

6.2. Canarias: Las Palmas de Gran Canaria

6.2.1. Niveles y composición media del material particulado

El muestreo de PM10 y PM2.5 planeado para la estación de Mercado Central (Las Palmas de Gran Canaria) se llevó a cabo entre los días 09/01/01 y 27/12/01. Para ello se utilizó un equipo gravimétrico de referencia EN-1234-1 de alto volumen con cabezal de corte PM10 (Andersen) y un captador de alto volumen MCV con cabezal de corte PM2.5. El muestreo se definió para obtener 3 muestras de PM10 y 2 muestras de PM2.5 semanales, dando como resultado 98 muestras de PM10 y 80 de PM2.5 (disponibilidad de datos respecto al muestreo planeado del 73% y 89% respectivamente). De este conjunto de muestras se seleccionaron dos filtros de PM10 y 1 de PM2.5 semanales para su análisis químico, lo que resultó en un total de 88 filtros de PM10 y 47 de PM2.5. Los niveles medios anuales obtenidos considerando la totalidad de las muestras fueron $44 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $18 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$, y $45 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $18 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ considerando las muestras seleccionadas para análisis químico. Estos resultados, muy similares entre sí, coinciden con los obtenidos con un equipo automático (espectrómetro láser, disponibilidad de datos del 78% para el periodo anual) en la misma estación durante el año 2001 ($45 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, $17 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$). De esta manera se confirma la representatividad del muestreo y de la selección de las muestras para análisis químico.

Los resultados de los análisis químicos de las muestras de PM10 y PM2.5 se muestran en la Tabla 6.2.1. Se han destacado los valores medios, máximos y mínimos de los componentes mayoritarios y trazas. En promedio, el porcentaje de determinación (obtenido a partir de la suma de los compuestos analizados con respecto a la concentración másica de PM10) para las muestras de PM10 es del 85%.

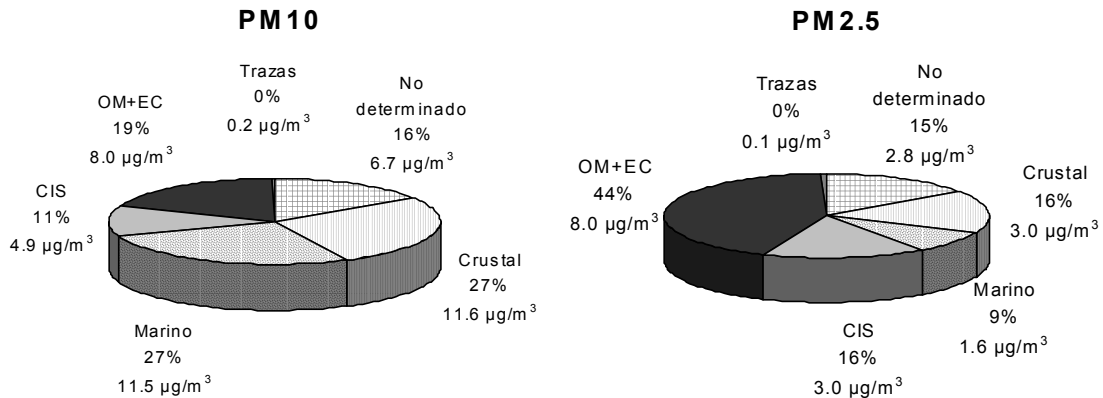


Figura 6.2.1. Composición de PM10 (n=88) y PM2.5 (n=47) entre 09/01/01 y 27/12/01. CIS: compuestos inorgánicos secundarios; OM+EC: materia orgánica + carbono elemental.

Los componentes mayoritarios de PM10 son materia orgánica y carbono elemental (OM+EC= $8.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y el aerosol marino ($\text{Na}=3.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{Cl}=6.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$), y destacan también los niveles de SiO_2 ($4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y CO_3^{2-} ($3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Los restantes elementos crustales (Al_2O_3 , K, Mg, Ca) oscilan dentro de un rango de 0.4 - $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La suma de elementos crustales es de $11.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, y el aerosol marino representa como media anual $11.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Los niveles de sulfato no marino ($\text{nmSO}_4^{2-}=2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) son muy inferiores a los registrados en la Península Ibérica (5.4 , 4.9 , 4.7 , 3.0 , $2.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Llodio, Barcelona, Huelva, Bemantes y Alcobendas, respectivamente, Querol et. Al 2003b). Esta composición de PM10 concuerda con el carácter urbano de fondo de la estación de Mercado Central (a pesar de los bajos niveles de NO_3^- , $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$), y refleja también la importancia de los aportes de origen marino en esta estación. Asimismo, los componentes crustales indican la influencia del material particulado de

origen africano, muy presente en la atmósfera de la zona de estudio debido a la

Tabla 6.2.1. Concentraciones, medias, máximas y mínimas, de contaminantes gaseosos, PM10 y componentes mayores y traza de PM10 determinados en la estación de Mercado Central desde Enero a Diciembre de 2001. N, número de muestras de PM10 analizadas, OM, materia orgánica, EC, carbono elemental, nmSO_4^{2-} , sulfato no marino (antropogénico en su mayoría), mSO_4^{2-} , sulfato marino, CIS, compuestos inorgánicos secundarios (suma de sulfato, nitrato y amonio). Suma, suma de los niveles de compuestos analizados en PM10, % analizado, relación porcentual entre la concentración gravimétrica de PM10 y la suma de los compuestos analizados. Indet., indeterminado, diferencia entre los niveles de PM10 gravimétricos y la suma de los compuestos determinados en PM10.

		Media	Max	Min
PM10	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	43.9	244	19.9
N		88		
OM+EC	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	7.97	15.55	3.79
CO_3^{2-}	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.30	35.25	1.15
SiO_2	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	4.10	81.73	0.04
Al_2O_3	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.37	27.24	0.01
Ca	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.10	15.16	0.30
K	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.37	4.33	0.12
Na	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.92	12.25	1.28
Mg	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.66	5.00	0.23
Fe	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.63	7.61	0.17
P	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.06	1.23	0.02
nmSO_4^{2-}	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.48	9.95	0.51
mSO_4^{2-}	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.98	3.06	0.32
NO_3^-	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.60	5.23	0.57
Cl^-	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	6.64	24.76	0.58
NH_4^+	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.85	2.52	0.15
Suma	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	36.2	215.4	19.1
Analizado	%	85	101	59
Crustal	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	11.6	177.6	3.0
Marino	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	11.5	40.1	3.0
CIS	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	4.9	13.8	1.6
OM+EC	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	8.0	15.5	3.8
Indet.	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	6.7	28.6	0.0
Trazas	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.2	1.5	0.03

T	$^{\circ}\text{C}$	24.5	30.8	20.2
Hr	%	58	75	37
SO_2	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	5	13	4
CO	mg/m^3	0.5	0.9	0.2
NO	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	21	53	5
NO_2	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	42	80	15
NO_x	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	75	146	32
O_3	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	32	71	8

		Media	Max	Min
Li	ng/m^3	0.3	7.1	<0.01
Be	Ng/m^3	0.02	0.3	<0.01
Sc	Ng/m^3	0.3	3.4	<0.05
Ti	Ng/m^3	52	700	9
V	Ng/m^3	8	39	1
Cr	Ng/m^3	3	16	<0.5
Mn	Ng/m^3	11	123	1
Co	Ng/m^3	0.4	3.5	<0.05
Ni	Ng/m^3	5	27	<0.01
Cu	Ng/m^3	31	63	15
Zn	Ng/m^3	20	96	9
Ga	Ng/m^3	0.2	2.9	<0.05
Ge	Ng/m^3	0.1	0.6	<0.05
As	Ng/m^3	0.4	2.9	<0.01
Se	Ng/m^3	0.3	2	<0.01
Rb	Ng/m^3	0.9	16	0.1
Sr	Ng/m^3	8	90	1.9
Y	Ng/m^3	0.3	3.2	<0.01
Zr	Ng/m^3	3	23	<0.01
Nb	Ng/m^3	0.5	4.6	<0.05
Mo	Ng/m^3	3	18	<0.05
Cd	Ng/m^3	0.2	2.7	<0.1
Sn	ng/m^3	0.9	3.0	<0.01
Sb	ng/m^3	4	25	2
Cs	ng/m^3	0.04	1.0	<0.01
Ba	ng/m^3	18	152	5
La	ng/m^3	0.67	7.29	<0.05
Ce	ng/m^3	1.37	16.02	<0.05
Pr	ng/m^3	0.16	1.77	<0.01
Nd	ng/m^3	0.59	7.72	<0.01
Sm	ng/m^3	0.10	1.10	<0.01
Eu	ng/m^3	0.04	0.33	<0.01
Gd	ng/m^3	0.13	1.51	<0.01
Tb	ng/m^3	0.02	0.17	<0.01
Dy	ng/m^3	0.10	1.07	<0.01
Ho	ng/m^3	0.02	0.20	<0.01
Er	ng/m^3	0.03	0.38	<0.01
Tm	ng/m^3	0.01	0.08	<0.01
Yb	ng/m^3	0.05	0.51	<0.01
Lu	ng/m^3	0.01	0.08	<0.01
Hf	ng/m^3	0.12	0.60	<0.01
Ta	ng/m^3	0.07	0.57	<0.01
W	ng/m^3	0.1	0.6	<0.01
Tl	ng/m^3	0.1	0.5	<0.05
Pb	ng/m^3	18	71	<0.01
Bi	ng/m^3	0.1	0.5	<0.05
Th	ng/m^3	0.3	2.5	<0.05
U	ng/m^3	0.4	2.7	<0.05

proximidad del continente. Los elementos traza suman un total de $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, y todos ellos se encuentran muy por debajo de los futuros niveles límite (Pb) u objetivo (Cd, As y Ni) establecidos para el año 2010 (Pb= $18 \text{ ng}/\text{m}^3$ frente a $500 \text{ ng}/\text{m}^3$; Cd= $0.2 \text{ ng}/\text{m}^3$ frente a $5 \text{ ng}/\text{m}^3$; As= $0.4 \text{ ng}/\text{m}^3$ frente a $6 \text{ ng}/\text{m}^3$; Ni= $5 \text{ ng}/\text{m}^3$ frente a $20 \text{ ng}/\text{m}^3$).

Tabla 6.2.2. Niveles medios, máximos y mínimos de componentes mayores y traza en PM10 y PM2.5, determinados simultáneamente en la estación de Mercado Central desde Enero a Diciembre de 2001. N, número de muestras simultáneas analizadas, OM, materia orgánica, EC, carbono elemental, nmSO_4^{2-} , sulfato no marino (antropogénico en su mayoría), mSO_4^{2-} , sulfato marino, CIS, compuestos inorgánicos secundarios (suma de sulfato, nitrato y amonio). Suma, suma de los niveles de compuestos analizados en PM10 o PM2.5, % analizado, relación porcentual entre la concentración gravimétrica de PM10 o PM2.5 y la suma de los compuestos analizados. Indet., indeterminado, diferencia entre los niveles de PM10 o PM2.5 gravimétricos y la suma de los compuestos determinados.

		PM10			PM2.5		
		Media	Max	Min	Media	Max	Min
N		47			47		
PM	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	44.8	244.0	23.0	18.5	58.0	10.0
OM+EC	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	8.00	12.08	3.79	8.00	11.55	4.22
CO_3^{2-}	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.47	35.25	1.15	0.93	7.16	0.33
SiO_2	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	4.41	81.73	0.41	1.05	17.17	0.01
Al_2O_3	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.47	27.24	0.14	0.35	5.72	<0.02
Ca	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.19	15.16	0.35	0.26	3.41	0.05
K	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.38	4.33	0.12	0.10	0.90	0.02
Na	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.78	12.25	1.28	0.61	1.37	0.04
Mg	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.67	5.00	0.23	0.21	2.34	0.03
Fe	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.66	7.61	0.17	0.13	1.83	0.04
P	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.08	1.23	0.02	0.03	0.27	0.01
nmSO_4^{2-}	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.39	9.95	0.51	1.96	8.68	0.34
mSO_4^{2-}	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.94	3.06	0.32	0.15	0.34	0.01
NO_3^-	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.53	3.51	0.57	0.41	0.82	0.22
Cl^-	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	6.49	24.76	0.58	0.85	2.83	0.24
NH_4^+	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.87	2.27	0.15	0.69	3.36	0.15
Suma	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	36.5	215.4	19.1	15.8	50.4	9.6
Analizado	%	85	101	61	88	110	59
Crustal	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	12.3	177.6	3.4	3.1	37.3	0.7
Marino	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	11.2	40.1	3.1	1.6	4.5	0.5
CIS	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	4.8	13.8	1.6	3.1	12.3	0.8
OM+EC	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	8.0	12.1	3.8	8.0	11.5	4.2
Indet.	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	6.5	28.6	<0.1	2.8	10.3	<0.1
Trazas	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.2	1.5	0.03	0.1	0.4	0.03

Tabla 6.2.2. Continuación.

		PM10			PM2.5		
		Media	Max	Min	Media	Max	Min
Li	ng/m ³	0.4	7	0.01	0.1	1.5	<0.01
Be	ng/m ³	<0.1	0.3	<0.01	<0.1	0.1	<0.01
Sc	ng/m ³	0.3	3.4	<0.01	0.1	0.5	<0.01
Ti	ng/m ³	55	700	11	12	175	1.4
V	ng/m ³	9	39	1	6	27	0.6
Cr	ng/m ³	3	16	0.01	1	6	0.01
Mn	ng/m ³	11	123	2	3	29	0.9
Co	ng/m ³	0.4	3.5	<0.01	0.2	1.7	<0.05
Ni	ng/m ³	5	27	0.1	4	21	0.2
Cu	ng/m ³	31	55	16	17	62	1.4
Zn	ng/m ³	20	86	9	14	38	<0.01
Ga	ng/m ³	0.2	2.2	<0.01	0.1	1.0	<0.01
Ge	ng/m ³	0.1	0.6	<0.01	0.1	0.3	<0.01
As	ng/m ³	0.4	2.9	<0.01	0.3	2.0	<0.01
Se	ng/m ³	0.3	1.8	<0.01	0.3	1.8	<0.01
Rb	ng/m ³	0.9	16	0.2	0.2	4.1	<0.01
Sr	ng/m ³	8	90	1.9	2	25	0.1
Y	ng/m ³	0.3	3.2	<0.01	0.1	0.8	<0.01
Zr	ng/m ³	4	23	<0.01	2	8	<0.01
Nb	ng/m ³	0.5	4.6	<0.01	0.1	1.1	<0.01
Mo	ng/m ³	3	18	<0.01	0.7	13	<0.01
Cd	ng/m ³	0.2	2.7	<0.01	0.1	1.4	<0.01
Sn	ng/m ³	0.8	2.7	<0.01	0.5	3.3	<0.01
Sb	ng/m ³	4	25	2	0.7	2.3	<0.01
Cs	ng/m ³	<0.1	1.0	<0.01	<0.1	0.2	<0.01
Ba	ng/m ³	18	152	5	6	26	<0.01
La	ng/m ³	0.69	7.29	<0.01	0.18	1.75	<0.01
Ce	ng/m ³	1.43	16.02	<0.01	0.42	3.70	<0.01
Pr	ng/m ³	0.16	1.77	<0.01	0.05	0.41	<0.01
Nd	ng/m ³	0.61	7.72	<0.01	0.21	1.71	<0.01
Sm	ng/m ³	0.10	1.10	<0.01	0.06	0.33	<0.01
Eu	ng/m ³	0.04	0.33	<0.01	0.02	0.08	<0.01
Gd	ng/m ³	0.14	1.51	<0.01	0.07	0.39	<0.01
Tb	ng/m ³	0.03	0.17	<0.01	0.02	0.08	<0.01
Dy	ng/m ³	0.11	1.07	<0.01	0.05	0.30	<0.01
Ho	ng/m ³	0.02	0.20	<0.01	0.01	0.04	<0.01
Er	ng/m ³	0.04	0.38	<0.01	0.02	0.09	<0.01
Tm	ng/m ³	0.01	0.08	<0.01	0.01	0.02	<0.01
Yb	ng/m ³	0.05	0.51	<0.01	0.03	0.22	<0.01
Lu	ng/m ³	0.01	0.08	<0.01	0.02	0.08	<0.01
Hf	ng/m ³	0.12	0.50	<0.01	0.18	0.95	<0.01
Ta	ng/m ³	0.06	0.43	<0.01	0.05	0.51	<0.01
W	ng/m ³	0.1	0.6	<0.01	0.1	0.7	<0.01
Tl	ng/m ³	0.1	0.3	<0.01	0.1	1.2	<0.01
Pb	ng/m ³	19	61	4	13	43	2
Bi	ng/m ³	0.1	0.4	<0.01	0.1	0.9	<0.01
Th	ng/m ³	0.3	2.1	<0.01	0.3	2.2	<0.01
U	ng/m ³	0.3	2.1	<0.01	0.7	4.0	<0.01

La composición de PM₁₀ y PM_{2.5} se ha resumido en la Figura 6.2.1. En ella se aprecia que los principales componentes de PM₁₀ son de origen crustal y marino (ambos 27%, 11.6 y 11.5 µg/m³ respectivamente). Por el contrario, en la fracción PM_{2.5} predominan los aportes antropogénicos como OM+EC (44%, 8.0 µg/m³) y los compuestos inorgánicos secundarios (CIS, 16%, 3.0 µg/m³). Mientras que el peso relativo de la fracción OM+EC incrementa de PM₁₀ (19%, 8.0 µg/m³) a PM_{2.5} (44%, 8.0 µg/m³), los elementos crustales y el aerosol marino disminuyen (ambos 27% en PM₁₀ frente a 16% y 9% respectivamente en PM_{2.5}). Llama la atención el hecho de que las fracciones crustal y CIS sean idénticas en PM_{2.5}, ya que implica un elevado grado de influencia de los aportes de origen crustal en la fracción fina. En otras zonas de estudio en la Península Ibérica el porcentaje de CIS duplica al menos el de la fracción crustal en PM_{2.5}. Los compuestos y elementos traza son poco significativos en la estación de Mercado Central, al constituir <0.5% en PM₁₀ y PM_{2.5}.

La Tabla 6.2.2 muestra la composición química de las 47 muestras simultáneas de PM₁₀ y PM_{2.5}, que para PM₁₀ se asemeja a la obtenida a partir de la totalidad de las muestras (n=98). En PM_{2.5}, de acuerdo con lo expresado en la Figura 6.2.1, los componentes mayoritarios son OM+EC (8.0 µg/m³), nmSO₄²⁻ (2.0 µg/m³), SiO₂ (1.0 µg/m³) y CO₃²⁻ (0.9 µg/m³). A partir de esta composición se deduce la existencia de aportes relacionados con el tráfico y fuentes antropogénicas en PM_{2.5}, así como de material particulado mineral.

La distribución granulométrica de los elementos y componentes analizados estimada a partir de los resultados de la Tabla 6.2.2 se ha representado en la Figura 6.2.2, en forma del ratio PM_{2.5}/PM₁₀. Los elementos de origen típicamente natural, tales como Cl, Na, Fe, Ca o Al₂O₃, se concentran preferentemente en la fracción gruesa (PM_{2.5}/PM₁₀<0.30). Por el contrario, elementos de origen antropogénico como OM+EC, nmSO₄²⁻ y NH₄⁺ se sitúan en el extremo derecho de la figura, y presentan un ratio PM_{2.5}/PM₁₀>0.75. Es necesario destacar que, al contrario de lo observado en las estaciones de Sagrera y Llodio, los niveles de NO₃⁻ se acumulan en la fracción gruesa (27% en PM_{2.5} y 73% en PM₁₀), probablemente debido a la elevada presencia de nitrato sódico y cálcico en la atmósfera. Los niveles de nmSO₄²⁻ se concentran en la fracción fina (82% en PM_{2.5} y 18% en PM₁₀), y así se encuentran asociados preferentemente a NH₄⁺ (79% en PM_{2.5} y 21% en PM₁₀).

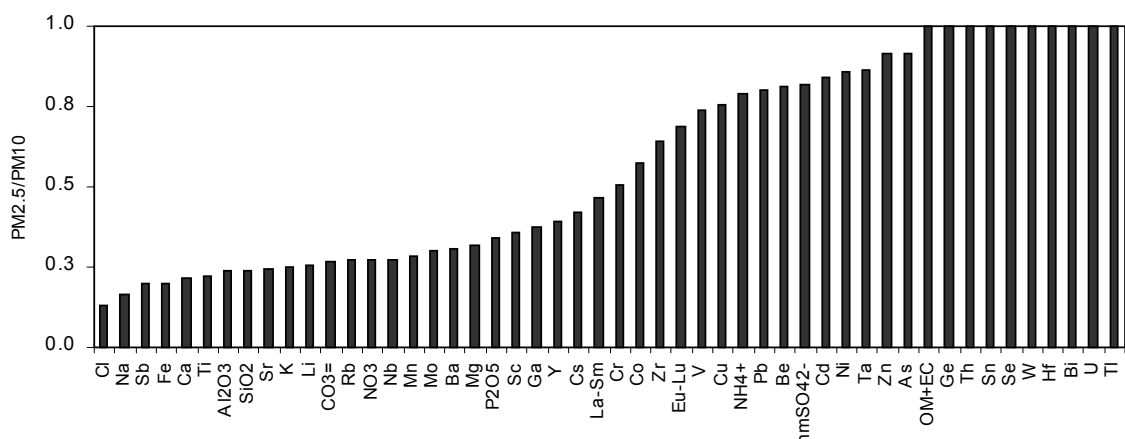
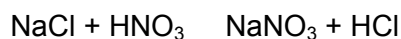


Figura 6.2.2. Relación de concentraciones en las fracciones PM_{2.5}/PM₁₀ para cada uno de los elementos determinados simultáneamente en la estación de Mercado Central desde Enero a Diciembre de 2001. nmSO₄²⁻: sulfato no marino; OM+EC: materia orgánica + carbono elemental; La-Sm: Tierras Raras de La a Sm; Eu-Lu: Tierras Raras de Eu a Lu.

A modo de resumen, los elementos y componentes analizados pueden clasificarse de la siguiente forma:

1. Componentes mayoritariamente presentes en la fracción fina (PM2.5/PM10 >70%): V, Cu, NH₄⁺, Pb, Be, nmSO₄²⁻, Cd, Ni, Ta, Zn, As, OM+EC, Ge, Th, Sn, Se, W, Hf, Bi, U y Tl.
2. Componentes mayoritariamente presentes en la fracción gruesa (PM2.5/PM10 <30%): Cl, Na, Sb, Fe, Ca, Ti, Al₂O₃, SiO₂, Sr, K, Li, CO₃²⁻, Rb, NO₃⁻, Nb, Mn, Mo, Ba, Mg, P₂O₅, Sc, Ga y Y.
3. Componentes con distribución granulométrica intermedia entre las dos anteriores (30% <PM2.5/PM10 < 70%): Cs, Tierras Raras de La-Sm, Cr, Co, Zr y Tierras Raras de Eu-Lu.

Con objeto de evaluar el grado de neutralización de especies ácidas y básicas en la estación de Mercado Central se ha realizado un balance iónico entre la suma de SO₄²⁻ + NO₃⁻ y NH₄⁺ en las fracciones PM10 y PM2.5. Este análisis ha dado como resultado correlaciones elevadas en diversas zonas de la Península Ibérica, pero no ocurre lo mismo en Canarias. Como muestra la Figura 6.2.3 (superior izquierda), los datos presentan un grado de dispersión muy elevado en PM10, y la correlación entre SO₄²⁻ + NO₃⁻ y NH₄⁺ un valor de la ordenada en el origen que es también muy elevado (49.8 neq/m³). A partir de estos datos el coeficiente de correlación obtenido es poco significativo (R²=0.41), y al calcular la recta de correlación pasando por el origen se obtiene un 84% de las especies ácidas no neutralizado por NH₄⁺. En Canarias las temperaturas a lo largo del año varían entre 20 y 31°C con un promedio anual de 25°C, de modo que especies volátiles como nitrato amónico se encuentran raramente en fase particulada (Warneck, 1988; Mészáros, 1999; Adams et al., 1999). Consecuentemente, y dada la abundancia de aerosol marino a lo largo del año en el archipiélago, la formación de nitrato sódico es muy frecuente en la zona de estudio a partir de la reacción (Harrison y Pio, 1983; Harrison y Kito, 1990; Wakamatsu et al., 1996; Pio y Lopes, 1998):



Así, la falta de neutralización de especies ácidas (SO₄²⁻+NO₃⁻) se reduce al 23% si se considera la suma de NH₄⁺ y el exceso de Na con respecto a Cl calculado a partir de la relación Na/Cl teórica marina (Figura 6.2.3, superior derecha). La volatilización de Cl en forma de HCl descrita en la reacción explica también el defecto de Cl detectado en promedio anual en Mercado Central, que se muestra en la Figura 6.2.4. Sin embargo, la dispersión de los datos en la Figura 6.2.3 (superior derecha) es todavía extremadamente elevada (R²=0.10), y el balance final no alcanza la neutralización. Este balance se compensa en mayor medida con la adición de Ca²⁺ a las especies básicas, y ello demuestra la existencia de nitrato sódico y cálcico en la fracción PM10 en la atmósfera de Las Palmas de Gran Canaria. Estos resultados contrastan con los obtenidos en la Península ibérica, donde las especies dominantes en PM10 son sulfato y nitrato amónico. Es necesario destacar también el elevado número de muestras que presentan un exceso de Cl⁻ (Figura 6.2.4). Este hecho podría indicar la existencia de una fuente adicional de Cl⁻ en el entorno de la estación de muestreo, cuya presencia se detecta preferentemente en verano.

En la fracción PM2.5 se aprecia un mayor grado de correlación entre especies ácidas (SO₄²⁻+NO₃⁻) y básicas (NH₄⁺), con una pendiente de 0.83 y un coeficiente R²=0.76. Así, en la fracción fina las especies presentes son nitrato y sulfato amónico.

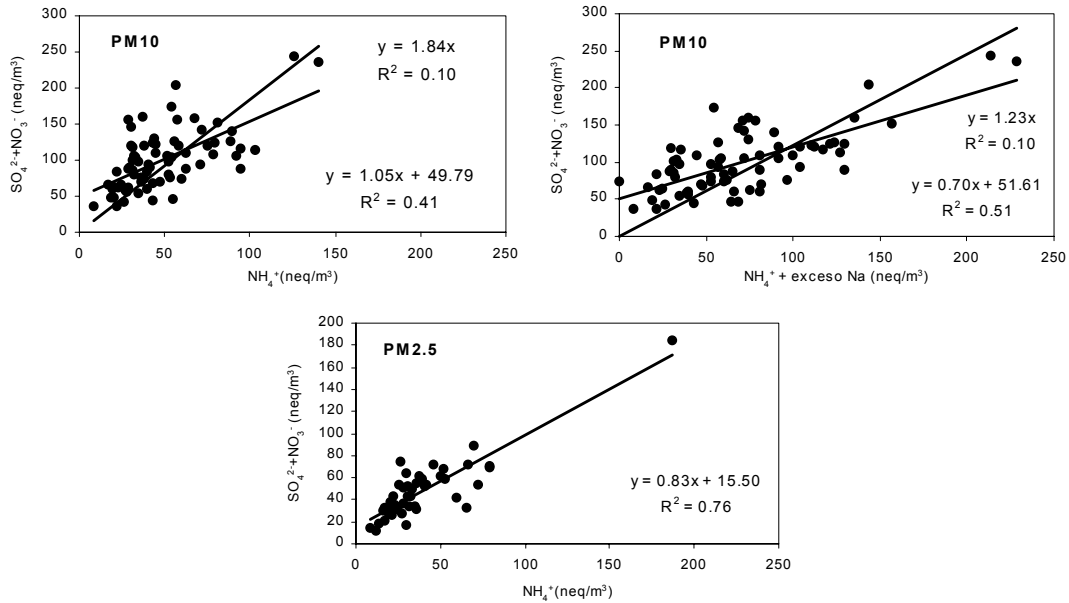


Figura 6.2.3. Balance iónico (neq/m^3) entre especies ácidas (sulfato+nitrato) y amonio en PM10 y PM2.5 (superior izquierda e inferior), y entre especies ácidas y amonio + exceso Na-Cl en PM10 (representando los neq/m^3 de Na, presente como nitrato sódico, superior derecha).

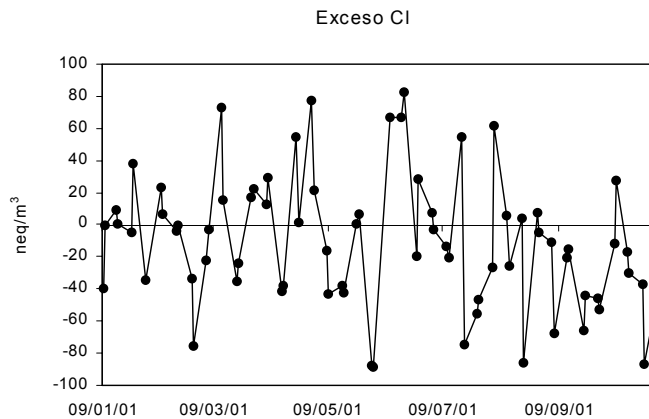


Figura 6.2.4. Exceso de Cl con respecto a Na en la estación de Mercado Central, calculado a partir de la relación Na/Cl marina teórica.

6.2.2. Análisis estacional de la composición del material particulado

Las concentraciones de los componentes de PM10 analizados pueden variar de forma independiente a lo largo del año en función de sus distintas fuentes de emisión y de las condiciones atmosféricas. En la Península Ibérica se ha detectado que diferentes componentes presentan distintas tendencias estacionales, y al mismo tiempo existe un determinado número que varía de forma aleatoria a lo largo del año. La situación en Canarias es diferente, como consecuencia del gran impacto que generan los aportes de polvo africano sobre los niveles de material particulado y sus distintos componentes. Debido al reducido nivel de contaminación atmosférica de origen local en Canarias en comparación con los aportes africanos, estos aportes minerales constituyen la principal fuente de contaminación por material particulado atmosférico. Es así que las mayores variaciones de los niveles de la mayoría de elementos analizados se registran bajo episodios de intrusión de masas de aire africano. Mientras que en la Península se ha identificado una serie de trazadores de este tipo de aporte (por ejemplo Al_2O_3 , Ti, Sr, Rb) por hallarse éstos habitualmente en bajas

concentraciones en la composición del material particulado mineral local, en Canarias prácticamente la totalidad de los elementos analizados puede trazar las contribuciones africanas ya que en mayor o menor medida se encuentran en la composición de las arcillas y minerales africanos. Como consecuencia, la evolución estacional de elementos como Ni, As, V o Cr, que en la Península sería independiente de las intrusiones africanas, en Canarias es muy similar a la de Al_2O_3 , Ti, Ca, Sr y Rb como se aprecia en la Figura 6.2.5. Así, bajo episodios africanos de elevada intensidad ($>680 \mu\text{gTSP}/\text{m}^3$, muestreo coincidente con la campaña de Julio de 2002 del proyecto MINATROC) se han alcanzado a registrar en la troposfera libre promedios de doce horas de hasta $8.2 \text{ ngAs}/\text{m}^3$ y $24 \text{ ngNi}/\text{m}^3$ (Alastuey et al., 2003), superiores a los niveles objetivo propuestos para el año 2010, $20 \text{ ngNi}/\text{m}^3$ y $6 \text{ ng}/\text{m}^3$ de As. Como se verá más adelante, únicamente los aportes relacionados con el aerosol marino y las emisiones externas-antropogénicas presentan una evolución estacional independiente de los aportes africanos.

Las intrusiones de masas de aire africano han sido destacadas en la Figura 6.2.5 por medio de flechas negras. Se pone de manifiesto así la elevada frecuencia con que se registran estos aportes en la zona de estudio, que se detectaron un total de 137 días en 2001 (38% de los días). Los componentes mayoritarios de PM10 que se ven afectados por este tipo de aporte son SiO_2 , Al_2O_3 , Ca y Fe. Asimismo, y al igual que ocurre en la Península Ibérica, entre los elementos traza destacan Ti, Sr y Rb. Sin embargo, la misma tendencia se observa en los niveles de Tierras Raras (Ce, La y Nd entre otras), y también de elementos como As y metálicos como V, Ni, Cr y Co. En la Figura 6.2.5. (Metales) se han señalado con flechas blancas los máximos que no corresponden a periodos de aporte de material particulado africano, y se puede apreciar que éstos son una minoría. Dada la variación simultánea de este amplio rango de elementos que en principio podrían tener distintos orígenes, se concluye que en el caso de Canarias todos ellos se encuentran en concentraciones traza en el material particulado africano, especialmente en arcillas, cuarzo y carbonatos.

Los aportes de tipo antropogénico son así más difíciles de identificar en Canarias, ya que el número de trazadores es más limitado. La Figura 6.2.6 refleja la evolución estacional de los componentes que no dependen directamente de los niveles de material particulado africano. En primer lugar, los niveles de SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ , que presentan una evolución relativamente constante a lo largo del año. A diferencia de lo registrado en la Península Ibérica, tanto SO_4^{2-} como NO_3^- no presentan ninguna tendencia estacional y oscilan dentro de un rango de $1\text{-}4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (con un máximo de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y $1\text{-}3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (con un máximo de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), respectivamente. La concentración de NH_4^+ varía entre $0.5\text{-}1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con máximos de hasta $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La dinámica atmosférica en el archipiélago canario puede llegar a ejercer una gran influencia sobre la evolución estacional de los niveles de contaminantes atmosféricos. Mientras que en la Península Ibérica el espesor de la capa de mezcla maximiza en verano como consecuencia de la mayor intensidad de los procesos convectivos, en Canarias la situación es inversa, ya que la superficie de las islas es muy limitada y el anticiclón del Norte de África alcanza su mayor intensidad y desarrollo en esta época (Font, 1956), y ello tiene como resultado la mayor compresión estival de la capa límite. Asimismo, durante los meses de verano la intensidad de los vientos Alísios es máxima y con ello la velocidad del viento en Gran Canaria (Figura 6.2.7), lo cual genera una mayor dispersión y dilución de los contaminantes atmosféricos. Consecuentemente, los contaminantes que típicamente presentan un máximo de verano en la Península Ibérica debido a la máxima insolación (como SO_4^{2-}) no lo hacen en Canarias a pesar del menor espesor de la capa de mezcla, ya que son dispersados desde las fuentes directamente tras su emisión. La ubicación de la ciudad de Las Palmas, al Nordeste de la isla, acentúa este hecho ya que la dirección de los vientos Alísios es NE-SW.

Asimismo, dada la constancia de temperaturas e insolación a lo largo del año, la oxidación de SO_2 a SO_4^{2-} no se ve especialmente favorecida en verano.

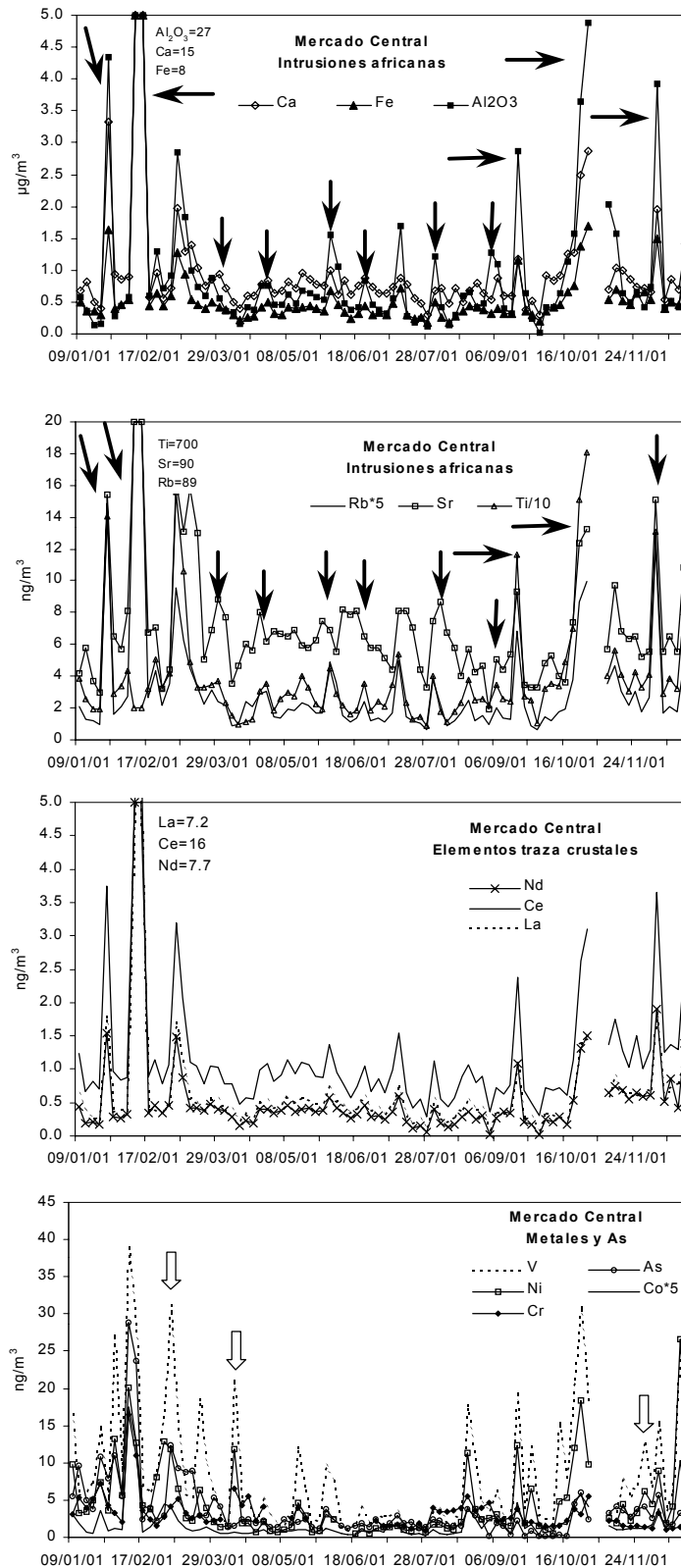


Figura 6.2.5. Serie temporal para 2001 de componentes de PM_{10} cuya variación estacional depende de los aportes de material particulado africano.

La concentración de NO_3^- , por otra parte, presenta también escasas variaciones estacionales debido al predominio de NaNO_3 sobre NH_4NO_3 . Al contrario de lo que ocurre en la Península Ibérica, en Canarias las temperaturas son elevadas y relativamente constantes y por ello no se detecta un máximo de NH_4NO_3 en invierno, ya que éste es probablemente inestable a lo largo de todo el año. El HNO_3 resultante de la inestabilidad térmica del nitrato amónico da lugar en todas las estaciones a NaNO_3 a través de la reacción con el aerosol marino. Asimismo, el mayor espesor de la capa de mezcla en invierno y la mayor intensidad de los vientos Alisios en verano impiden la acumulación de este contaminante por causas de estabilidad atmosférica en ambas estaciones del año. Por último, la variación de los niveles diarios de NH_4^+ es paralela a la de SO_4^{2-} , indicando que la forma predominante de SO_4^{2-} es $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

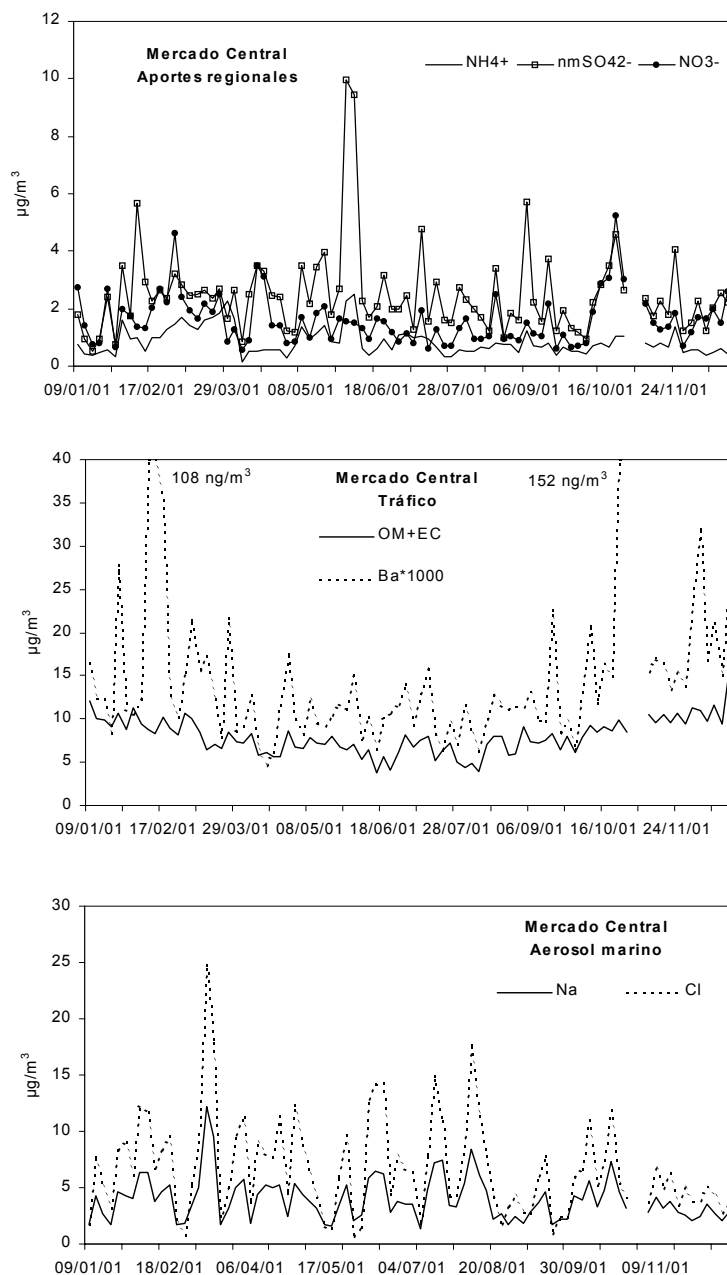


Figura 6.2.6. Serie temporal para 2001 de componentes de PM_{10} cuya variación estacional es independiente de los aportes de material particulado africano.

La variación de los niveles del principal componente de PM10 ligado al tráfico (OM+EC) también se muestra en la Figura 6.2.6. Éstos presentan una tendencia estacional con un mínimo en verano, probablemente ligado a la mayor dispersión de contaminantes por la intensificación de los vientos Alíseos. La diferencia entre los niveles de OM+EC en verano e invierno alcanza $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ OM+EC (mínimo de $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en verano, máximo de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en invierno). En la misma gráfica se ha representado también la variación de los niveles de Ba, que a pesar de su origen crustal puede estar asociado en entornos urbanos a las emisiones del tráfico (Sternbeck et al., 2002). Como muestra la Figura 6.2.6, la variación de los niveles de este elemento sigue el patrón determinado por los elementos crustales (Figura 6.2.5) pero al mismo tiempo podría presentar una cierta evolución similar a la de OM+EC, con un ligero mínimo estival.

El último de los grupos de componentes de PM10 sin relación con las contribuciones africanas es el aerosol marino (Figura 6.2.6). Ninguno de los elementos (Na y Cl) presenta una evolución estacional determinada, y se mantienen dentro de rangos de $1.5\text{-}6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Na y $2\text{-}8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Cl, con máximos puntuales en ambos casos. En la Figura 6.2.4 se ha demostrado el déficit de Cl existente a causa de su volatilización en forma de HCl. Dicho déficit se observa también en la Figura 6.2.6, ya que los niveles teóricos de Cl correspondientes al Na existente en base a la relación Cl/Na marino teórica (Cl/Na=1.17, cálculo en equivalentes, Keene et al., 1986) deberían oscilar entre $3\text{-}11 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

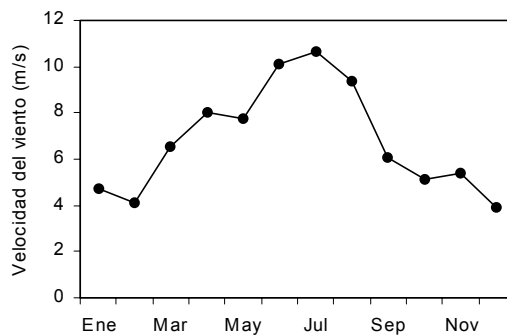


Figura 6.2.7. Evolución estacional de la velocidad del viento (medias mensuales) en el aeropuerto de Gando (Gran Canaria) durante el año 2001.

6.2.3. Identificación y cuantificación de fuentes

6.2.3.1. Fuentes de PM10

Una vez descrita la variación de los niveles de componentes de PM10 y PM2.5, se ha realizado un análisis de componentes principales para obtener las distintas fuentes o factores que contribuyen a incrementar los niveles de PM10 en la estación de Mercado Central. El resultado de dicho análisis ha sido la identificación de cinco fuentes, que explican el 83% de la varianza de las muestras. En función de los perfiles químicos asociados a cada fuente (Tabla 4.3.3), estas fuentes se definen como crustal, tráfico, marina, externo-antropogénico y combustión. Los componentes cuyo peso (loading factor) se encuentra entre 0.30 y -0.1 han sido retirados de la tabla.

El primero de los factores agrupa elementos de origen típicamente crustal (Al_2O_3 , Rb, Ca, Fe, Sr, K) pero también otros como Co, As, Cr, V o Ni, que en Canarias se asocian a la composición del material particulado africano tal como se ha visto en su evolución estacional paralela. Este factor es predominante en la estación de Mercado Central, ya que representa el 50% de la varianza de las muestras. Los aportes de tipo mineral son

así determinantes en la calidad del aire de la zona de estudio, y es necesario destacar los elevados coeficientes de correlación obtenidos entre los diferentes elementos y componentes (50% de los componentes significativos con loading factors entre 0.96-0.99).

Tabla 6.2.3. Resultados del análisis de componentes principales aplicado a los datos de PM10 obtenidos para Mercado Central durante el año 2001. En columnas aparecen los factores principales o fuentes identificadas y los pesos (loading factors) ordenados para cada elemento significativo de dicha fuente. Externo-Ant.: externo-antropogénico.

Factor 1 Crustal		Factor 2 Tráfico		Factor 3 Marino		Factor 4 Externo-Ant		Factor 5 Combustión	
Al ₂ O ₃	0.99	OM+EC	0.80	Cl	0.95	SO ₄ ²⁻	0.89	Ni	0.75
Rb	0.98	Cd	0.79	Na	0.93	NH ₄ ⁺	0.82	V	0.70
Ca	0.98	Cu	0.63	Mg	0.43	NO ₃ ⁻	0.50	NO ₃ ⁻	0.57
Fe	0.98	Sb	0.60	Co	-0.14	Cu	0.30	Ba	0.44
Sr	0.98	Pb	0.57	V	-0.18			Co	0.38
K	0.97	NO ₃ ⁻	0.38	OM+EC	-0.21			Pb	0.29
Mn	0.96	NH ₄ ⁺	0.35	Ni	-0.22			Cl	-0.14
Mg	0.88	As	0.34	Sb	-0.31			Sb	-0.34
P ₂ O ₅	0.83								
Co	0.82								
As	0.82								
Cr	0.78								
Ba	0.57								
V	0.53								
Ni	0.43								
% Var. = 50		% Var. = 13		% Var. = 11		% Var. = 6		% Var. = 4	

El perfil químico del segundo factor corresponde a las emisiones características del tráfico, ya que como componentes más significativos destacan OM+EC, Cd, Cu, Sb y Pb. Estos elementos aparecen en los factores denominados como tráfico en estaciones de la Península Ibérica (Barcelona y País Vasco entre otras) y, salvo OM+EC, han sido identificados como trazadores de este tipo de emisiones por Sternbeck et al. (2002). Además de estos elementos, en el factor tráfico se ha identificado la influencia de NO₃⁻, NH₄⁺ y As, de los cuales únicamente NO₃⁻ es un componente típicamente relacionado con el tráfico. Los niveles de NH₄⁺ y As suelen venir con frecuencia asociados a las emisiones de tipo agrícola e industrial respectivamente, y es por ello que sorprende su inclusión en el factor tráfico. Sin embargo, sus coeficientes de correlación son relativamente bajos en este factor (0.34-0.35) y, en el caso de NH₄⁺, se observará su mayor peso en el factor externo-antropogénico. El factor tráfico representa el 13% de la varianza de las muestras.

El tercer factor presenta una composición muy característica del aerosol marino, al predominar Na y Cl⁻ con loading factors entre 0.93-0.95, seguidos de Mg con un valor de 0.43. En este factor se incluyen elementos que presentan una correlación negativa, y que se encuentran ligados a las emisiones locales de tipo industrial y de tráfico (Co, V, OM+EC, Ni y Sb). Esta anticorrelación es debida a que durante periodos de máximo aporte de aerosol marino (máxima intensidad del viento) se produce la sustitución de las masas de aire locales cargadas de contaminantes por aire oceánico "limpio" en contaminantes de tipo antropogénico, y así la influencia de las emisiones locales es mínima. Este factor representa el 11% de la varianza de las muestras.

El perfil químico del cuarto factor (compuesto por SO₄²⁻, NH₄⁺ y NO₃⁻) es característico de los compuestos inorgánicos secundarios procedentes de emisiones de tipo

antropogénico, y representa el 6% de la varianza de las muestras. Esta composición refleja la oxidación de emisiones de SO_2 y NO_x , y por tanto implica la existencia de fuentes antropogénicas y al mismo tiempo de un cierto tiempo de residencia en la atmósfera que permita la oxidación de las especies químicas antes de llegar al punto de muestreo. Las industrias que se encuentran en la zona de estudio se ubican en los alrededores del núcleo urbano, con lo que el mero transporte hacia el interior del mismo proporcionaría el tiempo suficiente para la conversión gas-partícula, especialmente tomando en consideración el elevado grado de insolación a lo largo de todo el año. No obstante, dada la constancia e intensidad de los vientos en la zona, los contaminantes emitidos en los entornos urbanos e industriales no permanecen durante mucho tiempo sobre las islas, ya que son rápidamente transportados hacia el mar. Consecuentemente, el origen más probable de contaminantes como sulfato o nitrato amónico registrados en Canarias es el transporte de larga distancia, ya que en este caso se dan las fuentes (por ejemplo, el continente europeo) y el tiempo de reacción necesarios para la aparición de estas especies. Estudios llevados a cabo por McGovern et al. (2002) y Nunes (2002) han demostrado la importancia de este transporte a larga distancia de especies de origen antropogénico en Punta Del Hidalgo (Tenerife), Madeira y las Islas Azores, y han llegado a la conclusión de que como media anual en Punta Del Hidalgo $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de sulfato no marino y nitrato, respectivamente, pueden proceder de este tipo de transporte. Estos niveles son muy similares a los obtenidos para 2001 en el muestreo llevado a cabo en la estación de Mercado Central. Como consecuencia, los niveles de sulfato y nitrato registrados en Mercado Central pueden tener un origen externo debido al transporte a larga distancia, sobre el cual se superponen aportes puntuales de origen local. Dichos aportes de origen local pueden estar relacionados con emisiones industriales en el entorno de Las Palmas, o también con procesos de transporte de masas de aire africano. Muestreos de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ llevados a cabo en Tenerife (Alastuey et al., 2003) han detectado incrementos muy acusados (hasta $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de media diaria) en los niveles de sulfato no marino durante episodios de intrusión de masas de aire africano, que podrían estar relacionados con la sulfatación y nitrificación de SO_2 y NO_x locales por el abundante CaCO_3 presente en el polvo africano, dando lugar a CaSO_4 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. De esta manera, los aportes de origen natural africano favorecerían un incremento de los niveles de sulfato no marino y nitrato de origen antropogénico en Canarias. A partir de los datos actuales no es posible discernir entre los aportes externos y locales, ni cuantificar ninguno de ellos, aunque es de suponer que domina la componente externa.

Los loading factors más elevados corresponden a SO_4^{2-} , NH_4^+ debido a que la forma más frecuente de SO_4^{2-} en Canarias es el sulfato amónico, como se deduce de las correlaciones entre $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ y NH_4^+ presentadas en la Figura 6.2.3. Asimismo, la correlación entre NO_3^- y NH_4^+ es menor debido a la mayor presencia de nitrato sódico frente a nitrato amónico. El único elemento que se incluye en este factor además de los tres componentes ya mencionados es el Cu, aunque con un coeficiente de correlación de 0.30. Este hecho podría indicar la existencia de una fuente puntual de Cu en el entorno de la ciudad. Sin embargo, el reducido peso de este elemento no permite confirmar esta afirmación.

El último de los factores se asocia a procesos de combustión, ya que sus componentes predominantes son Ni, V y NO_3^- . En estaciones como las de Sagrera (Barcelona) o Huelva (Querol et al., 2003b) este perfil químico se identificó como las emisiones de centrales térmicas de fuel-oil o refinerías en la zona, en función de lo descrito por Pacyna et al. (1986). La central térmica de Jinamar se encuentra ubicada a unos 10 km al Sur de la ciudad de Las Palmas, por lo que se considera una fuente probable de partículas en la zona de estudio. Asimismo, el área portuaria en el entorno de Las Palmas constituye un importante foco de procesos de combustión al margen de

los relacionados con la producción eléctrica, debido a la frecuente entrada y salida de embarcaciones y también al elevado número de barcos que fondean en las proximidades del puerto antes de su entrada en él. Las emisiones de los motores de combustión de los barcos y los focos de emisión ligados a procesos de generación eléctrica de fuel-oil serían así registrados en forma del quinto factor, que representa únicamente el 4% de la varianza de las muestras. Como elementos significativos aunque con menor peso se incluyen también en este factor Ba, Co y Pb, que también pueden estar relacionados con procesos de combustión en forma de trazas en la composición de los combustibles. Las variaciones de los niveles de Sb anticorrelacionan de forma significativa con este factor, indicando así que el impacto de las emisiones generadas en el puerto se produce bajo circunstancias en las que disminuye la influencia del tráfico. La situación es así similar a la descrita para el aerosol marino, es decir, las emisiones relacionadas con procesos de combustión desplazan a aquellas producidas por el tráfico, y así las variaciones de ambos conjuntos de elementos presentan una correlación negativa.

La contribución anual media de cada uno de los factores descritos a los niveles de PM10 obtenidos a partir del análisis de regresión multi-lineal se muestra en la Figura 6.2.8. En función de este análisis, los factores que contribuyen mayoritariamente a los niveles de PM10 son el marino y el crustal, que representan 35% y 33% de la masa total de PM10 (15.8 y 14.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente). Seguidamente, las contribuciones externas y antropogénicas y los procesos de combustión ligados al puerto y a la producción eléctrica suponen el 10% de PM10 en ambos casos (4.4 y 4.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). La contribución del tráfico es así minoritaria (5%, 2.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), aunque el porcentaje que representa es muy bajo incluso para una estación de fondo urbano. Esto puede ser debido a una interferencia con el factor combustión, probablemente relacionada con las variaciones de NO_3^- , al tratarse de un componente común en ambos factores. Los resultados obtenidos a partir del modelo son similares a los obtenidos por agrupación simple de componentes (Figura 6.2.1), en la que se muestra la composición de PM10 en base a la suma de componentes químicos analizados. Los componentes comunes en ambos análisis (crystal y marino) coinciden en términos relativos, ya que ambos representan el 27% de PM10 en la suma de componentes y el 33% y 35% respectivamente a partir del análisis de contribución de fuentes. De esta manera, las fracciones crustal y marina de PM10 poseen el mismo peso relativo en ambos análisis, aunque dicho peso sea mayor según el modelo (33-35% frente a 27% analizado). La fracción indeterminada desciende de 16% a 7% al aplicar el modelo.

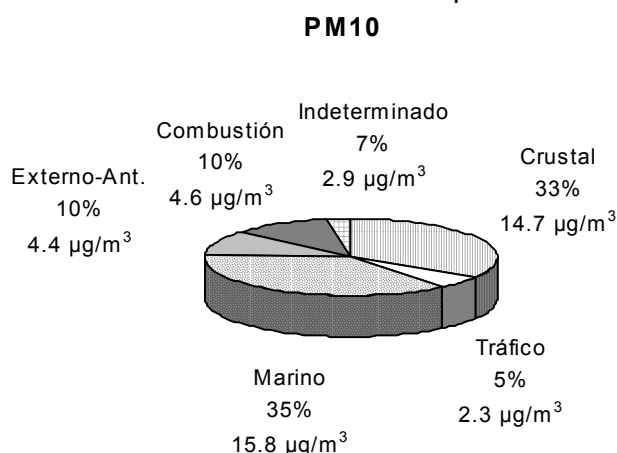


Figura 6.2.8. Contribución de fuentes a la media anual PM10 a partir de los factores determinados por el modelo de receptor para los datos obtenidos durante el año 2001.

Las contribuciones crustal y marina en Canarias son especialmente elevadas, ya que constituyen respectivamente el 79% y el 74% del futuro valor límite anual de PM10 establecido para el año 2010 por la directiva 1999/30/CE, y el 40% y 38% del valor

límite para 2005. La suma de ambas contribuciones superaría ya por tanto el promedio anual de PM10 permitido para 2010. Sin embargo, la suma de las contribuciones de origen antropogénico (tráfico, externo-antropogénico y combustión) alcanza únicamente el 57% del valor límite para el año 2010 ($11.3 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$), con lo que es posible concluir que los niveles de contaminación atmosférica particulada de origen antropogénico en Canarias son relativamente bajos, aunque los niveles de PM10 sean relativamente elevados.

Con la intención de confirmar la calidad de los resultados obtenidos a través del análisis de componentes principales y la regresión multi-lineal se ha realizado la reconstrucción de los niveles de PM10 a partir de la suma de las contribuciones de las cinco fuentes identificadas, y se ha representado la correlación entre los valores obtenidos y los experimentales (gravimétricos) en la Figura 6.2.9. El promedio anual obtenido a través de este método es de $41 \mu\text{g}/\text{m}^3$, muy similar al promedio gravimétrico ($44 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La pendiente de la recta obtenida (0.63) no es especialmente elevada, aunque el coeficiente de correlación es significativo ($R^2=0.90$). El menor grado de correlación observado en Canarias con respecto a otros ámbitos de la Península Ibérica (Barcelona, País Vasco, por ejemplo) está relacionado con la mayor variabilidad de niveles de PM10 registrados. Así, la existencia de valores extremos en Canarias dificulta en cierto modo la modelización de los niveles de PM10 por medio del análisis de componentes principales, como se puede apreciar en la Figura 6.2.10. En ella, la evolución de los niveles de PM10 experimental y obtenido a partir del modelo es paralela durante la mayor parte del año, y únicamente se registran diferencias destacables en los días en los que se alcanzan los niveles más elevados. De los cuatro episodios indicados con flechas negras, dos son debidos a intrusiones de masas de aire africano (días 10/02/01 y 22/10/01) y los dos restantes a aportes de aerosol marino (12/07/01 y 28/07/01). Es necesario destacar que todos ellos son episodios de aporte de material particulado de origen natural. De este modo, es posible concluir que el modelo aplicado permite reproducir con precisión los niveles de PM10 experimentales a partir de la suma de sus componentes principales, y que esta capacidad se ve sólo ligeramente reducida en los casos en los que los niveles son especialmente elevados.

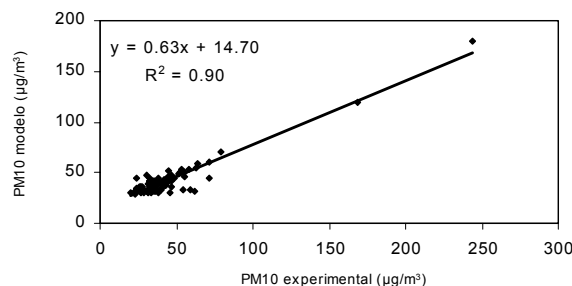


Figura 6.2.9. Correlación entre los valores de PM10 obtenidos durante el muestreo y aquellos obtenidos a partir del modelo (valores diarios).

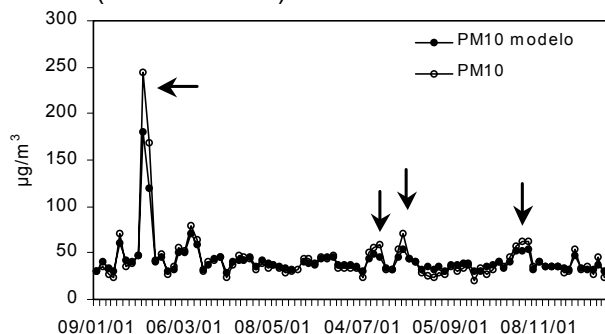


Figura 6.2.10. Evolución estacional de los niveles de PM10 gravimétrico y calculado a partir del modelo de receptor. Las flechas negras indican las mayores discrepancias entre ambas variables.

Análisis estacional de la contribución de los factores de PM10

El análisis de componentes principales permite también estudiar la evolución estacional de la contribución a los niveles de PM10 de las cinco fuentes principales definidas. Dicha evolución estacional se muestra en la Figura 6.2.11. A diferencia de lo observado en otras zonas de la Península Ibérica, en Canarias la mayoría de los factores no presenta una evolución estacional definida. Este hecho demuestra la gran influencia de la meteorología de la zona de estudio, dominada por el flujo de los vientos de componente Nordeste (Alísios) y el anticiclón del Norte de África.

Los factores crustal, externo-antropogénico, marino y combustión son ejemplos de esta ausencia de patrón estacional determinado. En primer lugar, el factor crustal refleja la incidencia de aportes de material particulado africano que, a pesar de producirse con mayor probabilidad en determinados meses (Febrero-Marzo, Junio-Agosto y Noviembre-Diciembre, Viana et al., 2002), se registran de forma esporádica a lo largo del año. Durante 2001, como se observa en la Figura 6.2.11, la intrusión de masas de aire africano más intensa se produjo en el mes de Febrero, cuando se alcanzaron promedios diarios de 244 y 169 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$. Al margen de este episodio, la componente crustal de PM10 se mantiene durante el periodo de estudio en un rango de 10-15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, con máximos diarios puntuales entre 55-71 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, siempre coincidiendo con aportes de partículas de origen africano.

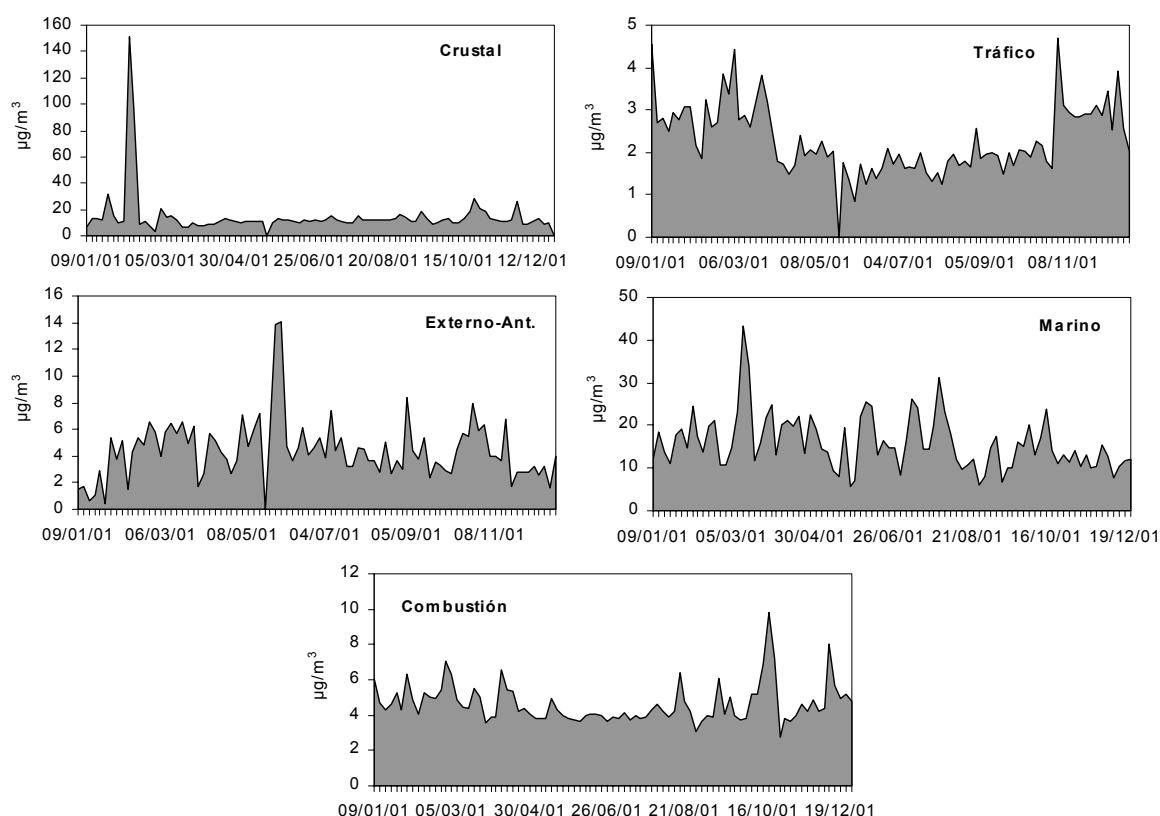


Figura 6.2.11. Evolución estacional de los cinco factores identificados con contribución a los niveles de PM10 en Mercado Central, a partir de los datos obtenidos durante 2001: crustal, tráfico, externo-antropogénico, marino y combustión.

El factor externo-antropogénico, por otra parte, contribuye con 4-6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a los niveles de PM10 de forma constante a lo largo del año, a excepción de los meses de Enero y Febrero en los que la contribución es menor (2-4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Al igual que en el factor crustal, se observa la existencia de máximos puntuales entre 7-8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, y un episodio

registrado los días 01-02/06/01 en los que la contribución externo-antropogénica alcanza $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Como se ha expuesto anteriormente, no se descarta que los elevados niveles de partículas registrados en este episodio tengan un origen exclusivamente local-regional, mientras que los niveles de fondo de las especies ligadas a este factor son generalmente debidos al transporte desde largas distancias.

La misma variación aleatoria se observa para los factores combustión y marino. El primero de ellos contribuye con $4\text{-}5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a los niveles de PM10 como media diaria a lo largo del año, con máximos esporádicos que llegan a alcanzar entre $8\text{-}9 \mu\text{g}/\text{m}^3$. El factor marino, por su parte, varía entre $12\text{-}18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a lo largo de año y representa por tanto la mayor contribución a los niveles de PM10, como se ha observado en la Figura 6.2.8 (35% de PM10). Se observa asimismo que la contribución de este factor presenta frecuentes variaciones, por las que se registran niveles medios diarios máximos de $31\text{-}43 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Por último, la contribución del factor tráfico es la única que varía a lo largo del año de acuerdo con una tendencia estacional. Ésta se caracteriza por presentar un mínimo de verano ($1.5\text{-}2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) que contrasta con los valores alcanzados en invierno ($3\text{-}4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con máximos de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Esta tendencia parece corresponder con la evolución típica observada en estaciones urbanas en la Península Ibérica, aunque es debida a diferentes motivos. Como ya ha sido comentado con anterioridad, la intensidad del anticiclón del Norte de África en invierno sobre Canarias es mínima, y por tanto el espesor de la capa de mezcla es máximo, generando una mayor dilución de los contaminantes atmosféricos. El mínimo que se detecta en verano es por tanto consecuencia también de la dispersión de los contaminantes por los vientos Alíseos, que alcanzan su máxima intensidad durante este periodo.

Análisis cuantitativo de la contribución de los factores/fuentes en las componentes de material particulado

La aplicación de un análisis de regresión multi-lineal de las concentraciones de los diferentes elementos y componentes analizados sobre los cinco factores identificados permite obtener el porcentaje de dichos componentes que es atribuible a cada uno de los factores o fuentes principales. Los resultados de este análisis se muestran en la Tabla 6.2.4 y la Figura 6.2.12, y han sido calculados por regresión multi-lineal por medio de la repartición de toda la masa de cada elemento entre los factores con p-valor más significativo (método forward-stepwise). Es importante destacar que no todos los factores contribuyen a los niveles de todos los elementos, al igual que en ocasiones ciertas fuentes contribuyen de forma negativa, es decir, pueden causar la disminución de masa de un determinado elemento por medio de la renovación de las masas de aire. En estos casos se ha considerado el factor como nulo, y su contribución se ha repartido de forma proporcional y ponderada entre las fuentes restantes. Los porcentajes de determinación obtenidos por este método para cada uno de los elementos oscilan entre 94 y 107%. La Tabla 6.2.4 muestra así que la contribución del factor crustal es predominante, ya que se encuentra presente en el 92% de los elementos de la Tabla, con contribuciones que oscilan entre 5-100%. Se confirma de esta manera la relevancia de los aportes de material particulado africano en la composición del material particulado atmosférico en la zona de estudio. Dentro de los elementos presentes en la fracción crustal es necesario destacar la presencia de As (55%), Ni (51%), Cr (41%) y V (22%) al tratarse de elementos que no suelen encontrarse asociados a este factor en otras zonas de estudio (Península Ibérica). Con porcentajes menores, aunque también significativos, destacan en este factor Ni (17%), Zn (11%), Sn (16%) y Pb (12%). A modo de resumen, es posible extraer las siguientes conclusiones de la Tabla 6.2.4:

- El factor crustal contribuye entre 41 y 100% a los niveles de Al_2O_3 , Ca, K, Mg, Fe, P_2O_5 , Ti, Cr, Co, Sr, As y Ba, y entre 11 y 17% a los niveles de Ni, Zn, Sn y Pb.
- El factor tráfico contribuye entre 45 y 100% a los niveles de OM+EC, NH_4^+ , Cu, As, Cd, Sb y Pb. Sorprende el elevado porcentaje de NH_4^+ asociado al tráfico, el cual se explica únicamente como un error del modelo en la asignación de la masa de factores con signo negativo (crustal y combustión).
- El factor marino contribuye entre 32 y 95% a los niveles de Na, Mg, SO_4^{2-} y Cl. Con menor porcentaje (18%) destaca también el Sr, de origen parcialmente marino.
- El factor externo-antropogénico contribuye entre 19 y 46% a los niveles de SO_4^{2-} , NH_4^+ , Cu y Cd. Es necesario resaltar la escasa relevancia de NO_3^- en este factor, debido a que en Canarias está relacionado en mayor medida con los procesos de combustión y producción eléctrica. La menor estabilidad atmosférica de las fases intratadas disminuye su tiempo de residencia y por tanto su origen por transporte a larga distancia es menos probable.
- El factor combustión contribuye entre 44 y 87% a los niveles de OM+EC, NO_3^- , V, Cr, Ni, Zn, Sn y Ba.

Tabla 6.2.4. Contribución en porcentaje de cada uno de los cinco factores/fuentes identificados a varios de los diferentes elementos y compuestos analizados. Ext-Ant: externo-Antropogénico.

	Crustal	Tráfico	Marino	Ext-Ant	Combustión %	Determinación
OM+EC	2%	53%			44%	99%
Al_2O_3	100%					100%
Ca	95%	6%		1%		102%
K	86%		17%			103%
Na	5%		80%	14%		99%
Mg	49%		47%	5%		101%
Fe	93%	9%				102%
P_2O_5	99%					99%
SO_4^{2-}	10%		32%	45%	11%	98%
NO_3^-				14%	87%	100%
Cl	5%		95%			100%
NH_4^+		45%	11%	46%		102%
Ti	100%					101%
V	22%	17%			65%	104%
Cr	41%				57%	98%
Co	51%	19%			26%	96%
Ni	17%	23%			65%	105%
Cu		50%	15%	19%	15%	100%
Sr	72%	11%	18%			101%
Zn	11%			16%	67%	94%
As	55%	51%				106%
Cd	5%	100%				105%
Sn	16%			20%	59%	95%
Sb	7%	75%		17%		99%
Ba	46%				49%	95%
Pb	12%	94%				107%

En la Figura 6.2.12 se ha representado la evolución estacional de las contribuciones de las fuentes para varios componentes de PM10 (Tabla 6.2.4). Este análisis temporal junto con los resultados de la Tabla 6.2.4 permite establecer tres grupos de componentes a partir de las fuentes que los aportan:

1. Componentes cuyos niveles dependen de una sola fuente: Al_2O_3 , Fe, Ca y K. La fuente crustal determina entre el 86-100% de los niveles de estos elementos a lo largo de todo el año, y no se detecta ninguna tendencia estacional debido a que el impacto de las intrusiones africanas se produce de forma aleatoria. En el caso de Fe y Ca se detecta una limitada contribución del tráfico, y del aerosol marino para K.
2. Componentes cuyos niveles dependen esencialmente de dos fuentes: OM+EC, NO_3^- y Na. Las concentraciones de estos tres componentes dependen de las variaciones de los factores tráfico y combustión, combustión y externo-antropogénico, y marino y externo-antropogénico, respectivamente. Una situación similar se plantea al observar los niveles de V y Ni, ya que los aportes relacionados con la combustión determinan también en gran medida sus variaciones, aunque también se registra una cierta influencia de los factores tráfico y crustal. En el caso de OM+EC y Ni, a pesar del predominio de la combustión, se detecta en invierno un incremento en la masa del elemento asociado al tráfico. Dentro de este grupo se encuentra también incluido el Na, de origen esencialmente marino aunque con contribución antropogénica. Dicha contribución antropogénica no es real, sino que se debe a la formación de nitrato sódico a partir del aerosol marino y el nitrato de origen industrial.
3. Componentes cuyos niveles dependen de más de dos factores: Cu, NH_4^+ y SO_4^{2-} . El factor que contribuye en menor medida a los niveles de estos tres componentes es el crustal, lo que demuestra que se trata de compuestos de origen eminentemente antropogénico (la contribución marina es mínima, exceptuando el caso de SO_4^{2-}). Al igual que en todos los casos anteriores, no se detecta ninguna tendencia estacional al margen de la contribución del tráfico, que maximiza en invierno. Dado el elevado grado de mezcla entre las fuentes no es posible identificar una sola de ellas como contribución predominante

Análisis de contribución de fuentes en caso de superación del valor límite

En la Figura 6.2.13 se ha representado la composición de las 88 muestras de PM10 por orden decreciente en función de la concentración de PM10. De esta manera se evidencian las fuentes con mayor influencia durante los días con mayor y menor contaminación por PM10. En el caso de la estación de Mercado Central, la principal contribución durante los días con mayores concentraciones de PM10 está representada claramente por el factor crustal, que alcanza entre 97-150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en días en los que la media diaria de PM10 es de 169 y 244 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Al margen de estos días, la contribución crustal se mantiene relativamente constante a lo largo del año, con máximos puntuales que coinciden también con los niveles más elevados de PM10 registrados bajo episodios de intrusiones africanas (muestras 1-15 en la Figura 6.2.13). Después de estas muestras de origen marcadamente crustal, la contribución marina es la más representativa y muestra una tendencia decreciente hacia las muestras con menores concentraciones de PM10. Así, en los 16 días de los 88 de muestreo en que se supera el valor límite diario de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ la contribución mayoritaria es de origen crustal, seguida de los aportes de aerosol marino. En cualquier caso, se trata de material particulado de origen natural.

6. Caracterización química (2001): Canarias

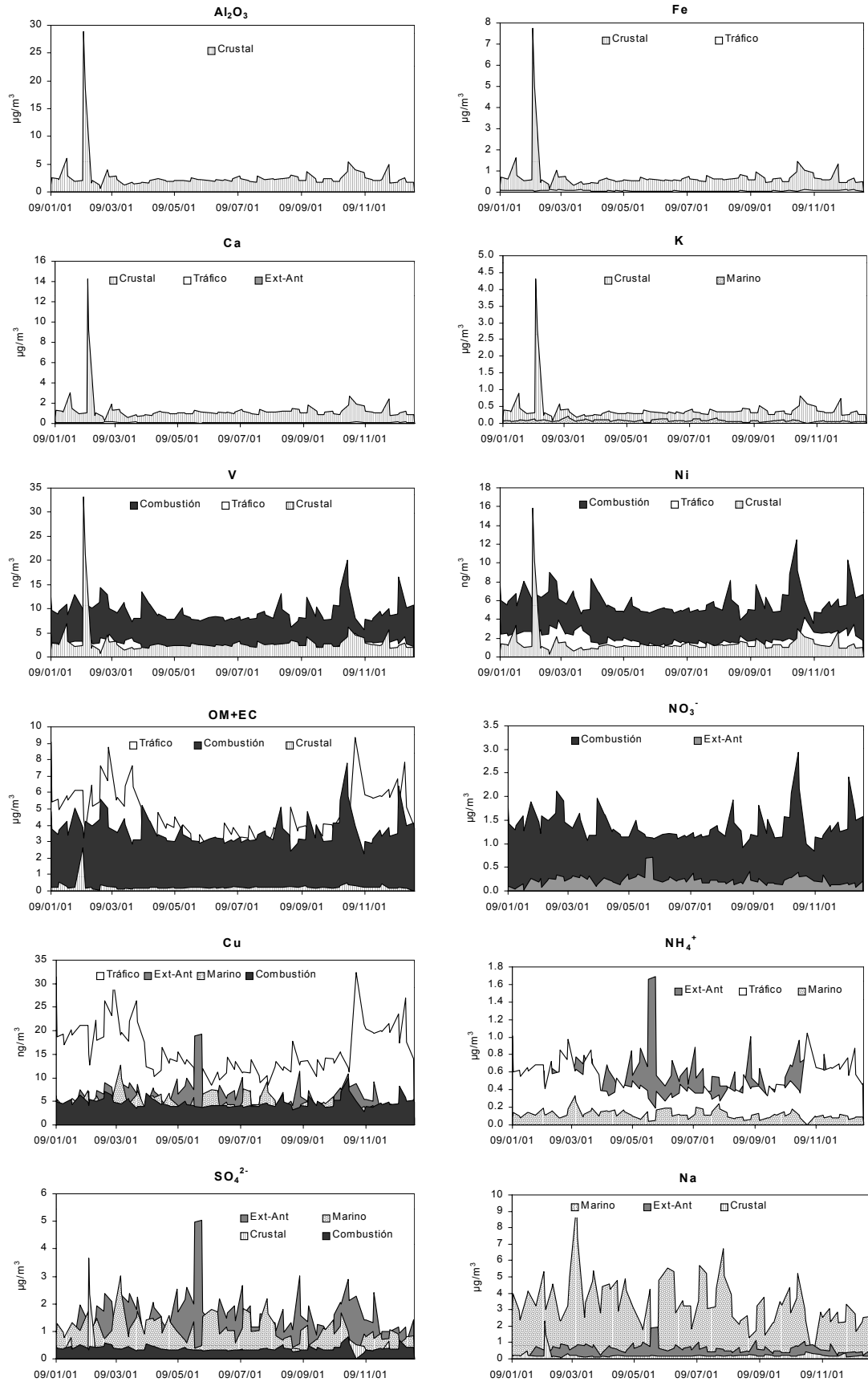


Figura 6.2.12. Evolución estacional de la contribución de las diferentes fuentes identificadas a los principales compuestos y elementos analizados.

En cuanto a los factores restantes, éstos contribuyen de una forma muy limitada en comparación con los anteriormente descritos. Ninguno de ellos destaca por su variación en función de la concentración de PM₁₀, y su contribución se mantiene dentro de los mismos rangos para todas las muestras de PM₁₀. Destaca únicamente la fracción externo-antropogénica de los días 01-02/06/01, como ya se observó en la Figura 6.2.11 (muestras 30 y 31).

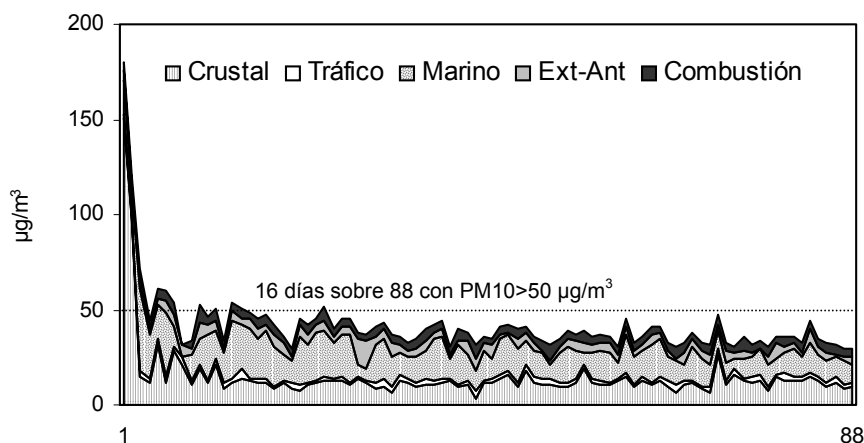


Figura 6.2.13. Contribución de las seis fuentes identificadas a los niveles de PM₁₀ para las 88 muestras seleccionadas de 2001, ordenadas en sentido decreciente en función de los niveles de PM₁₀. Se ha indicado el valor límite diario para los años 2005 y 2010 (50 µgPM₁₀/m³) establecido por la directiva 1999/30/CE. Ext-Ant: Externo-antropogénico.

Durante los 16 días (sobre 88 de muestreo) en los que se supera el valor límite diario de 50 µgPM₁₀/m³ la composición media del material particulado es eminentemente natural (Figura 6.2.14.a), con mayor contribución del material particulado crustal de origen africano. El 37% de la masa de PM₁₀ (equivalente a 29.7 µg/m³) durante estos días es mineral, y el 27% (equivalente a 21.6 µg/m³), de origen marino. Esta composición mixta entre las fracciones crustal y marina es muy frecuente entre los días que superan el valor límite diario. Destaca el elevado porcentaje indeterminado en estas 16 muestras (21%, 16.9 µg/m³), aunque ya se observó al realizar la correlación entre los valores de PM₁₀ experimentales y los obtenidos a partir del modelo que la mayor discrepancia entre ambos se da en las muestras con mayores concentraciones de PM₁₀. Así, en las 72 muestras restantes (PM₁₀ diario entre 20-49 µg/m³) la fracción indeterminada constituye una media de únicamente 5 µg/m³. Las fuentes de origen antropogénico (combustión, externo-antropogénica y tráfico) tienen durante los días de superación escasa relevancia (6, 6 y 3% respectivamente, equivalente a 5.1, 4.7 y 2.5 µg/m³), ya que predominan en la zona los procesos de transporte a escala sinóptica (intrusiones de masas de aire africano y/o advección de masas de aire oceánico). Al realizar un análisis detallado de los 16 casos, se ha observado que éstos pueden dividirse en 3 grupos compuestos por 7, 5 y 4 muestras cada uno que representan distintos tipos de situaciones: intrusiones de masas de aire africano, episodios de advección de aire oceánico y situaciones mixtas con aportes crustales y marinos.

a) Promedio superaciones

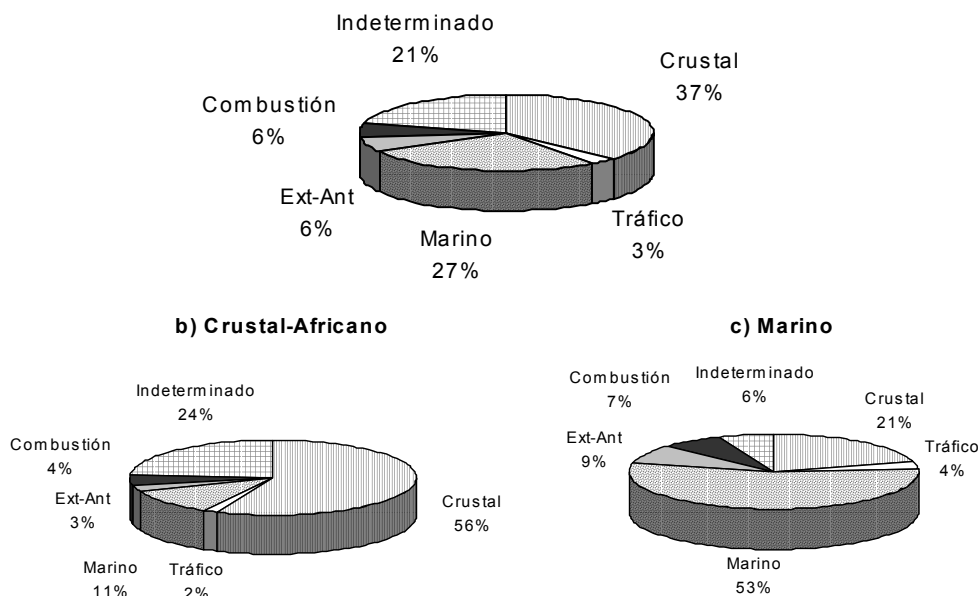


Figura 6.2.14. a) Contribución de fuentes para los 16 días (sobre 88 de muestreo) en los que se supera el valor límite diario propuesto para los años 2005 y 2010 por la directiva 1999/30/CE ($50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$). b) promedio de 7 días con superación debida a la contribución crustal africana; c) promedio de 5 días con superación debida a la contribución marina. Ext-Ant: externo-antropogénico.

En la Figura 6.2.14.b-c se ha representado el promedio de la contribución de fuentes para dos de los casos identificados (la Figura 6.2.14.a presenta una composición similar a la del tercer tipo de muestra identificado, las situaciones mixtas crustal-marino). En la Figura 6.2.14.b se muestra la contribución media de las distintas fuentes a los niveles de PM10 bajo episodios de intrusión de masas de aire africano, situación que se registró en 7 de los 16 días de superación del valor límite diario. Durante estos días la contribución crustal es claramente dominante (56%). Las muestras en las que predomina la componente marina (53% en promedio, Figura 6.2.14.c) constituyen el segundo grupo (n=5), en el que también posee un peso relativo importante la fracción crustal (21%). De esta manera, es posible concluir que en 12 de los 16 días (sobre los 88 muestreados) en que se superó el valor límite diario establecido por la directiva 1999/30/CE se registraron aportes de material particulado natural (7 de ellos de origen africano, y 5 de origen marino), y que por tanto el impacto de este tipo de aporte sobre los niveles de PM10 es fundamental en el incumplimiento del citado valor límite diario en la zona de estudio.

6.2.3.2. Fuentes de PM2.5

El análisis de componentes principales también se ha aplicado a las 47 muestras de PM2.5 obtenidas en Mercado Central durante 2001, y los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 6.2.5. Este análisis ha permitido la identificación de fuentes con contribución a los niveles de PM2.5 pero no así su cuantificación por regresión multi-lineal. Ello es debido a dos causas principales. En primer lugar, el número de muestras disponibles es demasiado reducido para poder llevar a cabo una cuantificación de las fuentes identificadas, ya que según Thurston y Spengler (1985), el número de

observaciones debe ser muy superior al de variables para que la aplicación de este análisis sea correcta. Asimismo, al reducir los aportes de aerosol marino y crustales en PM2.5 respecto a PM10, los factores que contribuyen a las variaciones de los niveles de PM2.5 se concentran en torno a fuentes antropogénicas, limitando así la variabilidad interna y por tanto la capacidad del análisis para cuantificar con precisión los aportes de los diferentes factores.

Tabla 6.2.5. Resultados del análisis de componentes principales aplicado a los datos de PM2.5 obtenidos en Mercado Central durante el año 2001. crustal, tráfico, externo-antropogénico, combustión y marino.

Factor1 Crustal		Factor2 Tráfico		Factor3 Externo-Ant.		Factor4 Combustión		Factor5 Marino	
Ti	0.97	Cu	-0.76	NH ₄ ⁺	-0.97	Ni	0.92	Mg	0.89
P ₂ O ₅	0.97	OM+EC	-0.72	SO ₄ ²⁻	-0.93	Co	0.84	Cl	0.69
Al ₂ O ₃	0.97	Sb	-0.46	Na	0.14	V	0.84	NO ₃ ⁻	0.33
Rb	0.97	K	0.12	NO ₃ ⁻	0.16	Ba	-0.13	Ni	-0.12
Ca	0.97	Cl	0.33	Cr	0.17	Na	-0.20	Cu	-0.17
Fe	0.97	NO ₃ ⁻	0.33	OM+EC	0.19	Cl	-0.25	Ba	-0.24
Sr	0.96	Cr	0.52	Cl	0.20			Sb	-0.35
K	0.96	As	0.60	Cu	0.24			OM+EC	-0.39
Cr	0.57	Na	0.64						
V	0.41	Ba	0.73						
As	0.36								
Sb	0.32								
Co	0.31								
Ni	0.24								
Mg	0.22								
%Var. = 41		%Var. = 16		%Var. = 9		%Var. = 8		%Var. = 6	

Los cinco factores identificados se corresponden con los obtenidos en el análisis de PM10, incluido el factor marino, no identificado en PM2.5 en otras zonas de estudio. Sin embargo, el porcentaje de la varianza de las muestras que explica cada uno de ellos es diferente para ambas fracciones. El factor crustal se mantiene en los valores más elevados (50% en PM10 y 41% en PM2.5), mientras que las fuentes de tráfico, externo-antropogénica y combustión adquieren un mayor peso en la varianza de las muestras de PM2.5 (tráfico=13% en PM10 y 16% en PM2.5; externo-antropogénico=6% en PM10 y 9% en PM2.5; combustión=4% en PM10 y 8% en PM2.5). La varianza de las muestras que representa el factor marino desciende de 11% en PM10 a 6% en PM2.5.

Los perfiles químicos de las cinco factores coinciden en general para PM10 y PM2.5. En el factor crustal en PM2.5 (Tabla 6.2.5) predominan elementos de origen mineral como Ti, Al₂O₃, Rb, Ca, Fe, Sr o K, aunque también se encuentran elementos traza de diversos orígenes como V, As, Co o Ni. El factor tráfico, por su parte, viene representado por las variaciones de Cu, OM+EC y Sb, todos ellos de origen local y que en este análisis presentan coeficientes de correlación negativos. Los signos negativos indican una anticorrelación con las variaciones de As, Na y Ba, todos ellos relacionados con procesos de transporte a escala sinóptica (advecciones de masas de aire oceánico o africano). El tercer factor identificado representa los aportes de tipo antropogénico a larga distancia y también los locales, y se caracteriza por presentar variaciones correlacionadas de los niveles de SO₄²⁻ y NH₄⁺. Como se ha visto en la Figura 6.2.3, el sulfato amónico es la forma más frecuente de SO₄²⁻ en PM2.5 en Canarias. El factor 4 representa los aportes relacionados con procesos de combustión,

caracterizados por la emisión de Ni, V y Co. La variación de NO_3^- , también incluida en este factor en la fracción PM10, no aparece en PM2.5 debido a que la forma más habitual de este componente es el nitrato sódico, de granulometría gruesa. Por este mismo motivo el Na no aparece en factor marino en PM2.5, que se compone únicamente de Cl y Mg.

La presencia de un factor marino en la fracción fina es notable, ya que tiende a acumularse en la fracción gruesa (PM10-2.5). Es por ello que este factor no se observa en ninguna de las estaciones seleccionadas en la Península Ibérica. Pese a que representa un reducido porcentaje de la varianza de las muestras (6%), la contribución marina a la fracción PM2.5 en Canarias es significativa como consecuencia del carácter insular de la zona de estudio. La presencia de aerosol marino en Canarias a lo largo del año es tan abundante que su influencia llega a apreciarse también en las fracciones finas.

Dado que el menor número de muestras limita la aplicación del modelo para PM2.5, la composición de esta fracción se calcula a partir de la suma de los componentes químicos analizados (Figura 6.2.1). Este análisis muestra el claro predominio de la materia carbonosa (OM+E, 44%, $8.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$), seguido de los compuestos inorgánicos secundarios (CIS, 16%, $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y los elementos crustales (16%, $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La influencia de los aportes crustales en Canarias es tal que no sólo representan una contribución significativa en PM2.5, sino que ésta es de la misma magnitud que los CIS. También es importante la contribución marina, que alcanza el 9% de la masa total de PM2.5 ($1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Esta fracción representa porcentajes muy inferiores en la Península Ibérica (a modo de ejemplo, 2% en Barcelona y 5% en Llodio). El 15% de la masa de PM2.5 es indeterminado. Esta composición de PM2.5 indica su origen mayoritariamente antropogénico (60%=OM+EC y CIS) aunque es necesario resaltar también un elevado grado de influencia de aportes de tipo natural, con aportes de aerosol marino y crustales del 25% de la masa de PM2.5).

6.2.4. Episodios tipo

A partir de los resultados obtenidos en las secciones anteriores se ha realizado una clasificación de los días de muestreo según la composición del material particulado atmosférico. Esta clasificación ha dado como resultado la identificación de cuatro tipos de muestras, que corresponden con episodios característicos de altos niveles de material particulado en la zona de estudio:

- I. Aportes crustales de origen natural
- II. Aportes de masas de aire de origen marino
- III. Aportes antropogénicos
- IV. Aportes mixtos de material particulado de origen crustal y marino

I. Aportes crustales de origen natural

A lo largo del año 2001 se registraron intrusiones de masas de aire africano en Canarias en 137 ocasiones (38% de los días). Estos aportes se registraron con frecuencia de forma conjunta con contribuciones de otros orígenes (marino en su mayoría). Los episodios más claros de intrusión coincidieron con 7 días planeados de muestreo de PM10 y 4 de PM2.5 (de los 88 y 47 días de muestreo totales, respectivamente). Los promedios diarios de PM10 y PM2.5 obtenidos durante estos días oscilan entre $29\text{-}244 \mu\text{gPM10}/\text{m}^3$ y $16\text{-}58 \mu\text{gPM2.5}/\text{m}^3$ (Tabla 6.2.6). Estos rangos (los más elevados de PM10 y PM2.5 de los cuatro tipos de muestra identificadas) reflejan el elevado impacto que genera este tipo de episodio sobre la calidad del aire

en Canarias, ya que la máxima concentración diaria de PM10 es cinco veces superior al valor límite diario establecido por la directiva 1999/30/CE para PM10 en 2005 y 2010, y la máxima concentración de PM2.5 supera incluso el mencionado valor límite. La granulometría característica de estos aportes es gruesa, ya que presentan un ratio PM2.5/PM10 variable entre 0.23-0.55.

Tabla 6.2.6. Rango de variación de la contribución relativa de las cuatro agrupaciones de componentes consideradas por medio de análisis químicos en PM10 y PM2.5 para los episodios de intrusión de masas de aire africano, de advección atlántica, antropogénicos locales (relacionados con industria, tráfico o procesos de combustión) y mixtos (aportes crustales y marinos) registrados en la estación de Mercado Central. OM+EC: materia orgánica + carbono elemental; CIS: compuestos inorgánicos secundarios. N: número de días sobre 88 de muestreo de PM10 y 47 de PM2.5.

	PM10		PM2.5	
	Min.	Max.	Min.	Max.
Intrusiones Africanas				
n=7		n=4		
PM2.5/PM10=0.23-0.55				
29-244 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$		16-58 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$		
Crustal	16%	73%	11%	64%
Marino	7%	40%	4%	7%
CIS	3%	17%	5%	13%
OM+EC	4%	38%	12%	70%
Aerosol Marino				
n=17		n=10		
PM2.5/PM10=0.32-0.57				
23-79 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$		13-25 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$		
	Min.	Max.	Min.	Max.
Crustal	11%	25%	6%	31%
Marino	22%	51%	7%	34%
CIS	6%	17%	7%	22%
OM+EC	8%	36%	26%	55%
Antropogénico Local				
n=16		n=10		
PM2.5/PM10=0.43-0.56				
23-43 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$		10-24 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$		
	Min.	Max.	Min.	Max.
Crustal	13%	30%	6%	12%
Marino	7%	38%	4%	11%
CIS	6%	32%	8%	51%
OM+EC	15%	40%	27%	76%
Crustal - Marino				
n=29		n=12		
PM2.5/PM10=0.50-0.55				
20-58 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$		11-29 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$		
	Min.	Max.	Min.	Max.
Crustal	10%	47%	6%	18%
Marino	8%	40%	2%	18%
CIS	8%	36%	10%	31%
OM+EC	12%	34%	30%	65%

La composición del material particulado durante estos días se refleja también en la Tabla 6.2.6, en función de las cuatro componentes identificadas por medio de análisis químicos. Los resultados demuestran que la fracción dominante está constituida por material crustal, que supone de 16 a 73% de PM10 y de 11 a 64% de PM2.5. Esta componente posee así un peso importante en la fracción PM2.5, que se ve interferida por los aportes minerales africanos. La contribución marina es también relativamente importante en PM10 (7-40%), aunque se reduce marcadamente en PM2.5 (4-7%). Por el contrario, en PM2.5 destaca la materia carbonosa (OM+EC=12-70%), ya que en las partículas de menor diámetro la influencia del tráfico local está siempre patente. Es

necesario resaltar el hecho de que los niveles de PM_{2.5} se ven claramente afectados por las intrusiones de masas de aire de origen africano, ya que se han alcanzado a registrar durante el periodo de estudio concentraciones diarias de hasta 58 µgPM_{2.5}/m³, de las cuales hasta el 64% es de origen mineral.

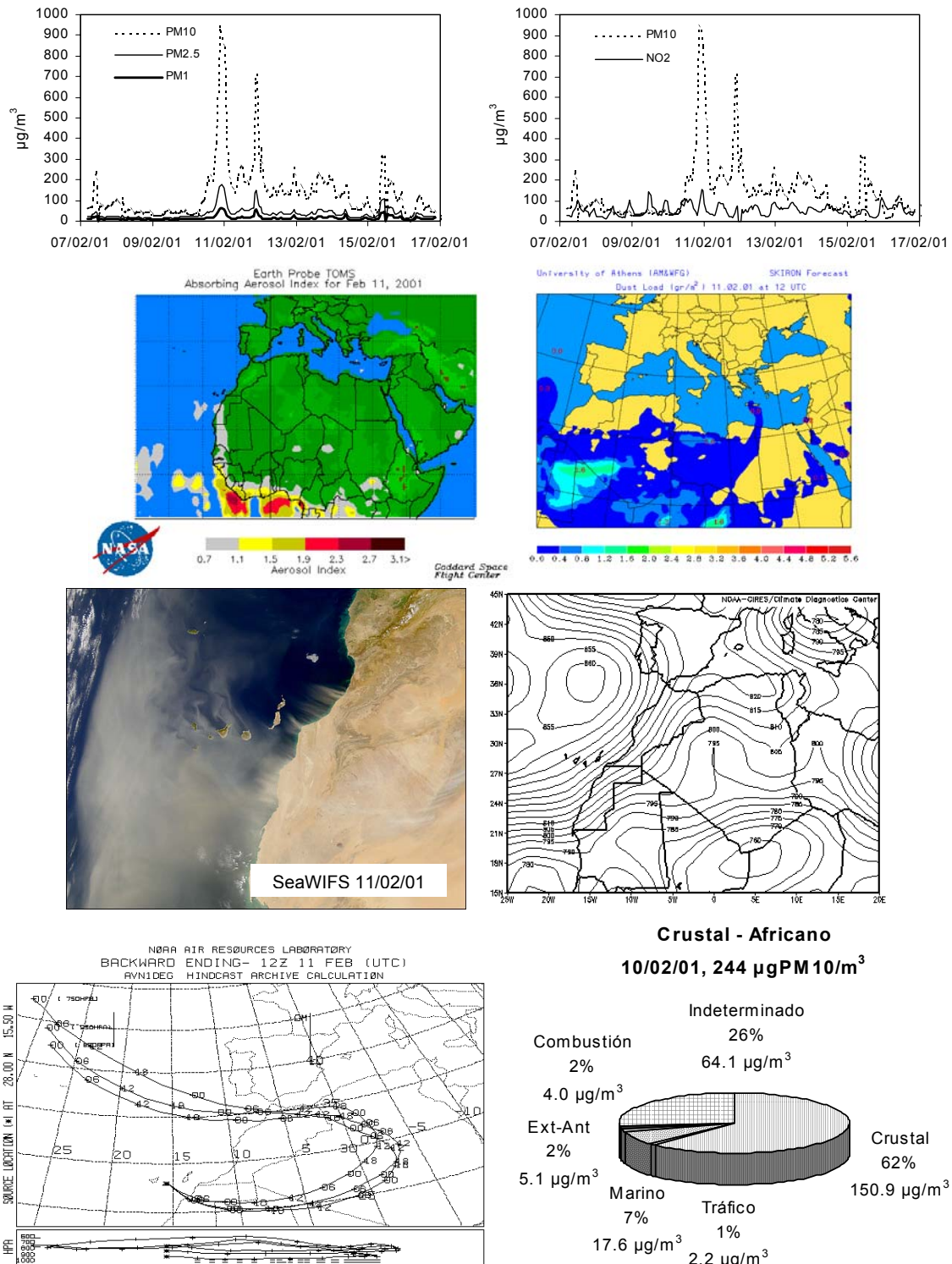


Figura 6.2.15. Intrusión africana producida sobre Canarias (10/02/01-16/02/01). Series temporales de niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ y NO₂ en la estación de Mercado Central. Aunque los mapas SKIRON y TOMS no muestran el alcance de la pluma de polvo, en la imagen satélite SeaWIFS se aprecia incluso la escasa altitud a la que se produjo el transporte. Altitud del nivel de 925mb y retro trayectorias calculadas para el día 11/02/01. Contribución a los niveles de PM₁₀ de los cinco factores identificados por medio del análisis de componentes principales para el día 10/02/01.

Como ejemplo más significativo de este tipo de episodio se ha seleccionado el ocurrido entre los días 10-16/02/01. Las intrusiones de masas de aire africano sobre Canarias se producen por medio de tres mecanismos diferentes en función de la época del año: Febrero-Marzo, Junio-Agosto y Noviembre-Diciembre. En este ejemplo se ha seleccionado un episodio ocurrido en el mes de Febrero, debido a su especial intensidad. Las series temporales de material particulado reflejan los aportes, producidos de forma concentrada entre los días 10-16/02/01 (Figura 6.2.15). Estos aparecen claramente reflejados en la fotografía satélite SeaWIFS, mientras que no son tan aparentes en los mapas de índices y concentración de aerosoles TOMS y SKIRON, debido a la escasa altitud a la que se produjeron. La máxima intensidad del episodio se registró el día 10/02/01, con un máximo horario de $940 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, $169 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ y $58 \mu\text{gPM}_1/\text{m}^3$.

Con objeto de caracterizar químicamente el material particulado durante este tipo de episodio se ha seleccionado el día 10/02/01. El promedio diario de PM_{10} para este día es el más elevado de todo el año ($244 \mu\text{g}/\text{m}^3$), y se corresponde con un valor también muy elevado de $\text{PM}_{2.5}$ ($58 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La composición del material particulado es eminentemente crustal (62% de la masa total de PM_{10} , $150.9 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, y 64% de $\text{PM}_{2.5}$, $37.3 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$), de tal modo que únicamente la fracción mineral en PM_{10} triplica el valor límite diario establecido por la directiva 1999/30/CE. La fracción indeterminada es relativamente elevada (26%). El resto de fuentes (marina, combustión, tráfico y externo-antropogénico) representa porcentajes muy reducidos (<7% de la masa de PM_{10}).

II. Aportes de masas de aire de origen marino

Debido al carácter insular de la zona de estudio y al régimen de vientos al que se encuentra sometida, los aportes de masas de aire de origen marino son constantes y por tanto el aerosol marino es una fuente fundamental de material particulado atmosférico. Debido a esta constancia no es posible evaluar el número de días en el año 2001 en los que se registró este tipo de aporte, aunque del total de 88 días de muestreo de PM_{10} se han identificado 17 muestras de PM_{10} y 10 de $\text{PM}_{2.5}$ (sobre 47) en las que el aerosol marino condiciona la composición del material particulado. Durante estos días los niveles de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ varían dentro de un rango de $23\text{-}79 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $13\text{-}25 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$, y constituyen así las concentraciones más elevadas después de las originadas por los aportes africanos. La granulometría de estas partículas es también gruesa, ya que los ratios $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ obtenidos alcanzan $0.32\text{-}0.57$ (Tabla 6.2.6).

Es necesario destacar que los niveles más elevados de aerosol marino de los registrados en todas las estaciones de estudio (Península Ibérica y Canarias) se registran en el archipiélago canario, y que los citados niveles son superiores en un orden de magnitud a los registrados en el entorno peninsular ($15.8 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en Canarias frente a $2.2 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en Barcelona, $2.3 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en Llodio, $2.6 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en Bemantes, $1.8 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ en Alcobendas, Querol et al., 2003b). Además, de forma puntual, los aportes de aerosol marino alcanzan a superar el valor límite anual establecido por la directiva 1999/30/CE para el año 2005 ($40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$). Al igual que se ha descrito para los aportes de materia mineral africana, los niveles de $\text{PM}_{2.5}$ en Canarias se ven claramente afectados por el aerosol marino, con niveles de hasta $4 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ (frente a $1.2 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ en Llodio, $0.7 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ en Barcelona, $1.0 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ en Bemantes y $0.6 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ en Alcobendas como promedio anual).

La fracción marina predomina en la composición de las 17 muestras de PM10 seleccionadas, ya que representa entre 22-51% de la masa de PM10. En las 10 muestras de PM2.5 el aerosol marino también es significativo (6-31%), aunque al igual que se observó en los episodios africanos, en las partículas de menor diámetro la influencia del tráfico local (OM+EC=26-55%) es mayor que los aportes externos (marinos o africanos). Los aportes de tipo crustal representan entre 11-25% de PM10, y la influencia antropogénica es reducida durante este tipo de episodio en ambas fracciones (6-17% de PM10 y 7-22% de PM2.5).

Un ejemplo concreto de este tipo de episodio se registró el día 13/03/01, bajo una situación sinóptica dominada por la presencia de un centro de altas presiones al Sudoeste de la Península Ibérica, que favoreció la llegada de vientos de gran intensidad de componente Nordeste al archipiélago canario. Los niveles de material particulado alcanzados en este día fueron elevados ($79 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y $20 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$), aunque el impacto del aerosol marino se registró en mayor medida en las fracciones gruesas. Este hecho se aprecia claramente en la serie temporal de niveles de PM10, PM2.5 y PM1 de la Figura 6.2.16, ya que muestra cómo el incremento de los niveles se observa en las fracciones PM10 y PM2.5, mientras que la variación de los niveles de PM1 es mínima. Como muestra la misma figura, el 54% de PM10 ($43.3 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) está constituido por la fracción marina, que en PM2.5 representa el 20% (alcanzando $3.1 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$, valor incluso superior a los niveles medios anuales de aerosol marino registrados en PM10 en zonas costeras de la Península Ibérica). Los aportes de tipo crustal son también significativos para este día en PM10 (19%, $14.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$), debido a que el transporte a escala sinóptica de masas de aire oceánico genera también un ligero transporte de partículas africanas, como consecuencia de la proximidad del continente a la zona de estudio. En los casos que han sido aislados e identificados como "marinos" este transporte de partículas africanas es muy limitado, pero este transporte conjunto de partículas marinas y africanas es tan frecuente que, como se verá más adelante, constituye una de las situaciones atmosféricas características en la zona de estudio.

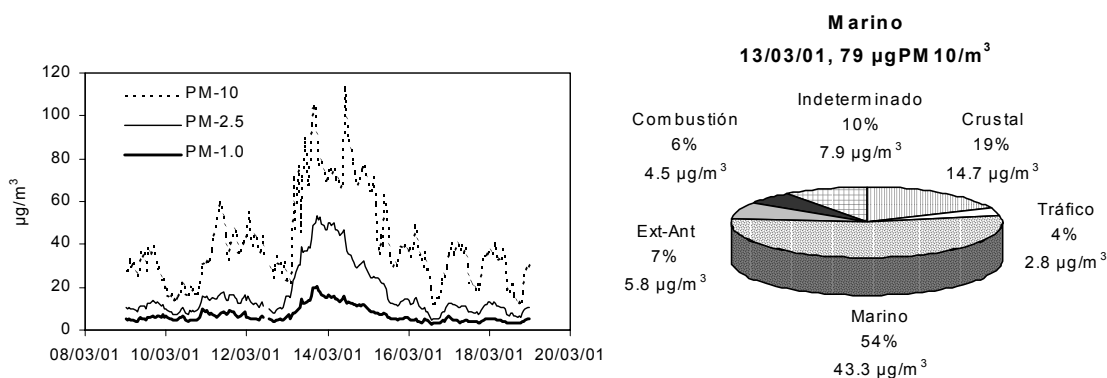


Figura 6.2.16. Serie temporal de niveles de PM10, PM2.5 y PM1 en la estación de Mercado Central en Marzo de 2001. Contribución a los niveles de PM10 de los cinco factores identificados por medio del análisis de componentes principales para el día 13/03/01, en el que el material particulado es de origen esencialmente marino.

III. Aportes antropogénicos

Los episodios de contaminación antropogénica son escasos en Canarias en comparación con los de transporte a escala sinóptica de material particulado natural, y por tanto el impacto de las fuentes de emisión antropogénicas sobre los niveles de PM10 y PM2.5 es también menor. Las principales fuentes de contaminación

antropogénica en la zona de estudio se encuentran ligadas a la actividad industrial y a procesos de combustión, y en menor medida al tráfico. Dado que el número de muestras en las que se ha identificado la influencia antropogénica relacionada con cada una de las fuentes es muy reducido, todas ellas se han considerado de forma conjunta con el objetivo de establecer la composición media del material particulado de origen antropogénico local (Tabla 6.2.6). De esta manera, se han obtenido promedios diarios entre 23-43 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ($n=16$ del total de 88 muestras tomadas) y 10-24 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ ($n=10$ sobre 47 muestras) para este tipo de episodio, niveles inferiores a los obtenidos bajo episodios de contaminación de origen africano y marino. La granulometría en estos casos es más fina que en los anteriores, con ratios $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}=0.45-0.56$, aunque en valores absolutos es considerablemente más gruesa que en episodios similares en la Península Ibérica (promedio de 0.7-0.9, Querol et al., 2003b).

La composición del material particulado refleja la contribución de las tres fuentes identificadas (externo-antropogénico, combustión y tráfico), como indica la Tabla 6.2.6. Así, todas las componentes presentan rangos de variación similares para PM_{10} (mínimos entre 6-15% y máximos entre 30-40%). Sin embargo, las partículas de origen antropogénico se acumulan habitualmente en la fracción fina, y por ello las mayores diferencias se encuentran en la composición de $\text{PM}_{2.5}$. Las componentes CIS y OM+EC predominan así en $\text{PM}_{2.5}$ (8-51% y 27-76% respectivamente), representando los aportes de tipo externo-antropogénico (CIS) y de tráfico y combustión (OM+EC). Por el contrario, los máximos alcanzados por las partículas minerales y marinas no superan el 12% de la masa de $\text{PM}_{2.5}$.

En la Figura 6.2.17 se han representado dos ejemplos de episodios de contaminación de origen antropogénico registrados en la estación de Mercado Central durante el año 2001. No se ha detectado ningún día en el que la influencia del tráfico superara el 15% de la masa total de PM_{10} , y por ello no se ha incluido ningún ejemplo de este tipo. El primero de los ejemplos corresponde al día 25/05/01 (Figura 6.2.17.a), en el que se alcanzaron 43 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ (no hay muestra simultánea de $\text{PM}_{2.5}$), de los cuales el 32% (13.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) es debido a aportes industriales locales. El número de días en los que se registraron aportes de este tipo asciende a 5 (de los 88 días de muestreo). Como se puede apreciar en la figura, el origen del material particulado no es únicamente industrial ya que las fracciones crustal y marina son también significativas, pero es destacable dado que triplica el promedio anual (Ext-Ant=10%, Figura 6.2.8). Se comprueba de esta manera que los aportes locales se superponen a los niveles de fondo en Canarias, compuestos por partículas minerales y marinas.

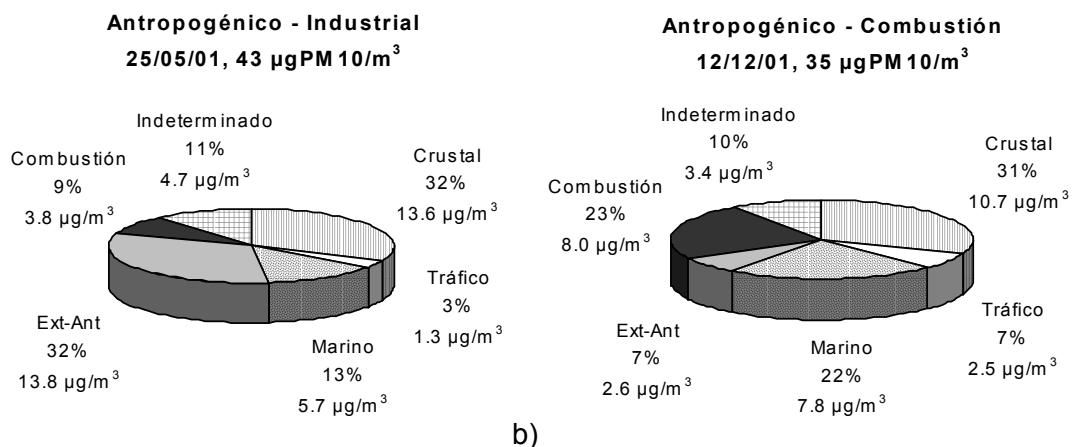


Figura 6.2.17. Contribución a los niveles de PM_{10} de los cinco factores identificados por medio del análisis de componentes principales para los días 25/05/01 y 12/12/01, en el que el material particulado es de origen esencialmente antropogénico: (a) aportes industriales locales y (b) ligados a procesos de combustión.

El segundo de los ejemplos corresponde al día 12/12/01 (Figura 6.2.17.b). En esta fecha no se registraron niveles especialmente elevados de PM₁₀ (35 µg/m³), y su composición refleja un elevado grado de mezcla. Destaca la contribución relacionada con procesos de combustión, ya que alcanza el 23% (8.0 µg/m³) mientras que a lo largo del año se mantiene en un promedio de 10% (Figura 6.2.8). Al igual que en el caso anterior, la contribución de las fuentes crustal y marina es elevada, contribuyendo a los niveles de fondo urbano de la estación. Durante 2001 se registraron situaciones de este tipo en 6 ocasiones (entre los 88 días de muestreo).

IV. Aportes mixtos de material particulado de origen crustal y marino

Las últimas muestras identificadas no corresponden a un tipo de episodio de partículas concreto, sino que representan la composición media del material particulado de fondo regional en Canarias, compuesto esencialmente por materia mineral y aerosol marino. El carácter insular de la zona de estudio, así como su proximidad al continente africano, condicionan esta composición del material particulado, ya que se encuentran en el origen de los aportes constantes de aerosol marino y materia mineral africana a la zona de estudio. Del total de 88 muestras de PM₁₀ y 47 de PM_{2.5} tomadas a lo largo de 2001, se han identificado 29 muestras de PM₁₀ y 13 de PM_{2.5} con esta composición, a partir de las cuales se han obtenido niveles diarios de 20-58 µgPM₁₀/m³ y 11-29 µgPM_{2.5}/m³. Estos niveles son sólo ligeramente superiores a los obtenidos bajo episodios de contaminación antropogénica. La granulometría de este tipo de episodio es también intermedia (0.49-0.55) para la zona de estudio, aunque se considera gruesa si se compara con los valores obtenidos en la Península Ibérica.

En la Tabla 6.2.6 se aprecia que la composición de las partículas en estos días es similar a la descrita para los episodios antropogénicos, ya que en definitiva se trata de situaciones similares, con la única diferencia de que los aportes relacionados con la combustión o el factor externo-antropogénico son más limitados en estos casos (aportes mixtos). En PM₁₀ las cuatro componentes analizadas presentan rangos de variación muy similares aunque con predominio de las fracciones crustal y marina (8-47%), mientras que en PM_{2.5} incrementa la contribución de CIS y OM+EC (10-31% y 30-71% respectivamente) como consecuencia de la influencia del material particulado fino antropogénico de origen local.

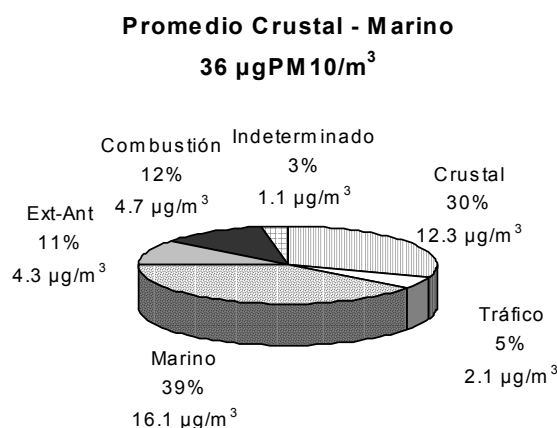


Figura 6.2.18. Contribución media a los niveles de PM₁₀ de los cinco factores identificados por medio del análisis de componentes principales para los días en los que el material particulado es de origen mayoritariamente marino y crustal.

En la Figura 6.2.18 se ha representado la contribución media de los cinco factores identificados a los niveles de PM10 para las 29 muestras seleccionadas. La fuente marina es predominante con el 39% de la masa de PM10, seguida de los aportes crustales, que representan el 30% de PM10. Las fuentes externo-antropogénica y combustión contribuyen de forma muy similar con 11-12%, mientras que el aporte del tráfico es el más reducido (5%). El promedio obtenido de PM10 no es especialmente elevado ($36 \mu\text{g}/\text{m}^3$), por lo que este tipo de situaciones no influye en gran medida sobre los niveles de calidad del aire en Canarias.
