) El ácido nítrico también reacciona con el amoniaco formando NH₄NO₃, 2) El ácido sulfúrico, además de con amoniaco, puede reaccionar con otras sales de origen marino o crustal formando sulfatos de sodio y calcio.

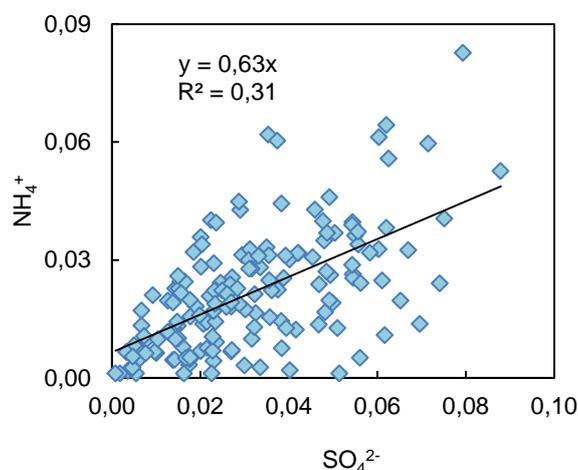


Figura 20. Relación entre sulfato y amonio en µg/m³.

4.4. Variación estacional

La variabilidad estacional del PM₁₀ y sus componentes químicos se pueden observar en las gráficas de la Figura 22.

El ciclo estacional de las concentraciones de PM₁₀ es característico de las zonas de gran altitud, en las que se alcanzan valores máximos en verano (14,8 µg/m³) y mínimos en invierno (6,3 µg/m³). Esto es debido a que durante el invierno la cima de la montaña se encuentra frecuentemente por encima de la capa de mezcla, es decir, se encuentra en la troposfera libre donde no se ve influenciada por las masas de aire cargadas de partículas. La variabilidad temporal de la altura de la capa de mezcla es un factor que condiciona la variación estacional de todos los componentes químicos del PM₁₀ que, como se observa en la Figura 22, presentan los valores más bajos durante el invierno. Otro factor que contribuye a la disminución de las concentraciones durante el invierno es que la dirección predominante del viento no favorece el transporte de contaminantes provenientes de los principales centros urbanos situados en la costa. Por otra parte, durante el verano se incrementan los procesos de resuspensión de polvo del suelo, debido a la escasez de precipitaciones y la formación fotoquímica de compuestos secundarios favorecida por el aumento de la radiación solar y la temperatura.

La concentración de Cl⁻ presentó un máximo en primavera (0,23 µg/m³), ya que existe transporte por el viento desde el mar. Por lo general los valores de Cl⁻ son muy bajos ya que, como se ha comentado anteriormente, hay un déficit de Cl⁻ respecto a Na⁺ causado por la reacción de NaCl con los ácidos sulfúrico y nítrico (reacciones 10 y 12, página 7). Estas reacciones se ven favorecidas por las altas temperaturas alcanzadas en verano, lo que explica los bajos valores de concentración de cloruro observados en esta época del año.

Por el contrario, componentes como el Na⁺ o el Mg²⁺ presentaron valores máximos en verano (0,31 µg/m³ y 0,06 µg/m³ respectivamente), debido al predominio de la brisa marina.

Los valores mínimos de NO₃⁻ se obtuvieron durante el verano y el invierno (0,73 µg/m³ y 0,46 µg/m³ respectivamente). El mínimo invernal se debe, como se ha comentado anteriormente, a la dinámica de la capa de mezcla. En cuanto al bajo valor registrado durante el verano, la causa más probable es la descomposición térmica del NH₄NO₃ producida por las altas temperaturas estivales.

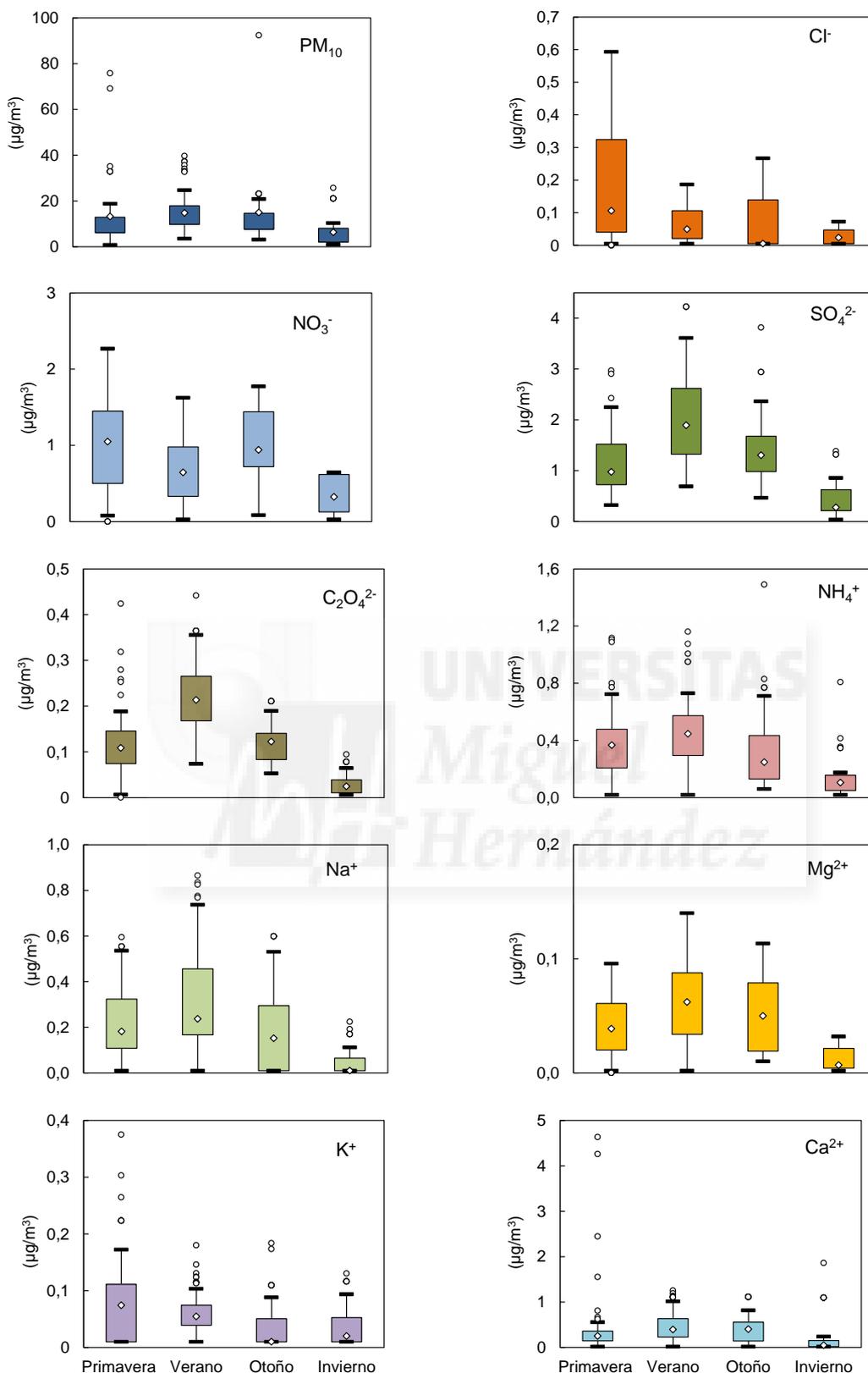


Figura 22. Diagramas de cajas de parámetros meteorológicos en la sierra de Aitana durante el periodo de estudio. La caja contiene los valores comprendidos entre el 25% y el 75% de los datos, la media está representada por un rombo blanco dentro de la caja. Los círculos blancos son datos atípicos.

En el caso del SO₄²⁻, los valores máximos se alcanzaron en verano (2,00 µg/m³) ya que la oxidación fotoquímica del SO₂ se ve favorecida por las altas temperaturas y el aumento de la radiación solar. Como es lógico, los valores mínimos se registraron en invierno (0,45 µg/m³) cuando la temperatura y la radiación solar son menores y el punto de muestreo se encuentra frecuentemente por encima de la capa de mezcla. Otro componente que está relacionado con el SO₄²⁻ y que presentó una variación estacional equivalente es el oxalato (C₂O₄²⁻) ya que se forma de una manera similar, tal y como se ha descrito en el apartado anterior.

Los niveles de Ca²⁺ presentaron valores máximos en verano (0,46 µg/m³) debido al aumento de la resuspensión de polvo del suelo favorecido por una menor precipitación durante esta época. Otra razón es el aumento de la frecuencia de las intrusiones de masas de aire saharianas, con una elevada carga de materia mineral. En cuanto a los valores de K⁺, estos son muy bajos debido a su origen antropogénico y muestran escasa variabilidad estacional, aunque los niveles mínimos se alcanzan en invierno, como ocurre con el resto de especies analizadas.

Aunque el NH₄⁺ muestra valores máximos de concentración en verano (0,45 µg/m³), su variación estacional es menos marcada que la de sulfato, ya que también se encuentra asociado al NO₃⁻ y, tal como se ha mencionado con anterioridad, el nitrato de amonio es térmicamente inestable.

Por lo que se refiere a los aerosoles carbonosos (Figura 23), las concentraciones de carbono elemental son en general muy bajas y presentan una escasa variación estacional, de forma equivalente a lo que ocurre en el caso del K⁺. Sin embargo, el carbono orgánico presentó máximos en verano y primavera debido, por un lado, a un aumento de las emisiones de compuestos orgánicos por parte de la vegetación terrestre favorecido por las altas temperaturas (Górka et al., 2014) y, por otro, a un incremento de la producción fotoquímica de OC secundario.

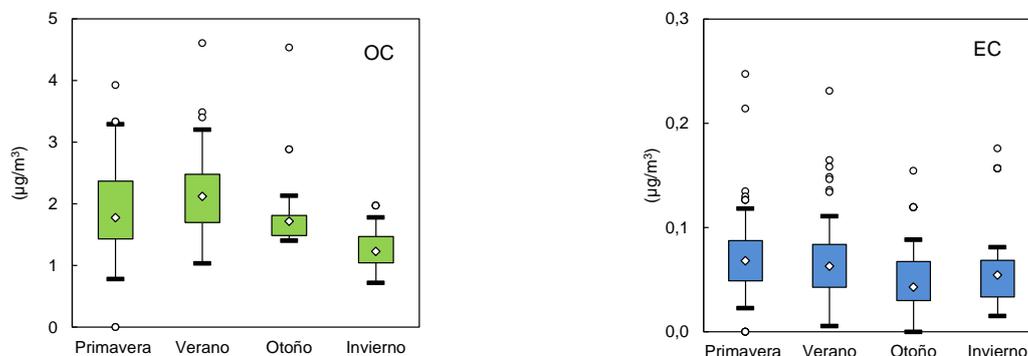


Figura 23. Diagramas de cajas de parámetros meteorológicos en la sierra de Aitana durante el periodo de estudio. La caja contiene los valores comprendidos entre el 25% y el 75% de los datos, la media está representada por un rombo blanco dentro de la caja. Los círculos blancos son datos atípicos.

4.5. Eventos saharianos

La tabla 5 muestra los valores medios de PM₁₀ y de sus componentes los días en que se han producido episodios saharianos y los días sin evento. En este análisis se han utilizado principalmente los meses de primavera y verano (de Marzo a Agosto) ya que la frecuencia de episodios de intrusión sahariana es muy superior durante estos meses.

	Intrusión (N=50)	No Intrusión (N=70)
PM ₁₀ [*]	20,9	9,1
OC [*]	2,30	1,87
EC [*]	0,08	0,06
SO ₄ ^{2-*}	2,13	1,38
NO ₃ ^{-*}	1,05	0,70
C ₂ O ₄ ^{2-*}	0,23	0,15
NH ₄ ⁺	0,47	0,40
Ca ^{2+*}	0,80	0,26
Na ⁺	0,32	0,25
K ⁺	0,07	0,07
Mg ^{2+*}	0,08	0,04
Temperatura (C) [*]	17,6	13,8
Humedad relativa (%) [*]	51	64
Velocidad (m/s) [*]	4,92	4,02
Radiación solar (W/m ²)	294	274

Tabla 5. Medidas promedio de PM₁₀ y sus componentes mayoritarios (µg/m³) y características meteorológicas en días en los que ha habido intrusión sahariana y días sin evento. Los valores marcados con asterisco son aquellos estadísticamente diferentes a un nivel de confianza del 95 %.

Durante el periodo considerado, aproximadamente un 40% de los días se vieron afectados por eventos saharianos. Se observa un aumento muy significativo en la fracción PM₁₀, como era de esperar, ya que los días de intrusión se obtiene una mayor cantidad de materia particulada. También es significativo el aumento del Ca²⁺, que supone el mayor aumento relativo de todas las especies analizadas, ya que forma parte de la composición del suelo en minerales como la montmorillonita y la illita.

Los resultados muestran un aumento significativo de los iones secundarios, excepto el amonio (NH₄⁺). El aumento relativo de las concentraciones de sulfato durante los días de intrusión fue del 54%, mientras que el ion nitrato experimentó un incremento del 50%. Esto

es debido a que las partículas minerales adsorben eficazmente gases ácidos como el SO₂ o los NO_x, favoreciendo su transformación en los correspondientes ácidos sulfúrico y nítrico (Usher et al., 2003). El H₂SO₄ y HNO₃ formados pueden reaccionar con amoníaco gaseoso o CaCO₃ originando sulfatos y nitratos de amonio y/o calcio, lo que explica el importante aumento de las concentraciones de SO₄²⁻ y NO₃⁻ en periodos de intrusión. Esto puede ocurrir de forma similar con el ácido oxálico, formando el correspondiente ion oxalato.

En cuanto al Mg²⁺, puede observarse en la tabla 5 que su concentración se incrementó al doble en los días afectados por eventos saharianos. La causa más probable es el aporte extra de material mineral que se produce durante las intrusiones, ya que los minerales anteriormente mencionados también contienen magnesio. Además tal y como se acaba de comentar, el aumento en los niveles de sodio fue muy inferior.

Con respecto al carbono orgánico su mayor concentración en días de intrusión (22%) puede ser debido a los siguientes factores: (a) un aumento de los compuestos orgánicos secundarios formados por reacciones durante el transporte de polvo africano, (b) un incremento de las emisiones directas de carbono orgánico primario de origen biogénico que se ve favorecido durante estas épocas del año, o (c) un aumento en la concentración de carbonato aportado por la intrusión ya que, como se ha mencionado el apartado 3.2, la medida de carbono orgánico mediante análisis termo-óptico incluye también el carbonato que pueda estar presente en las muestras.

5. CONCLUSIONES

- Los niveles medios de PM₁₀ en el monte Aitana fueron muy parecidos a los registrados en otras estaciones de fondo regional del sur Europa.
- El conjunto de las especies analizadas representó el 56% de la concentración media de PM₁₀, siendo el carbono orgánico, el sulfato, el nitrato, y el calcio los componentes mayoritarios.
- Las concentraciones de PM₁₀ fueron mayores en verano debido al aumento de los procesos de resuspensión, la producción fotoquímica de aerosoles secundarios y, sobre todo, la altura de la capa de mezcla.
- La mayoría de los componentes del PM₁₀ mostraron una estacionalidad similar, excepto EC y K⁺, cuya variación estacional fue menos marcada, y también Cl⁻ y NO₃⁻.
- Los niveles de nitrato mostraron una variación menos pronunciada entre verano e invierno que las otras especies analizadas debido a la descomposición térmica del nitrato de amonio durante la época estival.
- El cloruro mostró valores medios inferiores durante el verano, debido a reacciones favorecidas por el aumento de la temperatura, en las que se pierde cloruro en forma de especies gaseosas.
- Las intrusiones saharianas contribuyeron a aumentar de forma significativa los niveles de PM₁₀ y de algunos de sus componentes como los iones secundarios sulfato, nitrato y oxalato y también el calcio y el magnesio.

6. BIBLIOGRAFIA

- Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolík, J., Zdimal, V., et al. (2003). *Chemical composition of size resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter*. Atmospheric Environment, 37, 195-208.
- Bourcier, L., Sellegri, K., Chausse, P., Pichon, J.M. and Laj, P. (2012). *Seasonal Variation of Water-soluble Inorganic Components in Aerosol Size-segregated at the puy de Dôme Station (1,465 m a.s.l.), France*. J. Atmos. Chem. 69: 47–66.
- Bukowiecki, N., Weingartner, E., Gysel, M., Collaud Coen, M., Zieger, P., Herrmann, E., Steinbacher, M., W. Gäggeler, H., Baltensperger, U. (2016). *A Review of More than 20 Years of Aerosol Observation at the High Altitude Research Station Jungfraujoch, Switzerland (3580 m asl)*. Aerosol and Air Quality Research, 16: 764–788.
- Calvo, A.I., Castro, A., Pont, V., Vicente, A.M., Fraile, R. (2013). *Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues*. Atmospheric Research 120-121, 1-28.
- Centro de Investigación Atmosférica de Izaña/AEMET. (2015). CALIMA. *Caracterización de Aerosoles originados por Intrusiones de Masas de aire Africanas*. <http://www.calima.ws>.
- Chebbi, A., Carlier, P. *Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources and sinks: A review*. Atmospheric Environment 30 (1996) 4233-4249.
- Cozic, J., Verheggen, B., Weingartner, E., Crosier, J., Bower, K.N., Flynn, M. Coe, H., Henning, S., Steinbacher, M., Henne, S., Collaud Coen, M., Petzold, A. and Baltensperger, U. (2008). *Chemical Composition of Free Tropospheric Aerosol for PM1 and Coarse Mode at the High Alpine Site Jungfraujoch*. Atmos. Chem. Phys. 8: 407–423.
- Das, S.K., Jayaraman, A., (2012). *Long-range transportation of anthropogenic aerosols over Eastern coastal region of India: investigation of sources and impact on regional climate change*. Atmospheric Research 118, 68–83.
- Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. Diario Oficial nº L 152 de 11.6.2008.
- Engelstaedter, S., Tegen, I., Washington, R. (2006). *North African dust emissions and transport*. Earth-Sci. Rev., 79, 73-100.

- Galindo, N., Nicolás, J.F., Yubero, E., Soler, R., Crespo, J. (2011). *Chemical Characterization of PM₁ at a Regional Background Site in the Western Mediterranean*. *Aerosol and Air Quality Research*. DOI: 10.4209.
- Górká, M., Rybicki, M., Simoneit, B. R. T., Marynowski, L. (2014). *Determination of multiple organic matter sources in aerosol PM₁₀ from Wrocław, Poland using molecular and stable carbon isotope compositions*. *Atmospheric Environment*, 89, 739–748.
- Mészáros, E. (1999). *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Editorial: Akadémiai Kiado.
- Moroni, B., Castellini, S., Crocchianti, S., Piazzalunga, A., Fermo, P., Scardazza, F. and Cappelletti, D. (2015). *Ground-based Measurements of Long-range Transported Aerosol at the Rural Regional Background Site of Monte Martano (Central Italy)*. *Atmos. Res.* 155: 26–36.
- Nava S., Becherini F., Bernardi A., Bonazza A., Chiari M., García-Orellana L., Lucarelli F., Ludwig N., Migliori A., Sabbioni C., Udisti R., Valli G. and Vecchi R. (2010). *An integrated approach to assess air pollution threats to cultural heritage in a semi-confined environment: The case study of Michelozzo's Courtyard in Florence (Italy)*. *The Science of the Total Environment*, 408, 1403-1413.
- Nicolás, J.F., Galindo, N., Yubero, E., Pastor, C. (2009). *Aerosol Inorganic Ions in a Semiarid Region on the Southeastern Spanish Mediterranean Coast*. *Water Air Soil Pollut*, 201, 149-159.
- Pateraki, St., Assimakopoulos, V.D., Bougiatioti, A., Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Vasilakos, Ch. (2012). *Carbonaceous and ionic compositional patterns of fine particles over an urban Mediterranean area*. *Science of the Total Environment*, 424, 251-263.
- Perrone, M.G., Gualtieri, M., Ferrero, L., Lo Porto, C., Udisti, R., Bolzacchini, E., Camatini, M. (2010). *Seasonal variations in chemical composition and in vitro biological effects of fine PM from Milan*. *Chemosphere*, 78, 1368-1377.
- Pey, J., Perez, N., Castillo, S., Viana, M., Moreno, T., Pandolfi, M., Lopez-Sebastián, J.M., Alastuey, A., Querol, X. (2009). *Geochemistry of regional background aerosols in the Western Mediterranean*. *Atmospheric Research* 94. 422–435.
- Prospero, J.M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S.E., Gill, T.E. (2002). *Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product*. *Reviews of Geophysics* 40, 1.

- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M.M., Castillo, S., Pey, J., Rodríguez, S., Artiñano, B., Salvador, P., Sánchez, M., García Dos Santos, S., Herce Garraleta, M.D., Fernandez-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Sanz, M.J., Palomo-Marín, R., Pinilla-Gil, E., Cuevas, E., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa A. (2008). *Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) across Spain 1999-2005*. Atmospheric Environment, 42, 3964-3979.
- Querol, X., Viana, M., Moreno, T., Alastuey, A., Pey, J., Amato, F., Pandolfi, M., Minguillón, M.C., Reche, C., Pérez, N., González, A., Pallarés, M., Moral, A., Monfort, E., Escrig, A., Cristóbal, A., Hernández, I., Miró, J.V., Jiménez, S., Reina Velázquez, F., Jabato R., Ballester, F., Boldo, E., Bellido J. (2012). *Bases científico-técnicas para un Plan Nacional de Mejora de la Calidad del Aire*. ISBN: 978-84-00-09475-1. Editorial CSIC.
- Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., Rodríguez, S., Artiñano, B., Salvador, P., García do Santos, S., Fernández Patier, R., Ruiz, C.R., De la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Menéndez, M., Gil, J.I. (2004). *Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2,5} in Spain*. Aerosol Science, 35, 1151-1172.
- Ripoll, A., Minguillón, M.C., Pey, J., Pérez, N., Querol, X. and Alastuey, A. (2015). Joint Analysis of Continental and Regional Background Environments in the Western Mediterranean: PM₁ and PM₁₀ Concentrations and Compositions. *Atmos. Chem. Phys.* 15: 1129–1145.
- Sandrini, S., Fuzzi, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Bonasoni, P., Cavalli, F., Bove, M.C., Calvello, M., Cappelletti, D., Colombi, C., Contini, D., de Gennaro, G., Di Gilio, A., Fermo, P., Ferrero, L., Gianelle, V., Giugliano, M., Ielpo, P., Lonati, G., Marinoni, A. and Massabò, D. (2014). *Spatial and Seasonal Variability of Carbonaceous Aerosol across Italy*. *Atmos. Environ.* 99: 587–598.
- Schwartz, J. and Neas, L.M. (2000). *Fine particles are more strongly associated than coarse particles with acute respiratory health effects in schoolchildren*. *Epidemiology*, 11, 6-10.
- Seinfeld, J.H y Pandis, S.N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Nueva York: Wiley Editions.
- Shi, Y, Chen, J, Hu, D, Wang, L, Yang, X, Wang, X (2014). *Airborne submicron particulate (PM₁) pollution in Shanghai, China: Chemical variability, formation/dissociation of associated semi-volatile components and the impacts on visibility*. *Sci. Total Environ.* 473–474:199–206.

- Sogorb, M.A. y Vilanova, E. (2004). *Técnicas analíticas de contaminantes químicos. Aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias*. España: Ediciones Díaz de Santos.
- Soler, R. *Determinación de iones inorgánicos hidrosolubles en muestras PM1, PM2,5 y PM10 en la ciudad de Elche*. Proyecto de colaboración (2011).
- Szidat S, Ruff M, Perron N, Wacker L, Synal HA, Hallquist M, ShannigrahiAS, YttriKE, Dye C, Simpson D (2009). *Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Göteborg, Sweden*. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 1521–1535.
- WHO. Review of evidence on health aspects of air pollution - REVIHAAP Project. World Health Organization, Copenhagen (2013).

