

Determinación de las fuentes de PM₁₀ en la estación de alta montaña de Aitana



Trabajo de Fin de Grado

Autor: José Andrés Paredes Espí

Ciencias Ambientales

Tutores: Eduardo Yubero Funes y Nuria Galindo Corral

2017

Área de conocimiento: Física Aplicada

Departamento: Física y Arquitectura de Computadores



Agradezco a mis tutores, Eduardo Yubero y Nuria Galindo la oportunidad ofrecida de realizar este trabajo con ellos y de toda la ayuda que me han prestada para realizar este trabajo, ya que sin su ayuda no habría sido posible realizar este trabajo.

A mis padres por el apoyo económico y moral, por darme apoyo en los momentos difíciles de la carrera cuando quería abandonar.

También quiero agradecer a mis amigos y compañeros de clase por la ayuda y los consejos dados.

Determinación de las fuentes de PM₁₀ en la estación de alta montaña de Aitana

Autor: José Andrés Paredes Espí

Tutores: Eduardo Yubero Funes y Nuria Galindo Corral

Área de conocimiento: Física Aplicada

Departamento: Física y Arquitectura de Computadores

Resumen:

En este trabajo se han recogido un total de 160 muestras de PM₁₀ en la estación de fondo regional del Monte Aitana y se han analizado por métodos físico-químicos para determinar la concentración de elementos/compuestos presentes. Posteriormente, se ha utilizado un modelo de factorización positiva con el fin de identificar las posibles fuentes del material particulado, obteniendo su perfil y evolución temporal. Además, se ha estimado la contribución de cada fuente a la concentración total de PM₁₀ en el emplazamiento de medida. A partir de los resultados obtenidos, se ha analizado la variabilidad estacional de cada una de las fuentes identificadas y la influencia de las intrusiones de polvo sahariano en la concentración de PM₁₀.

Palabras clave: PM₁₀, Identificación de fuentes, PMF, Polvo sahariano, Fondo regional

Abstract:

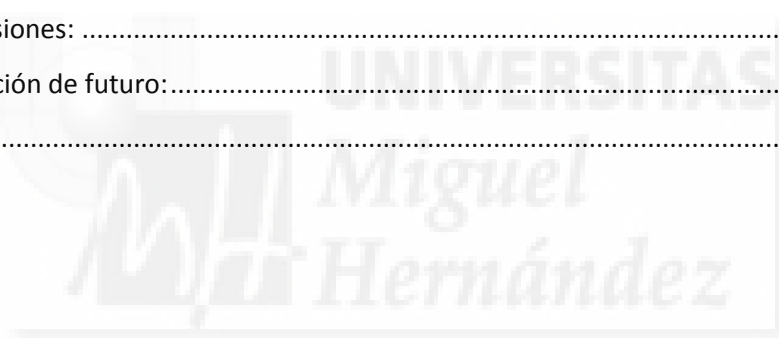
In this work a total of 160 PM₁₀ samples were collected at the regional background station of Mount Aitana and analyzed by physicochemical methods to determine the concentration of the main elements and compounds present in the samples. Subsequently, a positive factorization model was used in order to identify the possible sources of particulate matter, obtaining their profile and temporal evolution. In addition, the contribution of each source to the total PM₁₀ concentration at the measurement site was estimated. From the results obtained, we have analyzed the seasonal variability of each one of the identified sources and the influence of Saharan dust intrusions on PM₁₀ concentrations.

Keywords: PM₁₀, Source apportionment, PMF, Saharan dust, Regional background

Índice

1. Introducción	1
1.1. Material particulado atmosférico	1
1.2. Clasificación del material particulado atmosférico.....	1
1.2.1. Origen del material particulado	1
1.2.2. Mecanismos de formación de compuestos	2
1.2.3. Distribución en función del tamaño.....	2
1.3. Fuentes del material particulado	3
1.3.1. Polvo del pavimento (Road dust).....	3
1.3.2. Sulfato de amonio	4
1.3.3. Nitrato de amonio.....	4
1.3.4. Intrusión Sahariana	5
1.3.5. Quema de biomasa	6
1.3.6. Aerosol marino.....	6
1.3.7. Combustión de petróleo	8
1.4. Estaciones de montaña (fondo regional)	8
1.5. Legislación	9
2. Objetivos	11
3. Metodología	12
3.1. Zona de estudio.....	12
3.1.1. Características generales del área de estudio.....	12
3.1.2. Localización temporal del estudio.....	13
3.2. Muestreo y análisis.....	13
3.3. Métodos estadísticos	14
3.3.1. Modelos multivariantes	14
3.3.2. Factorización en matrices positivas	15
3.3.3. Modelo PMF	15
3.3.4. Resolución del algoritmo.....	16
3.3.5. Ambigüedad rotacional	16
3.3.6. Datos no representativos	16
3.3.7. Determinación de la solución óptima	17
3.3.8. Análisis de los residuos escalados.....	17
3.3.9. Método de diagnóstico gráfico (G-plots)	18
4. Resultados y discusión	20

4.1. Comparación entre estaciones de alta montaña	20
4.2. Composición química del PM ₁₀	21
4.3. Predicción del modelo.....	22
4.4. Perfiles y contribución.....	24
4.4.1. Polvo del pavimento (Road Dust).....	24
4.4.2. Sulfato de amonio	25
4.4.3. Nitrato de amonio	26
4.4.4. Polvo sahariano	26
4.4.5. Quema de biomasa	27
4.4.6. Aerosol marino fresco y combustión de petróleo.....	28
4.4.7. Aerosol marino envejecido	29
4.5. Contribución de las fuentes a la masa total de PM ₁₀	30
4.6. Contribución de las fuentes según la estación del año.....	31
5. Conclusiones y proyección de futuro	32
5.1. Conclusiones:	32
5.2. Proyección de futuro:.....	32
6. Bibliografía	33



1. Introducción

1.1. Material particulado atmosférico

El material particulado atmosférico (PM) se define como el conjunto de partículas, sólidas o líquidas, presentes en suspensión en la atmósfera, a excepción del agua pura (Mészáros et al., 1993). Este término engloba tanto a las partículas en suspensión como a aquellas con un diámetro aerodinámico mayor de 50 μm , denominadas partículas sedimentables, caracterizadas por presentar un tiempo de residencia bajo en la atmósfera (apenas unas pocas horas) debido a que se depositan rápidamente por efecto de la gravedad. En la literatura, los términos PM y aerosol atmosférico se emplean como sinónimos; sin embargo, el término aerosol engloba tanto al material particulado en suspensión como a la masa de aire en la que está contenido (Putaud et al., 2004). Los niveles de PM se definen como concentración en masa o número de partículas por unidad de volumen de aire, expresándose en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ o nº partículas/ cm^3 respectivamente.

1.2. Clasificación del material particulado atmosférico

Debido a que los aerosoles atmosféricos son típicamente polidispersos (John et al., 2001), se pueden clasificar en función de varias características, como por ejemplo el tamaño de las partículas (importante para predecir su tiempo de residencia en la atmósfera), su origen o su naturaleza química (que las dotará de mayor o menor reactividad).

1.2.1. Origen del material particulado

Un método de clasificación común es el que se refiere al origen del material particulado, clasificándolo como natural o antropogénico dependiendo de si es producto de emisiones naturales o de emisiones causadas por el ser humano.

Partículas naturales

Aquellas partículas que proceden de emisiones no causadas, directa o indirectamente, por actividades humanas, lo que incluye fenómenos naturales tales como erupciones volcánicas, respiración de animales y plantas, descomposición de materia muerta, incendios de zonas silvestres, fuertes vientos, aerosoles marinos, resuspensión atmosférica y transporte de partículas naturales procedentes de regiones áridas (Salinas et al., 2011).

Partículas antropogénicas

Son aquellas presentes en la atmósfera a partir de actividades antrópicas. En este grupo se incluyen procesos de combustión ligados a industrias, al tráfico o a las actividades domésticas, así como aquellas derivadas de actividades industriales (procesos metalúrgicos, fabricación de cemento, producción cerámica, etc.). También se incluye en dicho grupo el material mineral asociado a procesos de demolición y erosión del pavimento, frenos y neumáticos. Además de aquellas partículas formadas en la atmósfera a partir de precursores gaseosos emitidos por éstas y otras fuentes antrópicas (Pey et al., 2007).

1.2.2. Mecanismos de formación de compuestos

Otra clasificación del material particulado se basa en los mecanismos de formación, en función de los cuales las partículas se pueden dividir en primarias y secundarias.

Partículas primarias

Aquellas partículas que son emitidas directamente a la atmósfera desde la fuente de origen. A escala global su origen mayoritario se encuentra en fuentes naturales (partículas minerales procedentes de zonas áridas y semiáridas, así como aerosoles marinos procedentes de océanos y mares) (Salinas et al., 2011), si bien a escala local las fuentes de emisión antrópicas pueden contribuir de forma dominante (principalmente tráfico rodado y procesos industriales) (Pey et al., 2007).

Partículas secundarias

Son aquellas partículas que se originan en procesos físico-químicos que tienen lugar en la atmósfera a partir de precursores gaseosos (SO_x, NO_x, COVs, NH₃, entre otros), ya procedan de fuentes naturales o antrópicas (Pey et al., 2007).

1.2.3. Distribución en función del tamaño

Al considerar el tamaño de una partícula generalmente se utiliza como dimensión característica su radio o diámetro como si esta fuera esférica. Dado que en la naturaleza las partículas presentan en general formas muy irregulares, su tamaño se expresa en términos de diámetro equivalente, que es el diámetro de una esfera que tiene el mismo valor de una propiedad física que la partícula de forma irregular que se ha medido (Baron y Willeke et al., 1993). Generalmente, se utiliza el diámetro aerodinámico equivalente que se define como el diámetro de una esfera, con una densidad de 1 g/cm³, que tiene la misma velocidad de caída

debido a la fuerza gravitacional en aire en calma que la partícula considerada, bajo las mismas condiciones de temperatura, presión y humedad relativa .

El sistema de medida del material particulado en suspensión homologado en la Directiva 1999/30/CE consiste en la captación de las partículas en un filtro durante un período determinado y la posterior determinación de su concentración atmosférica por gravimetría. Atendiendo al tamaño de las partículas seleccionado por los cabezales de los sistemas de captación, se han definido diversas fracciones: PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁ (Fariña et al., 2012). Así, se define el PM₁₀ como el conjunto de partículas recogidas en un filtro después de pasar a través de un cabezal del sistema de captación que selecciona las partículas en función de su tamaño y que presenta una eficiencia de corte del 50% para aquellas partículas con un diámetro aerodinámico de 10 µm (Fariña et al., 2012). De forma análoga se pueden definir otras fracciones másicas como el PM_{2,5} y el PM₁.

El PM₁₀ está compuesto principalmente de elementos y compuestos procedentes de la corteza terrestre (materia crustal) y del mar (aerosol marino), iones secundarios, carbono elemental (EC) y orgánico (OC) y elementos traza (principalmente metales).

1.3. Fuentes del material particulado

A continuación se describirán las principales fuentes de material particulado que se pueden encontrar en la bibliografía. Se explicará el origen y la composición química del aerosol procedente de cada una de ellas. En esta enumeración no van a estar incluidas todas las fuentes, pero sí las más importantes presentes en el mediterráneo occidental.

1.3.1. Polvo del pavimento (Road dust)

La resuspensión del polvo depositado en el pavimento puede contribuir significativamente a los niveles de PM, especialmente en climas cálidos (Amato et al., 2010). Cualquier fuente de PM puede contribuir a la acumulación de polvo sobre el pavimento. Como consecuencia, la composición química y el tamaño de las partículas depositadas en carreteras es bastante variable dependiendo del área de estudio (Amato et al., 2009). Aunque el polvo depositado contiene principalmente especies presentes en la corteza terrestre (Fe, Ca, entre otros), otras partículas como compuestos de carbono (EC y OC), oligoelementos y metales traza del desgaste de frenos y cubiertas de neumáticos (Cu, Zn, Ba, Cr) aparecen frecuentemente (Thorpe and Harrison., 2008). Por otra parte, la escasa precipitación limita la limpieza de las superficies pavimentadas, y como resultado, la resuspensión se ve favorecida. Algunos autores identifican el Ba como elemento marcador de la fuente "road dust" (Amato et al., 2009).

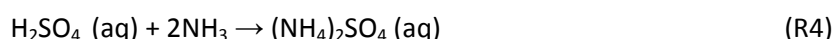
1.3.2. Sulfato de amonio

El principal compuesto sulfurado gaseoso emitido a la atmósfera es el dióxido de azufre (SO₂), que presenta una velocidad de oxidación a H₂SO₄ dependiente de las condiciones meteorológicas (Hidy, 1994). Generalmente, el SO₂ es de origen antrópico, liberándose durante la combustión de carbón y fuel-oíl en centrales térmicas de producción de energía eléctrica y complejos industriales, además del transporte marítimo; no obstante, también puede tener un origen natural, como las erupciones volcánicas y las emisiones procedentes de mares y océanos (Friedrich, 2009).

Los compuestos de azufre presentes en la atmósfera en forma de partículas son principalmente sulfatos secundarios, generados como resultado de la oxidación de precursores gaseosos, mayoritariamente dióxido de azufre. El 90% del sulfato presente en la atmosfera se origina por oxidación en fase líquida del SO₂ en las nubes. El ácido sulfuroso resultante de la disolución de SO₂ en agua (R1) reacciona con oxidantes como el peróxido de hidrógeno (R2) o el ozono (R3) dando como resultado la formación de ácido sulfúrico (Seinfeld y Pandis, 2006).



El ácido sulfúrico formado es neutralizado principalmente por amoníaco gaseoso dando lugar a la formación de sulfato de amonio (R4).



1.3.3. Nitrato de amonio.

Los principales aerosoles que contienen nitrógeno en la atmósfera son los nitratos cuyo origen es mayoritariamente secundario. Los nitratos se forman por oxidación de precursores gaseosos, tanto naturales como antropogénicos (Salinas et al., 2011). Los precursores más importantes son los óxidos de nitrógeno (NO_x), emitidos mayoritariamente durante la combustión de carburantes fósiles a altas temperaturas, principalmente por el tráfico rodado (Salinas et al., 2011). El término NO_x se utiliza para hacer referencia conjuntamente al monóxido y dióxido de nitrógeno (NO y NO₂, respectivamente). El monóxido de nitrógeno se emite en mayor proporción en los procesos de combustión pero, una vez en la atmósfera, se

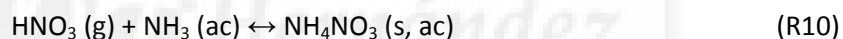
oxida rápidamente a NO₂ (R5). Posteriormente, El NO₂ es oxidado principalmente en fase gaseosa por radicales hidroxilo, dando lugar a ácido nítrico gaseoso (R6).



El ácido nítrico también se puede formar a partir del radical nitrato (NO₃·), resultado de la reacción entre el NO₂ y el O₃ (R7). 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 (N₂O₅), que se hidroliza formando ácido nítrico (R9).



En general, el ácido nítrico reacciona con amoníaco, generando nitrato de amonio (Salinas et al., 2011).



Sin embargo, el nitrato de amonio (NH₄NO₃) presenta inestabilidad termodinámica debido a la alta presión de vapor de NH₃ y HNO₃, por lo que a temperaturas elevadas (>20-25 °C) se volatiliza, dando de nuevo como resultado ácido nítrico gaseoso y amoníaco. Es por ello que el nitrato de amonio suele presentar una marcada estacionalidad en estaciones urbanas con máximos invernales y mínimos estivales en entornos como la Península Ibérica (Querol et al., 1998, 2001).

1.3.4. Intrusión Sahariana

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). 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. Estas 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). El material particulado que es transportado mediante estas intrusiones es mayoritariamente de composición mineral: silicatos (cuarzo, minerales de arcilla y feldespato), carbonatos (calcita y dolomita) y en menor cantidad sulfato de calcio y óxido de hierro (EU, 2004). Su tamaño puede variar situándolo desde la moda de acumulación (0,1–1 µm) hasta la fracción gruesa (> 1 µm). Las partículas más finas son las que viajan distancias más largas y llegan a zonas más alejadas del foco emisor. En todo caso, en las series de PM₁₀ siempre pueden distinguirse los episodios africanos frente a los niveles de fondo (Alonso, 2007).

El transporte del polvo sahariano ocurre en estaciones diferentes en los lados occidental y oriental del Mediterráneo (Pey et al., 2013). Las contribuciones de polvo sahariano en el Mediterráneo occidental son considerablemente más altas entre marzo y octubre, en comparación con el resto del año. Por el contrario, estas contribuciones son claramente superiores entre noviembre y mayo en la parte oriental del Mediterráneo (Querol, 2015).

1.3.5. Quema de biomasa

La quema de biomasa implica la quema de vegetación viva o muerta por medio de incendios o quemas controladas, incluyendo pastizales, bosques y residuos agrícolas. Parte de estos incendios pueden ser de origen natural (debido a rayos), aunque la mayoría son por el resultado de prácticas humanas (Mielnicki et al., 2005).

El potasio soluble en agua (K⁺) se ha utilizado ampliamente como un trazador inorgánico para conocer las contribuciones de combustión de la biomasa al aerosol ambiente (Lee et al., 2008). Además de OC y EC, que junto con el ion potasio son componentes principales en el perfil de quema de biomasa, se pueden observar otros componentes, tales como Cl⁻, S, Zn y Pb (Querol, 2015). El impacto de las emisiones de quema de biomasa es especialmente alto en los meses de invierno debido al uso generalizado de la madera para la calefacción residencial (Gonçalves et al., 2012).

1.3.6. Aerosol marino

En términos del volumen de emisiones a escala global, el aerosol marino constituye el segundo grupo más relevante de las emisiones globales de partículas a la atmósfera (IPCC, 2001). Estas partículas se forman en las superficies de los mares y océanos por dos procesos: la ruptura de

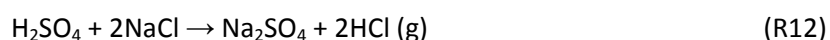
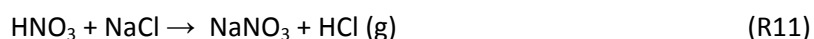
burbujas de aire que alcanzan la superficie oceánica y la agitación de dichas superficies por el viento (Negral, 2010). Dependiendo de la geografía de cada sitio, el aerosol marino puede llegar al receptor en una forma "fresca" o "envejecida", o ambas. La principal diferencia es que los iones nitrato y sulfato están ausentes en el aerosol marino fresco, mientras que el ion cloruro está ausente en el factor envejecido, que también muestra un nivel particularmente alto de OC, indicando la mezcla del aerosol marino envejecido con contaminantes antropogénicos (Querol, 2015). El principal componente del aerosol marino fresco es el NaCl, pero también son importantes otras sales como MgCl₂, MgSO₄, K₂SO₄ o Na₂SO₄ (Negral, 2010).

1.3.6.1. Aerosol marino fresco

Como se acaba de comentar, esta fuente es la que contribuye mayoritariamente a las concentraciones atmosféricas de NaCl sin reaccionar. Dado que las reacciones químicas del NaCl con ácidos presentes en la atmósfera (principalmente los ácidos sulfúrico y nítrico) están favorecidas en verano, las concentraciones de aerosol marino fresco son inferiores durante la época estival (Yubero et al., 2011).

1.3.6.2. Aerosol marino envejecido

La disminución del ratio entre las concentraciones atmosféricas de Cl⁻ y Na⁺ con respecto al ratio entre estas especies en el agua del mar indica que en la atmósfera se producen reacciones químicas que hacen que el ion cloruro desaparezca de la fase particulada. Las reacciones que podrían ser responsables de la pérdida de Cl⁻ son las siguientes (Yubero et al., 2011):



En ambientes con concentraciones bajas de NH₃ y altos niveles de NaCl, los ácidos sulfúrico y nítrico pueden reaccionar con este último dando lugar a nitrato y sulfato de sodio, tal y como se describe en las reacciones 11 y 12. En ambos casos, se obtienen partículas ricas en Na⁺ con respecto a Cl⁻. La reacción 11 se ve especialmente favorecida durante el verano debido a las altas concentraciones de ácido nítrico producido por la descomposición térmica del nitrato de amonio (Yubero et al., 2011). Un nivel particularmente alto de OC en esta fuente indica que se ha producido una mezcla del aerosol marino envejecido con emisiones antropogénicas. La contribución de esta fuente a los niveles de partículas atmosféricas es más importante en primavera y verano (Bove et al., 2016).

1.3.7. Combustión de petróleo

Esta fuente se caracteriza por altos valores de V y Ni, trazadores típicos de la combustión de carburantes pesados (Viana et al., 2009), como los utilizados en los buques (Bove et al., 2014). Algunas industrias y el transporte marítimo utilizan combustibles con alto contenido de azufre; por tanto, se puede considerar que la fracción de ion sulfato relacionado con las partículas de V-Ni representa la emisión directa de SO₂ desde estas fuentes (Schneider y Bogdan., 2003).

1.4. Estaciones de montaña (fondo regional)

Las estaciones de alta montaña son zonas alejadas de focos antropogénicos de emisión directa de contaminantes, estando situadas a altitudes elevadas con respecto a su entorno próximo. Durante gran parte del año, estas estaciones se encuentran en la troposfera libre, por encima de la denominada capa de mezcla y, por tanto, libres de la influencia de cualquier fuente de contaminación tanto natural o antropogénica (Ripoll et al., 2014; Moroni et al., 2015). Dichos emplazamientos son particularmente adecuados para estudiar procesos regionales y de transporte de contaminantes a larga distancia. Además, permiten evaluar cuál es la concentración y composición del material particulado en la troposfera libre.

Las mediciones obtenidas en las estaciones de alta montaña permiten determinar los niveles de contaminación de fondo en una región, así como estudiar los procesos transporte de contaminantes procedentes de fuentes emisoras situadas a grandes distancias. Por ello, son representativas de la calidad del aire en un área extensa en torno a ellas, por lo que son utilizadas para la verificación de los modelos de predicción de calidad del aire. Particularmente, en las estaciones de la red EMEP (programa concertado de seguimiento y de evaluación del transporte a gran distancia de los contaminantes atmosféricos de Europa) se determinan, por una parte, los contaminantes regulados en la legislación europea y nacional, con lo cual dan apoyo a las redes autonómicas y locales en su evaluación de la calidad del aire. Además, estas estaciones registran las concentraciones de numerosos contaminantes no regulados en la legislación, lo que permite que también sirvan para estudios científicos sobre dichos compuestos, cuyos resultados, a su vez, influyen en la generación de nueva legislación en calidad del aire.

La red EMEP sirve de apoyo al resto de las redes de calidad del aire españolas para sus labores de evaluación de la calidad del aire de todo el territorio. Además, las concentraciones de PM₁₀ registradas en estas estaciones son necesarias para conocer el nivel de fondo regional e

identificar cuando la superación de los valores límite de PM₁₀ establecidos por la legislación se debe a episodios naturales como las intrusiones de masas de aire sahariano (Orío et al 2013).

1.5. Legislación

La determinación de los niveles de material particulado en la atmósfera es uno de los parámetros básicos del control de la calidad del aire, como consecuencia de sus efectos nocivos sobre la salud y los ecosistemas (Domínguez., 2014).

En España, hasta el año 2001, el control de los niveles de material particulado en suspensión se realizaba por medidas de humos negros (HN) y de partículas totales en suspensión (PST) según los Reales Decretos 1613/1985 (BOE nº 219 del 12/09/85) y 1321/1992 (BOE nº 289 del 02/12/92) que provienen de la incorporación a la legislación española de las Directivas Europeas 80/779/CEE y 89/427/CEE (Domínguez., 2014). A partir de julio de 2001 entró en vigor la Directiva Europea 1999/30/CE que estableció “valores límite y, en su caso, umbrales de alerta con respecto a las concentraciones de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y para el medio ambiente en su conjunto”. Esta nueva Directiva produjo un cambio en los parámetros de medida pasándose a medir PM₁₀ en vez de HN y PST, y estableciendo una mayor restricción en los valores límite. Su implantación se propuso inicialmente en dos fases (2005 y 2010), aunque los valores fijados para 2010 fueron descartados definitivamente debido a que eran tan restrictivos que en algunas regiones de Europa resultaban imposibles de cumplir a causa de fenómenos naturales como las intrusiones saharianas. Como consecuencia, en la nueva Directiva 2008/50/CE (relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa) se establecieron como valores límite de PM₁₀ los fijados para 2005 (Tabla 1). Estos valores fueron incorporados al ordenamiento jurídico español a través del Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.

PM ₁₀	Periodo de promedio	Valor límite
Valor límite diario	24 horas	50 µg/m ³ , no podrán superarse en más de 35 ocasiones por año.
Valor límite anual	1 año civil	40 µg/m ³

Tabla 1. Valores límite para las partículas PM₁₀ (Fuente: Directiva Europea).

En los países del sur de Europa, debido a fenómenos naturales tales como las intrusiones de masas de aire africanas, los valores límites diarios se sobrepasan sistemáticamente. Ante esta situación de desventaja para el cumplimiento de la norma, el artículo 5.4 de la directiva 1999/30/CE tiene en cuenta las particularidades de estas regiones y establece que el grado de cumplimiento de la Normativa pueda adaptarse a cada una de ellas si se justifica debidamente el origen natural de la contaminación. Así, dicha directiva establece que “cuando se superen los valores límite de PM₁₀ a que se refiere la sección I del anexo III debido a concentraciones de PM₁₀ en el aire ambiente producidas por fenómenos naturales, que supongan concentraciones considerablemente superiores a los niveles de fondo procedentes de fuentes naturales, los Estados miembros informarán de ello a la Comisión de conformidad con el apartado 1 del artículo 11 de la Directiva 96/62/CE y facilitarán la justificación necesaria para demostrar que dichos rebasamientos se deben a fenómenos naturales. En estos casos, los Estados miembros tendrán la obligación de ejecutar planes de actuación con arreglo al apartado 3 del artículo 8 de la Directiva 96/62/CE sólo cuando se rebasen los valores límite a que se refiere la sección I del anexo III por causas que no sean tales fenómenos naturales”. En cuanto a los fenómenos que la Directiva considera como naturales, según su artículo 2.15, son los siguientes: las erupciones volcánicas, las actividades sísmicas, actividades geotérmicas, o los incendios de zonas silvestres, los fuertes vientos o la resuspensión atmosférica o el transporte de partículas naturales procedentes de regiones áridas.

2. Objetivos

El objetivo principal de este estudio consiste en determinar las fuentes naturales y antropogénicas del material particulado que afectan a las concentraciones de PM₁₀ en una estación de alta montaña próxima al mar Mediterráneo.

Los objetivos específicos son los siguientes:

- Evaluar la contribución de cada una de las fuentes de a la concentración total de PM₁₀.
- Conocer la evolución estacional de cada una de las fuentes.
- Comparar los resultados obtenidos con los datos de otras estaciones de montaña.
- Corroborar que la concentración de PM₁₀ no excede la normativa vigente y, en el caso de que se exceda este valor, identificar las causas.



3. Metodología

3.1. Zona de estudio

3.1.1. Características generales del área de estudio

La estación de muestreo (Fig. 1) se encuentra ubicada en una región semiárida, dentro de la cuenca mediterránea española, en el pico del Monte Aitana (38 ° 38'56.8 "N 0 ° 15 '55.2" W; 1558 m sobre el nivel del mar), situado al norte de la provincia de Alicante. Se encuentra a 16 km de la costa mediterránea más cercana, a 40 km de la ciudad de Alicante y a unos 300km del punto más cercano de la costa africana. La sierra de Aitana es un conjunto montañoso que forma parte del Sistema Bético, ocupando una extensión aproximada de 2000 hectáreas, cuya superficie del suelo se compone principalmente de piedra caliza, rica en carbonatos de calcio y magnesio. La estación de muestreo se encuentra en una base militar perteneciente al gobierno español (Eva nº5) situada en la cima (Galindo et al., 2016). En sus alrededores, a menor altura, se sitúan algunos pueblos de pocos habitantes con escasa actividad antropogénica; por tanto, las emisiones de contaminantes procedentes de las actividades humanas son muy bajas lo que hace que el emplazamiento tenga carácter de estación de fondo regional. La vegetación es escasa y grandes áreas de suelo están expuestas a la erosión eólica. Las temperaturas medias varían entre 3°C en invierno y 20°C en verano (Galindo et al., 2017). Los vientos predominantes soplan principalmente desde la costa durante el verano y desde la dirección N o NO durante la temporada de invierno. La precipitación anual en el Monte Aitana oscila generalmente entre 600 y 800 mm, mientras que las áreas costeras reciben una precipitación de 300 mm.

Esta zona está caracterizada por un relieve extremadamente accidentado y con fuertes pendientes (Fig. 2), lo que dificulta el transporte de partículas de origen antropogénico emitidas desde las ciudades más pobladas situadas en la franja costera.

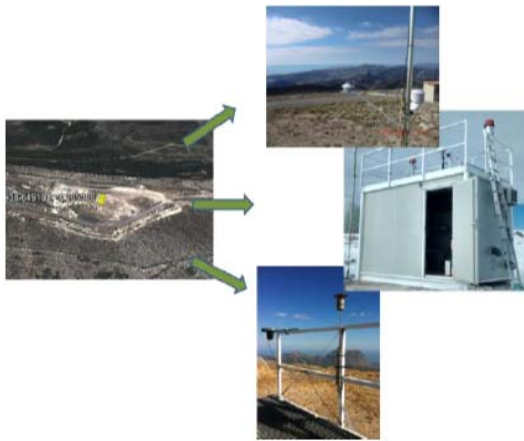


Figura 1. Estación de muestreo monte Aitana.

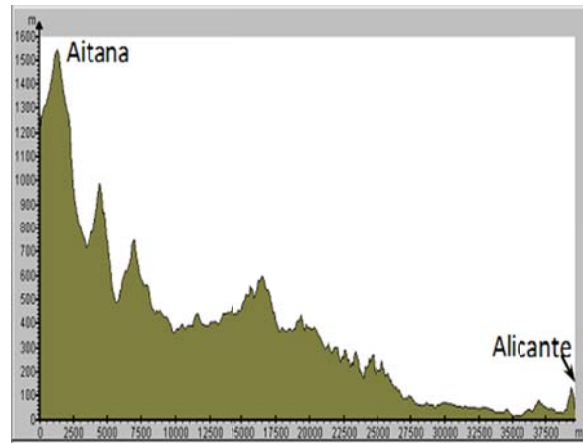


Figura 2. Perfil topográfico del monte Aitana.

3.1.2. Localización temporal del estudio

El estudio se ha llevado a cabo entre el 17 de marzo del año 2014 y el 4 de septiembre del año 2015, recogándose un total de 160 muestras de la fracción PM₁₀.

Es importante mencionar que la fracción de muestras recogidas durante la temporada de verano fue significativamente más alta que en invierno ya que el período de medición no cubre dos años completos y el fallo de los captadores es más frecuente durante el invierno debido a las condiciones meteorológicas adversas.

3.2. Muestreo y análisis

Se utilizó un captador de alto volumen (720 m³/día) de la marca Digitel, provisto de un cabezal de 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. Para la toma de muestras se utilizaron filtros de fibra de cuarzo de 150 mm de diámetro. 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.

Todos los filtros se acondicionaron durante al menos 24 h a una humedad relativa de 50 ± 5% y a una temperatura de 20 ± 1°C y se pesaron, antes y después del muestreo, utilizando una balanza electrónica Mettler-Toledo XP105 con una sensibilidad de 10 µg. Las concentraciones se calcularon dividiendo las masas PM₁₀ por el volumen de aire muestreado. Después de la pesada, los filtros se almacenaron en la nevera a 4 ° C hasta el análisis químico.

Una porción de 47 mm de diámetro de cada muestra de PM₁₀ se extrajo por ultrasonidos (30 minutos) con 15 ml de agua ultrapura y se calentó a 60 °C durante aproximadamente 6 horas. Los extractos acuosos se analizaron por cromatografía iónica (IC) para la determinación de las concentraciones de los iones mayoritarios (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺). Los aniones se analizaron por medio de un cromatógrafo de iones Dionex DX120 con una columna de separación IonPac AS11-HC, usando KOH 15 mM como eluyente. El análisis de cationes se realizó usando un cromatógrafo iónico Dionex ICS-1100 equipado con una columna analítica CS12A y ácido metanosulfónico 20 mM como eluyente.

Para determinar las concentraciones de carbono orgánico y elemental, se analizaron porciones de 1,5 cm² del filtro muestreado con un analizador Termo-óptico de Sunset Laboratory Inc, utilizando el protocolo NIOSH 5040 (Birch y Cary, 1996).

La composición elemental del PM₁₀ se determinó por medio de fluorescencia de rayos X de dispersión de energía (ED-XRF) usando un espectrómetro ARL Quant'x (Thermo Fisher Scientific, UK). Los rayos X de excitación se obtuvieron con un tubo de rayos X con un ánodo de Rh ($I_{\max} = 1,98$ A, $V_{\max} = 50$ kV). Los fotones de rayos X fluorescentes son detectados y convertidos a una señal eléctrica por medio de un detector Si(Li). El instrumento fue calibrado usando diferentes estándares (Micromatter). Se verificó la precisión del método cuantitativo analizando el standard de material particulado de referencia SRM NIST2783 (PM_{2,5} sobre membrana de policarbonato). Los límites de detección oscilaron entre 0,1 y 60 µg/cm² dependiendo del elemento.

3.3. Métodos estadísticos

3.3.1. Modelos multivariantes

Las técnicas estadísticas multivariantes han sido ampliamente utilizadas en diferentes investigaciones (Mostert et al., 2010) porque representan una herramienta útil para el análisis de grandes conjuntos de datos. El concepto de "multivariante" se refiere al análisis estadístico de los conjuntos de datos que contienen más de una variable. El principal objetivo de su aplicación no es solo reducir la dimensionalidad de los conjuntos de datos examinados, sino también señalar la tendencia y/o correlación entre las variables (Comero., 2012).

En particular, cuando la aplicación de métodos estadísticos multivariantes se dirige a la identificación y cuantificación de fuentes de material particulado, generalmente se denominan modelos de receptor (Gordon, 1988). El modelo de receptor se basa en la información

registrada en el punto de impacto, el receptor, que suele venir dada por las concentraciones de sustancias químicas analizadas en el lugar de muestreo (Hopke, 2003). Los modelos de receptor complementan los modelos de dispersión orientados a la fuente. En definitiva, el objetivo de estos modelos es el de obtener las fuentes originales de PM a partir únicamente de la composición química de las partículas presentes en el filtro.

3.3.2. Factorización en matrices positivas

La técnica PMF, desarrollada por Paatero y Tapper (Paatero y Tapper, 1994; Paatero., 2004), es un modelo de receptor avanzado que resuelve el problema de análisis factorial utilizando el ajuste por mínimos cuadrados. Los valores de los datos de entrada se deben de introducir con su correspondiente incertidumbre para permitir al modelo obtener una solución lo más realista posible. Se imponen restricciones de no negatividad en el proceso computacional para la determinación tanto de los perfiles como de las evoluciones temporales de las fuentes.

3.3.3. Modelo PMF

Los modelos de receptor están basados en el balance químico de materia (CMB) y se describen mediante la Ec. 1 (Comero et al., 2009).

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p f_{ik} \cdot g_{kj} + e_{ij} \quad i = 1 \dots m; j = 1 \dots n; k = 1 \dots p$$

Ecuación 1. Balance de masas químico.

Donde x_{ij} corresponde a la concentración del elemento/compuesto i medido el día j ; f_{ik} es la concentración del elemento i en el perfil de la fuente k ; g_{kj} es la contribución de la fuente k el día j ; e_{ij} representa los residuos que es la diferencia entre las cantidades modeladas (f_{ik} y g_{kj}) y reales (x_{ij}); p es el número de factores (fuentes).

El modelo PMF resuelve la Ec. 1 a través de un algoritmo de mínimos cuadrados ponderado. Calcula iterativamente las matrices G y F que minimizan la llamada función objeto $Q(E)$, definida en (Paatero, 1997) y dada por la Ec. 2 (simplificada):

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

Ecuación 2. Función de objeto Q.

Donde $Q(E)$ es la función a minimizar; e_{ij} representa los residuos que es la diferencia entre las cantidades modeladas y reales; σ_{ij} es la estimación de error (incertidumbre) asociado a cada dato presente en x_{ij} ; m todos los elementos/compuestos; n todos los días muestreados.

Todos los elementos presentes en las matrices f_{ik} y g_{kj} se ven obligados a ser positivos, lo que permite que los perfiles de fuentes y las contribuciones de las fuentes obtenidos contribuyan a que la solución sea físicamente realista (por ejemplo, las fuentes no pueden emitir cantidades negativas de sustancias químicas) (Paatero y Tapper, 1994).

3.3.4. Resolución del algoritmo

Partimos con los datos x_{ij} y σ_{ij} , introduciendo x_{ij} en el modelo se obtendrán las matrices f_{ik} y g_{kj} usando la Ec. 1, a continuación despejando esta ecuación $e_{ij} = x_{ij} - f_{ik} \cdot g_{kj}$ obtenemos el valor de e_{ij} , posteriormente este dato se introduce en la Ec. 2 y como la σ_{ij} la conocemos obtenemos el valor de $Q(E)$. El objetivo es obtener una $Q(E)$ lo más pequeña posible (minimizar $Q(E)$) por lo tanto el proceso se va produciendo de manera iterativa hasta que el valor de $Q(E)$ se hace mínimo.

3.3.5. Ambigüedad rotacional

A pesar de la restricción de no negatividad, el modelo PMF tiene una ambigüedad rotacional, lo que hace que la solución del algoritmo no sea única, por lo que hay que buscar la solución más correcta (Comero et al., 2009).

Se implementan rotaciones durante pasos iterativos por medio del denominado parámetro FPEAK, que puede asumir un valor positivo o negativo (el valor cero corresponde a la solución no girada, denominada solución central) (Comero et al., 2011).

3.3.6. Datos no representativos

3.3.6.1. Datos por debajo del límite de detección y datos faltantes

El límite de detección del método (MDL) es una variable común utilizada para calcular la matriz de incertidumbres. Viene habitualmente dado por las concentraciones de elementos/compuestos presentes en los filtros blancos ya que los límites de detección de los instrumentos suelen ser muy bajos.

El conjunto de datos de las concentraciones de los elementos pueden contener valores que se encuentran por debajo del límite de detección del método (MDL) y/o valores que faltan (FV).

En los datos por debajo del límite de detección sólo sabemos que son pequeños. En el caso de datos faltantes, los valores no pudieron ser determinados y por lo tanto son totalmente desconocidos. Para evitar el rechazo de estos datos o, en el peor de los casos, el rechazo de todas las variables relacionadas con la misma muestra (la matriz de entrada no debe contener valores nulos), es necesario introducir valores tanto en la matriz de datos como en la matriz de incertidumbres. Éstos se determinan principalmente a partir del MDL y del promedio del resto de los datos (Comero et al., 2011).

3.3.6.2. Variables de alto ruido

En estudios ambientales puede suceder que algunas variables presenten un ruido más alto que otras o que el ruido sea mayor que la señal (en alguna situación la señal puede también estar ausente) (Comero et al., 2009). Algunos autores clasifican las variables usando la relación señal/ruido (S/N): una variable “weak” contiene señal y ruido en cantidades similares, mientras que las variables “bad” contienen mucho más ruido que la señal. Con el fin de tener una base de definición numérica general sobre esta proporción (Pattero y Hopke, 2003) definen que una variable es “weak” si:

$$0,2 < \frac{S}{N} < 2$$

Ecuación 3. relación señal ruido

Así, una variable se define como “bad” si $S/N < 0,2$. Una variable es clasificada como “strong” si su cociente señal/ruido es mayor que 2. Es decir que la concentración medida se diferencia claramente del MDL.

3.3.7. Determinación de la solución óptima

El primer paso para la determinación del mejor ajuste es el cálculo de diferentes soluciones variando el número de factores (fuentes) a considerar. Al comienzo se examina la solución central (con FPEAK = 0). Usualmente, se consideran de 2 a 8-10 factores. El siguiente paso consiste en la investigación del grado de rotación, variando el parámetro FPEAK, para las soluciones con mayor significado físico, para reducir el rango de solución posible (Comero et al., 2011).

3.3.8. Análisis de los residuos escalados

Los residuos escalados pueden usarse para detectar anomalías de datos, tales como valores atípicos, y para corregir incertidumbres de datos demasiado bajas o demasiado altas (Juntto y

Paatero, 1994). Si los datos siguen una distribución normal y las incertidumbres se determinan adecuadamente, el gráfico de frecuencia residual escalado (Fig. 3) muestra una distribución aleatoria con la mayoría de los valores situados en el rango -3, +3.

Si su valor fluctúa fuera de este rango es posible que el número elegido de factores no sea el mejor, que se produzcan algunos valores extremos o que las incertidumbres se establezcan demasiado bajas para la variable particular. Contrariamente, si la distribución de los residuos escalados es muy estrecha, es posible que las incertidumbres sean demasiado grandes y sea mejor reducir sus valores. Sin embargo, las distribuciones estrechas también pueden surgir cuando una variable se explica por un factor único. Esta situación puede ocurrir naturalmente pero también cuando se han especificado altas incertidumbres para una variable con mucho ruido (Paatero, 2004).

Sin embargo, es necesario tratar los resultados de los residuos escalados con precaución, ya que podría ocurrir que una mala distribución se deba a una condición natural y no a una incertidumbre baja (Huang et al., 1999).

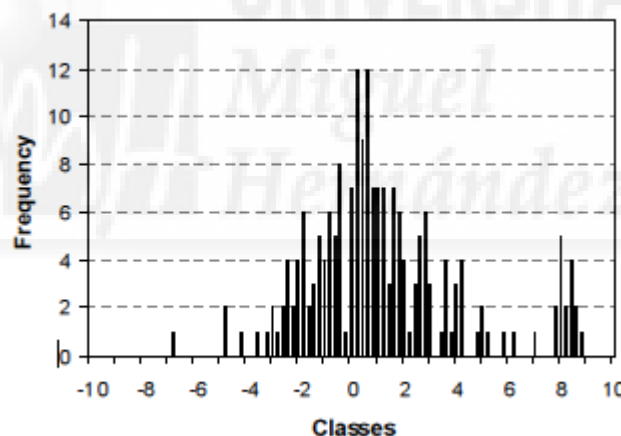


Figura 3. Gráfico de la distribución residual escalado.

3.3.9. Método de diagnóstico gráfico (G-plots)

El enfoque gráfico es un método simple para evaluar la rotación óptima, también llamado trazado espacial G para el modelo PMF (Paatero et al., 2005). Se asume que los factores determinados no están correlacionados entre sí. El objetivo de este método es rechazar las rotaciones que dan correlación entre dos factores. Todos los puntos están en el cuadrante positivo debido a la restricción de no negatividad y, si los factores trazados no están correlacionados, si se dibujan rectas que pasan a través del origen de los ejes y que incluyen

todos los puntos del gráfico (Fig. 4), estas deben aproximarse a los ejes cartesianos. Estas líneas se llaman “edges” y los diagramas de dispersión con “edges” más próximos a los ejes están relacionados con rotación óptima.

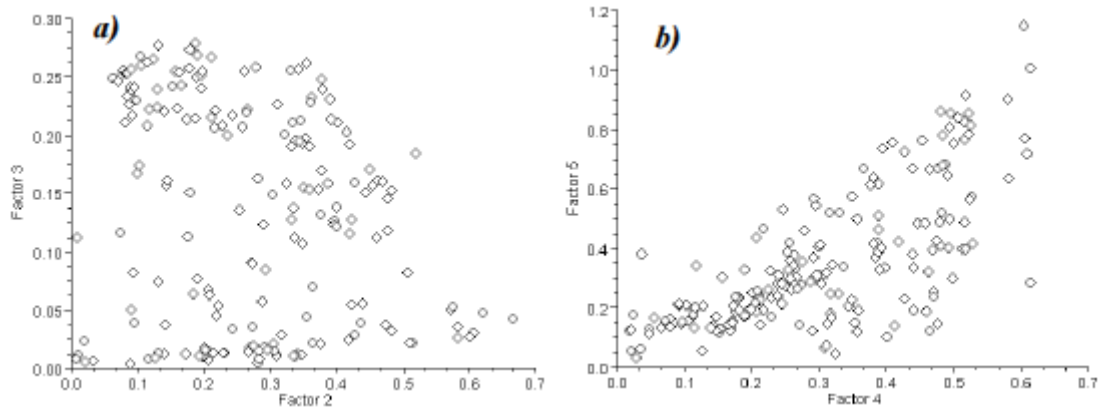


Figura 4. Enfoque gráfico entre dos factores; a) muestra que no hay correlación entre los dos factores y b) muestra que hay correlación entre los dos factores.



4. Resultados y discusión

4.1. Comparación entre estaciones de alta montaña

Las concentraciones medias de PM₁₀ (Tabla 2) fueron similares a los valores medidos en la estación de Montsec, que se encuentra a una altitud similar a unos 400 km al norte del Monte Aitana. Sin embargo, los niveles de PM₁₀ fueron considerablemente más altos que los registrados en Puy de Dôme, en el centro de Francia, que se encuentra también a una altitud comparable. Esto puede explicarse como consecuencia de que el lugar de medición del Monte Aitana se encuentra en una zona semiárida más cercana al continente Africano y, por tanto, más afectada por el transporte de polvo mineral sahariano. En comparación con los valores medidos en emplazamientos de alta montaña en Italia, la concentración media de PM₁₀ en Monte Aitana fue ligeramente inferior al valor registrado para el Monte Martano y más alta que la observada en el Monte Cimone, que se encuentra en el valle del Po, una de las zonas más pobladas e industrializadas de Europa. A la hora de interpretar estos resultados, es importante tener en cuenta que los niveles promedio calculados en este trabajo son más representativos de la época estival, el período con concentraciones máximas de PM en las estaciones de alta montaña (Moroni et al., 2015). De hecho, la concentración media de PM₁₀ en el Monte Aitana fue muy similar al valor medio obtenido en el Monte Cimone durante el verano (13,7 µg/m³, Tositti et al., 2013). Estos niveles fueron significativamente más altos que los medidos en emplazamientos situados a altitudes mayores, como la estación alpina de Jungfrauoch (Bukowiecki et al., 2016) y el Nepal Climate Observatory-Pyramid (NCO-P), en el sur de Himalaya (Decesari et al., 2010).

Montaña	Localización	Altitud (m)	PM ₁₀ (µg/m ³)	Referencias
Aitana	España	1558	13,3	Este trabajo
Montsec	España	1570	12	Ripoll et al., 2014
Puy de Dôme	Francia	1465	5,6	Bourcier et al., 2012
Martano	Italia	1100	14,6	Moroni et al., 2015
Cimone	Italia	2165	8,8	Tositti et al., 2013
Jungfrauoch	Alpes suizos	3580	< 7	Bukowiecki et al., 2016
NCO-P	Nepal	5079	6	Decesari et al., 2010

Tabla 2. Valores de PM₁₀ en diferentes estaciones de montaña.

Por otro lado, de los 160 días muestreados solo en 3 ocasiones se superaron los 50 µg/m³ establecidos en la normativa vigente. Estos 3 días coinciden con la influencia de fuertes intrusiones saharianas.

4.2. Composición química del PM₁₀

En la Tabla 3 se puede ver la concentración promedio de cada uno de los componentes analizados, además de la desviación estándar, los valores máximo y mínimo y el número de muestras por debajo del límite de detección del método (MDL, de sus siglas en inglés), que en este caso representa la cantidad mínima que se puede distinguir del propio filtro blanco. Este valor se calcula teniendo en cuenta la desviación estándar de la concentración de cada componente para un conjunto de blancos. Aquellos elementos/compuestos químicos que tengan un gran número de muestras (N) por debajo del límite de detección del método (MDL) se introducirán con una mayor incertidumbre dentro del modelo para no condicionar los resultados finales.

	Promedio	Desv. estándar	Máximo	Mínimo	N<MDL
PM ₁₀	13,3	12,1	92,34	0,78	0
Cl ⁻	0,13	0,17	1,37	0,005	11
NO ₃ ⁻	0,82	0,55	2,59	0,03	4
SO ₄ ²⁻	1,50	0,90	4,22	0,04	0
C ₂ O ₄ ²⁻	0,16	0,10	0,44	0,01	0
Na ⁺	0,25	0,20	0,86	0,01	15
NH ₄ ⁺	0,39	0,27	1,49	0,02	6
K ⁺	0,07	0,06	0,37	0,01	35
Mg ²⁺	0,05	0,04	0,21	0,001	9
Ca ²⁺	0,47	0,67	4,63	0,02	23
OC	1,93	0,69	4,60	0,72	0
EC	0,07	0,04	0,25	0,003	7
K	0,11	0,19	1,60	0,0005	22
Ca	0,41	0,67	6,12	0,0005	4
Ti	0,02	0,04	0,31	0,0005	25
V	0,004	0,006	0,04	0,0005	54
Cr	0,001	0,002	0,01	0,0001	71
Mn	0,006	0,01	0,09	0,0003	34
Fe	0,17	0,33	2,81	0,0005	0
Ni	0,003	0,003	0,02	0,0001	21
Cu	0,001	0,008	0,004	0,0001	29
Zn	0,007	0,006	0,05	0,0002	5
Br	0,003	0,002	0,008	0,00005	7
Sr	0,003	0,004	0,02	0,00005	26
Ba	0,008	0,02	0,17	0,0002	92
Pb	0,001	0,002	0,02	0,0003	95

Tabla 3. Valores ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de los elementos/compuestos químicos analizados en las muestras.

En esta tabla se puede comprobar como los elementos/compuestos químicos que más contribuyen a la masa total de PM₁₀ son el carbono orgánico (15%) y los iones sulfato (11) y nitrato (6%).

4.3. Predicción del modelo

En la Sierra de Aitana se han recogido un total de 160 muestras, de las cuales mediante análisis químicos se ha obtenido una matriz de 4160 datos, siendo las filas los días de muestreo y las columnas las especies químicas analizadas: PM₁₀, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, OC, EC, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Ba, Pb. Con el objetivo de identificar las fuentes que contribuyen a las emisiones de estos elementos o compuestos químicos, se ha procedido a utilizar un programa de factorización en matrices positivas (PMF) "EPA PMF 5.0" con el fin de reducir la matriz de 4160 datos (x_{ij}) a dos matrices, una de ellas nos proporcionará el perfil de la fuentes y la otra su evolución temporal (matrices f_{ij} y g_{jk}). Además de la matriz de datos se debe suministrar una matriz con todas las incertidumbres asociada a cada una de las medidas (σ_{ij}). Esta versión del programa se puede descargar de la página de la EPA (Environmental Protection Agency) de Estados Unidos.

Una vez introducidos los datos en el programa, se hace un primer análisis con todos los elementos y se realizan distintas pruebas cambiando el número de factores (fuentes). Se empieza por una solución con 3 factores y se va ampliando progresivamente el número de factores hasta 9, interpretando en cada caso los resultados obtenidos. Una vez realizada esta prueba, se pudo ver como el programa con un rango de factores de 3 a 5 daba como resultado modelos en los que agrupaba varias fuentes en una o daba soluciones sin significado físico. Además, se observó que un modelo con más de 8 factores no era viable debido a que daba como solución una fuente representada por un solo elemento químico con una variación explicada (contribución a ese perfil químico) del 100%.

A partir de la prueba anterior se redujo el rango de factores a entre 6 y 8. Además, se añadió en "weak" (se triplica el nivel de incertidumbre) los siguientes elementos: Cr, Pb y Ba, por tener un valor por debajo de 3,5 en relación señal/ruido y un número de muestras con concentraciones por debajo del MDL superior a 70. Estos tres elementos se mantendrán siempre así en todos los análisis que se realicen.

Desde este punto de partida, se realizó un copioso trabajo de análisis en el que se fueron probando numerosas combinaciones poniendo las diferentes especies químicas en "strong" (no se le aplica ninguna modificación al valor), "weak" (se triplica el nivel de incertidumbre) y

“bad” (se excluye el elemento del análisis). Con cada combinación se realizaron análisis con 6, 7 y 8 factores, para así poder estudiar las diferentes soluciones que se generaban y determinar cuál daba lugar a fuentes de aerosol que tuvieran significado físico.

Para cada configuración se realizaron 20 pruebas en modo robusto (sin tener en cuenta los datos anómalos) para comprobar la estabilidad de la solución obtenida (comprobar que el mínimo obtenido es local y no global). Además, se comprobó que cada especie química estuviese dentro del rango -3 y +3 de nivel de incertidumbre con el objetivo de corroborar que el modelo seleccionado se adaptase bien a cada componente. Con este mismo objetivo, se compararon los valores de entrada de cada especie química con los valores modelados. Por otra parte, se estudió si los elementos/compuestos que presentaban una baja correlación entre el resultado del modelo y su valor original debían ser excluidos del modelo, o si se debía aumentar su incertidumbre, es decir, catalogar la especie como “weak”. Por último, se comprobó que no existía correlación entre los distintos factores mediante el uso de G-plots. Es decir, que los “edges” estaban cerca de los ejes cartesianos.

Una vez realizadas las numerosas pruebas descritas anteriormente, se seleccionó la solución cuyas fuentes tenían un mayor significado físico. Finalmente, se eligió una solución de 7 factores con todos los elementos en “strong” menos los siguientes que se clasificaron como “weak”: Cl⁻, C₂O₄²⁻, Na⁺, K⁺, EC, K, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Ba, Pb y ningún elemento en “bad”. Las fuentes identificadas fueron: Intrusión sahariana, polvo resuspendido, quema de biomasa, sulfato de amonio, nitrato de amonio, una fuente mezcla de aerosol marino fresco y combustión de petróleo y, finalmente, aerosol marino envejecido. Cuando se consideró la solución al modelo con solo 6 factores, la fuente de polvo resuspendido aparecía combinada con la quema de biomasa, y el aerosol marino fresco con la combustión de petróleo. Por ello, se procedió a realizar un análisis con 7 factores para determinar si así se conseguía separar las fuentes que estaban mezcladas. Debido a que la solución con 7 factores distinguía las fuentes correspondientes a polvo resuspendido y quema de biomasa, pero no era capaz de separar el aerosol marino fresco de la combustión de petróleo, se procedió a realizar un análisis con 8 factores. Sin embargo, con la solución de 8 factores no se consiguió separar el aerosol marino fresco de la combustión de petróleo y, además, el factor extra que se añadió no tenía significado físico.

El hecho de que las fuentes aerosol marino fresco y combustión de petróleo aparecieran combinadas en un solo factor, se atribuyó a que las partículas pesadas emitidas por la

combustión del carburante de los barcos del puerto de Alicante se adhieren a las partículas de aerosol marino fresco.

4.4. Perfiles y contribución

A continuación se muestra el perfil químico y la evolución temporal de cada una de las fuentes halladas. En la figura del perfil químico se puede ver la concentración en barras con unidades arbitrarias (u.a) de cada uno de los elementos/compuestos químicos de la fuente. Además, a la derecha se puede observar el porcentaje explicado (EV) de cada uno de los elementos/compuestos químicos que componen la fuente. Es decir, si un elemento tiene un EV en una fuente de 100, esto implica que toda la cantidad de ese elemento recogida en el filtro proviene exclusivamente de esa fuente. En la figura de la evolución temporal se puede ver la contribución de la fuente en los días que se ha muestreado. Para comprobar si existían o no diferencias significativas entre las concentraciones de las fuentes durante las diversas estaciones del año, se realizó un test de comparación de medias con varianzas distintas.

4.4.1. Polvo del pavimento (Road Dust)

Como se puede comprobar en la Fig. 5, la contribución relativa media de este factor a la concentración de PM₁₀ es del 7,3%. Por otra parte, no se han encontrado diferencias significativas entre las distintas estaciones del año. Aunque durante el verano es más posible la llegada de este tipo de aerosol de las localidades situadas en la costa, también se observan algunos impactos puntuales durante el invierno que hace que las diferencias de concentración no sean estadísticamente significativas (Fig. 6). Los elementos que caracterizan esta fuente y que tienen una mayor variación explicada (EV) por la misma son Cu, Zn, Ba (Fig. 5). Como se ha descrito en la introducción, estos elementos son emitidos por el desgaste de los frenos y de las ruedas de los vehículos. Otros componentes que aparecen en esta fuente con una alta concentración son el OC (probablemente debido al carbono del ion carbonato, que se determina conjuntamente con el carbono orgánico con el analizador termo-óptico) y elementos crustales como el Ca²⁺, Fe y K.

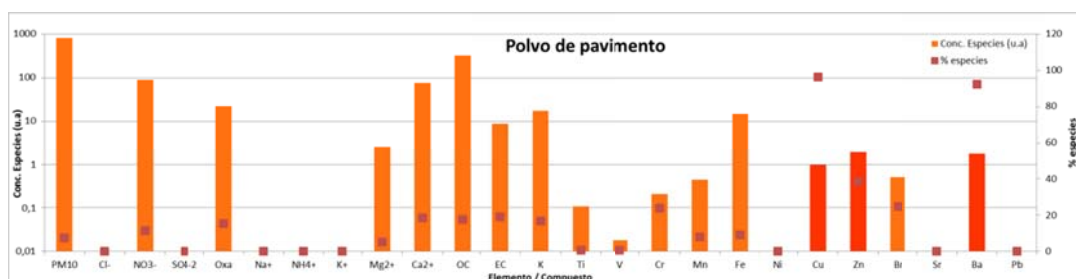


Figura 5. Perfil químico de polvo resuspendido.

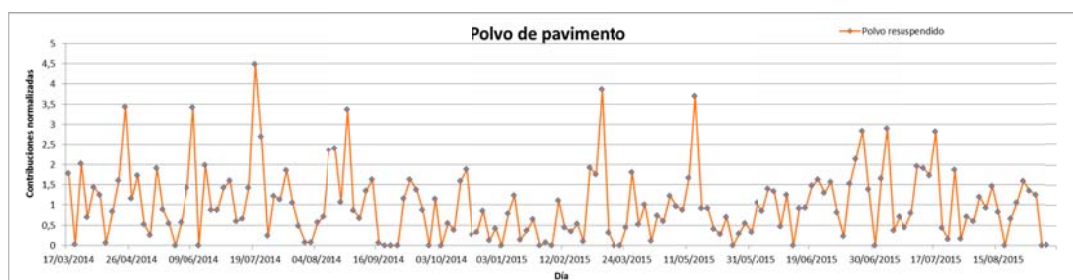


Figura 6. Contribución diaria de polvo resuspendido.

4.4.2. Sulfato de amonio

Tal y como se observa en la Fig. 7, la contribución relativa media de este factor a la concentración de PM₁₀ es del 14,4%. En este caso, se producen diferencias significativas entre las concentraciones medias registradas en primavera e invierno, y en invierno y verano, obteniéndose los valores más altos durante la primavera y el verano, y los más bajos en invierno (Fig. 8). Esto es debido a una mayor actividad fotoquímica durante los meses de primavera y verano, favorecida principalmente por el aumento de la radiación solar. Además, durante el invierno el emplazamiento de medida se sitúa frecuentemente en la troposfera libre, donde la presencia de precursores gaseosos es mucho más reducida, mientras que en primavera y verano la cima de la montaña sí se encuentra por debajo de la capa de mezcla, lo que conlleva un aumento de las concentraciones de aerosoles transportados desde la costa. Los elementos que caracterizan esta fuente y que tienen una mayor variación explicada (EV) por la misma son SO_4^{2-} , NH_4^+ y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Esta fuente está principalmente relacionada con la presencia de sulfato de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, como también demuestra el ratio entre las concentraciones de sulfato y amonio en este factor (2,44), similar al valor estequiométrico de 2,67.

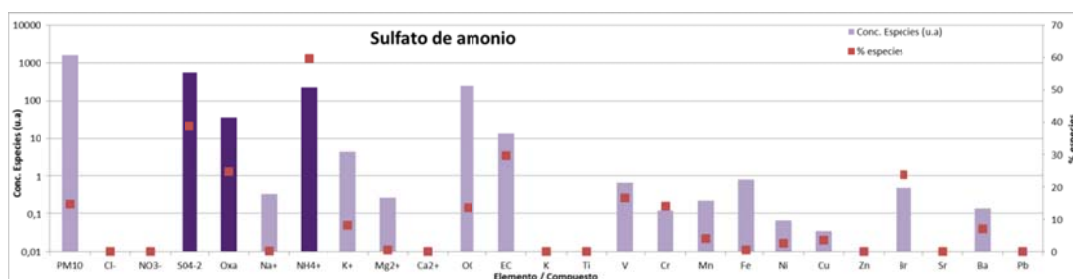


Figura 7. Perfil químico de sulfato de amonio.

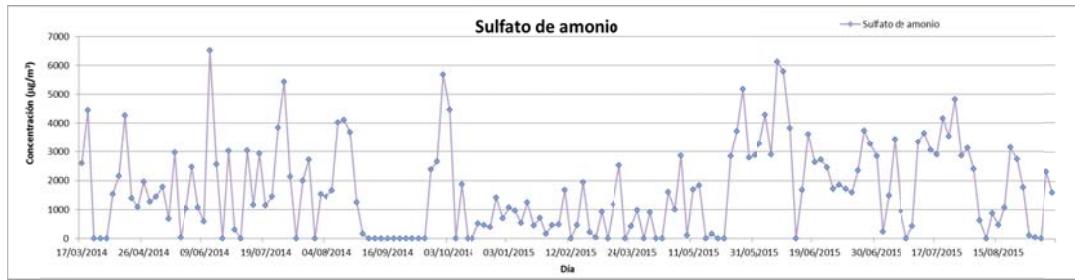


Figura 8. Contribución diaria de sulfato de amonio.

4.4.3. Nitrato de amonio

Como se muestra en la Fig. 9, la contribución relativa de este factor a la concentración promedio de PM₁₀ es de tan solo el 2,3%. No se han encontrado diferencias significativas entre las distintas estaciones del año (Fig. 10). Los elementos que caracterizan esta fuente y que tienen una mayor variación explicada (EV) por la misma son NO₃⁻ y NH₄⁺, indicando la presencia de nitrato de amonio. Aunque esta fuente debería presentar una dependencia estacional debido a la descomposición térmica del nitrato de amonio en verano, este fenómeno se compensa con la poca cantidad de nitrato de amonio en la troposfera libre.

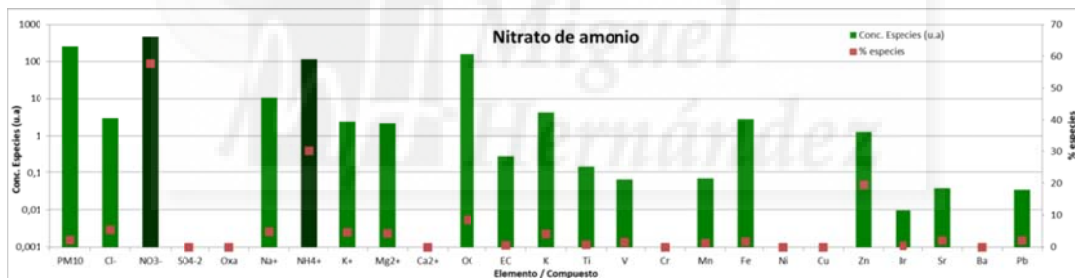


Figura 9. Perfil químico de nitrato secundario.

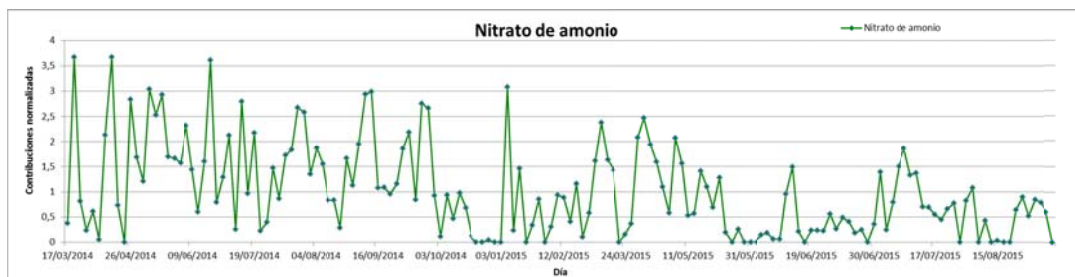


Figura 10. Contribución diaria de nitrato de amonio.

4.4.4. Polvo sahariano

La contribución relativa media de este factor a la masa de PM₁₀ es del 36,5% (Fig. 11), siendo la fuente que más contribuye a la concentración de PM₁₀. En este caso, se observan diferencias estadísticamente significativas entre los niveles medios obtenidos en primavera e invierno, y

en verano e invierno. Las concentraciones mínimas asociadas a esta fuente se alcanzan en invierno, debido a la escasa frecuencia de episodios africanos durante esta época de año (Fig. 12). En el periodo de estudio, los valores máximos se registraron durante el otoño debido fundamentalmente a una intrusión particularmente intensa que se produjo a finales de noviembre de 2014. Es importante tener en cuenta que, aunque las estaciones de primavera y otoño son las que registran mayor frecuencia e intensidad de transporte de polvo de origen sahariano hacia la zona de estudio, estos eventos se producen de forma aleatoria por lo que la variabilidad estacional de esta fuente puede cambiar de un año a otro. En la Fig. 12 se observa que las concentraciones correspondientes a esta fuente son casi siempre cercanas a cero, excepto cuando se produce una intrusión (picos). Los elementos que caracterizan esta fuente y que tienen una mayor variación explicada (EV) por la misma son Ca²⁺, K, Ti, Mn, Fe y Sr. Estos elementos (presentes en arcillas como la Illita o caolinita, en feldespatos y en óxidos metálicos) son muy abundantes en la corteza terrestre y forman parte del polvo mineral transportado largas distancias. Otros elementos que aparecen en esta fuente con una alta concentración, como V y Ni, están asociados con la presencia de sus respectivos óxidos. Los altos porcentajes de V y Ni explicados por esta fuente indican la escasez de fuentes antropogénicas en las inmediaciones del punto de muestreo.

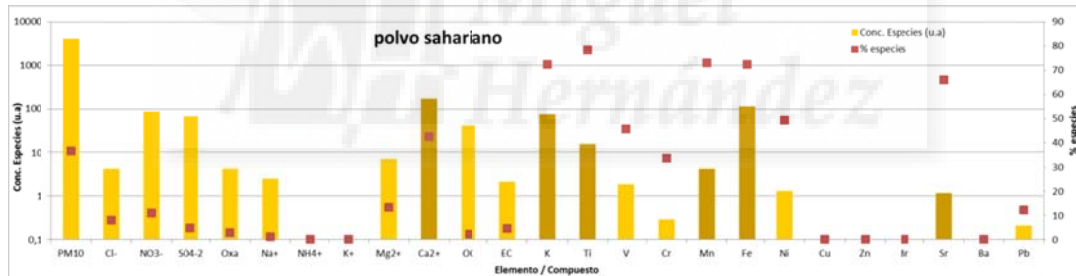


Figura 11. Perfil químico de intrusión sahariana.

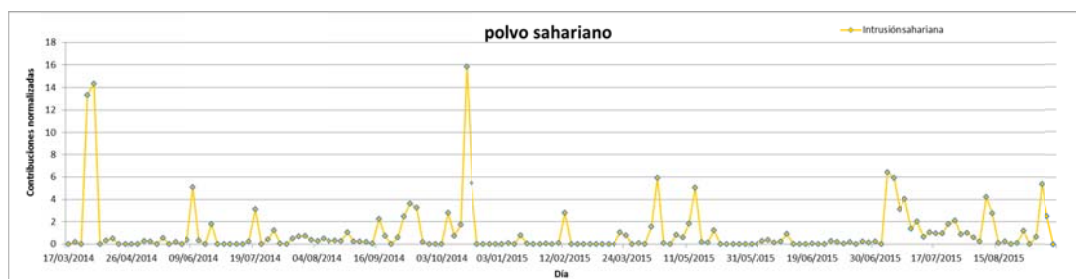


Figura 12. Contribución diaria de intrusión sahariana.

4.4.5. Quema de biomasa

Como se puede comprobar en Fig. 13, la contribución relativa media de este factor a la masa de PM₁₀ es del 2,3%. Por otro lado, no se han encontrado diferencias estacionales significativas

(Fig. 14). Los elementos que caracterizan esta fuente y que tienen una mayor variación explicada (EV) por la misma son K⁺, OC y EC. Como se ha descrito en la introducción, estos componentes son emitidos como consecuencia de la combustión de biomasa, por lo que son utilizados como trazadores de esta fuente. En principio, se esperaría una mayor concentración de esta fuente durante los meses de invierno, que es cuando está permitida la quema de rastrojos o ramas provenientes de poda y es frecuente el uso de chimeneas en los pueblos cercanos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que durante gran parte del invierno la cima de la montaña se encuentra por encima de la capa de mezcla y, por lo tanto, no es posible el transporte de contaminantes. Además, durante el verano, desgraciadamente, se producen incendios que hacen que aumente la contribución de esta fuente.

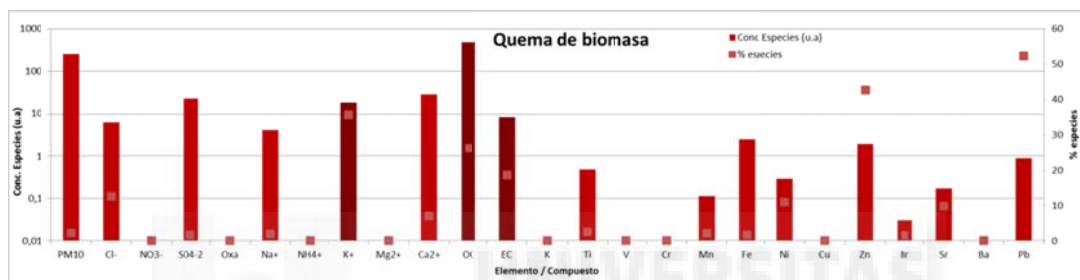


Figura 13. Perfil químico de quema de biomasa.

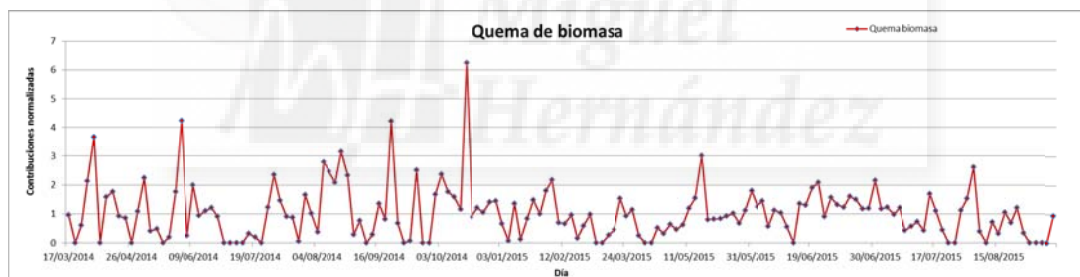


Figura 14. Contribución de quema de biomasa.

4.4.6. Aerosol marino fresco y combustión de petróleo

Tal y como se muestra en la Fig. 15, la contribución relativa media de este factor a la masa de PM₁₀ es del 7,2%, no observándose diferencias significativas entre las distintas estaciones del año (Fig. 16). Los elementos que caracterizan esta fuente y que tienen una mayor variación explicada (EV) por la misma son Cl⁻, Na⁺, V y Ni. Como se ha descrito en la introducción, los iones Cl⁻ y Na⁺ son típicos del aerosol marino fresco, mientras que el V y el Ni son elementos característicos de la combustión de petróleo. El porcentaje explicado de elementos como el V y el Ni no es muy alto debido a que la mayoría de V y Ni que llega al punto de muestreo es de origen terrestre (ver apartado 4.4.4).

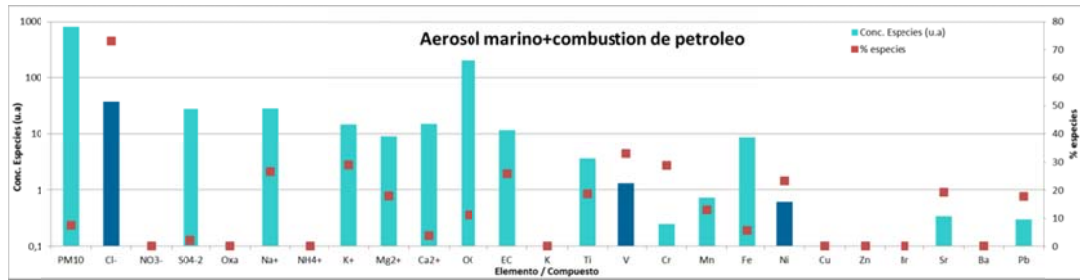


Figura 15. Perfil químico de aerosol marino fresco + combustión de petróleo.

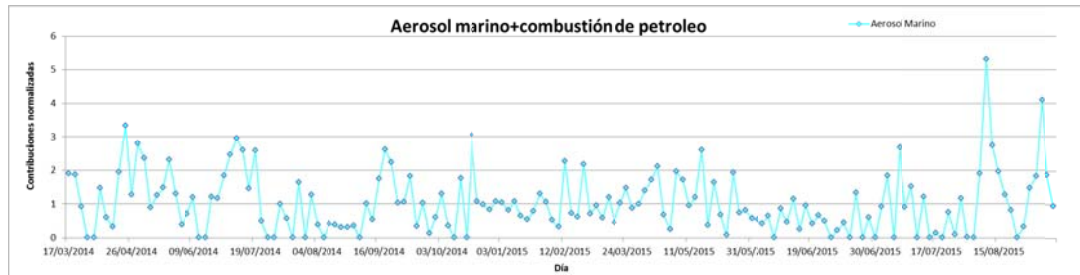


Figura 16. Contribución diaria de aerosol marino fresco + combustión de petróleo.

4.4.7. Aerosol marino envejecido

Como se puede comprobar en la Fig. 17, la contribución relativa media de este factor a la masa de PM₁₀ es del 30%, siendo la segunda fuente más importante después de las intrusiones africanas. Esta fuente presenta una marcada estacionalidad, observándose diferencias significativas entre las concentraciones medias registradas en las estaciones de invierno-primavera, invierno-verano, primavera-verano y verano-otoño (Fig. 18). Los valores máximos se alcanzaron durante la época estival y los mínimos en invierno. 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, en la troposfera libre, donde no se ve influenciada por las masas de aire cargadas de partículas provenientes de los entornos urbanos situados en la costa. Por el contrario, en verano el punto de muestreo se encuentra dentro de la capa de mezcla, lo que conlleva un aumento de las concentraciones de aerosoles transportados desde la costa. Los elementos que caracterizan esta fuente y que tienen una mayor variación explicada (EV) por la misma son SO₄²⁻, Na⁺, C₂O₄²⁻, Mg²⁺ y Br. En menor medida también se observa la presencia de nitratos.

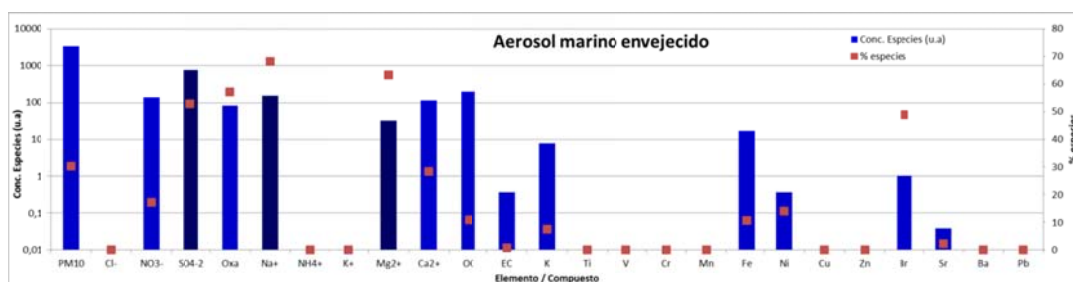


Figura 17. Perfil químico de aerosol marino envejecido.



Figura 18. Contribución diaria de aerosol marino envejecido.

4.5. Contribución de las fuentes a la masa total de PM₁₀

En la Fig. 19 se puede observar el porcentaje con el que contribuye cada fuente a la composición de PM₁₀. Las fuentes, ordenadas de mayor a menor según su contribución, se enumeran a continuación: Intrusión sahariana, aerosol marino envejecido, sulfato de amonio, polvo resuspendido, aerosol marino fresco + combustión de petróleo, nitrato de amonio y por último, quema de biomasa.

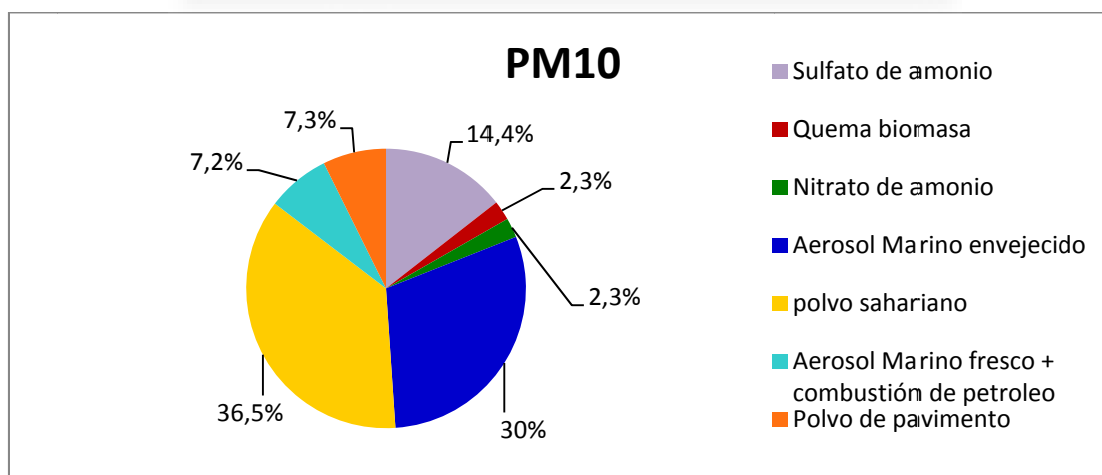


Figura 19. Porcentaje con el que contribuye cada fuente a la masa total de PM₁₀.

La Fig. 20 muestra la correlación entre el PM₁₀ reconstruido (sumatorio de la contribución de cada fuente cada día) y el PM₁₀ medido. Como se puede apreciar, se obtuvo un alto nivel de correlación y una pendiente cercana a 1. La diferencia entre el valor obtenido de la pendiente (1,09) y el valor teórico de 1 se puede deber a la presencia de agua en el filtro que no se puede

obtener mediante los análisis utilizados. Los resultados demuestran que el modelo aplicado es válido y que reproduce los valores de concentración medidos.

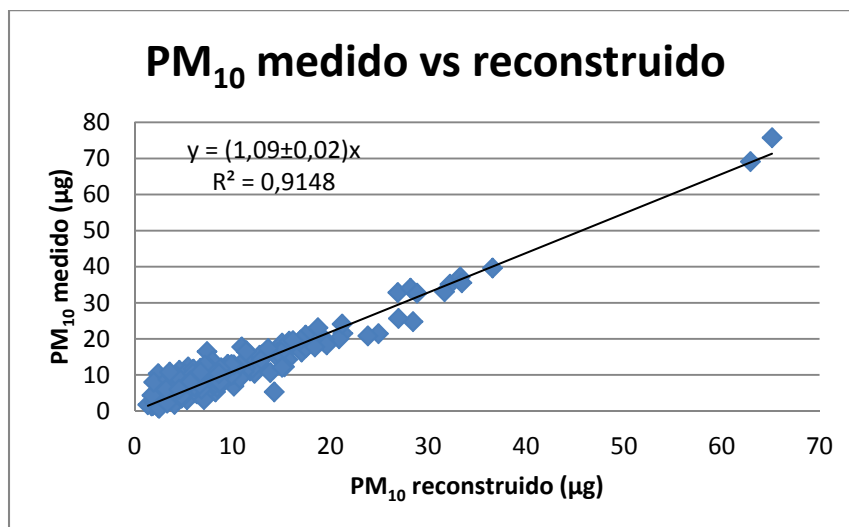


Figura 20. Correlación entre el PM₁₀ reconstruido y el PM₁₀ medido.

4.6. Contribución de las fuentes según la estación del año

En la Tabla 4 se muestra la concentración media de cada fuente y la desviación estándar, calculadas mediante el programa de matriz de factorización positiva, en las diferentes estaciones del año. En el apartado 4.4 de este trabajo se ha analizado detalladamente la existencia o no de patrones estacionales y sus posibles causas, por lo que en esta sección se comentan solo brevemente los resultados.

	Invierno	Primavera	Verano	Otoño
Sulfato de amonio	0,84±0,75	1,95±1,73	1,77±1,48	1,45±1,95
Quema de biomasa	0,22±0,15	0,27±0,22	0,24±0,22	0,42±0,43
Nitrato de amonio	0,19±0,22	0,29±0,26	0,26±0,22	0,27±0,25
Aerosol marino envejecido	0,63±0,82	2,43±2,01	5,46±3	1,38±1,77
Intrusión sahariana	0,84±2,5	4,23±1,15	4,08±5,88	11,41±18,30
Aerosol mar. + comb. petróleo	0,8±0,41	0,87±0,64	0,84±0,88	0,78±0,75
Polvo de pavimento	0,6±0,75	0,81±0,68	0,95±0,75	0,74±0,54

Tabla 4. Concentración media y desviación estándar (µg/m³) de las fuentes según la estación del año.

Se observa que para la intrusión sahariana los valores son mucho mayores durante el otoño que en el resto de estaciones. El aerosol marino envejecido presenta un máximo claro en verano. En cuanto al sulfato de amonio, los valores más altos se alcanzan durante la primavera y los más bajos en invierno. Las fuentes que no presentan un ciclo estacional definido son: resuspensión de polvo del pavimento, nitrato de amonio, quema de biomasa y aerosol marino fresco + combustión de petróleo.

5. Conclusiones y proyección de futuro

5.1. Conclusiones:

- Del total de las 160 muestras diarias de PM₁₀ que se han obtenido en el monte Aitana, solo 3 superaron el umbral establecido por la normativa vigente, establecido en 50 µg/m³, coincidiendo todas ellas con una fuerte intrusión sahariana.
- La concentración media de PM₁₀ registrada en Aitana es similar al valor obtenido en otras estaciones de alta montaña del sur de Europa.
- La fuente que más contribuyen a la concentración total de PM₁₀ es la intrusión de polvo sahariano, seguida del aerosol marino envejecido.
- Se produce variabilidad estacional en las fuentes sulfato de amonio, intrusión de polvo sahariano y aerosol marino envejecido.
- La variabilidad estacional del PM₁₀ depende en gran medida de la frecuencia e intensidad de las intrusiones. Esto puede hacer que los máximos cambien de un año a otro. Si no se tiene en cuenta el efecto de las intrusiones saharianas, las concentraciones promedio máximas se obtienen en verano como consecuencia del aumento del aerosol marino envejecido y de una mayor producción fotoquímica de aerosoles secundarios.

5.2. Proyección de futuro:

- Realizar muestreos de PM₁ en el mismo emplazamiento y comparar los datos obtenidos con los de PM₁₀.
- Comparar si las fuentes que se han obtenido son las mismas que en núcleos urbanos próximos como Alicante, Elche o Alcoy. Además de comparar las concentraciones de los distintos elementos/compuestos químicos.
- Ampliar la base de datos para poder hacer estudios de tendencia de las fuentes obtenidas.
- Relacionar estas fuentes con parámetros físicos como la absorción y dispersión de la radiación por parte de los aerosoles, para establecer la influencia de cada una de las fuentes en el cambio climático.

6. Bibliografía

- Alonso, S. (2007). Caracterización de las intrusiones de polvo africano en Canarias. Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino/ AEMET. Tesis doctoral.
- Amato, F., Querol, X., Johansson, C., Nagl, C., Alastuey, A. (2010). *A review on the effectiveness of street sweeping, washing and dust suppressants as urban PM control methods*. Science of the Total Environment 408, 3070–3084.
- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J. (2009). *Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: a comparison with PMF2*. Atmospheric Environment 43, 2770–2780.
- Amato, F., Pandolfi, M., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T. (2009). *Spatial and chemical patterns of PM10 in road dust deposited in urban environment*. Atmospheric Environment 43, 1650–1659.
- Baron, P., Willeke, K. (1993). *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. Elsevier Science Ltd.
- Bove, M., Brotto, P., Calzolari, G., Cassola, F., Cavalli, F., Fermo, P., Hjorth, J., Massabò, D., Nava, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Schembari, C. (2016). *PM10 source apportionment applying PMF and chemical tracer analysis to ship-borne measurements in the Western Mediterranean*. Atmospheric Environment 125, 140–151.
- Bove, M., Brotto, P., Cassola, F., Cuccia, E., Massabò, D., Mazzino, A., Piazzalunga, A., Prati, P. (2014). *An integrated PM2.5 source apportionment study: positive matrix factorisation vs. the chemical transport model CAMx*. Atmospheric Environment 94, 274–286.
- Bourcier, L., Sellegri, K., Chausse, P., Pichon, J., Laj, P. (2012). *Seasonal variation of watersoluble inorganic components in aerosol size-segregated at the puy de Dôme station (1,465 m a.s.l.), France*. Journal of Atmospheric Chemistry 69, 47–66.
- Birch, M., Cary, R. (1996). *Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust*. Aerosol Science and Technology 25, 221–241.
- Bukowiecki, N., Weingartner, E., Gysel, M., Collaud, M., Zieger, P., Herrmann, E., Steinbacher, M., 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.
- Bzdusek, P., Christensen, E., Lee, C., Pakdeesusuk, U., Freedman, D. (2006). *PCB congeners and dechlorination in sediments of Lake Hartwell, South Carolina, determined from cores collected in 1987 and 1998*. Environmental Science and Technology 40, 109–119.

- Comero, S. (2012). *Source identification of environmental pollutants using chemical analysis and Positive Matrix Factorization*. Tesis doctoral.
- Comero, S., Capitani, L., Manfred, B. (2009). *Positive Matrix Factorisation (PMF). An introduction to the chemometric evaluation of environmental monitoring data using PMF*. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 59.
- Decesari, S., Facchini, M., Carbone, C., Giulianelli, L., Rinaldi, M., Finessi, E., Fuzzi, S., Marinoni, A., Cristofanelli, P., Duchi, R., Bonasoni, P., Vuillermoz, E., Cozic, J., Jaffrezo, J., Laj, P. (2010). *Chemical composition of PM 10 and PM 1 at the high-altitude Himalayan station Nepal Climate Observatory-Pyramid (NCO-P) (5079 m a.s.l.)*. Atmospheric Chemistry and Physics 10, 4583–4596.
- Diana, M., Pablo, C., James, D., Juan, S. (2005). *La quema de biomasa en Sudamérica vista desde el espacio*. Researchgate. Programa de Estudio de los Procesos Atmosféricos en el Cambio Global.
- Domínguez, A. (2014). *Validación del método de determinación de la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión en aire ambiente*. Trabajo fin de master.
- EU (2004). *Second position paper on particulate matter*. CAFE Working Group on Particulate Matter.
- Engelstaedter, S., Tegen, I., Washington, R. (2006). *North African dust emissions and transport*. Earth-Science Reviews 79, 73–100.
- Fariña, L., (2012). *Determinación de As, Cd, Pb y Ni en materia particulada atmosférica*.
- Friedrich, R. (2009). *Natural and biogenic emissions of environmentally relevant atmospheric trace constituents in Europe*. Atmospheric Environment 43, 1377–1379.
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J., Crespo, J., Soler, R. (2016). *Chemical characterization of PM1 at a regional background site in the western Mediterranean*. Aerosol and Air Quality Research 16, 530–541.
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J., Crespo, J., Varea, M., Gil, J. (2017). *Regional and long-range transport of aerosols at Mt. Aitana, Southeastern Spain*. Science of the Total Environment 584, 723-730.
- Gonçalves, C., Alves, C., Pio, C. (2012). *Inventory of fine particulate organic compound emissions from residential combustion in Portugal*. Atmospheric Environment 50, 297–306.
- Gordon, G., (1988). *Receptor models*. Environmental Science and Technology 22, 1132–1142.

- Hidy, G. (1994). *Atmospheric sulfur and nitrogen oxides*. Eastern North American Source-Receptor Relationships, 60.
- Hopke, P. (2003). *Recent developments in receptor modeling*. Journal of Chemometrics 17, 255–265.
- Huang, S., Rahn, K., Arimoto, R. (1999). *Testing and optimizing two factor-analysis techniques on aerosol at Narragansett, Rhode Island*. Atmospheric Environment 33, 2169–2185.
- IPCC. (2001). *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Editores: Houghton, J., Ding, Y., Griggs, D., Noguera, M., van der Linden, P., Dai, X. Cambridge University Press. Cambridge, 881 pp.
- John, W. (2001). *Size distribution characteristics of aerosols*. En: *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications*. Second edition. Editores: Baron, P.A.; Willeke, K. Wiley-Interscience. New York, 99-116.
- Juntto, S., Paatero, P. (1994). *Analysis of daily precipitation data by positive matrix factorization*. Environmetrics 5, 127–144.
- Kaplunovsky, A. (2005). *Factor analysis in environmental studies*. HAIT Journal of Science and Engineering 2, 54–94.
- Lee, E., Chan, C., Paatero, P. (1999). *Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong*. Atmospheric Environment 33, 3201–3212.
- Lee, S., Baumann, K., Schauer, J., Sheesley, R., Naeher, L., Meinardi, S., Blake, D., Edgerton, E., Russell, A., Clements, M. (2008). *Gaseous and particulate emissions from prescribed burning in Georgia*. Environmental Science and Technology 39, 9049–9056.
- Meszaros, E. (1993). *Global and regional changes in atmospheric composition*. CRC Press.
- Mielnicki, D., Canziani, P., Drummond, J., Skalany, J. (2005, October). *La quema de biomasa en Sudamérica vista desde el espacio*. In *Anales IX Congreso Argentino de Meteorología*, CD, ISBN (pp. 987-22411).
- Moroni, B., Castellini, S., Crocchianti, S., Piazzalunga, A., Fermo, P., Scardazza, F., Cappelletti, D. (2015). *Ground-based measurements of long-range transported aerosol at the rural regional background site of Monte Martano (Central Italy)*. Atmospheric Research 155, 26–36.
- Mostert, M., Ayoko, G., Kokot, S. (2010). *Application of chemometrics to analysis of soil pollutants*. Trends in Analytical Chemistry 29, 430–445.

- Negral, L. (2010). *Variabilidad de niveles y composición del material particulado en suspensión en el sudeste de la Península Ibérica*.
- Orío, A., Pallarés, M. (2013). *Análisis de la calidad del aire en España: evolución 2001-2012*. Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente.
- Pey, J., Amato, F., Moreno, T. (2011). *Source apportionment of PM10 and PM2.5 at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions*. *Environmental Science and Pollution Research* 18, 260–269.
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Forastiere, F., Stafoggia, M. (2013). *African dust outbreaks over the Mediterranean Basin during 2001–2011: PM10 concentrations, phenomenology and trends, and its relation with synoptic and mesoscale meteorology*. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 1395–1410.
- Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P. (2004). *A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe*. *Atmospheric Environment* 38, 2579–2595.
- Paatero, P., Tapper, U. (1994). *Positive matrix factorization: a nonnegative factor model with optimal utilization of error estimates of data values*. *Environmetrics* 5:111–126.
- Paatero, P. (1997). *Least square formulation of robust non-negative factor analysis*. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 37, 23–35.
- Paatero, P., Hopke, P. (2003). *Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models*. *Analytica Chimica Acta*, 490, 277–289.
- Paatero, P. (2004). *User's guide for positive matrix factorization programs PMF2 and PMF3*. Par. 1: tutorial.
- Paatero, P., Hopke, P., Begum B.A., Biswas S.K., (2005). *A graphical diagnostic method for assessing the rotation in factor analytical models of atmospheric pollution*. *Atmospheric Environment* 39, 193–201.
- Querol, X., Alastuey, A., Puigcercus, J., Mantilla, E., Miró, J., López-Soler, A., Plana, F., Artíñano, B. (1998). *Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: particle levels and sources*. *Atmospheric Environment* 32, 1963-1978.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Plana, F., Ruiz, C., Cost, N., Massagué, G., Puig, O. (2001). *PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan Area, Catalonia, Spain*. *Atmospheric Environment* 35, 6407–6419.
- Querol, X., Viana, M., Moreno, T., Alastuey, A., Pey, J., Amato, F., Pandolfi, M., Minguillón, M., Reche, C., Pérez, N., González, A., Pallarés, M., Moral, A., Monfort, E., Escrig, A.,

- Cristóbal, A., Hernández, I., Miró, J., 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*. Editorial CSIC. ISBN: 978-84-00-09475-1.
- Querol, X. (2015). *PM speciation and source apportionment*. "AIRUSE" LIFE 11/ ENV/ES/584.
 - Ripoll, A., Pey, J., Minguillón, M., Pérez, N., Pandolfi, M., Querol, X., Alastuey, A. (2014). *Three years of aerosol mass, black carbon and particle number concentrations at Montsec (southern Pyrenees, 1570 m a.s.l.)*. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 4279–4295.
 - Salinas, J. (2011). *Caracterización físico-química del material particulado en la comunidad foral de navarra* (Doctoral dissertation, Universidad de Navarra).
 - Schneider, D., Bogdan, Z. (2003). *Modelling of SO₃ formation in the flame of a heavy-oil fired furnace*. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 17, 175–181.
 - Seinfeld, J.H and Pandis, S.N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Nueva York: Wiley Editions.
 - Thorpe, A., Harrison, R. (2008). *Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review*. *Science of the Total Environment* 400, 270–282.
 - Tositti, L., Riccio, A., Sandrini, S., Brattich, E., Baldacci, D., Parmeggiani, S., Cristofanelli, P., Bonasoni, P. (2013). *Short-term climatology of PM₁₀ at a high altitude background station in southern Europe*. *Atmospheric Environment* 65, 142–152.
 - Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X. (2009). *Chemical Tracers of particulate emissions from commercial shipping*. *Environmental Science and Technology* 43, 7472–7477.
 - Yubero, E., Carratalá, A., Crespo, J., Nicolás, J., Santacatalina, M., Nava, S., Lucarelli, F., Chiari, M. (2011). *PM₁₀ source apportionment in the surroundings of the San Vicente del Raspeig cement plant complex in southeastern Spain*. *Environmental Science and Pollution Research* 18, 64–74.
 - Yubero, E., Galindo, N., Nicolás, J., Crespo, J., Calzolari, G., Lucarelli, F. (2015). *Temporal variations of PM₁ major components in an urban street canyon*. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 13328–13335.