



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Análisis de la deposición atmosférica en ambientes naturales y antropizados del noreste de España mediante caracterización geoquímico-magnética y evaluación de efectos en ecosistemas microbianos del suelo

Analysis of atmospheric deposition in natural and anthropogenic environments of northeastern Spain by geochemical-magnetic characterization and evaluation of effects on microbial soil ecosystems

Autora

Inés de la Parra Muñoz

Director

Jorge Pey Betrán

Ponente

María Eugenia Marqués López

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

2018

AGRADECIMIENTOS

Especialmente a mi Director, Jorge Pey, que no solo me ha abierto un mundo y me ha enseñado más de lo que podía esperar, sino que además me ha facilitado muchas experiencias, me ha mostrado apoyo infinito y me ha ayudado y motivado en todo momento.

A mi Ponente, María Eugenia Marqués, que desde el principio hasta el final mostró su interés, incluso a pesar de sus circunstancias.

A Tania, por su paciencia y apoyo moral, Enrique y MCarmen, fuentes de sabiduría, y Pilar Mata, por su disposición.

A mis compañeros y amigos, que a lo largo de todo este tiempo han sido una fuente vital de moral y enriquecimiento académico y sobre todo personal.

Y a mi familia, que sembraron, cuidan y siguen cuidando mi curiosidad y pasión por estar donde estoy.

RESUMEN

El presente estudio surge de la colaboración en el proyecto de *Deposición atmosférica en ambientes naturales y antropizados del noreste de España; caracterización geoquímico-magnética integrada* (proyecto DONAIRE), coordinado por el Instituto Geológico y Minero de España y financiado por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad. Se pretende cuantificar y caracterizar espacio-temporalmente los flujos de deposición atmosférica, a partir de medidas geoquímicas y de magnetismo ambiental, en 12 emplazamientos repartidos en Navarra, Aragón, Cataluña y Baleares, una amplia región con gradientes ambientales y socioeconómicos contrastados. El periodo de estudio comprende de junio a diciembre de 2016, en el que alrededor de un 20% de los días hubo influencia de masas de aire con polvo sahariano en suspensión. Se han identificado principalmente dos episodios de intrusión de polvo sahariano severos, además de otros episodios atmosféricos de interés. Estos eventos severos causaron incrementos bruscos en las tasas de deposición, especialmente en Aragón, además de incrementar la susceptibilidad magnética, que en general es mayor en las zonas urbanas que en sus referentes remotas próximas pero que durante estos eventos severos tiende a ser más uniforme. Las fuentes contaminantes de origen antrópico predominan en la totalidad de la zona de estudio, especialmente en los emplazamientos peninsulares. En total se han identificado cuatro fuentes antrópicas (tráfico, industria, combustión de fueloil y emisiones agropecuarias mezcladas con otras industriales) y tres naturales (polvo sahariano, polvo regional y aerosol marino). Finalmente, se ha llevado a cabo un estudio de efectos ecotoxicológicos de la deposición atmosférica sobre la comunidad bacteriana del suelo que confirma en casos concretos dicha influencia en la capacidad degradativa de carbono de la comunidad microbiana.

Palabras clave: deposición atmosférica, fuentes contaminantes, polvo sahariano, susceptibilidad magnética, índice AWCD.

ABSTRACT

The present study arises from the collaboration in the project of *Atmospheric deposition in natural and anthropized environments of the northeast of Spain; Integrated geochemical-magnetic characterization* (DONAIRE project), coordinated by the Geological and Mining Institute of Spain and financed by the Ministry of Economy, Industry and Competitiveness. The aim is to quantify and characterize spatial-temporally atmospheric deposition fluxes, based on geochemical measurements and environmental magnetism, in 12 sites spread across Navarre, Aragon, Catalonia and the Balearic Islands, a broad region with contrasting environmental and socioeconomic gradients. The study period covers June to December 2016, in which about 20% of the days there was influence of air masses with Saharan dust in suspension. Two episodes of severe Saharan dust intrusion have been identified, in addition to other atmospheric episodes of interest. These severe events caused abrupt increases in deposition rates, especially in Aragon, in addition to increasing magnetic susceptibility, which is generally greater in urban areas than in nearby remote referents but which during these severe events tends to be more uniform. Polluting sources of anthropic origin predominate in the entire study area, especially in peninsular sites. In total, four anthropic sources have been identified (traffic, industry, combustion of fuel oil and agricultural emissions mixed with other industrial sources) and three natural sources (Saharan dust, regional dust and marine aerosol). Finally, a study of the ecotoxicological effects of the atmospheric deposition on the bacterial community of the soil has been carried out, which confirms in concrete cases this influence on the carbon degradation capacity of the microbial community.

Keywords: atmospheric deposition, polluting sources, saharan dust, magnetic susceptibility, AWCD index.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUCCIÓN | 2 |
| 1.1. Antecedentes | 4 |
| 1.2. Proyecto DONAIRE..... | 5 |
| 1.3. Fundamentos teóricos | 9 |
| 1.3.1. Susceptibilidad magnética..... | 9 |
| 1.3.2. Microscopía electrónica de barrido | 10 |
| 1.3.3. Clasificación mineralógica básica | 12 |
| 2. OBJETIVOS..... | 15 |
| 3. MATERIAL Y MÉTODOS | 16 |
| 3.1. Interpretación meteorológica | 16 |
| 3.1.1. Análisis de retrotrayectorias de masas de aire | 16 |
| 3.1.2. Obtención de mapas y datos meteorológicos y de calidad del aire a escala local | 19 |
| 3.2. Muestreo y pretratamiento de muestras | 20 |
| 3.3. Caracterización magnética | 21 |
| 3.4. Observación mineralógica preliminar | 23 |
| 3.5. Caracterización geoquímica | 25 |
| 3.6. Integración e interpretación de resultados | 26 |
| 3.7. Ensayo de ecotoxicología sobre la comunidad bacteriana edáfica | 29 |
| 4. RESULTADOS | 33 |
| 4.1. Episodios atmosféricos globales..... | 33 |
| 4.1.1. Advección desde el Atlántico | 33 |
| 4.1.2. Intrusión de polvo sahariano | 36 |
| 4.1.3. Recirculación regional..... | 40 |
| 4.1.4. Advección desde Europa..... | 43 |
| 4.1.5. Origen dominante de las masas de aire en las zonas de estudio DONAIRE..... | 46 |
| 4.2. Estudio magnético..... | 48 |
| 4.2.1. Análisis de la susceptibilidad por unidad de masa de los emplazamientos estudiados en Aragón | 49 |
| 4.2.2. Análisis de la susceptibilidad por unidad de masa de todas las zonas remotas y urbanas de estudio | 51 |
| 4.3. Observación mineralógica preliminar | 56 |
| 4.4. Material depositado..... | 60 |

| | |
|---|-----|
| 4.4.1. Depósito insoluble | 60 |
| 4.4.2. Depósito soluble | 67 |
| 4.5. Análisis de contribución de fuentes | 70 |
| 4.5.1. Factor 1: Tráfico de vehículos a motor | 72 |
| 4.5.2. Factor 2: Materia mineral con influencia del polvo africano..... | 74 |
| 4.5.3. Factor 3: Combinación de actividad agrícola-ganadera e industrial | 76 |
| 4.5.4. Factor 4: Combustión de fueloil con influencia de barcos | 78 |
| 4.5.5. Factor 5: Polvo mineral principalmente de origen regional..... | 80 |
| 4.5.6. Factor 6: Actividad industrial | 82 |
| 4.5.7. Factor 7: Aerosol marino..... | 84 |
| 4.5.8. Contribuciones globales..... | 85 |
| 4.6. Análisis ecotoxicológico sobre la comunidad bacteriana edáfica..... | 87 |
| 4.6.1. Análisis según la exposición a la deposición atmosférica | 88 |
| 4.6.2. Análisis según la tipología del emplazamiento | 89 |
| 4.6.3. Análisis según la exposición a la deposición y la tipología del emplazamiento | 91 |
| 4.6.4. Análisis según la exposición a la deposición y el emplazamiento..... | 92 |
| 5. DISCUSIÓN | 95 |
| 6. CONCLUSIONES..... | 99 |
| 8. REFERENCIAS | 100 |
| ANEXOS | 109 |
| Anexo 1: Fotografías de los puntos de muestreo..... | 109 |
| Anexo 2: Fechas y periodos de muestreo | 113 |
| Anexo 3: Masa de deposición atmosférica retenida en los filtros utilizados en las medidas magnéticas | 113 |
| Anexo 4: Origen de las masas de aire que alcanzaron las zonas de estudio en 2016 ... | 115 |
| Anexo 5: Masa de iones solubles y metales e incertidumbres calculadas para el análisis de contribución de fuentes | 115 |
| Anexo 6: Contribución de fuentes naturales y antrópicas al PM atmosférico | 117 |
| Anexo 7: Estadística | 117 |
| Anexo 7.1. Análisis según la exposición a la deposición | 117 |
| Anexo 7.2. Análisis según la tipología del emplazamiento | 118 |
| Anexo 7.3. Análisis según la exposición a la deposición y la tipología del emplazamiento | 119 |
| Anexo 7.4. Análisis según la exposición a la deposición y el emplazamiento..... | 120 |

1. INTRODUCCIÓN

El aire es esencial para la vida, permite que la Tierra sea habitable y que los organismos vivos puedan respirar. La alteración de la composición de la atmósfera por causas antrópicas o naturales modifica la calidad del aire, con sus repercusiones sobre los ecosistemas, el clima y la salud humana (Querol, Viana, Moreno & Alastuey, 2012).

Además de gases (N_2 , O_2 , Ar, CO_2 , etc.), en la atmósfera existen aerosoles, partículas sólidas y líquidas en suspensión de entre 0,001 y 100 μm (Díaz, 2006). Proviene principalmente de procesos de emisión de origen natural como la erosión producida por el viento, las erupciones volcánicas, los incendios forestales, las emisiones biogénicas o la agitación de la superficie marina que libera multitud de sales a la atmósfera, entre otros (Orozco, Pérez, González, Rodríguez & Alfayate, 2011). En cuanto a fuentes antropogénicas, predominan los procesos de combustión, la incineración de residuos domésticos y agrícolas, la calefacción doméstica y el desgaste en vehículos y pavimentos (EEA, 2016).

La composición de los aerosoles es variable, por ejemplo, los marinos están formados fundamentalmente por cloruro de sodio, pero también por sustancias inorgánicas tales como magnesio o fósforo, y orgánicas, como residuos de algas o plancton. De hecho, otro tipo de partículas son las de carácter biológico, como el polen, bacterias y virus (Orozco *et al.*, 2011). O las partículas que proceden del tráfico rodado, que también tienen una composición variable, desde la parte orgánica asociada a las emisiones liberadas a través del tubo de escape, hasta la inorgánica que origina el desgaste de pavimentos con el paso de vehículos, y que son principalmente minerales, o algunos metales pesados que se asocian con el desgaste de frenos y neumáticos.

Los aerosoles atmosféricos se estudian por los efectos que causan principalmente sobre la salud humana, incrementando la mortalidad y morbilidad en núcleos urbanos (Stafoggia *et al.*, 2016), aunque también tienen efectos adversos sobre el clima y los ecosistemas. Según la OMS (2006), la contaminación del aire ocasiona más de dos millones de muertes prematuras cada año y los efectos se producen en particular en los sistemas respiratorio y cardiovascular. Además, la presencia de aerosoles atmosféricos contribuye a la meteorización acelerada del patrimonio cultural (Fort *et al.*, 2011). En determinadas ocasiones, como por ejemplo durante erupciones volcánicas de gran magnitud, pueden dificultar o impedir el tráfico aéreo en las zonas afectadas (Schumann *et al.*, 2011).

Por un lado, el efecto de los aerosoles atmosféricos en el balance radiativo terrestre es, en general, opuesto al de los gases de efecto invernadero (IPCC, 2014). En

cambio, a pesar de que las superficies cubiertas por hielo o nieve presentan los valores de albedo más elevados, éstos se reducen con las impurezas (Qu *et al.*, 2014), especialmente el hollín y el polvo mineral. Concretamente, el polvo de origen africano está presente en la Península Ibérica entre un 10 y 35% de días al año en función de la zona (Pey, Querol, Alastuey, Forastiere & Stafoggia, 2013). No debemos olvidar que los aerosoles también son esenciales en el ciclo hidrológico, pues en muchos casos actúan como núcleos de condensación que permiten la formación de nubes (Orozco *et al.*, 2011), convirtiéndose por todo ello en reguladores del clima.

Por otra parte, la función de los aerosoles como nutrientes en los ecosistemas terrestres hace que, por ejemplo, la deposición de polvo africano en la cuenca del Amazonas constituya una importante fuente de fertilización por fósforo, comparable con su pérdida hidrológica en la cuenca (Yu *et al.*, 2015). Sin embargo, desde una perspectiva edafológica, la transferencia de metales pesados y otras sustancias desde la atmósfera puede condicionar el uso del suelo, además de perturbar su equilibrio natural (Hernández, Probst, Probst & Ulrich, 2003). En algunos casos, la transferencia excesiva de aerosoles nitrogenados a sistemas acuáticos puede originar acidificación o eutrofización (García-Gómez *et al.*, 2014).

Existen dos vías principales de transferencia de nutrientes de la atmósfera a la superficie: deposición húmeda y seca. En la primera, los nutrientes son transportados por el agua caída en forma de lluvia, nieve o granizo, mientras que la segunda no requiere de precipitación, sino que ocurre por sedimentación gravitacional (atracción de las partículas superiores a 10 μm hacia la superficie terrestre debido a la fuerza de la gravedad) o la acción de los vientos (Rodà, 1993).

Así, de los aerosoles atmosféricos interesan tanto las fuentes de emisión (naturales y antrópicas) como los aerosoles en sí mismos (su composición, tamaño y morfología); los procesos que tienen lugar en la atmósfera y que en mayor o menor medida los afectan; los efectos que causan; y su destino final. El presente trabajo se centra en el estudio del final de ciclo de los aerosoles, es decir, de su deposición desde la atmósfera sobre la superficie terrestre, en este caso en el noreste de España, una región fuertemente contrastada a nivel climático y orográfico, con fuentes de emisión de aerosoles muy diversas.

1.1. Antecedentes

Hasta la fecha, el mayor esfuerzo se ha realizado en la caracterización de los aerosoles atmosféricos cuando permanecen en la atmósfera. En este sentido es importante destacar los estudios llevados a cabo para desarrollar el Plan Nacional de Mejora de la Calidad del Aire, en el que también se identificaron las principales fuentes emisoras de material particulado (además de NO₂ y metales) en diversas zonas de España (Querol *et al.*, 2012). En cuanto a la investigación sobre la deposición de aerosoles atmosféricos en España las acciones realizadas han tenido un carácter mucho más puntual. En algunas localizaciones se han desarrollado algunas investigaciones en las cuales se han cuantificado los flujos de deposición (cuánto material se transfiere desde la atmósfera a la superficie terrestre) y se han realizado algunos análisis químicos para conocer qué se estaba transfiriendo. Los ejemplos más destacables son los seguimientos realizados en el Parque Natural del Montseny desde los años 80 (Àvila y Peñuelas, 1999; Izquierdo, Alarcón, Aguilauime & Àvila, 2014) y algunos trabajos más puntuales en los Pirineos (Bacardit y Camarero, 2010). Sin embargo, no se ha realizado un estudio integral a escala supra-regional.

En relación con este trabajo cabe destacar que desde 2009 el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) colabora con el Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente y el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) en la evaluación especialmente de los episodios de aportes de partículas naturales procedentes de zonas desérticas del norte de África (Pérez, Querol, Orío & Reina, 2017).

Tabla 1. Valores límite anual y diario y número de superaciones del valor límite diario de PM₁₀, y valores objetivo y límite anual, obligación en materia de concentración y objetivo de reducción de la exposición para PM_{2.5} establecidos por la Directiva Europea 2008/50/CE y RD 102/2011.

Fuente: Elaboración propia a partir de Querol et al., 2012.

| Parámetro de referencia | PM ₁₀ | PM _{2.5} |
|---|------------------|-------------------|
| Valor objetivo anual (µg/m ³) | - | 25 (2010) |
| Valor límite anual (µg/m ³) | 40 | 25 (2015) |
| Valor límite anual (µg/m ³) (fase 2) | - | 20 (2020) |
| Valor límite diario (µg/m ³) | 50 | - |
| Número de superaciones del valor límite diario permitidas | 35 | - |
| Obligación en materia de concentración de la exposición | - | 20 (2015)* |

| | | |
|---|---|------------------|
| Objetivo de reducción de la exposición de 2011 a 2020 | - | Máximo del 20%** |
|---|---|------------------|

* Valor de la media trienal de PM_{2.5} en estaciones de fondo urbano en 2013-2015.

** Reducción de la media trienal de PM_{2.5} en estaciones de fondo urbano desde 2009-2011 a 2018-2020.

La contaminación del aire y la emisión de aerosoles a la atmósfera están sujetas a normativas como la Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera, desarrollada por el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire (Tabla 1), que transpone la Directiva 2008/50/CE, de 21 de mayo de 2008, del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa (Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial, 2013). El Real Decreto 102/2011 se ha visto modificado posteriormente por el Real Decreto 678/2014, de 1 de agosto, y el Real Decreto 39/2017, de 27 de enero. En el ámbito europeo también es reciente la Directiva 2015/2193, de 25 de noviembre, del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre la limitación de las emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de las instalaciones de combustión medianas (SO₂, NO_x, CO y material particulado).

1.2. Proyecto DONAIRE

El presente Trabajo de Fin de Grado surge de la colaboración en el proyecto de *Deposición atmosférica en ambientes naturales y antropizados del noreste de España; caracterización geoquímico-magnética integrada* (en adelante, proyecto DONAIRE, CGL2015-68993-R), coordinado por el Instituto Geológico y Minero de España (IGME) y financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (ahora, de Economía, Industria y Competitividad) a través del Programa Estatal de I+D+i Orientada a los Retos de la Sociedad. Se trata de un proyecto pluridisciplinar centrado en el estudio de la deposición atmosférica desde un punto de vista geoquímico y magnético, con un estudio complementario de efectos ecotoxicológicos (IGME, 2016). Se pretenden establecer comparativas entre zonas urbanas y sus referentes remotos, con el fin de cuantificar los aportes locales, así como entre ambientes similares de la zona de estudio.

Se desarrolla en las Comunidades Autónomas de Navarra, Aragón, Cataluña y Baleares, abarcando así una región con gradientes altitudinales, climáticos y demográficos contrastados, con usos del suelo diversos y emisiones atmosféricas de

origen antropogénico intensas y variadas, pero con un aspecto en común: el impacto de intrusiones de polvo sahariano (IGME, 2016).

Así, el proyecto está orientado a la región noreste de España (Figura 1), mediante el seguimiento de 12 emplazamientos (Anexo 1) que abarcan desde entornos naturales con bajo grado de afección de fuentes de contaminación cercanas hasta entornos fuertemente antropizados. En la medida de lo posible se trató de asociar dichos emplazamientos con estaciones meteorológicas fijas, con el fin de asegurar una cierta facilidad de acceso a las muestras y poder relacionar los resultados con los de calidad del aire de las redes de vigilancia y control existentes.

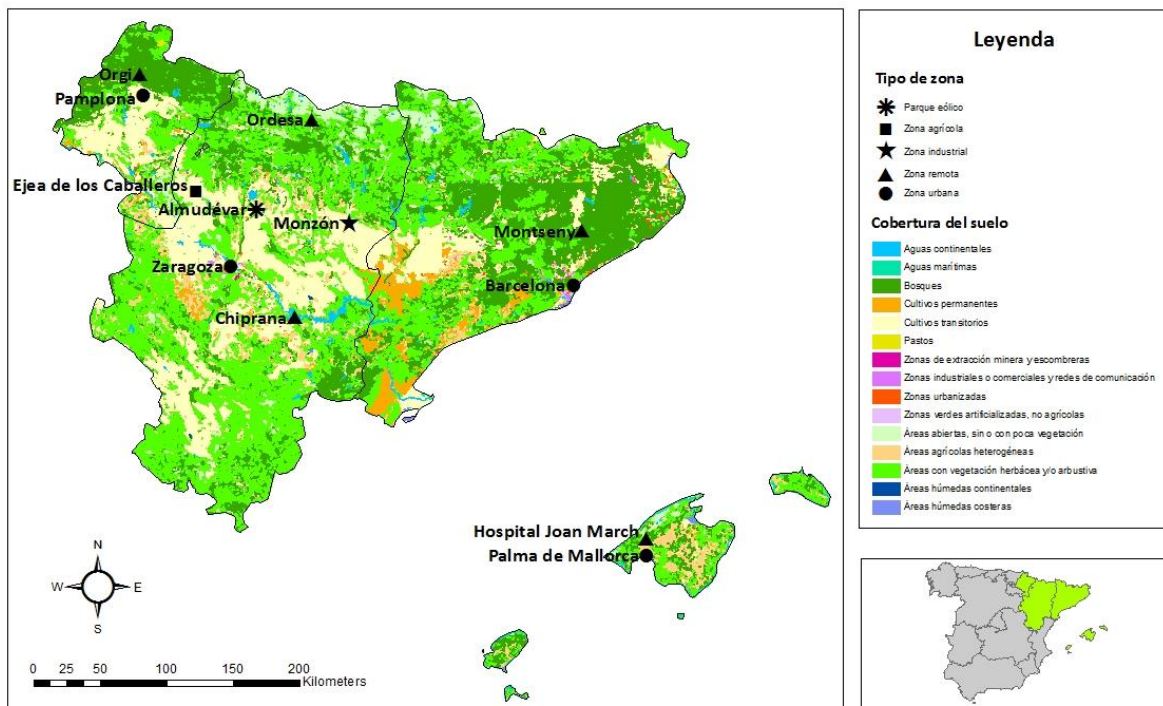


Figura 1. Ubicación de las zonas de estudio del proyecto DONAIRE. Fuente: Elaboración propia a partir de CORINE and Land Cover (IGN).

a) EN ZONAS DE INTERIOR

Comunidad Foral de Navarra, con influencia atlántica:

- **Pamplona (entorno urbano)**. Contó con una población de 195.650 habitantes a comienzos del año 2016, según el INE (2017). El equipo de muestreo se encuentra en la estación de vigilancia de la contaminación atmosférica del barrio de Iturrama, próximo al centro de la ciudad.
- **Área Natural Recreativa del Bosque de Orgi (remoto)**, situado en el Concejo de Lizaso, en la zona sur del Valle de Ultzama. Es el primer espacio protegido de

Navarra con esta categoría (1996), y es que se trata de un bosque singular de gran interés ecológico, con robledales centenarios y la presencia de la rana ágil (*Rana dalmatina*), amenazada en la Península Ibérica (Dpto. de Medio Ambiente, Ordenación del Territorio y Vivienda, 2008; Gosá, 2003).

Comunidad Autónoma de Aragón, con mayor influencia mediterránea:

- **Zaragoza (urbano)**, con 661.108 habitantes (INE, 2017). Concretamente, el muestreo se ha realizado en la estación de vigilancia de la contaminación atmosférica situada en el Paseo Mariano Renovales, pues se encuentra cercano a la zona centro.
- **Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido (remoto)**, concretamente en el entorno de Torla, en el antiguo Parador. El Parque cuenta con numerosos reconocimientos internacionales, entre los que destacan: ZEPA, Reserva de la Biosfera, Patrimonio Mundial de la UNESCO, Geoparque de la UNESCO, etc. En la Cordillera Pirenaica, la gran variedad de ambientes determina una gran riqueza de flora y fauna, así como la existencia de endemismos y especies de interés como la *Borderea pyrenaica* y el quebrantahuesos (*Gypaetus barbatus*), entre muchos otros (Rada, Marquina y Viñuales, 2011).
- Entorno de **Chiprana (remoto)**. En la antigua estación de control de la calidad del aire de la central de ciclo combinado de Escatrón (Escatrón-Nuclear), próxima a la Carretera Escatrón-Caspe (Pk. 10). A su alrededor predomina un paisaje de matorral mediterráneo, aunque el entorno de la zona también es agrícola.
- **Monzón (industrial)**, con 17.237 habitantes (INE, 2017). La comarca del Cinca Medio, a la que pertenece, es la segunda comarca oscense con mayor número de grandes empresas (alrededor de 250 trabajadores) (52 empresas, lo que supone un 13% de las 400 existentes en la provincia de Huesca). En concreto, tiene especial importancia la representatividad de la industria del metal (Fundesa – Observatorio, 2014). Por todo ello, este núcleo urbano resulta de interés para el estudio, de modo que el punto de muestreo se localiza en la estación de vigilancia de la contaminación atmosférica de la zona centro de Monzón, situada en el Parque Mariano Panó.
- **Almudévar (parque eólico)**. Próximo a la A-23 (km 332 aproximadamente), en el término municipal de Gurrea de Gállego, un entorno agrícola y junto a un parque eólico que cuenta con 49 aerogeneradores, lo que lo sitúa entre los 10 más relevantes de Aragón (AEE, 2011).

- **Ejea de los Caballeros (agrícola).** Según el Instituto Aragonés de Estadística (2012), el número de explotaciones agrarias es de 1.038 y la superficie agrícola utilizada, de 44.551,85 ha, con lo que encabeza el sector agrícola en Aragón con respecto al resto de municipios. Así, el equipo de muestreo se instaló en una caseta situada en dicha zona agrícola, lejos de las zonas residenciales.

b) EN ZONAS COSTERAS MEDITERRÁNEAS

Comunidad Autónoma de Cataluña:

- **Barcelona (urbano)**, con 1.608.746 habitantes (INE, 2017). El captador se ubica en la estación de vigilancia de la contaminación atmosférica situada en los jardines del Centro de Investigación y Desarrollo del CSIC, muy próxima a la entrada Oeste de la ciudad desde el valle del río Llobregat. Dicha estación está operada por el CSIC y la Generalitat de Catalunya, y perteneciente a la red internacional de medidas de aerosoles atmosféricos ACTRIS.
- **Parque Natural del Montseny (remoto)**, que se encuentra en la Cordillera Prelitoral Catalana. El mosaico que configura la diversidad de ambientes otorga una gran riqueza paisajística y biológica. La especie más singular es el tritón del Montseny (*Calotriton arnoldi*), el único vertebrado endémico de Cataluña. Desde 1978 pertenece a la Red Mundial de Reservas de la Biosfera del programa MAB (Hombre y Biosfera) de la UNESCO (Barber, 2014). El captador se localiza en la estación de vigilancia de la contaminación atmosférica del Montseny, operada por el CSIC y la Generalitat de Catalunya, y perteneciente a redes internacionales como EMEP, ACTRIS y GAW.

Islas Baleares:

- **Palma de Mallorca (urbano)**, con 402.949 habitantes (INE, 2017). En la estación de vigilancia de la contaminación atmosférica de la Calle Foners, junto al Distrito Centro y relativamente cercano al puerto de la ciudad.
- **Hospital Joan March (remoto)**, que pertenece al término municipal de Bunyola (Carretera Palma-Soller, km 12) y se sitúa en la Sierra de Tramontana. El captador se ubica en la estación de vigilancia de la contaminación atmosférica con el mismo nombre. Esta ubicación, aunque próxima al entorno natural de la Sierra de Tramuntana, se localiza a escasos 7 Km de la planta incineradora de residuos sólidos urbanos de Mallorca, y por tanto próxima a un foco de emisión

que puede ser relevante en términos de contaminación atmosférica por material particulado.

El periodo de muestreo empleado para el presente trabajo comprendió 7 meses, de junio a diciembre de 2016, lo que ha permitido analizar la evolución de los episodios de contaminación y de los mayores aportes estacionales de polvo sahariano, aunque con menor representación de las condiciones atmosféricas invernales.

1.3. Fundamentos teóricos

Este apartado pretende abordar brevemente algunos aspectos básicos a tener en cuenta para la comprensión de los criterios utilizados en adelante, en lo referido a la caracterización magnética de la deposición atmosférica insoluble y la observación mineralógica preliminar mediante microscopía electrónica de barrido.

1.3.1. Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética (S.I.) es una propiedad adimensional que relaciona la capacidad de magnetización de una sustancia con la magnitud del campo magnético externo en el que se encuentra. Es decir, es una medida de la facilidad que presenta un material de ser magnetizado por un campo magnético dado (Escobar y Alatorre, 2005).

La materia puede clasificarse fundamentalmente en tres tipos en función de su susceptibilidad magnética:

- *Materiales diamagnéticos.* A nivel atómico no tienen electrones desapareados, de modo que al exponerse a un campo magnético externo las trayectorias orbitales de los electrones giran hasta producir otro campo magnético más débil y opuesto al aplicado. Por ello, en este caso la susceptibilidad es débil y negativa (Camras, 1988). Algunos ejemplos de minerales diamagnéticos son el cuarzo, la calcita, la halita, el yeso, el feldespato potásico, etc. También, el aire y el agua (Mochales, 2006).
- *Materiales paramagnéticos.* A nivel atómico estos materiales presentan huecos electrónicos incompletos, de modo que cuando se aplica un campo externo los dipolos correspondientes a los spines desapareados giran para producir un campo en el mismo sentido y proporcional al campo aplicado. La susceptibilidad

es positiva pero débil (Camras, 1988). Pertenecen a este grupo los minerales de la arcilla, filosilicatos como biotita y la clorita, y otros silicatos como el olivino, los piroxenos y los anfíboles (Mochales, 2006).

- *Materiales ferromagnéticos.* Dada la existencia de electrones libres, los dipolos asociados al spin de los electrones desapareados de estas sustancias están acoplados magnéticamente entre átomos contiguos. El acoplamiento es paralelo, dando lugar a una fuerte magnetización espontánea, en presencia de un campo magnético externo, y una susceptibilidad positiva muy elevada (Stoletow, 1872). Tras magnetizar una sustancia ferromagnética, ésta mantiene una señal magnética una vez retirado el campo magnético que la ha inducido, denominada remanencia. El hierro, el cobalto y níquel son ferromagnéticos (Mochales, 2006).

La susceptibilidad magnética se utiliza como un indicador independiente y sensible del contenido mineral, directamente relacionado con la totalidad de material ferromagnético (como óxidos de hierro: magnetita, hematites y maghemita; sulfuros de hierro: pirrotina y greigita), paramagnético (minerales de la arcilla, silicatos y carbonatos con contenido férrico) y diamagnéticos (calcita, cuarzo y yeso). La susceptibilidad magnética permite, como en este estudio, determinar variaciones climáticas, de acuerdo a las condiciones fisicoquímicas del medio, y así intentar discernir el origen natural y/o antrópico de los materiales magnéticos (Mochales, 2006).

1.3.2. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido permite observar muestras íntegras en sus tres dimensiones. Su fundamento radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno (filamento caliente) pasan a través de una columna en la que se ha hecho vacío. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) hasta hacerse casi puntual (Renau-Piqueras y Faura, 1994), tal y como se ilustra en la Figura 2.

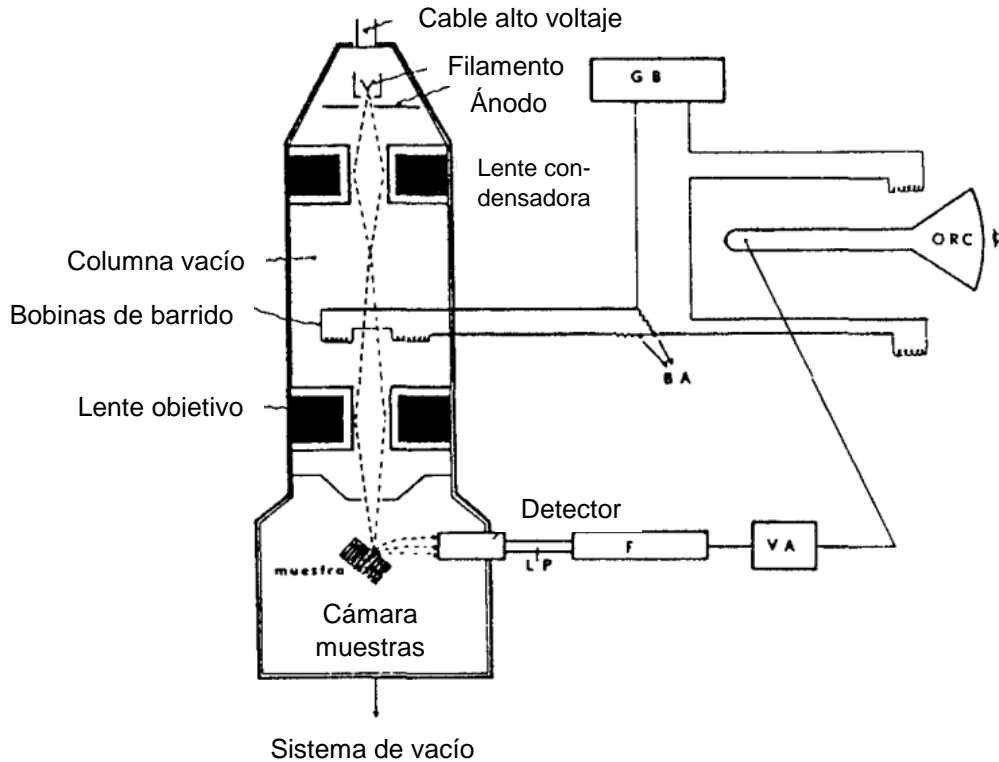


Figura 2. Esquema del microscopio electrónico de barrido y sus componentes, donde LP es light pipe o cañón de luz, F es fotomultiplicador, VA es videoamplificador, ORC es osciloscopio de rayos catódicos, GB es generador de barrido y BA es bobinas de amplificación. Fuente: Renau-Piqueras y Faura, 1994.

El haz de electrones puntual puede desplazarse sobre la superficie de la muestra con un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento. En esta interacción del haz con la superficie se producen electrones secundarios que capta un detector e inciden sobre un "scintillator" (Figura 3), donde cada electrón da origen a varios fotones. Dichos fotones son dirigidos a través de un cañón de luz hasta un fotomultiplicador, en el que cada fotón origina un fotoelectrón que producirá gran cantidad de electrones secundarios, a través de una serie de dinodos (electrodos) con diferencias de potencial crecientes y mediante un efecto en cascada. En definitiva, se obtiene una amplificación de la información sobre la muestra gracias a los electrones secundarios originales (Renau-Piqueras y Faura, 1994).

Finalmente, los electrones secundarios pasan por un videoamplificador y son dirigidos hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos (dispositivo de visualización de señales electrónicas), en cuya pantalla se produce una imagen que informa de la apariencia cúbica del material de estudio (Renau-Piqueras y Faura, 1994).

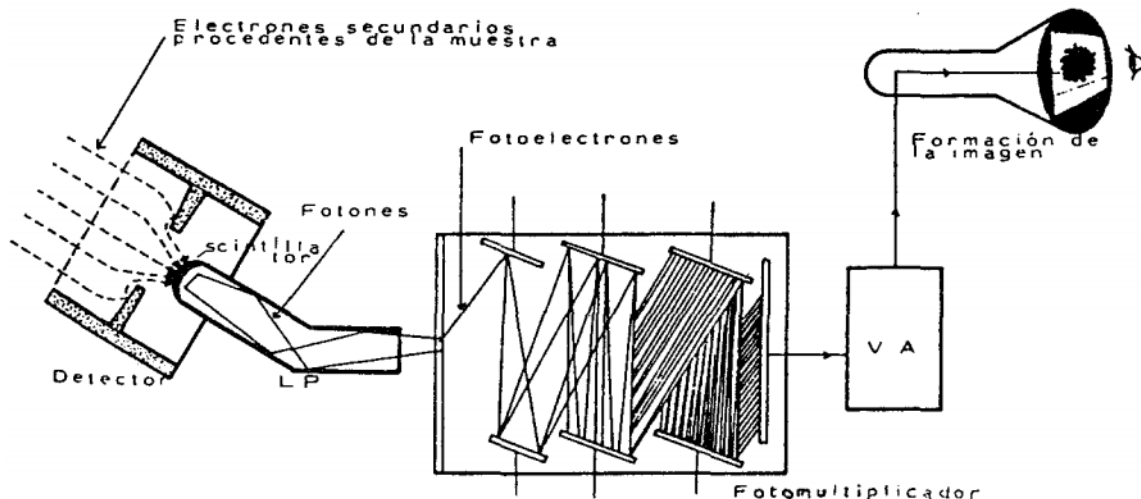


Figura 3. Camino seguido por los electrones secundarios a partir de la muestra y formación de la imagen, donde LP es light pipe o cañón de luz y VA es videoamplificador, Fuente: Renau-Piqueras y Faura, 1994.

1.3.3. Clasificación mineralógica básica

Según Carenas, Giner, González & Pozo (2014) y Miguel, del Cañizo, Costa & Vacas (2002), los minerales se clasifican en:

- *Minerales no silicatados:*

- *Elementos nativos:* compuestos puros de un metal, semimetal o no metal. Ejm: grafito (C).
- *Óxidos e hidróxidos:* combinación de uno o más metales con oxígeno, en el caso de los óxidos, y con hidroxilos (OH⁻), en el caso de los hidróxidos. Ejms: magnetita (Fe²⁺(Fe³⁺)₂O₄) y goethita (FeO(OH)), respectivamente.
- *Sulfuros:* combinación de uno o más metales con azufre. Ejm: galena (PbS).
- *Sulfatos:* combinación de metales con el anión sulfato (SO₄²⁻). Según presenten agua o no, se diferencian los hidratados de los anhidros. Ejms: yeso (CaSO₄·2H₂O) y anhidrita (CaSO₄), respectivamente.
- *Haluros:* combinación de alcalinos o alcalinotérreos con halogenuros (F, Cl, Br, I). Ejm: halita (NaCl).
- *Carbonatos:* combinación de metales con el anión carbonato (CO₃²⁻). Se diferencian varios grupos en función de la estructura o el contenido en grupos (OH)⁻ y O²⁻. Ejms: calcita (CaCO₃) y dolomita (CaMg(CO₃)₂).

- *Nitratos y boratos*: combinación de metales con el anión nitrato (NO_3^-), en el caso de los nitratos, poco frecuentes en la naturaleza, y combinación de varios elementos con el boro, en el caso de los boratos. Ejms: nitratina (NaNO_3) y bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), respectivamente.
 - *Fosfatos, arsenatos, vanadatos, cromatos, wolframatos, molibdatos*: combinación de varios elementos con el grupo aniónico ZO_4^{3-} ($Z = \text{P, As, V, Cr, W, Mo}$). Ejm: apatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F, Cl, OH})$).
- *Silicatos*: representan alrededor del 92% de los minerales de la corteza terrestre. Su unidad estructural es un tetraedro de silicio (SiO_4^{4-}) que puede enlazarse con otros tetraedros semejantes y con diversos cationes formando una estructura cristalina tridimensional. Según la disposición de dichos tetraedros se diferencian varias familias (Figura 4):
- *Nesosilicatos*: tetraedros aislados de sílice entre los cuales existen cationes. Ejm: olivino ($(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$) y circón (ZrSiO_4).
 - *Sorosilicatos*: tetraedros emparejados, poco frecuentes. Ejm: epidota ($\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$).
 - *Ciclosilicatos*: anillos de 3, 4 o 6 tetraedros. Ejm: turmalina ($(\text{Na, Ca})(\text{Li, Mg, Al})(\text{Al, Fe, Mn})_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_4$).
 - *Inosilicatos*: tetraedros forman cadenas sencillas (piroxenos) o dobles (anfíboles). Ejms: augita ($(\text{Ca, Mg, Fe, Fe, Ti, Al})_2(\text{Si, Al})_2\text{O}_6$) y hornblenda ($(\text{Ca, Na})_{2-3}(\text{Mg, Fe, Al})_5\text{Si}_6(\text{Si, Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2)$), respectivamente.
 - *Filosilicatos*: láminas continuas de tetraedros. Incluye las micas, como la moscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH, F})_2$) y la biotita ($\text{K}(\text{Mg, Fe})(\text{Al, Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH, F})_2$). Similares a las micas son la clorita ($(\text{Al, Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Li, Mg, Mn}^{2+}, \text{Ni, Zn})_{4-6}(\text{Al, B, Fe}^{3+}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH, O})_2$) y la vermiculita ($(\text{Mg, Fe, Al})_3(\text{Al, Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Mg}_{0,35} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$). También se incluyen grupos como la serpentina ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) y los minerales de la arcilla, que son filosilicatos aluminicos hidratados, como la caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).
 - *Tectosilicatos*: tetraedros forman redes tridimensionales. Incluye los minerales más abundantes de la corteza terrestre: cuarzo (SiO_2) y feldespato. Este último se subdivide en feldespato potásico como la ortosa (KAlSi_3O_6) y plagioclasas sódicas como la albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) o cálcicas como la anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).






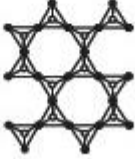
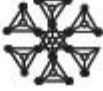
| Subclase | | Composición unitaria |
|------------------------------|---|------------------------------------|
| Nesosilicatos |  | $(\text{SiO}_4)^{-4}$ |
| Sorosilicatos |  | $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{-6}$ |
| Ciclosilicatos |  | $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{-12}$ |
| Inosilicatos (cadena simple) |  | $(\text{SiO}_3)^{-2}$ |
| Inosilicatos (cadena doble) |  | $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{-6}$ |
| Filosilicatos |  | $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$ |
| Tectosilicatos |  | (SiO_2) |

Figura 4. Estructura de los silicatos. Fuente: García, 2013.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente trabajo es:

- Cuantificar y caracterizar espacio-temporalmente los flujos de deposición atmosférica en diferentes ambientes naturales y antropizados del noreste de España a partir de medidas geoquímicas y de magnetismo ambiental, y evaluar de manera preliminar los efectos en ecosistemas microbianos terrestres.

Para ello, se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Caracterizar las propiedades geoquímico-magnéticas de la deposición atmosférica en el noreste de España.
- Evaluar el enriquecimiento geoquímico en zonas antropizadas con respecto a sus referentes remotos más cercanos.
- Identificar fuentes contaminantes y sus contribuciones.
- Evaluar los efectos en ecosistemas microbianos terrestres.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

Dado que el trabajo de campo del proyecto obedece a muestreos quincenales en cada uno de los 12 emplazamientos, la metodología del presente trabajo se refiere a dichos periodos de muestreo, con una numeración de los periodos del 1 al 14, que comprenden desde inicio de junio a diciembre de 2016.

Se han desarrollado principalmente análisis geoquímicos que permiten identificar y cuantificar la materia en disolución transferida desde la atmósfera, así como medidas magnéticas relacionadas con los minerales depositados, y una observación preliminar y complementaria de la mineralogía de alguna muestra de interés.

Paralelamente, se ha realizado un seguimiento de las condiciones meteorológicas del periodo de estudio que justifiquen los resultados obtenidos en los análisis anteriormente mencionados, dada su influencia en las transferencias a la superficie terrestre. Dichas transferencias se han estudiado también mediante un ensayo sobre los efectos en la comunidad bacteriana del suelo, en vistas a futuros estudios ecológicos.

3.1. Interpretación meteorológica

Para identificar episodios atmosféricos globales se han calculado retrotrayectorias de masas de aire, apoyadas con mapas de concentración de aerosoles de origen africano, y se han relacionado con mapas y datos meteorológicos, además de con información complementaria de calidad del aire.

3.1.1. Análisis de retrotrayectorias de masas de aire

Con el fin de conocer la procedencia de las masas de aire que han alcanzado cada una de las zonas del proyecto, y así relacionar determinadas características del material depositado con ciertas situaciones meteorológicas, se han calculado retrotrayectorias de masas de aire a dos alturas sobre el nivel del mar utilizando el modelo HYSPLIT (HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) (Pey, Alastuey, Querol, Pérez & Cusack, 2010). Se ha accedido al modelo HYSPLIT a través de la plataforma READY (Real-time Environmental Applications and Display sYstem) del NOAA, donde se ponen a disposición pública aplicaciones ambientales en tiempo real. Esta herramienta meteorológica desarrollada por el Laboratorio de Recursos del Aire (ARL) del NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) aporta información

sobre la historia de las masas que alcanzan un determinado lugar, y por tanto puede relacionarse con la presencia de determinadas sustancias en suspensión en la masa de aire (Rolph, Stein y Stunder, 2017) que proceden de zonas distantes al lugar de observación. Algunas regiones del planeta, como el Norte de África (rico en partículas minerales de polvo en suspensión); el continente Europeo (frecuentemente afectado por contaminantes de origen antrópico); o las superficies oceánicas (en las que la concentración de contaminante es muy reducida), se consideran “fuentes de partículas en suspensión”. Averiguar si la masa de aire que nos ha afectado en algún momento ha atravesado alguna de estas regiones, ayudará a interpretar correctamente lo que se observa en los puntos receptores.

Tabla 2. Coordenadas de los puntos receptores para la aplicación del modelo HYSPLIT.

Fuente: Elaboración propia.

| Zona | Coordenadas |
|-------------------|----------------|
| Pamplona | (42,82; -1,64) |
| Torla | (42,68; -0,11) |
| Zaragoza | (41,65; -0,88) |
| Barcelona | (41,38; 2,17) |
| Palma de Mallorca | (39,62; 2,98) |

Se han introducido las coordenadas de Pamplona, Torla, Zaragoza, Barcelona y Palma de Mallorca (Tabla 2) como áreas representativas para conocer los procesos de transporte de material particulado (PM).

Como base meteorológica se seleccionó el Sistema Global de Asimilación de Datos (GDAS), que añade a un espacio tridimensional modelo observaciones de superficie, datos de globo, datos de perfil de viento, informes de aeronaves, observaciones de boyas, observaciones de radar y observaciones por satélite (Rodell *et al.*, 2004).

Se introdujo la fecha en la que finalizaba cada periodo y se calcularon 14 trayectorias de masas de aire correspondientes a los 14 días anteriores, de manera que se identificase espacialmente el origen de cada trayectoria 3 días antes de alcanzar las coordenadas deseadas.

Por último, como se ha mencionado anteriormente, dichas trayectorias se calcularon a dos alturas sobre el nivel del mar (500 y 2500 msnm). En muchas ocasiones, aunque principalmente en verano, el transporte de polvo desde el Norte de África ocurre

a una cierta altura (Pérez-Marrero, Maroto y Llinás, 2004; Pey *et al.*, 2013) sobre el nivel del mar (generalmente a más de 1500 msnm), y por tanto el cálculo de retrotrayectorias a niveles inferiores al del transporte conduciría a una subestimación de estos aportes naturales.

A partir de toda esta información, para cada periodo, zona y altura, el modelo HYSPLIT genera un mapa. En él se diferenciaron varios orígenes principales (atlántico, regional, europeo y norteafricano), como se muestra en la Figura 5, una aproximación de Pey *et al.* (2010). Para cada mapa se registraron estas procedencias en forma de proporciones, a partir del número de trayectorias que comienzan en cada zona. Finalmente, se hallaron porcentajes globales de todo el tiempo de muestreo (de junio a diciembre) de cada zona y altura para conocer el predominio más habitual de cada tipo de masa de aire.



Figura 5. Zonificación y clasificación de la procedencia de las retrotrayectorias de masas de aire calculadas con el modelo HYSPLIT (ATL=procedencia atlántica, REG=procedencia regional, EU=procedencia europea, NAF=procedencia del norte de África). Fuente: Elaboración propia a partir del Earth Explorer del Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS).

El modelo HYSPLIT capta las masas de aire que por advección alcanzan un lugar concreto, es decir, cuyo desplazamiento es relativamente rápido y existe un transporte efectivo desde un lugar a otro (por ejemplo, de trayectoria larga). En cambio, no detecta adecuadamente el origen de aquellas masas de aire cuyo movimiento es lento (por ejemplo, de trayectoria enrollada, corta). Por ello, en el caso de las masas procedentes del norte de África, las irrupciones se producen sobre todo en verano y en condiciones de

transporte muy débiles, y el reflejo que aparece en las retrotrayectorias es de situaciones clasificadas como regionales.

Por consiguiente, se ha necesitado una herramienta adicional para evaluar el impacto real de los episodios de polvo sahariano. En concreto, se han interpretado mapas de concentración de aerosoles (modelo BSC-DREAM) que proporciona el Centro Nacional de Supercomputación de Barcelona. Se registraron los días con presencia de polvo sahariano en las zonas representativas mencionadas y se recalcularon los porcentajes globales con el tiempo de muestreo. De este modo, se definió lo siguiente:

- $NAF_{advección}$: porcentaje de masas de aire procedentes del norte de África calculadas con el modelo HYSPLIT, correspondientes a movimientos atmosféricos relativamente rápidos debido a la advección.
- NAF_{total} : porcentaje de masas de aire totales procedentes del norte de África obtenidas con los mapas de concentración de aerosoles, que surgen tanto de movimientos atmosféricos rápidos como lentos.
- $NAF_{regional}$: porcentaje de masas de aire procedentes del norte de África correspondientes a movimientos atmosféricos lentos. Resulta de la diferencia entre las dos anteriores ($NAF_{reg}(lento) = NAF_{total} - NAF_{advec}(rápido)$).
- REG: porcentaje de masas de aire de origen regional (apenas hay situación de “transporte atmosférico”) calculadas con el modelo HYSPLIT al que se resta el porcentaje “de masas lentas” desde el Sáhara, antes incluido inadecuadamente por dicho modelo ($REG = REG(HYSPLIT) - NAF_{reg}(lento)$).

Con esto, la clasificación definitiva que se empleará en el apartado de *Resultados* para todas las alturas consta de ATL, EU, REG, $NAF_{advección}$ y $NAF_{regional}$.

3.1.2. Obtención de mapas y datos meteorológicos y de calidad del aire a escala local

Se han creado mapas meteorológicos de altura geopotencial media diaria a 500 y 1000 mb gracias a la herramienta de Reanálisis de datos del NCEP (National Center for Environmental Prediction), proporcionados por el NOAA/OAR/ESRL/PSD (National Oceanic and Atmospheric Administration/Oceanic & Atmospheric Research/Earth System Research Laboratory/Physical Science Division).

También se han tenido en cuenta los datos meteorológicos locales, especialmente los referentes a las componentes de viento, temperatura, humedad relativa y precipitación, así como de calidad del aire tomados por estaciones meteorológicas AEMet y otras redes de observación como la Red de Control de la Calidad del Aire de Navarra, la RRICAA (Red Regional de Inmisión de Contaminantes Atmosféricos de Aragón), la Red EUROAIRNET en Zaragoza (Red Europea de Control y vigilancia de la Calidad del aire ambiente) y la Red Balear de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire. La finalidad de esta información es apoyar las hipótesis y conclusiones.

3.2. Muestreo y pretratamiento de muestras

Al inicio del proyecto se construyeron e instalaron los equipos de muestreo (IGME, 2016). Son colectores de deposición que constan de un tanque opaco de almacenamiento dentro del cual se emplaza un bidón de 10 litros de capacidad, y conectado a él, un embudo de 35 cm de diámetro mediante un tubo de silicona (Figura 6). Con este diseño, el embudo queda elevado al menos a 2 metros del suelo, minimizando así la influencia de la resuspensión local.



Figura 6. Colector de deposición empleado en Zaragoza. Fuente: Elaboración propia.

La recogida de las muestras se realizó cada 15 días (Anexo 2) de manera coordinada en los diferentes emplazamientos gracias a los investigadores colaboradores del proyecto. El procedimiento llevado a cabo consistió en la limpieza del embudo con 500 ml de agua destilada, la sustitución del bidón presente en el interior del tanque de

almacenamiento por otro vacío y el registro del emplazamiento, la fecha y hora de recogida y otras observaciones de interés.

Una vez recogidos los bidones, se trasladaron a la Facultad de Geología de la Universidad de Zaragoza, donde se determinó la concentración de la fracción insoluble de la deposición atmosférica. Para ello, se acondicionaron y pesaron filtros de microfibras de cuarzo de 47 mm de diámetro (tamaño de poro 0,4 μm) (Querol *et al.*, 2007), debidamente referenciados, en una microbalanza de precisión y se siguió un proceso de filtración en rampa, tras agitación de cada muestra. Se cuantificó el volumen de lluvia captado con probeta de 1000 ml, descontando en el registro el agua destilada añadida, y se determinó el sólido retenido en los filtros (al menos 2 filtros por cada muestra) mediante gravimetría en la microbalanza de precisión, tras su secado en desecador durante dos días, descontando la masa de dichos filtros pesados antes de la filtración. Al calcular la concentración de la fracción insoluble depositada por unidad de superficie, se dividió la masa de sólido retenido en los filtros por la superficie del embudo de muestreo. Teniendo en cuenta que el radio de los embudos que constituyen el equipo de muestreo es de 17 cm, estos ocupan una superficie ($\pi \cdot r^2$) de 0,091 m², excepto el embudo colocado en el Bosque de Orgi, cuyo radio es de 15 cm y por tanto ocupa una superficie de 0,071 m².

Una parte del lixiviado se almacenó en botellas de 250 ml y, en el caso de las muestras de zonas urbanas, industrial y agrícola, se derivó también una muestra de 100 ml. Estas botellas se enviaron a los laboratorios centrales del IGME en Tres Cantos (Madrid) para determinar, en el primer caso, la concentración de aniones (NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^-) y cationes (NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) en disolución mediante ICP-AES, y algunos metales pesados (Fe, Sb, Pb, Cu, V, Zn, Ni, Cd, entre otros) mediante análisis por ICP-MS y, en el segundo caso, el contenido en compuestos orgánicos volátiles, así como pesticidas y herbicidas mediante cromatografía de gases masas.

3.3. Caracterización magnética

Con el segundo filtro obtenido del muestreo de partículas atmosféricas se realizaron medidas de magnetismo de rocas en el Laboratorio de Geotransfer (Grupo de Investigación del Gobierno de Aragón), localizado en la Facultad de Geológicas de la Universidad de Zaragoza. La magnitud medida fue la susceptibilidad magnética por medio de un puente de susceptibilidad KLY3-S Kappabridge (AGICO) (Figura 7), aplicando una frecuencia e intensidad de campo de 875 Hz y 300 A/m, respectivamente.

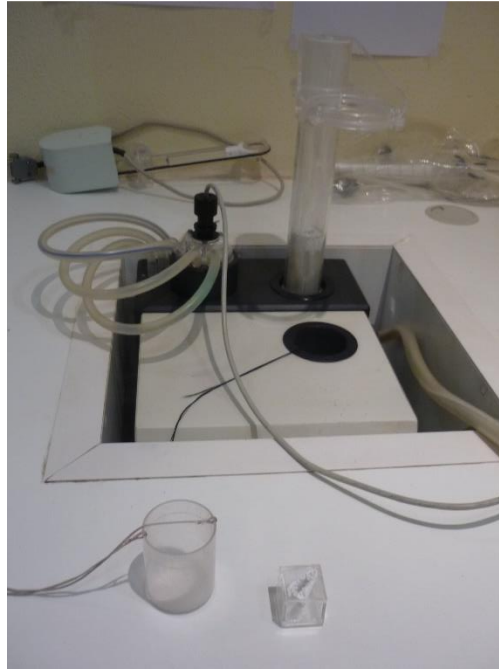


Figura 7. Puente de susceptibilidad KLY3-S Kappabridge (AGICO) utilizado para medir la susceptibilidad magnética. Fuente: Elaboración propia.

El procedimiento seguido para la medida de la susceptibilidad magnética comenzó con introducir cada filtro (uno por emplazamiento y periodo) en cubos transparentes de 8 cm³ como los que se muestran en la Figura 8.

La medida final de cada muestra resulta de tres medidas realizadas automáticamente por el puente de susceptibilidad KLY3-S: la primera sirve como tara y se trata de la medida de susceptibilidad del aire a temperatura ambiente, en la segunda medida se introduce inmediatamente la muestra, momento en el cual se mide la susceptibilidad, y en la tercera se vuelve a medir el aire sin muestra para estabilizar el equipo.



Figura 8. Filtros preparados para la medida de la susceptibilidad magnética. Fuente: Elaboración propia.

El programa utilizado para medir la susceptibilidad magnética en el KLY3-S es SUMEAN. Dado que los filtros son de microfibras de cuarzo, es decir, básicamente sílice (de masa considerable en comparación con la masa de polvo atmosférico a medir), constituyen material diamagnético suficiente para alterar la medida. Por consiguiente, en el software SUMEAN se tuvo en cuenta que la susceptibilidad de los filtros escogidos como blancos es negativa (alrededor de $-14,5 \cdot 10^{-6}$ (S.I.)), que se midió repetidamente en tres ocasiones antes de realizar cada tanda de medidas.

Una vez obtenida la susceptibilidad total de cada muestra (suma de las aportaciones de los minerales diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos), se dividió por la masa de cada filtro con material retenido (susceptibilidad por unidad de masa, en m^3/kg). Este parámetro permite homogeneizar los datos y establecer comparaciones entre las muestras (Mochales, 2006).

Por último, se ha calculado la desviación estándar para cada emplazamiento, según la siguiente relación (Estuardo, 2012):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x - \mu)^2}{(n - 1)}}$$

Donde x es el valor de susceptibilidad magnética por unidad de masa de cada muestra, μ es el valor promedio de susceptibilidad magnética por unidad de masa del conjunto de muestras y n es el tamaño de la muestra (en términos estadísticos, en este caso se dispone de 14 datos por emplazamiento).

3.4. Observación mineralógica preliminar

En la sede central del IGME en Madrid se ha observado al microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM-6010 PLUS/LA el tamaño (Figura 9), composición y morfología de los distintos minerales, incluidos los magnéticos, de una selección de muestras (ORD-8, MON-10 y ORD-17). En lo que se refiere a los minerales magnéticos, estos tres factores permitirán identificar su origen natural (polvo del Sáhara o polvo del suelo) o antrópico (Sagnotti, Taddeucci, Winkler & Cavallo, 2009).



Figura 9. Microscopio electrónico de barrido, modelo JEOL-JSM-6010 PLUS/LA. Fuente: Elaboración propia.

Previamente a la observación al microscopio electrónico de barrido se prepararon las muestras seleccionadas. Se recortó un pequeño fragmento de filtro y se colocó sobre un portaobjetos metálico de aluminio de superficie circular con un disco de carbono conductor de doble cara adhesiva. Se impregnaron dos bordes del filtro (no conductor) opuestos entre sí con grafito coloidal en alcohol (pintura de carbono conductor), con el fin de “hacer tierra” con el portaobjetos metálico y proteger la muestra de una sobrecarga durante la observación al microscopio electrónico de barrido (Nieto, 2010). Previamente a dicha observación, se realizó una primera exploración de las muestras bajo un microscopio estereoscópico Nikon SMZ 745T.

Para facilitar la inspección de las muestras al microscopio electrónico de barrido, evitando que se cargue su superficie y se deteriore la calidad de la imagen final (Rojas, 2012), es necesario hacerlas conductoras. Para ello, se suele aplicar una capa de unos 20 nm de un metal de elevado número atómico, preferentemente oro o una aleación de oro-paladio. Estos aportan una gran conductividad, emitiendo una señal más fuerte para formar la imagen, y además forman partículas tan finas que pasan inadvertidas en el microscopio electrónico de barrido (Nieto, 2010).

En este caso, se dispuso del recubridor de carbono Cressington Carbon Coater 108 carbon/A (Figura 10), que aplica el método de recubrimiento por pulverización, un

proceso relativamente rápido y el más utilizado. El equipo forma una nube de iones de argón y átomos de carbono descargados de una laminilla. Estos se depositan sobre la muestra de manera uniforme creando una superficie conductora (Nieto, 2010).



Figura 10. Recubridor de carbono Cressington Carbon Coater 108 carbon/A. Fuente: Elaboración propia.

Una vez preparada la muestra, se observa al microscopio electrónico de barrido. Este dispone de una serie de detectores (Mata, 2015) que permiten obtener una imagen de alta resolución de la topografía de la muestra y su composición superficial en una escala de grises, así como su composición química elemental (modo microanálisis). La observación se realizó en modo microanálisis con un voltaje de aceleración de 15 kV, diferencial de voltaje aplicado al filamento de tungsteno para acelerar los electrones primarios a su salida (Nieto, 2010).

Cabe destacar que, de la imagen obtenida en escala de grises, las figuras más brillantes corresponden a elementos con mayor número atómico, mientras que los de menor número atómico aparecen más oscuros, como los compuestos de carbono (Rojas, 2012).

3.5. Caracterización geoquímica

Con uno de los filtros obtenidos en cada muestreo y emplazamiento se determinó en la sede central del IGME en Madrid la concentración de elementos mayoritarios y traza por espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) y espectrometría de masas de plasma acoplado por inducción (ICP-MS), siguiendo el protocolo descrito en Querol *et al.* (2007). Consta de una digestión ácida de los filtros y la

determinación de unos 40 elementos mayoritarios. De las digestiones resultantes, los niveles de elementos traza se determinan mediante ICP-MS (Figura 11) e ICP-AES después de disolver completamente las muestras por medio de una digestión ácida en reactores cerrados de 60 ml de teflón, usando una mezcla HF:HNO₃:HClO₄, con la consiguiente evaporación de HF y la redisolución final con HNO₃.

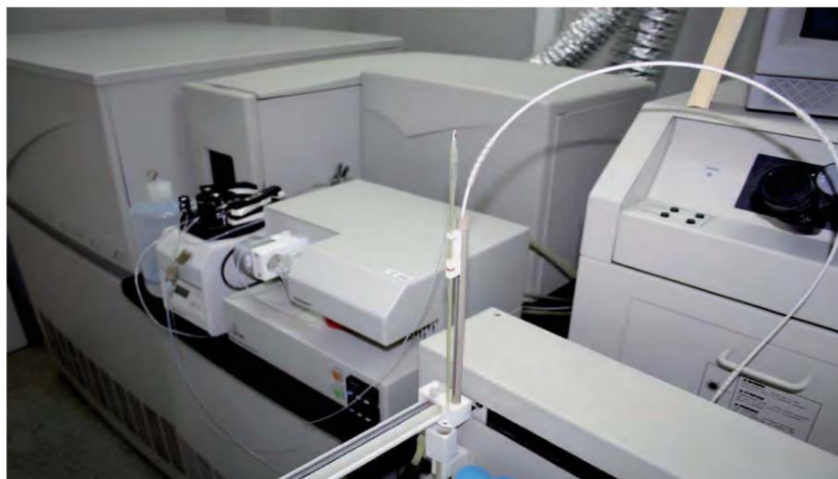


Figura 11. Equipo ICP-MS del Laboratorio de ICP-MS del IGME en su sede central en Madrid.

Fuente: IGME, 2008.

La cuantificación de unos 40 elementos mayoritarios y traza permitirá conocer los enriquecimientos que se observan desde los lugares remotos hasta las zonas urbanas, y en última instancia, evaluar la influencia de fuentes de contaminación atmosférica como el tráfico rodado y marítimo, la contribución marina y mineral, y otras fuentes más particulares.

3.6. Integración e interpretación de resultados

Se ha realizado un análisis de contribución de fuentes contaminantes con el modelo PMF 5.0 (Positive Matrix Factorization) de la US-EPA (United States Environmental Protection Agency), herramienta utilizada en estudios de contaminación atmosférica como el llevado a cabo para sentar las bases científico-técnicas del Plan Nacional de Mejora de la Calidad del Aire (Querol *et al.*, 2012).

Los modelos receptores como el PMF permiten la identificación y cuantificación de las fuentes que contribuyen a los niveles de partículas atmosféricas en una determinada zona de estudio (Querol, Viana, Alastuey & Moreno, 2013), agrupando las especies químicas en un número óptimo de factores (en este caso 7 factores en total) de acuerdo al grado de correlación entre sus niveles medios diarios. La identificación de las fuentes

de las partículas es posible mediante la interpretación de las asociaciones entre trazadores químicos de origen conocido de cada grupo o factor (Querol *et al.*, 2012).

Se partió de dos bases de datos:

- Fracción soluble de la deposición, en la que constan los emplazamientos, las fechas de cada periodo y el promedio de la masa depositada de cada especie química considerada (aniones, cationes, metales) por periodo de muestreo. Se han tenido en cuenta las muestras recogidas y analizadas hasta el periodo 20 (08/03/2017), con el fin de que la base de datos sea más extensa y permita al modelo obtener resultados más claros y fiables. Además, se ha incluido también el promedio para cada periodo de la masa total de la fracción insoluble depositada.
- Matriz de incertidumbres analíticas asociada a la anterior, que se ha calculado a partir de los límites de detección de los equipos utilizados en los análisis geoquímicos, de modo que:

$$\text{Si } \bar{m} > VLD: \quad \text{Incertidumbre} = \bar{m} \cdot 10\% + \frac{VLD}{2}$$

$$\text{Si } \bar{m} \leq VLD: \quad \text{Incertidumbre} = \bar{m} \cdot 20\% + \frac{VLD}{2}$$

Donde \bar{m} es el valor promedio por periodo de la masa de la especie química en miligramos, VLD es el valor límite de detección del equipo frente a cada especie química, y el porcentaje (10 y 20) es el margen de error asumido, de manera que en el segundo caso los datos son más inciertos (adaptación de Querol *et al.*, 2013).

Con estos datos, organizados por el PMF según el método de mínimos cuadrados, el modelo calcula el peso de cada uno de acuerdo a su incertidumbre. De este modo, se identificaron aquellas variables o especies químicas con un elevado porcentaje de valores inferiores al límite de detección analítico y con un valor del ratio señal/ruido reducido. Este parámetro estima si la variabilidad en la deposición experimental de cada especie química es estadísticamente real o está sujeta al “ruido” de la serie temporal, y por consiguiente la incertidumbre asociada es muy elevada y es preciso descartar dicha variable (Querol *et al.*, 2013). En base a los valores obtenidos con este parámetro se diferenciaron los siguientes tipos de especies químicas:

- Especies “fuertes”: ratio señal/ruido ≥ 2 (suelen estar presentes, más significativas)

- Especies “débiles”: $2 < \text{ratio señal/ruido} \leq 0,5$ (poco detectables, menos significativas)
- Especies no considerables: $\text{ratio señal/ruido} < 0,5$ (descartar por elevada incertidumbre, no significativas)

Se aplicó el modelo incluyendo las especies fuertes y débiles y se generaron los perfiles químicos con la contribución en masa de cada factor o tipo de fuente contaminante, junto con los marcadores correspondientes.

Se comprobó satisfactoriamente la precisión de los resultados del modelo comparando la masa de PM estimada, obtenida al sumar las contribuciones individuales de los factores, y la masa de PM resultado de la suma de las concentraciones obtenidas para cada una de las especies químicas, mediante la proximidad de la pendiente de la recta resultante a la unidad y la dispersión de los datos (Querol *et al.*, 2013).

Finalmente se calcularon las contribuciones medias en miligramos para cada emplazamiento, se dividieron por la superficie del embudo de muestreo para determinar la concentración depositada y se calcularon sus correspondientes porcentajes. Se clasificaron los 7 factores en función de su origen natural o antrópico:

- Fuentes naturales: polvo mineral africano, polvo mineral de origen regional y aerosoles marinos.
- Fuentes antrópicas: tráfico, combinación de actividad agrícola-ganadera e industrial, combustión de fueloil con influencia de barcos, polvo mineral regional + industrial.

El factor relativo al polvo mineral principalmente regional se incluyó en ambos grupos, puesto que su origen puede ser tanto por fenómenos naturales como por actividades antrópicas urbanas (Querol *et al.*, 2013). Así, se asumió que el 50% de la contribución de cada emplazamiento se debe a cada tipo de fuente (natural/antrópica), excepto en el caso de Zaragoza, que se consideró el 20% como fuente natural y el resto antrópica, dado que la fuente de resuspensión de origen regional en Zaragoza es mucho más elevada que en las otras ciudades estudiadas (hasta 4 veces superior), pero esta diferencia tan marcada no se observa si se comparan las zonas naturales, y por tanto se asume que la diferencia se debe a causas antrópicas.

3.7. Ensayo de ecotoxicología sobre la comunidad bacteriana edáfica

Para estudiar el impacto potencial de la deposición atmosférica sobre las comunidades microbianas aeróbicas presentes en el suelo, se ha expuesto un suelo “modelo” a las condiciones ambientales de cada punto de muestreo.

El Instituto Pirenaico de Ecología (IPE) de Zaragoza, perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), proporcionó suelo recogido en una explotación agrícola que no ha sufrido tratamientos con agroquímicos en los últimos 25 años (agricultura ecológica). Se rellenaron tiestos de plástico inocuo (polietileno tereftalato o PET) con 500 g de los primeros 20 cm del suelo tamizado en cedazo de 2 mm de poro, tras aplicar el método del cuarteo, y se colocaron dos en cada punto de muestreo: uno cubierto con tapa, protegido de la deposición pero con pequeñas hendiduras laterales que permitían el intercambio de gases, y otro abierto y expuesto a la deposición.

Tras 5 meses de exposición, de junio a noviembre de 2016, se analizaron en el IPE 23 muestras (2 por cada uno de los 12 emplazamientos de estudio, salvo el correspondiente al tiesto cerrado del Bosque de Orgi, que fue sustraído). En primer lugar, se realizó una extracción de biomasa bacteriana, siguiendo fundamentalmente el procedimiento de Muñiz, Lacarta, Pata, Jiménez & Navarro (2014):

Se pesaron 10 g de fracción fina de cada muestra de suelo fresco una vez homogeneizado y se diluyeron en 95 ml de agua ultrapura (Milli-Q). Se homogeneizaron en un matraz de 250 ml mediante agitación a 150 rpm durante 15 minutos en un agitador HORTS HT Labotron, e inmediatamente se midieron el pH, la conductividad y la salinidad con un pH-metro multiparamétrico (Orion Star A215 Thermo Scientific). Se pipeteó 10 ml de la suspensión homogeneizada en un tubo Falcon de 50 ml y se sonicó durante 1 minuto en un baño sonicador P Selecta Ultrasons para disgregar. Después, las muestras se centrifugaron durante 10 minutos a 1000 g en una centrifugadora Alresa Digicen y se pipeteó 9,5 ml del sobrenadante resultante en otro tubo Falcon, evitando la captación de sedimento. Al tubo con sedimento se añadió 10 ml de agua Milli-Q, seguido de nuevo de sonicación y centrifugación.

Con el fin de optimizar la extracción bacteriana, el procedimiento (resuspensión de suelo, sonicación y centrifugación) se reprodujo 5 veces en total, obteniendo finalmente 47,5 ml de sobrenadante de cada muestra de suelo y conservándose después a 4°C.

Para la inoculación y análisis microbiano, se pipeteó 22,5 ml de dicho volumen de sobrenadante en otro tubo Falcon y se filtró a través de microfibra de vidrio (filtro GF/F Whatman, con un tamaño de poro de 0,7 μm y 47 mm de diámetro). En cabina de flujo laminar y con una multipipeta, se tomó 100 μl de la disolución filtrada en cada uno de los 96 pocillos de una ECO MicroPlate Biolog (Figura 12).

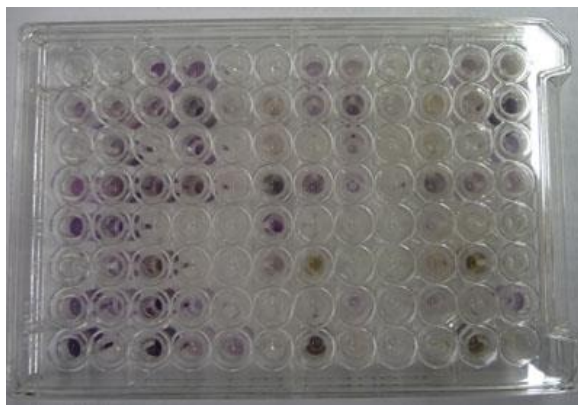


Figura 12. Biolog Ecoplate una vez incubada la muestra. Fuente: Elaboración propia.

La Biolog EcoPlate es una placa que contiene 31 de las fuentes de carbono más útiles para el análisis fisiológico de la comunidad bacteriana del suelo (Figura 13). Dichas fuentes se encuentran repetidas 3 veces para tener réplicas de los datos. El fundamento es que aparece un color púrpura cuando la comunidad puede utilizar la correspondiente fuente de carbono para su respiración, al reducir un tinte de tetrazolio. Así, las comunidades dan un patrón de reacción característico, una “huella metabólica”, que proporciona información acerca de las capacidades degradativas de la población bacteriana (Biolog, 2007).

Para determinar la actividad degradativa de carbono se partió de la densidad óptica (absorbancia por unidad de longitud) obtenida mediante espectrofotometría, con un lector de microplacas Biochrom Anthos 2010 ($\lambda=590$ nm) tras la inoculación, y luego al menos cada 24 horas durante 10 días. Las placas se incubaron en una cámara a 25°C en oscuridad (Muñiz *et al.*, 2014).

| | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| A1 Water | A2 β-Methyl-D-Glucoside | A3 D-Galactonic Acid γ-Lactone | A4 L-Arginine | A1 Water | A2 β-Methyl-D-Glucoside | A3 D-Galactonic Acid γ-Lactone | A4 L-Arginine | A1 Water | A2 β-Methyl-D-Glucoside | A3 D-Galactonic Acid γ-Lactone | A4 L-Arginine |
| B1 Pyruvic Acid Methyl Ester | B2 D-Xylose | B3 D-Galacturonic Acid | B4 L-Asparagine | B1 Pyruvic Acid Methyl Ester | B2 D-Xylose | B3 D-Galacturonic Acid | B4 L-Asparagine | B1 Pyruvic Acid Methyl Ester | B2 D-Xylose | B3 D-Galacturonic Acid | B4 L-Asparagine |
| C1 Tween 40 | C2 i-Erythritol | C3 2-Hydroxy Benzoic Acid | C4 L-Phenylalanine | C1 Tween 40 | C2 i-Erythritol | C3 2-Hydroxy Benzoic Acid | C4 L-Phenylalanine | C1 Tween 40 | C2 i-Erythritol | C3 2-Hydroxy Benzoic Acid | C4 L-Phenylalanine |
| D1 Tween 80 | D2 D-Mannitol | D3 4-Hydroxy Benzoic Acid | D4 L-Serine | D1 Tween 80 | D2 D-Mannitol | D3 4-Hydroxy Benzoic Acid | D4 L-Serine | D1 Tween 80 | D2 D-Mannitol | D3 4-Hydroxy Benzoic Acid | D4 L-Serine |
| E1 α-Cyclodextrin | E2 N-Acetyl-D-Glucosamine | E3 γ-Hydroxybutyric Acid | E4 L-Threonine | E1 α-Cyclodextrin | E2 N-Acetyl-D-Glucosamine | E3 γ-Hydroxybutyric Acid | E4 L-Threonine | E1 α-Cyclodextrin | E2 N-Acetyl-D-Glucosamine | E3 γ-Hydroxybutyric Acid | E4 L-Threonine |
| F1 Glycogen | F2 D-Glucosaminic Acid | F3 Itaconic Acid | F4 Glycyl-L-Glutamic Acid | F1 Glycogen | F2 D-Glucosaminic Acid | F3 Itaconic Acid | F4 Glycyl-L-Glutamic Acid | F1 Glycogen | F2 D-Glucosaminic Acid | F3 Itaconic Acid | F4 Glycyl-L-Glutamic Acid |
| G1 D-Cellobiose | G2 Glucose-1-Phosphate | G3 α-Ketobutyric Acid | G4 Phenylethylamine | G1 D-Cellobiose | G2 Glucose-1-Phosphate | G3 α-Ketobutyric Acid | G4 Phenylethylamine | G1 D-Cellobiose | G2 Glucose-1-Phosphate | G3 α-Ketobutyric Acid | G4 Phenylethylamine |
| H1 α-D-Lactose | H2 D,L-α-Glycerol Phosphate | H3 D-Malic Acid | H4 Putrescine | H1 α-D-Lactose | H2 D,L-α-Glycerol Phosphate | H3 D-Malic Acid | H4 Putrescine | H1 α-D-Lactose | H2 D,L-α-Glycerol Phosphate | H3 D-Malic Acid | H4 Putrescine |

Figura 13. Fuentes de carbono en una Biolog EcoPlate. Fuente: Biolog, 2007.

La evolución de la huella metabólica de cada muestra se normalizó, comparó y analizó mediante el índice AWCD de desarrollo de color (*Average Well Color Development*). Es un indicador de la actividad microbiana general (Silveira, Saran, de Melo & Alves, 2016), calculado según la siguiente relación (Cartwright, 2015):

$$AWCD = [\Sigma (C - R)]/n$$

Donde C es la densidad óptica del pocillo control sin sustrato de carbono (valor promedio de 3 réplicas de agua), R es la densidad óptica de los pocillos con sustrato de carbono (valor promedio de las 3 réplicas) y n, el número de sustratos de carbono (31) (Cartwright, 2015).

Dado que los resultados muestran una relación sigmoideal entre la densidad óptica y el tiempo, las curvas de AWCD frente al tiempo se ajustaron a un modelo no lineal siguiendo la función log-logística de cuatro parámetros (Muñiz *et al.*, 2014):

$$f(x_i(b, c, d, e)) = c + \frac{d - c}{1 + e^{(b(\log(x_i) - e))}} + \varepsilon_i$$

Donde b es la pendiente de la curva sigmoideal que indica la afinidad por los sustratos degradados, c es la asíntota inferior, d es la asíntota superior que representa la capacidad máxima de degradación y e es el tiempo empleado en alcanzar el 50% de la degradación máxima -TM₅₀- (Muñiz *et al.*, 2014). Cuanto menor es el tiempo medio de degradación, mayor es la capacidad de oxidación y mayor es la eficiencia en degradar los sustratos de carbono de la comunidad bacteriana muestreada.

Con los softwares libres R y RStudio se aplicaron ensayos estadísticos (t de Student), para evaluar la existencia de diferencias significativas entre muestras independientes y pequeñas (≤ 30) con distribución normal (test de Normalidad de Shapiro-Wilk previo) (Sánchez, 2015). Los 4 ensayos planteados evaluaron los resultados según:

- La exposición a la deposición atmosférica (tiesto abierto vs. cerrado).
- La tipología de emplazamiento:
 - Zona remota: Bosque de Orgi, Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido, Chiprana, Parque Natural del Montseny y Hospital Joan March en la Sierra de Tramontana.
 - Zona urbana: Pamplona, Zaragoza, Barcelona y Palma de Mallorca.
 - Zona agrícola: Ejea de los Caballeros y Almudévar.
 - Zona industrial: Monzón.
 - Zona control: Montañana (Zaragoza).
- La exposición a la deposición y la tipología del emplazamiento, es decir, el efecto de la deposición atmosférica sobre el tipo de zona (zona rural “abierto” y “cerrado”, urbana “abierto” y “cerrado”, etc.).
- La exposición a la deposición y cada emplazamiento, es decir, el efecto de la deposición sobre cada punto de muestreo del proyecto (Ordesa “abierto” y “cerrado”, Pamplona “abierto” y “cerrado”, etc.).

4. RESULTADOS

4.1. Episodios atmosféricos globales

En la Península Ibérica se suelen dar tres tipos de episodios atmosféricos globales principalmente: advección atlántica, polvo sahariano y recirculación regional. En menor medida se registra advección desde el continente europeo, muchas veces superpuesta a situaciones de cierta calma atmosférica (no es difícil que estos episodios se enmascaren en los escenarios de recirculación regional). En muy baja proporción se registran fenómenos de transporte de largo recorrido de masas de aire desde la zona mediterránea.

4.1.1. Advección desde el Atlántico

El transporte de masas de aire de largo recorrido desde el Atlántico, o advección atlántica, domina en todo el territorio español pero su influencia disminuye de oeste a este (Querol *et al.*, 2012).

Situación que produce el episodio atmosférico

Durante los meses de invierno el anticiclón de las Azores, que suele determinar la meteorología de la Península Ibérica, presenta su mínima intensidad y queda limitado al oeste sobre el Atlántico. Como consecuencia, borrascas procedentes de latitudes medias descienden hacia el norte peninsular, dando lugar a precipitaciones y vientos intensos en muchos casos y permitiendo así la entrada de aire atlántico hacia la Península Ibérica y la cuenca mediterránea. Esta situación favorece la depuración de la atmósfera, con la consecuente reducción de los niveles de concentración de partículas en el aire ambiente (Querol *et al.*, 2013).

Ejemplo de este fenómeno se produjo de manera más global durante el periodo del 9 al 22/11 de 2016 (periodo 12, Figura 14), aunque el episodio de advección desde el atlántico desde el sector suroeste desembocó en una potente intrusión de polvo sahariano sobre el este peninsular y las Islas Baleares a partir del día 22 de noviembre. Otros ejemplos, aunque se dieron alternados con otras situaciones, transcurrieron del 7 al 21/06 (periodo 1), del 3 al 16/08 (periodo 5) y del 14 al 27/09 (periodo 8).

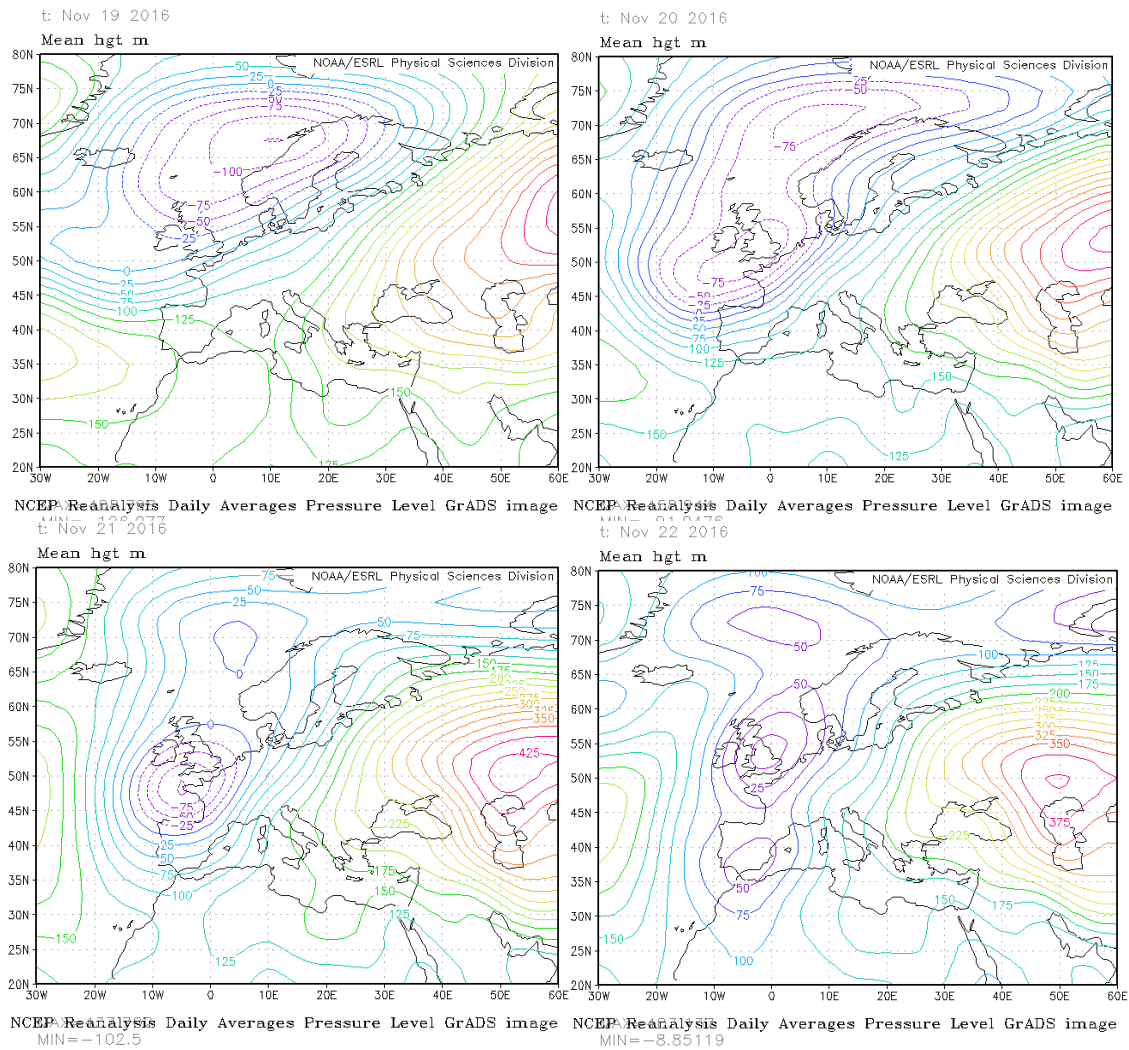


Figura 14. Dinámica atmosférica ocurrida en el periodo 12, con la presencia de una borrasca procedente del Atlántico norte. Altura geopotencial media a 1000 mb. Fuente: NCEP-NOAA/OAR/ESRL-PSD, 2017.

Esta situación atmosférica dio lugar en el periodo 12 a las precipitaciones, vientos y otros aspectos meteorológicos que se muestran en la Figura 15.

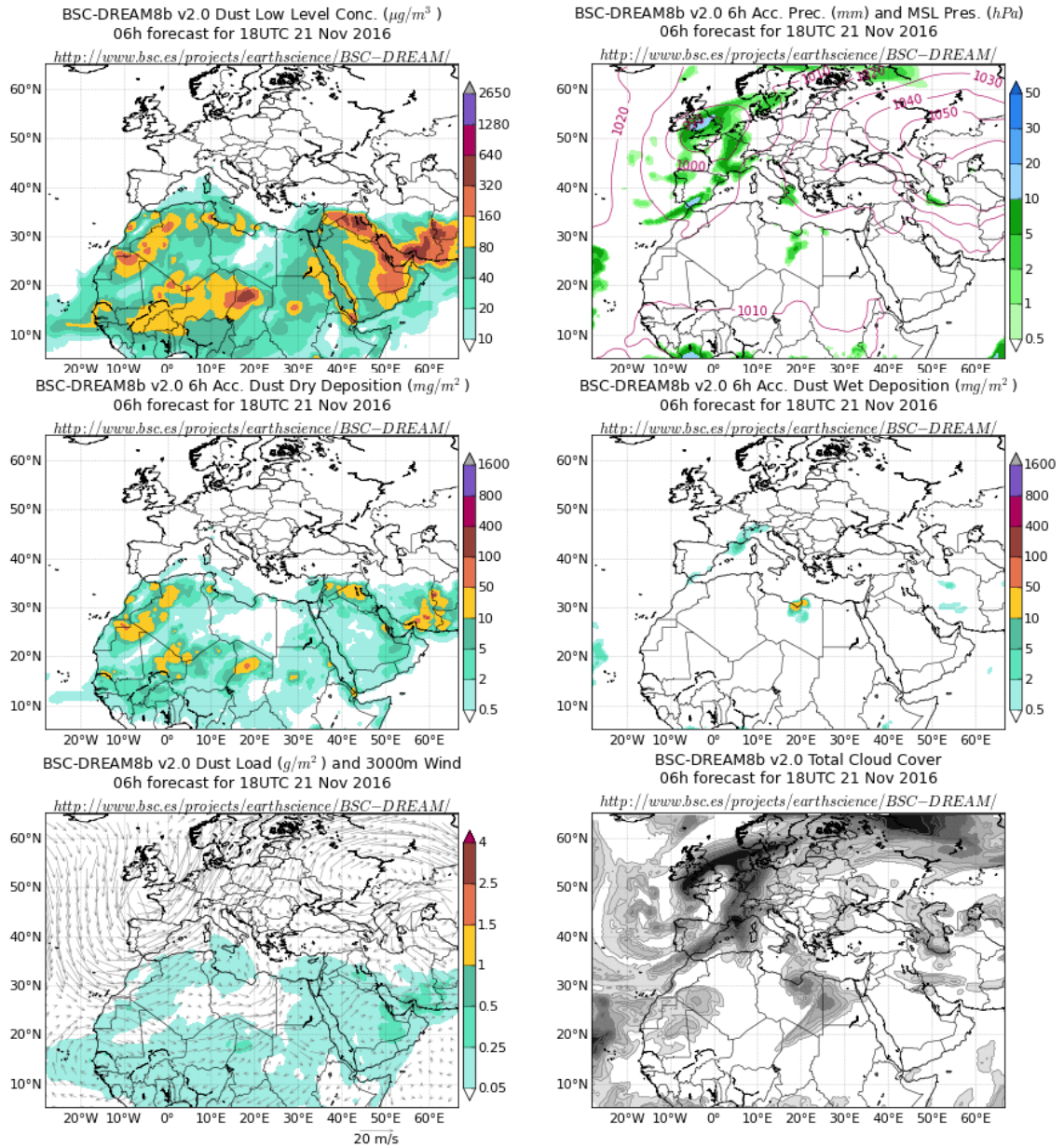


Figura 15. Para el 21/11/2016 (periodo 12): a la izquierda, concentración de polvo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), deposición seca (mg/m^2), carga de polvo (g/m^2) y sentido del viento (a 3000 m); a la derecha, precipitación acumulada (mm) y presiones atmosféricas (hPa), deposición húmeda (mg/m^2) y cubierta de nubes. Fuente: Barcelona Supercomputing Center, 2017.

En la Figura 16 se representa la gran dominancia del origen atlántico de las masas de aire que alcanzaron Zaragoza en el periodo 12.

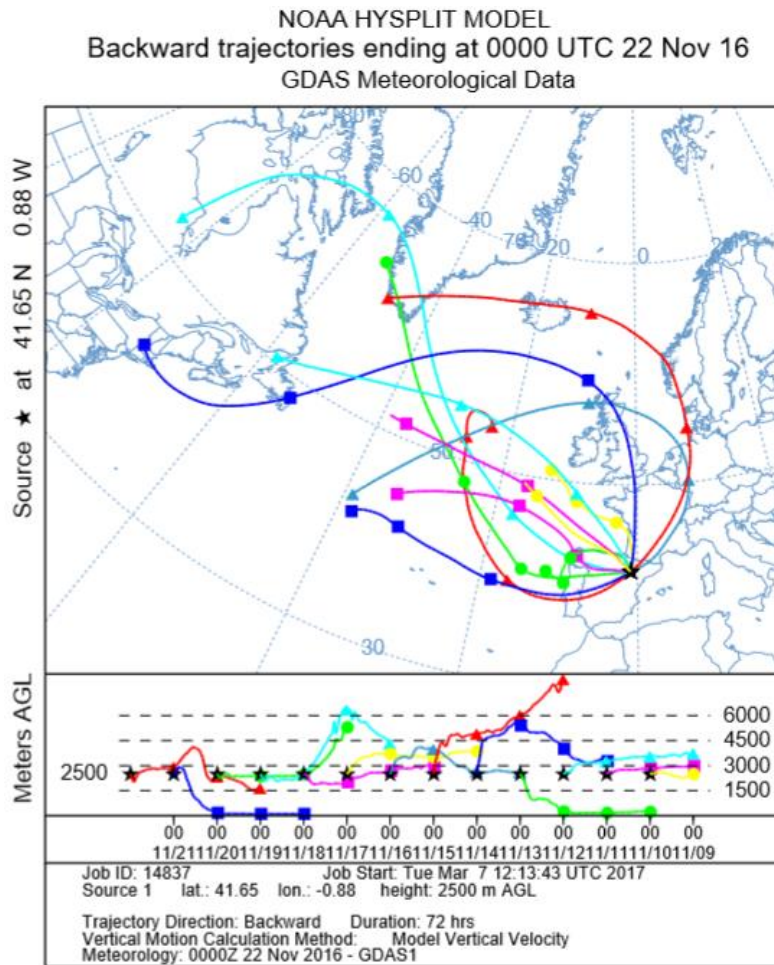


Figura 16. Retrotrayectorias (una por día, cada una desde 3 días antes) en Zaragoza entre el 9 y 22/11 de 2016 a 2500 m. Fuente: NOAA/ARL, 2017.

4.1.2. Intrusión de polvo sahariano

Las intrusiones de masas de aire sahariano se deben a procesos de advección desde el norte de África (Querol *et al.*, 2013), cuya influencia disminuye hacia el norte peninsular (Querol *et al.*, 2012). La elevada carga de aerosoles minerales que transportan estas masas de aire se liberan principalmente a la atmósfera desde regiones áridas y semiáridas del Sáhara y el Sahel, que son las regiones fuente norteafricanas más extensas (Pey *et al.*, 2013).

Cabe destacar que el aerosol mineral es el segundo contribuyente más abundante a las partículas atmosféricas a escala global, después del aerosol marino.

Situación que produce el episodio atmosférico

Hay diferentes mecanismos de transporte de polvo africano hacia la región de estudio. En general, la mayor parte de los episodios se registran en verano, si bien los

más intensos pero de corta duración suelen ocurrir en otoño e inicios de la primavera. Sobre las regiones fuente de polvo atmosférico se crean fuertes vientos en la superficie y procesos de convección a gran escala que elevan las partículas de polvo mineral a niveles atmosféricos de hasta 5 km. La mayor parte del polvo africano que se suspende a la atmósfera se exporta hacia el Atlántico. No obstante, una cantidad significativa alcanza el Mediterráneo occidental a cierta altura sobre el nivel del mar (a partir de unos 1500 m), a lo largo de un giro anticiclónico sobre el noroeste de África (Pey *et al.*, 2013). Durante el viaje de las masas de aire ricas en polvo en suspensión hacia el Norte van ocurriendo fenómenos de deposición de la materia mineral en la superficie, tanto por vía seca como húmeda (Querol *et al.*, 2013).

Ejemplos de episodios severos de transporte de polvo africano ocurrieron principalmente en los periodos del 26/10 al 08/11 (periodo 11) y del 23/11 al 06/12 (periodo 13). Otros episodios más moderados y alternados con otras situaciones se produjeron del 22/06 al 05/07 (periodo 2), del 20/07 al 02/08 (periodo 4) y del 17 al 30/08 de 2016 (periodo 6). Así, en este caso parecen ser menos intensos los periodos ocurridos en verano. En la Figura 17 se puede observar la dinámica atmosférica que tuvo lugar en el periodo 11.

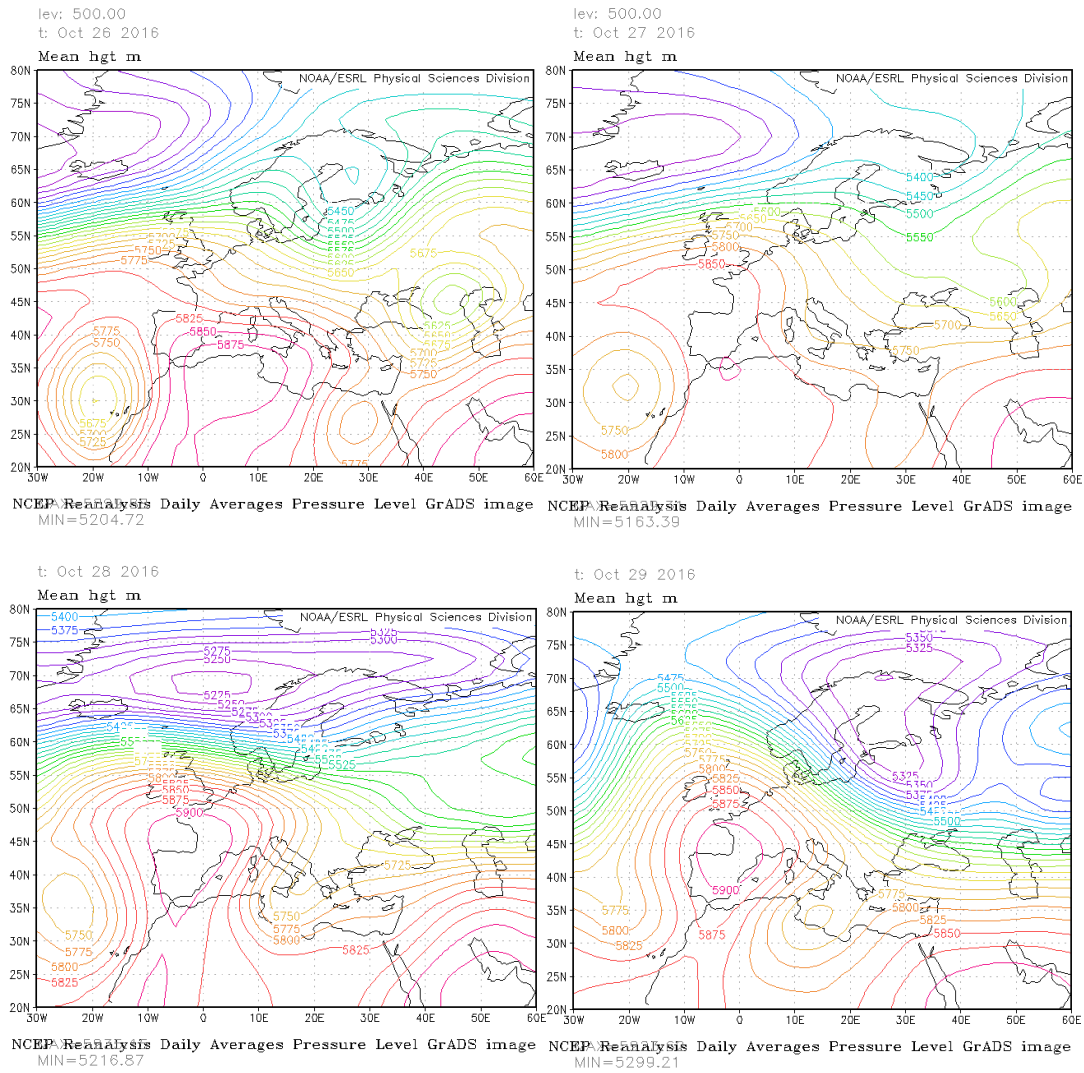


Figura 17. Dinámica atmosférica ocurrida en el periodo 11, con la presencia de un anticiclón procedente del norte de África. Altura geopotencial media a 500 mb. Fuente: NCEP-NOAA/OAR/ESRL-PSD, 2017.

La situación atmosférica de la Figura 18 dio lugar a las características meteorológicas y de intrusión de polvo africano de la Figura 29, que muestra la influencia en la Península.

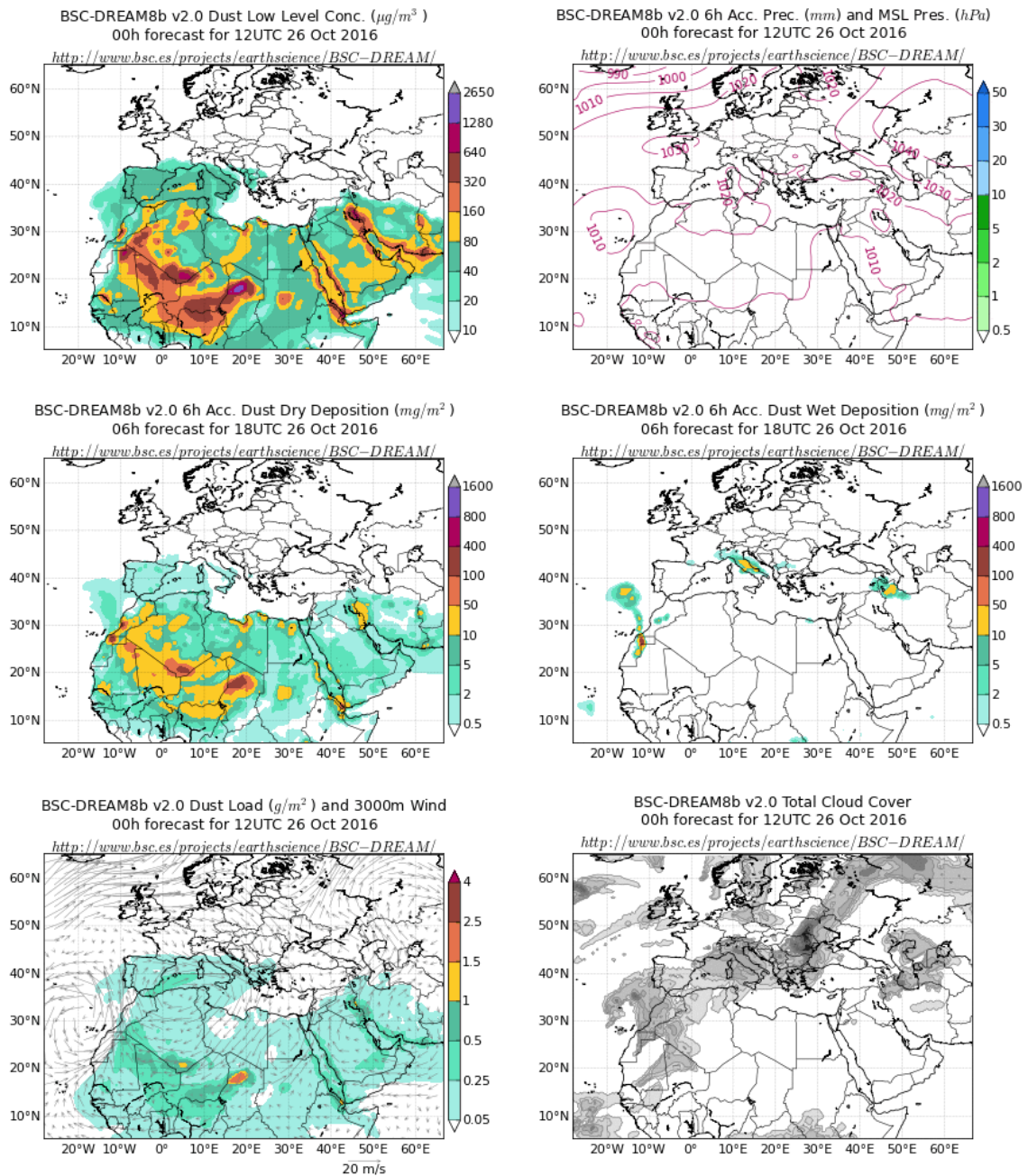


Figura 18. Para el 26/10/2016 (periodo 11): a la izquierda, concentración de polvo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), deposición seca (mg/m^2), carga de polvo (g/m^2) y sentido del viento (a 3000 m); a la derecha, precipitación acumulada (mm) y presiones atmosféricas (hPa), deposición húmeda (mg/m^2) y cubierta de nubes. Fuente: Barcelona Supercomputing Center, 2017.

Además, la procedencia de las masas de aire africanas en este ejemplo queda comprobada en la Figura 19, donde se reflejan las trayectorias de las masas de aire que alcanzaron la zona de estudio, en este caso Mallorca, durante el periodo 11.

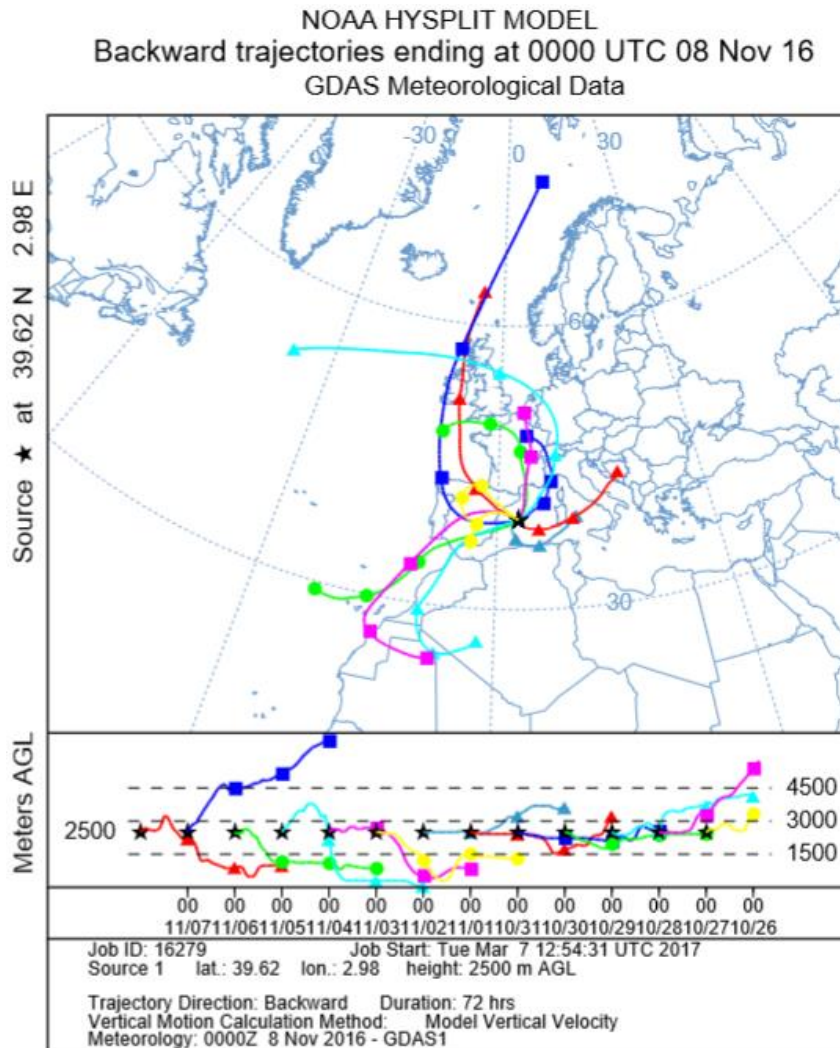


Figura 19. Retrotrayectorias (una por día, cada una desde 3 días antes) en Mallorca entre el 26/10 y el 08/11 de 2016 a 2500 m. Fuente: NOAA/ARL, 2017.

4.1.3. Recirculación regional

Los episodios de recirculación regional son más frecuentes a medida que disminuye la influencia atlántica. De este modo, las regiones del centro y sur peninsular, el arco Mediterráneo y las islas Baleares son las zonas en las que con mayor incidencia y recurrencia se producen estas situaciones (Querol *et al.*, 2012).

Situación que produce el episodio atmosférico

Durante los meses de primavera y sobre todo de verano, el anticiclón de las Azores alcanza su máxima intensidad y se extiende desde el Atlántico Norte hacia Europa Occidental, afectando a la Península Ibérica. Esta situación ocasiona la ausencia generalizada de advección a escala sinóptica, como consecuencia de los débiles

gradientes de presión o pantanos barométricos atmosféricos. A escala regional, debido a las elevadas temperaturas, se activan flujos de viento a menor escala, como las brisas de mar y ladera con direcciones opuestas según el momento del día, y los flujos mesoescalares, muy condicionados por el desarrollo de la baja térmica ibérica (Querol *et al.*, 2013).

Si estos episodios se producen especialmente en los meses fríos, suelen verse asociados a episodios de contaminación antrópica local en zonas urbanas e industriales (Querol *et al.*, 2012; Querol *et al.*, 2013).

En 2016 ocurrió un episodio prolongado de estas características en verano (Figura 20), del 31/08 al 13/09 (periodo 7), y otro en invierno, del 7 al 20/12 (periodo 14), aunque este último también se vio mezclado con otras situaciones atmosféricas.

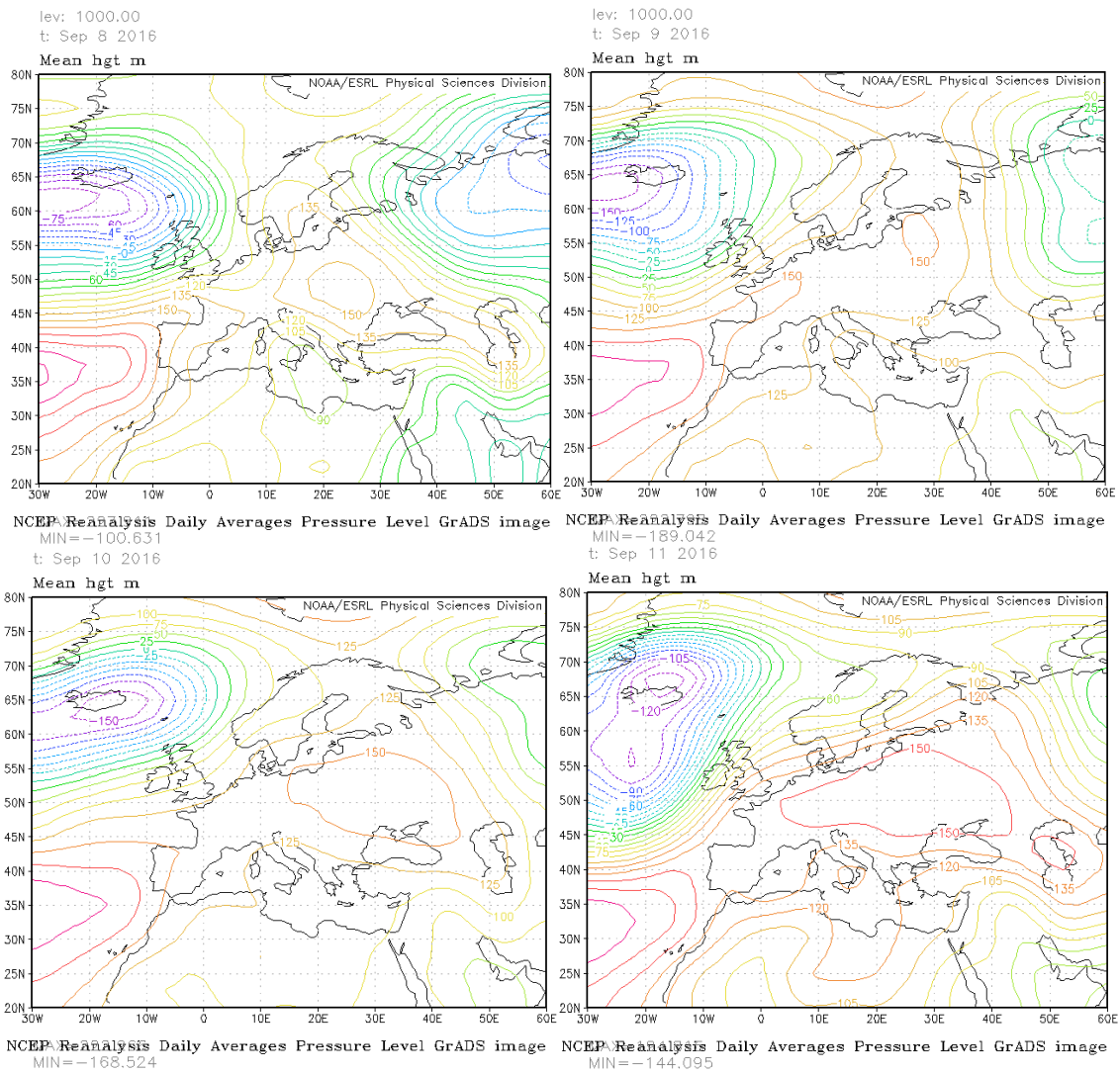


Figura 20. Dinámica atmosférica ocurrida en el periodo 7, con la presencia del anticiclón de las Azores. Altura geopotencial media a 1000 mb. Fuente: NCEP-NOAA/OAR/ESRL-PSD, 2017.

A partir de este escenario atmosférico de no-advención y estabilidad se originó la situación que se muestra en la Figura 21.

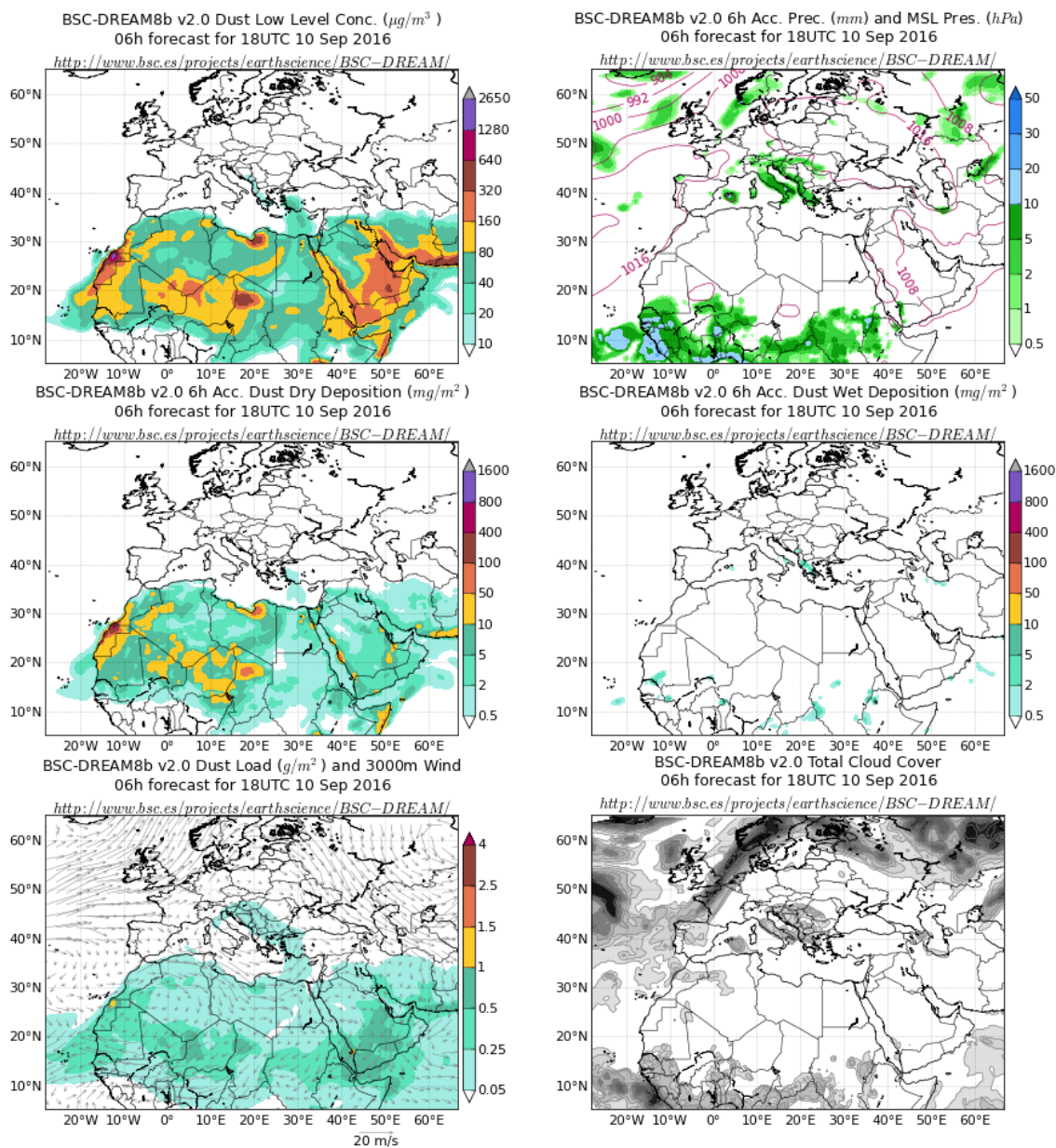


Figura 21. Para el 10/09/2016 (periodo 7): a la izquierda, concentración de polvo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), deposición seca (mg/m^2), carga de polvo (g/m^2) y sentido del viento (a 3000 m); a la derecha, precipitación acumulada (mm) y presiones atmosféricas (hPa), deposición húmeda (mg/m^2) y cubierta de nubes. Fuente: Barcelona Supercomputing Center, 2017.

En la Figura 22, que complementa la información anterior, se pueden observar las relativamente cortas trayectorias que recorrieron las masas de aire hasta Pamplona, en su mayoría dentro de los límites de la zona considerada regional.

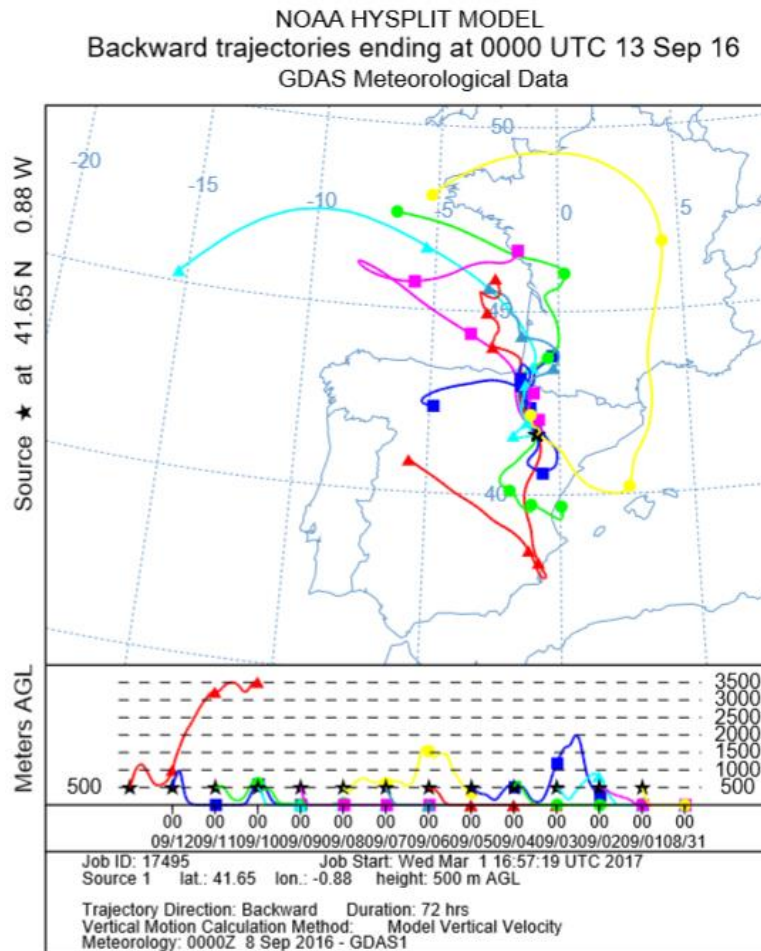


Figura 22. Retrotrayectorias (una por día, cada una desde 3 días antes) en Pamplona entre el 31/08 y el 13/09 de 2016 a 500 m. Fuente: NOAA/ARL, 2017.

4.1.4. Advección desde Europa

El transporte de masas de aire desde el continente europeo se registra con una mayor incidencia en la zona norte y este de la Península Ibérica y las Islas Baleares (Querol *et al.*, 2012).

Situación que produce el episodio atmosférico

A escala sinóptica, en el primer trimestre del año o en meses como Septiembre y Octubre, puede tener lugar a través de un anticiclón situado sobre las Islas Británicas o una borrasca sobre el Mediterráneo la advección de masas de aire procedentes del continente europeo, que se caracterizan por ser frías y secas debido a su carácter continental. No suele producirse precipitación, aunque a veces en la fachada mediterránea o en el norte de las islas Baleares sí ocurren. Si los flujos de viento no son muy intensos, los niveles de partículas en superficie aumentan por las emisiones de

fuentes principalmente locales. No obstante, alcanzan la Península partículas desde regiones altamente industrializadas del centro y este de Europa, fundamentalmente compuestos secundarios tales como sulfatos, aunque, dado que su granulometría es submicrométrica, su incidencia en los niveles de material particulado es muy pequeña. Así, las dos fuentes, europea y local, se solapan (Querol *et al.*, 2013).

En este caso, el ejemplo más generalizado de 2016 fue el periodo comprendido entre el 7 y 20/12 (periodo 14, Figura 23), aunque también tuvo influencia de otro tipo de episodios. Otro episodio que en menor medida tuvo influencia europea transcurrió del 28/09 al 11/10 (periodo 9).

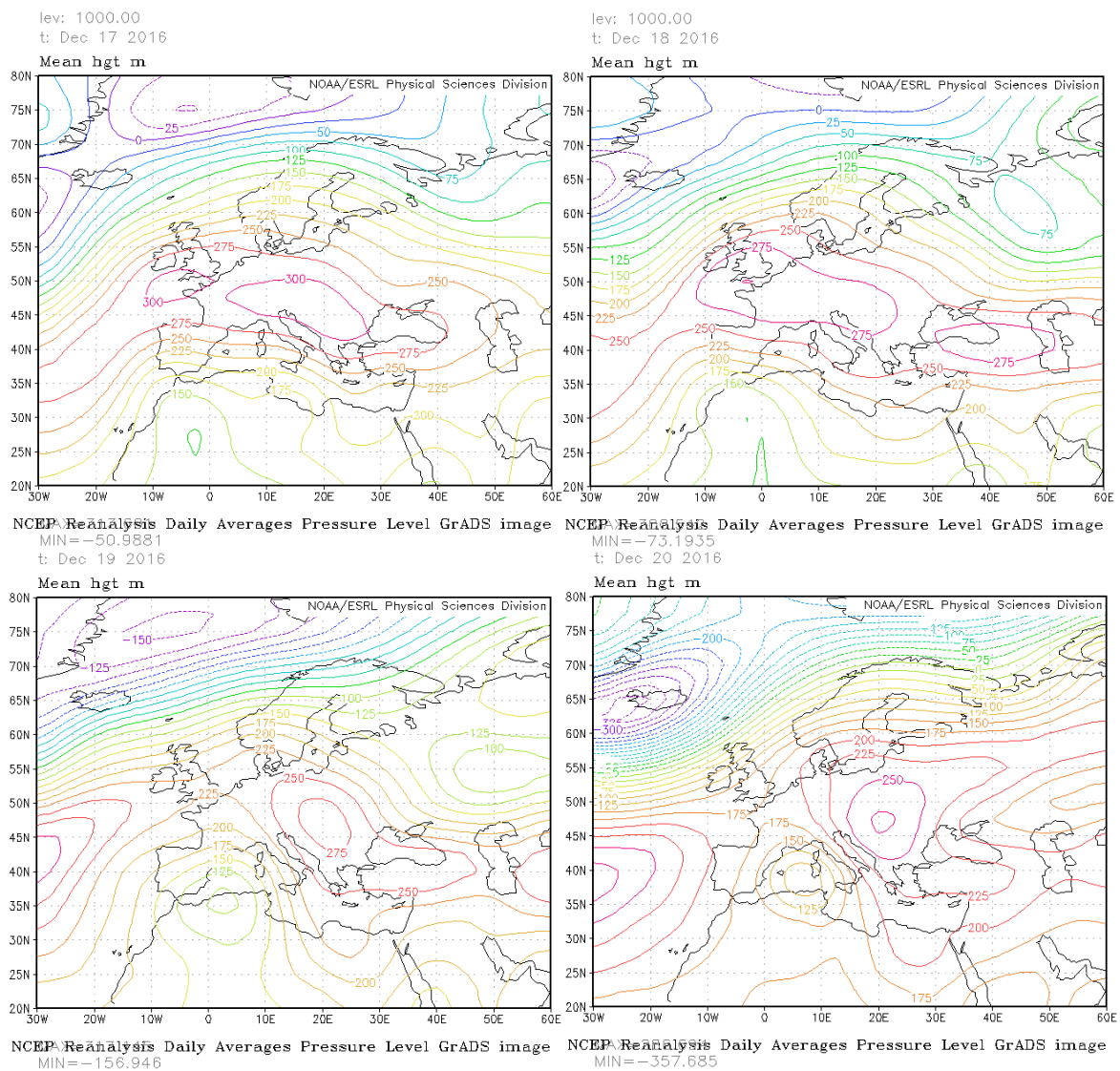


Figura 23. Dinámica atmosférica ocurrida en el periodo 14, con la presencia de un anticiclón sobre Gran Bretaña y Europa Central, y la posterior formación de una borrasca en el Mediterráneo. Altura geopotencial media a 1000 mb. Fuente: NCEP-NOAA/OAR/ESRL-PSD, 2017.

El periodo 14 tiene influencia tanto europea como regional y norteafricana, por lo que en los mapas de deposición de la Figura 24 se aprecia una ligera carga de polvo africano en el noreste peninsular, además de otros aspectos meteorológicos como la ausencia de precipitaciones en la zona de estudio, efecto de la situación anticiclónica, y la baja intensidad del viento.

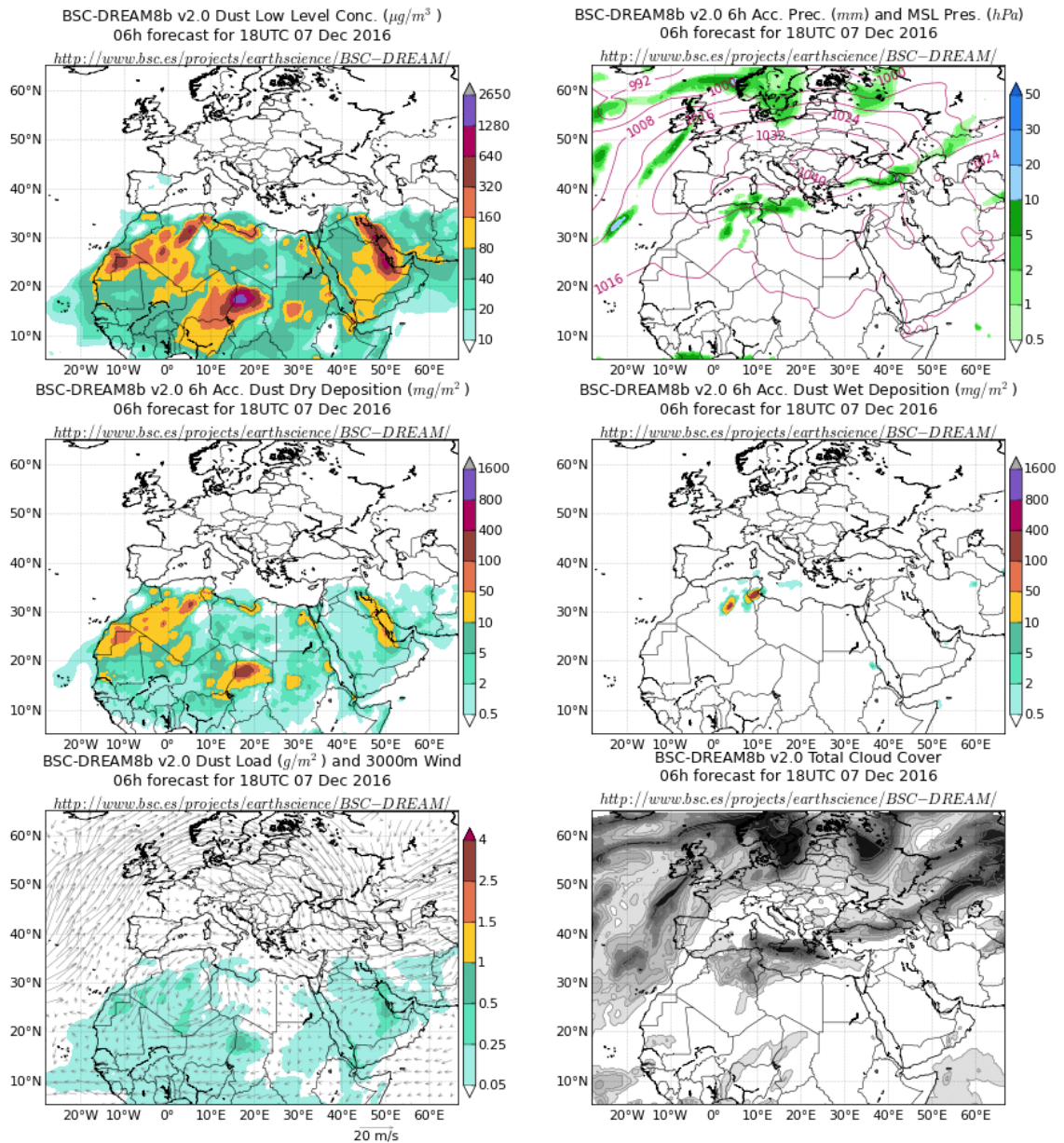


Figura 24. Para el 07/12/2016 (periodo 14): a la izquierda, concentración de polvo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), deposición seca (mg/m^2), carga de polvo (g/m^2) y sentido del viento (a 3000 m); a la derecha, precipitación acumulada (mm) y presiones atmosféricas (hPa), deposición húmeda (mg/m^2) y cubierta de nubes. Fuente: Barcelona Supercomputing Center, 2017.

La convergencia principalmente de estas tres masas de aire diferentes en el periodo 14 se puede observar en la Figura 25.

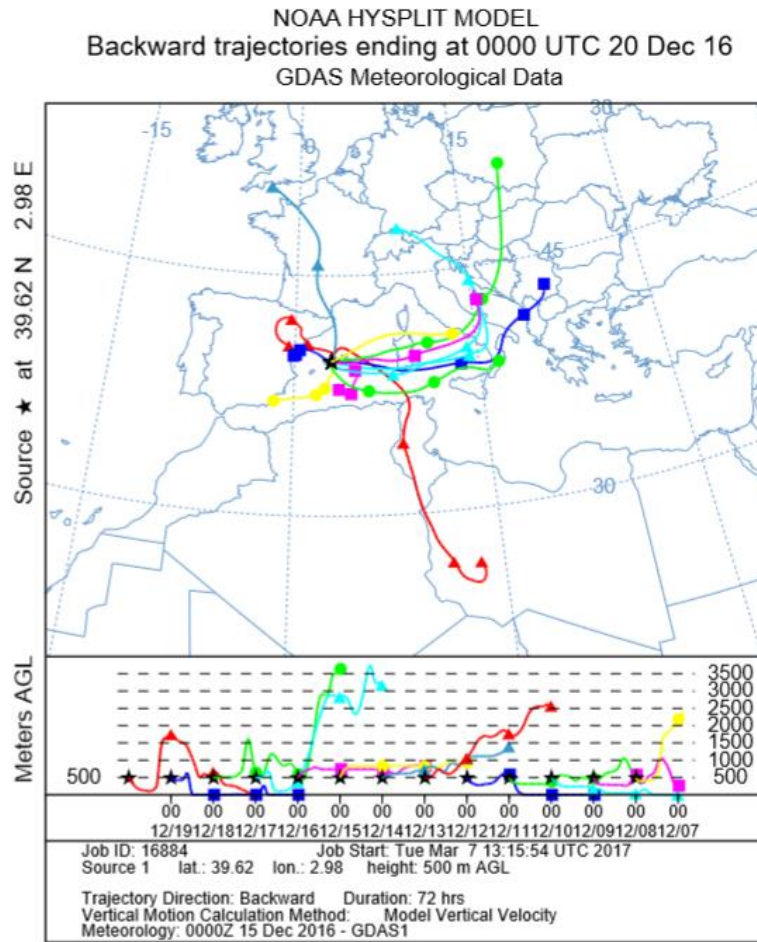


Figura 25. Retrotrayectorias (una por día, cada una desde 3 días antes) en Mallorca entre el 7 y el 20/12 a 500 m. Fuente: NOAA/ARL, 2017.

4.1.5. Origen dominante de las masas de aire en las zonas de estudio DONAIRE

A partir del cálculo de las retrotrayectorias de masas de aire y los mapas de polvo africano se han obtenido los porcentajes globales en los que ha influido el origen (africano, atlántico, regional, europeo) de dichas masas sobre las zonas de estudio en 2016, a 500 y 2500 metros sobre el nivel del mar (Anexo 4). Predomina la influencia atlántica, seguida de la regional y la norteafricana por procesos lentos, mientras que la europea y la norteafricana por advección son menores.

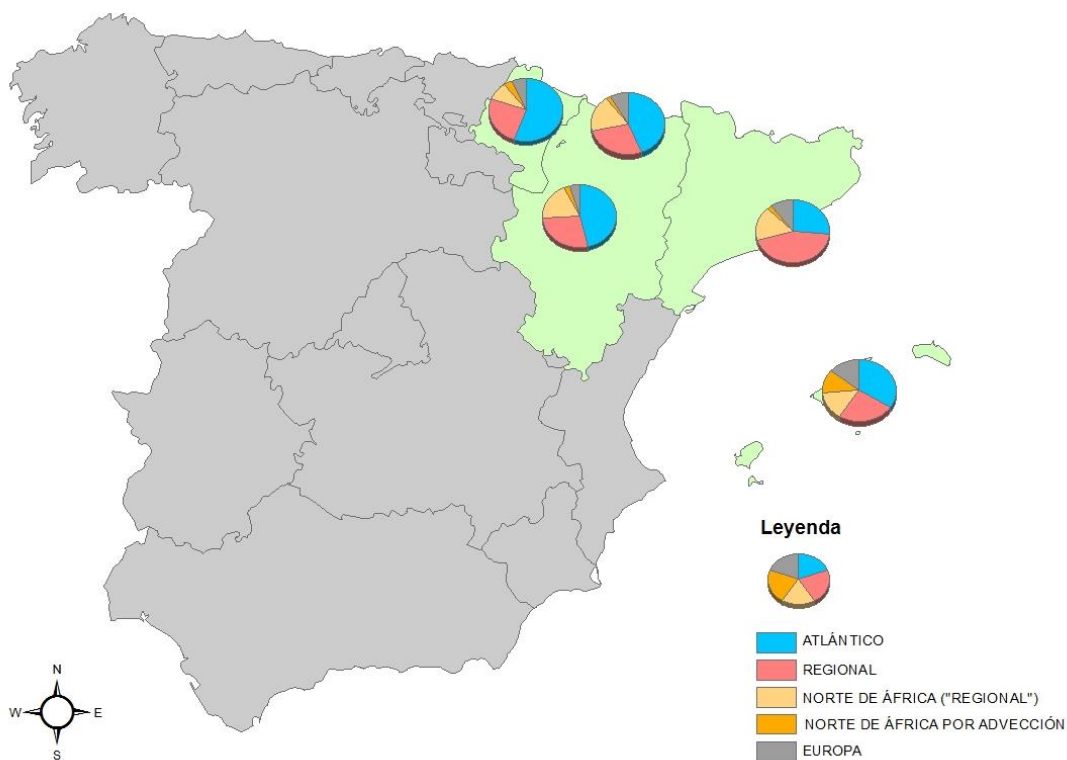


Figura 27. Origen (%) de las masas de aire a 500 msnm en la zona de estudio en 2016. Fuente: Elaboración propia a partir de cartografía BASE SIANE del Instituto Geográfico Nacional.

En la Figura 27 se representan geográficamente los resultados del Anexo 4 correspondientes a 500 msnm. Se observa que, excepto en Baleares, la influencia atlántica disminuye de oeste a este y aumenta la regional. En cambio, la europea disminuye de este a oeste. En cuanto a la influencia norteafricana, la producida por procesos de advección es muy superior en Baleares y mínima en Barcelona y el Pirineo central (11% y 2%, respectivamente). El resto (NAF_{reg}), presenta máximos relativos en Aragón (18% en Zaragoza y 17% en Torla) y el mínimo en Navarra (9%).

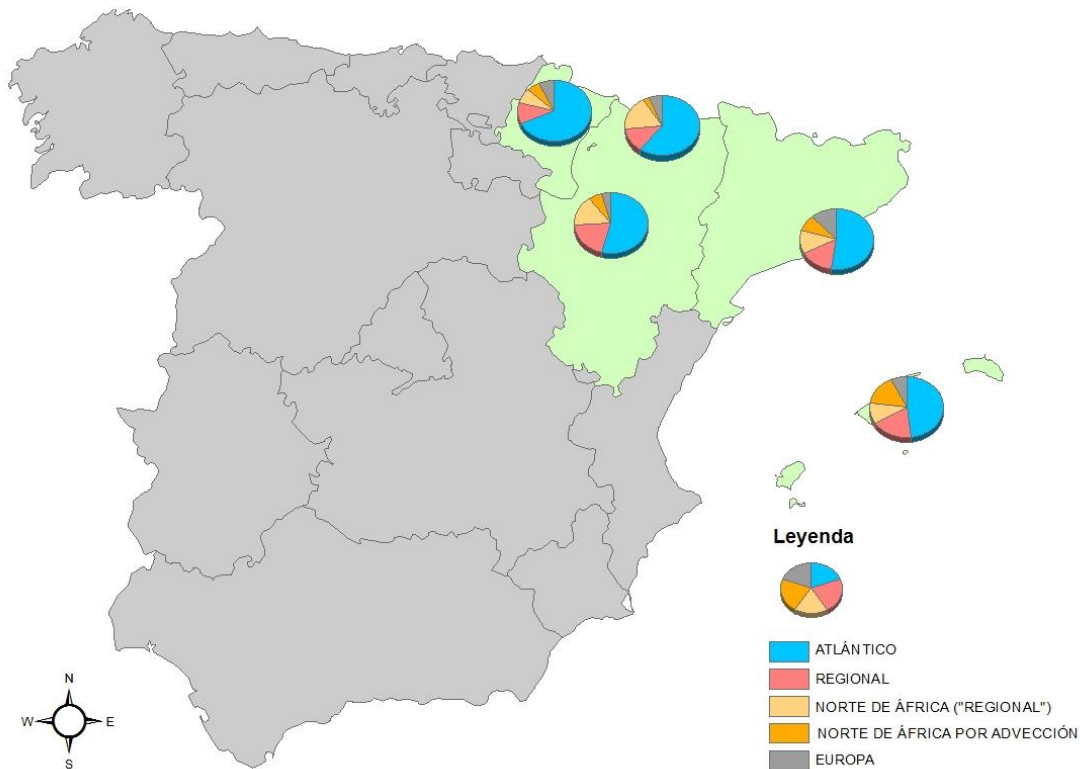


Figura 28. Origen (%) de las masas de aire a 2500 msnm en la zona de estudio en 2016. Fuente: Elaboración propia a partir de cartografía BASE SIANE del Instituto Geográfico Nacional.

En la Figura 28 se muestra la representación sobre 2500 msnm. En este caso se acentúa la influencia atlántica y se cumple una disminución hacia el este. El porcentaje de origen regional ahora es mayor en Zaragoza y Baleares (ambos 19%) y europeo, en Barcelona (13%). Con respecto a la procedencia norteafricana de las masas de aire, se puede deducir un gradiente creciente hacia el sur, de manera que, por advección, existe una influencia más frecuente en Baleares (15%) y menor en Torla (3%). Sin embargo, en el denominado NAF_{reg} no parece darse un gradiente claro, registrándose de nuevo frecuencias máximas relativas en Aragón (17% en Torla y 15% en Zaragoza) y mínima en Navarra (7%).

4.2. Estudio magnético

Tal y como se ha explicado anteriormente en *Material y métodos*, la susceptibilidad magnética permite estudiar, a través del contenido mineral, el origen natural y antrópico de un material (Mochales, 2006). La susceptibilidad magnética de los filtros con partículas atmosféricas insolubles retenidas se midió por medio de un puente de susceptibilidad KLY3-S Kappabridge (AGICO), y se dividió por la masa de cada filtro,

normalizando así los datos en términos de susceptibilidad por unidad de masa (en adelante, SM).

En este apartado se analizará en primer lugar la SM de las muestras de los emplazamientos de estudio de la Comunidad Autónoma de Aragón, y en segundo lugar, la de los emplazamientos remotos y urbanos de la totalidad de la zona de estudio del proyecto DONAIRE. No obstante, las muestras de Monzón en el periodo 1, Ejea de los Caballeros en el periodo 14 y el Bosque de Orgi en los periodos 3 y 4 fueron sustraídas y no ha sido posible tomar sus medidas.

4.2.1. Análisis de la susceptibilidad por unidad de masa de los emplazamientos estudiados en Aragón

Una vez medida la susceptibilidad magnética de los filtros se introdujeron en el software SUMEAN los valores de masa retenida en dichos filtros (Anexo 3).

De este modo se normalizaron los datos, determinando la SM para cada periodo de muestreo, cuyos valores vienen recogidos en la Tabla 3, además de los valores promedios de los 14 periodos de muestreo y su correspondiente desviación estándar.

Según la Tabla 3, únicamente presentan valores de SM negativa el Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido en los periodos 5 (del 3 al 16 de agosto de 2016), con $-1.321 \text{ m}^3/\text{kg}$, y 9 (del 28 de septiembre al 11 de octubre), con $-1.352,1 \text{ m}^3/\text{kg}$, y Ejea de los Caballeros en los periodos 3 (del 6 al 19 de julio), con $-660,8 \text{ m}^3/\text{kg}$, y 10 (del 12 al 25 de octubre), con $-890 \text{ m}^3/\text{kg}$. Esto indica la predominancia de material diamagnético en las muestras recogidas en dichos casos.

Tabla 3. Susceptibilidad (en m^3/kg) calculada para las muestras recogidas en Aragón en 2016.

| Periodo | Zaragoza | Ordesa | Chiprana | Monzón | Almudévar | Ejea C. |
|---------|----------|---------|----------|--------|-----------|---------|
| 1 | 1943,2 | 1957,8 | 766,6 | - | 1786,1 | 98,7 |
| 2 | 1806 | 1504,0 | 1550,1 | 1363,0 | 685,5 | 1158,8 |
| 3 | 1278,9 | 474,0 | 904,0 | 1455,5 | 560,0 | -660,8 |
| 4 | 1061,4 | 444,0 | 1226,4 | 985,5 | 511,2 | 621,3 |
| 5 | 1208,3 | -1321,0 | 798,0 | 1991,8 | 663,3 | 361,1 |
| 6 | 818,5 | 2139,6 | 778,7 | 1233,9 | 540,0 | 167,7 |
| 7 | 1555,7 | 1983,6 | 1714,8 | 1080,4 | 4961,2 | 544,6 |

| | | | | | | |
|--|---------|---------|---------|--------|--------|--------|
| 8 | 1410,1 | 2486,8 | 1217,6 | 1439,1 | 2586,4 | 447,5 |
| 9 | 2661,2 | -1352,1 | 1936,8 | 1515,3 | 1458,6 | 507,4 |
| 10 | 3100,2 | 1542,1 | 1026,7 | 1683,8 | 1946,7 | -890,0 |
| 11 | 9674,9 | 2471,4 | 4919,0 | 4769,7 | 4910,0 | 1841,7 |
| 12 | 2119,0 | 13490,0 | 9707,2 | 6060,8 | 4791,8 | 3904,6 |
| 13 | 8499,8 | 1688,1 | 2527,0 | 4942,7 | 2025,9 | 2016,5 |
| 14 | 13157,8 | 9597,9 | 10881,5 | 5886,8 | 3251,5 | - |
| Promedio (\bar{x}) | 3592,5 | 2650,4 | 2853,9 | 2646,8 | 2191,3 | 778,4 |
| Desviación estándar (σ) | 3881,1 | 4037,1 | 3339,5 | 1964,3 | 1680,4 | 1248,6 |

Por lo general, se han registrado valores de SM bajos (menores o próximos a 1.000 m³/kg) en al menos 5 de los 6 emplazamientos del periodo 3 al 6, es decir, de 6 de julio al 30 de agosto. Por el contrario, se producen incrementos (con valores próximos o superiores a 4.000 m³/kg) especialmente en los periodos 11, 12 y 14 (del 26 de octubre al 22 de noviembre y del 7 al 20 de diciembre) en al menos 4 de los 6 emplazamientos. De hecho, los máximos de SM corresponden al periodo 12 (del 9 al 22 de noviembre) en Ordesa, con 13.490 m³/kg, y al periodo 14 (del 7 al 20 de diciembre) en Zaragoza, con 13.157,8 m³/kg, y Chiprana, con 10.881,5 m³/kg. Estos últimos valores tan elevados de susceptibilidad se pueden asociar a una presencia más importante de minerales ferromagnéticos en las muestras, que podría deberse a la influencia de polvo sahariano en las zonas y periodos citados.

En cuanto al promedio de la SM de los 14 periodos de muestreo de cada emplazamiento, se encuentra en primer lugar Zaragoza, alcanzando un valor de 3.592,5 m³/kg, seguido de Chiprana con 2.853,9 m³/kg, Ordesa y Monzón (alrededor de 2.600 m³/kg), Almudévar (2.191,3 m³/kg) y finalmente Ejea de los Caballeros, que desciende a una susceptibilidad de 778,4 m³/kg.

La dispersión de los valores de Ejea es la menor ($\sigma = 1.248,6$ m³/kg), al contrario que en Ordesa ($\sigma = 4.037,1$ m³/kg), lo cual refleja, en este caso, que en Ordesa se ha producido una influencia más importante de los episodios atmosféricos diversos que hayan ocurrido en 2016, mientras que Ejea no se ha visto tan afectada por dichos eventos.

En términos globales de Aragón cabe destacar una evolución de la SM (Figura 29) que comienza en los meses de verano (inicio de julio) con valores más bajos e

incrementa notablemente desde mediados del otoño de 2016 (final de octubre), en especial en Zaragoza, Ordesa, Chiprana y, en menor medida, Monzón. Almudévar supone una excepción en verano con respecto al resto de emplazamientos, presentando un pico máximo en el periodo 7 (con un valor de susceptibilidad de 4.961,2 m³/kg), que comprende del 31 de agosto al 13 de septiembre.

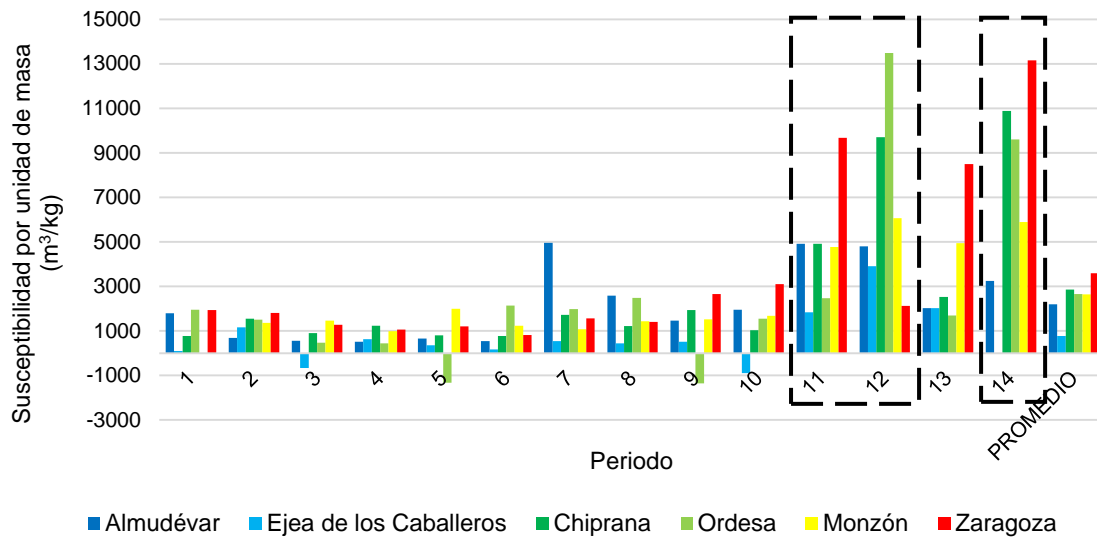


Figura 29. Evolución de la susceptibilidad (en m³/kg) en las zonas aragonesas consideradas en el proyecto DONAIRE.

4.2.2. Análisis de la susceptibilidad por unidad de masa de todas las zonas remotas y urbanas de estudio

En el caso del resto de Comunidades Autónomas de estudio en el proyecto DONAIRE, los valores de masa retenida en los filtros medidos se muestran en el Anexo 3 y los resultados de SM para cada periodo de muestreo, en la Tabla 4.

Tabla 4. Susceptibilidad (en m³/kg) calculada para las muestras recogidas en Navarra, Cataluña y Baleares en 2016.

| Periodo | Pamplona | Orgi | Barcelona | Montserrat | Palma de Mallorca | Hospital Joan March |
|---------|----------|--------|-----------|------------|-------------------|---------------------|
| 1 | 5864,6 | 1609,3 | 5438,5 | 1211,0 | 6505,1 | 1248,2 |
| 2 | 2812,4 | 297,7 | 5327,5 | 827,8 | 2856,6 | 1786,4 |
| 3 | 2117,6 | - | 3415,1 | -152,0 | 5324,3 | 1090,1 |
| 4 | 7194,8 | - | 1545,0 | 1054,6 | 4396,2 | 2285,7 |

| | | | | | | |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
| 5 | 3178,8 | - | 4649,9 | -1495,0 | 5752,4 | 1295,7 |
| 6 | 3084,2 | -632,4 | 5478,6 | 1422,4 | 8380,7 | 1883,2 |
| 7 | 8574,5 | 1059,1 | 5029,7 | 13878,5 | 8456,1 | 3239,4 |
| 8 | 3653,2 | 477,0 | 7231,0 | 3268,7 | 18488,6 | 5765,7 |
| 9 | 6249,6 | 4403,6 | 2945,4 | 2284,1 | 7407,2 | 918,1 |
| 10 | 6702,1 | 4027,4 | 7442,0 | 2502,8 | 4230,0 | 872,7 |
| 11 | 8003,4 | 3582,0 | 7930,3 | 5776,4 | 8123,1 | 4183,7 |
| 12 | 3878,4 | 2882,3 | 19878,2 | 8559,1 | 20539,1 | 3099,5 |
| 13 | 11336,9 | 11406,4 | 10678,2 | 6060,4 | 7436,8 | 3207,1 |
| 14 | 70751,5 | 17040,1 | 14243,4 | 13048,6 | 9908,0 | 1905,8 |
| Promedio (\bar{x}) | 10243,0 | 4195,7 | 7230,9 | 4160,5 | 8414,6 | 2341,5 |
| Desviación estándar (σ) | 17614,5 | 5366,6 | 4869,2 | 4752,3 | 5096,1 | 1414,2 |

En este caso los únicos emplazamientos con SM negativa son el Bosque de Orgi en el periodo 6, que comprende del 17 al 30 de agosto, con $-632,4 \text{ m}^3/\text{kg}$, y el Parque Natural del Montseny en los periodos 3 (del 6 al 19 de julio) y 5 (del 3 al 16 de agosto), con $-152 \text{ m}^3/\text{kg}$ y $-1.495 \text{ m}^3/\text{kg}$, respectivamente. Por tanto, en dos zonas remotas.

Los valores promedios de SM de las zonas remotas, según la Tabla 4, son en todos los casos inferiores a sus zonas urbanas más próximas. Esto ocurre de manera más contrastada en las Islas Baleares, donde la SM media del Hospital Joan March es aproximadamente una cuarta parte de la media de Palma de Mallorca ($2.341,5 \text{ m}^3/\text{kg}$ frente a $8.414,6 \text{ m}^3/\text{kg}$), mientras que, por ejemplo en Cataluña, el promedio del Parque Natural del Montseny es aproximadamente la mitad del promedio de Barcelona ($4.160,5 \text{ m}^3/\text{kg}$ frente a $7.230,9 \text{ m}^3/\text{kg}$) (Figuras 19 y 18). En relación al promedio de las zonas urbanas, las encabeza Pamplona ($10.243 \text{ m}^3/\text{kg}$), seguido de Palma de Mallorca y Barcelona, y finalmente, Zaragoza ($3.592,5 \text{ m}^3/\text{kg}$).

En cuanto a la desviación estándar, también es menor en las zonas remotas que en las urbanas. Un ejemplo de ello es de nuevo Baleares, donde σ es de $1.414,2 \text{ m}^3/\text{kg}$ en el Hospital Joan March y de $5.096,1 \text{ m}^3/\text{kg}$ en Palma de Mallorca. Es precisamente dicho Hospital el que presenta la menor dispersión de datos, a diferencia de Navarra, que es mayor, siendo el máximo Pamplona con un valor de σ de $17.614,5 \text{ m}^3/\text{kg}$.

En adelante (Figuras 16, 17, 18 y 19) se representa y compara la evolución de la SM de cada zona remota y urbana.

En la Comunidad Foral de Navarra (Figura 30), tanto en Pamplona como en el Bosque de Orgi, los máximos de SM se producen en los periodos 13 y 14 (del 23 de noviembre al 20 de diciembre de 2016), alcanzando incluso 70.751,5 m³/kg en Pamplona y 17.040,1 m³/kg en Orgi, ambos en el periodo 14. También presentan incrementos los periodos 4 (del 20 de julio al 2 de agosto), 7 (del 31 de agosto al 13 de septiembre) y 11 (del 26 de octubre al 8 de noviembre) en Pamplona (alrededor de 7.000 y 8.000 m³/kg) y los periodos 9 (desde el 28 de septiembre), 10 (hasta el 25 de octubre) y 11 en Orgi (alrededor de 4.000 m³/kg).

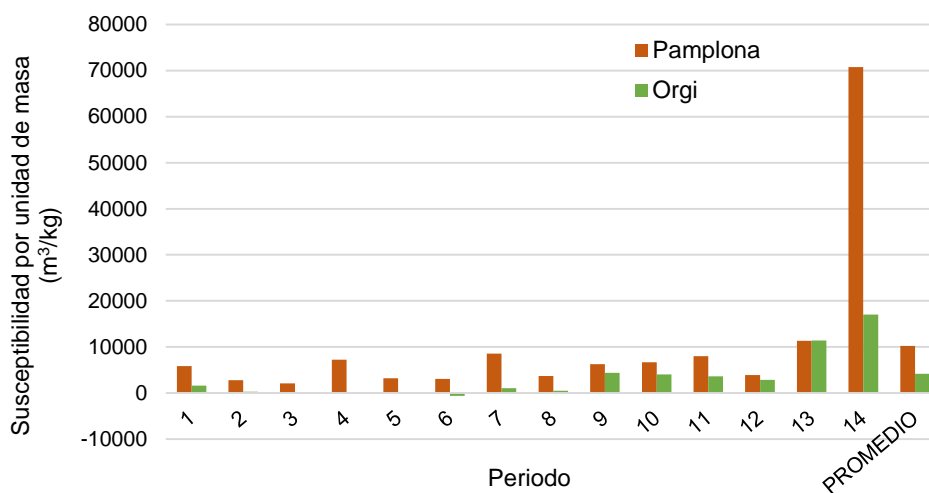


Figura 30. Evolución de la susceptibilidad (en m³/kg) en Pamplona y Orgi.

En Aragón, tal y como se representa en la Figura 31, al igual que en Navarra aunque no de manera tan contrastada, los máximos de SM también tienen lugar en el periodo 14, tanto en Zaragoza (13.157,8 m³/kg) como en Chiprana (10.881,5 m³/kg). Otros incrementos importantes de dicha susceptibilidad en Zaragoza ocurren en los periodos 11 y 13 (del 23 de noviembre al 6 de diciembre), con valores de 9.674,9 m³/kg y 8.499,8 m³/kg, respectivamente. En Chiprana también se registra un aumento en el periodo 11 a 4.919 m³/kg y otro en el periodo 12 (del 9 al 22 de noviembre) hasta 9.707,2 m³/kg. De este modo, en el periodo 12 (además del 4 y 7) se invierte el patrón esperado, siendo mayor la susceptibilidad de la zona remota que la urbana.

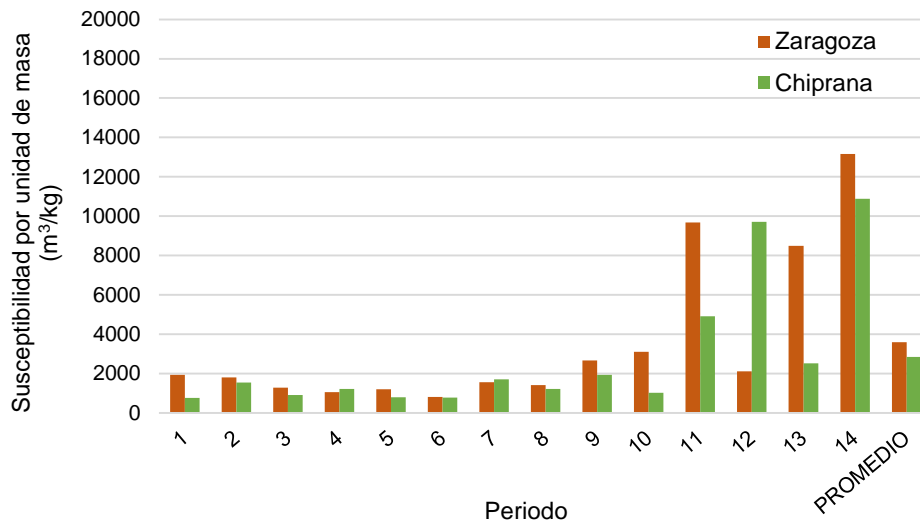


Figura 31. Evolución de la susceptibilidad por unidad de masa (m^3/kg) en Zaragoza y Chiprana.

En Cataluña (Figura 32) el máximo de SM ya no corresponde al periodo 14, sino que en Barcelona aparece en el periodo 12, con $19.878,2 m^3/kg$, seguido de los periodos 14 y 13 con valores alrededor de 14.000 y $10.000 m^3/kg$, respectivamente, y en el Parque Natural del Montseny el máximo corresponde al periodo 7, seguido del 14, ambos con valores de $13.000 m^3/kg$ aproximadamente. De hecho, sucede como en el caso anterior, que la susceptibilidad de la zona remota es superior a la de la zona urbana en el periodo 7.

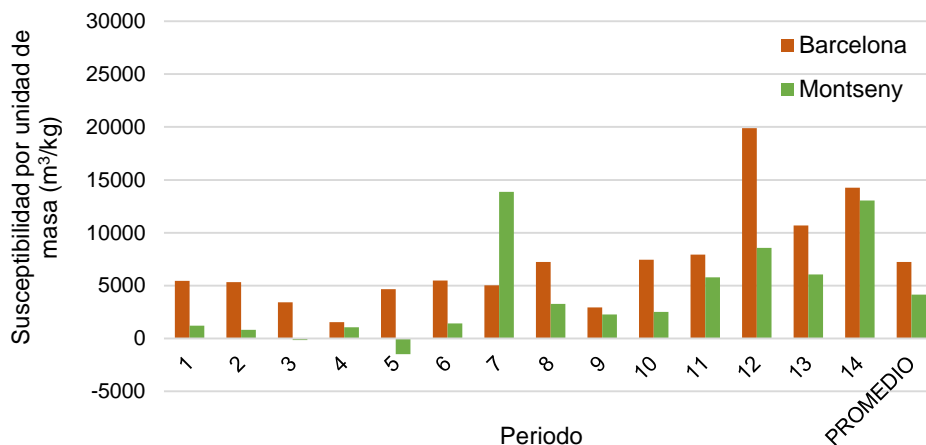


Figura 32. Evolución de la susceptibilidad por unidad de masa (m^3/kg) en Barcelona y Montseny.

En Palma de Mallorca (Figura 33) se distinguen dos grandes incrementos de la SM, el más importante en el periodo 12 ($20.539,1 m^3/kg$) y otro en el periodo 8, que comprende del 14 al 27 de septiembre ($18.488,6 m^3/kg$). En el Hospital Joan March, es el periodo 8 el que también destaca ($5.765,7 m^3/kg$).

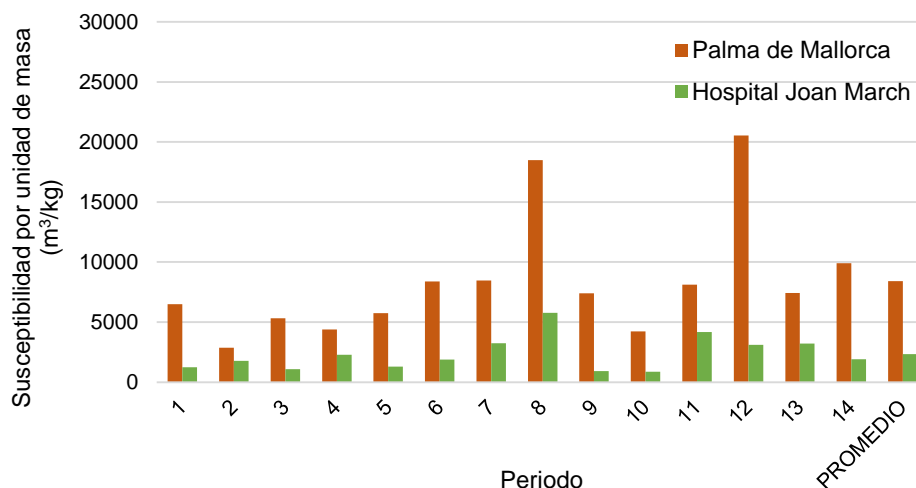


Figura 33. Evolución de la susceptibilidad (en m^3/kg) en Palma de Mallorca y el Hospital Joan March.

Hasta el momento los picos máximos de SM en las regiones de interior (Navarra y Aragón) se han concentrado en el periodo 14 y en Cataluña también ha cobrado importancia dicho periodo. En cambio, en las zonas urbanas de las regiones mediterráneas (Cataluña y Baleares) estos picos se dan en el periodo 12, y en las zonas remotas en los periodos 7 (Montseny) y 8 (Hospital Joan March), como se ha visto anteriormente. Esto señala la influencia de eventos atmosféricos relevantes.

Al comparar la susceptibilidad por unidad de masa entre las zonas urbanas del proyecto DONAIRE, como se muestra en la Figura 34, destaca el elevado valor en Pamplona en el periodo 14 ($70.751,5 m^3/kg$), apreciándose también un cierto incremento en el resto de ciudades para dicho periodo. En el periodo 13 las cuatro zonas urbanas mantienen la misma relación que en el periodo 14 (Pamplona con el mayor valor, seguida de Barcelona, Zaragoza y Palma de Mallorca). En el periodo 11 todas las zonas urbanas consideradas reflejan valores relativamente próximos entre sí (entre 7.000 y $11.000 m^3/kg$). En el periodo 8 Palma de Mallorca presenta un pico máximo ($18.488,6 m^3/kg$), al igual que en el periodo 12 ($20.539,1 m^3/kg$), junto con Barcelona ($19.878,2 m^3/kg$).

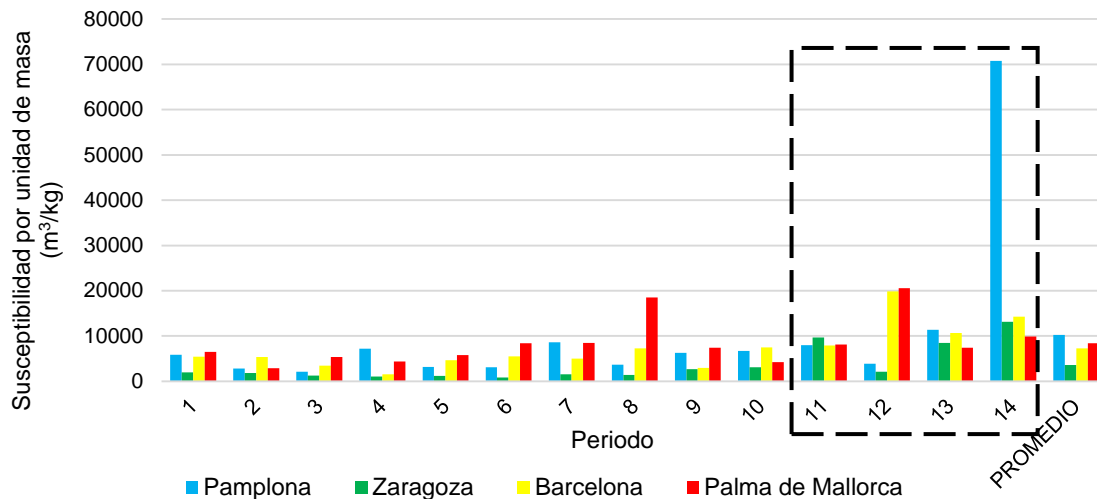


Figura 34. Evolución de la susceptibilidad (en m^3/kg) en las zonas urbanas consideradas en el proyecto DONAIRE.

De manera global, como se ha visto, los valores más elevados de SM corresponden a las zonas urbanas (Castañeda, 2016). La gran parte de los incrementos ocurren en la segunda mitad del periodo de muestreo del proyecto (a partir de septiembre de 2016). Además, se observan otros episodios de aumento de la susceptibilidad magnética por unidad de masa de forma regional que se podrían vincular con episodios de polvo sahariano, que afectan de forma generalizada a todos los emplazamientos de estudio.

4.3. Observación mineralógica preliminar

De la interacción del haz de electrones primarios con la muestra durante la observación al microscopio electrónico de barrido se generan electrones secundarios y retrodispersados, que captan detectores como el Everhart-Thornley para producir las imágenes. También se puede generar energía dispersiva (rayos X), que capta otro detector para obtener información composicional (modo microanálisis) (Almagro, 1999; Kang, Echarri y Llorente, 2013). Gracias a esta capacidad analítica que permite identificar las partículas mediante su composición química, el microscopio electrónico de barrido supone una herramienta de utilidad para adquirir información adicional en el estudio, especialmente cualitativa. En cuanto a información semicuantitativa, ha servido como aproximación, al examinar partículas predominantes y algunas minoritarias.

Se examinaron de manera preliminar las muestras de Ordesa de los periodos 8 y 17 y de Monzón, del periodo 10.

➤ **Microanálisis de la muestra del Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido en el periodo 8**

En las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido para esta muestra las partículas se encuentran rodeadas por las fibras de cuarzo del propio filtro, de aspecto filamentososo.

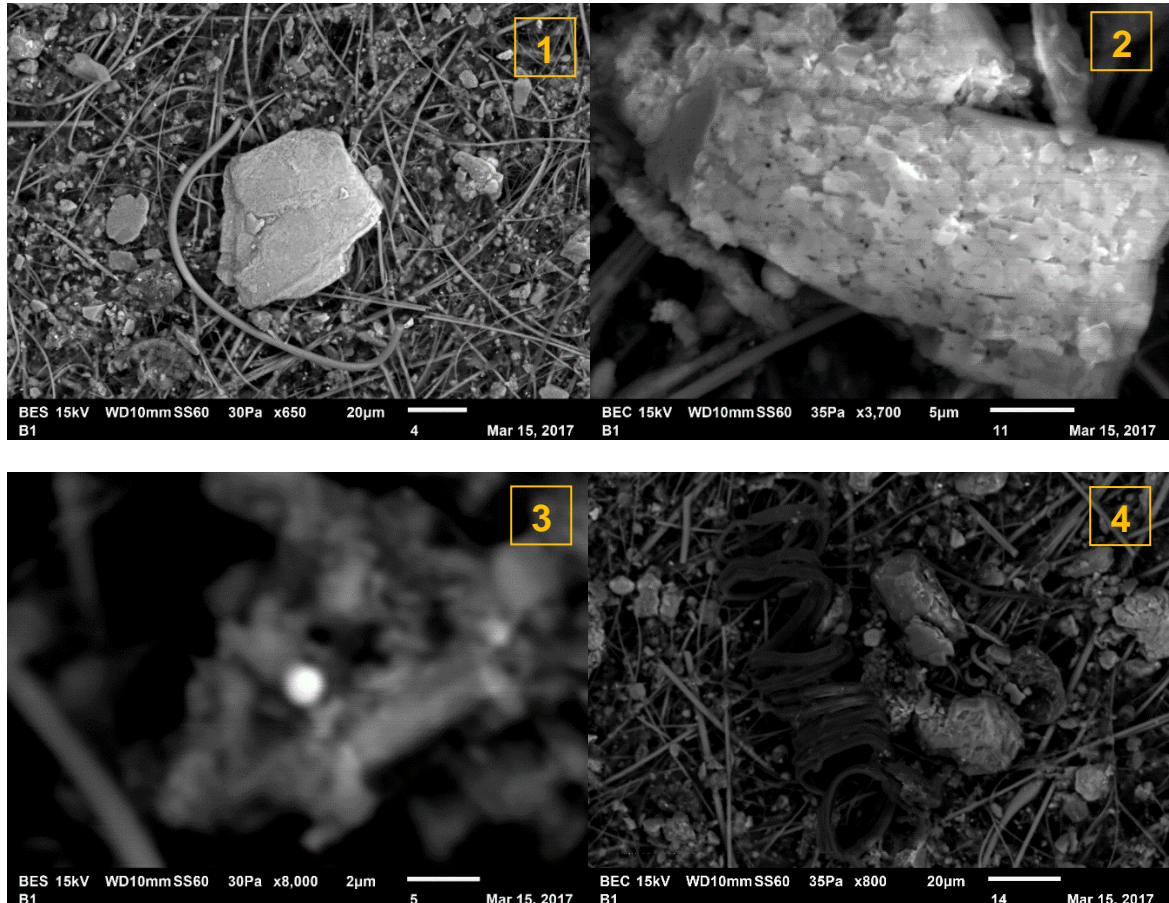


Figura 35. Imágenes de la muestra tomada en el Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido en el periodo 8 (del 13 al 27 de septiembre de 2016) captadas gracias al microscopio electrónico de barrido. En el centro de la Imagen 1 se observa una biotita de $57\ \mu\text{m}$ de diámetro. En la Imagen 2, feldespato potásico. En la Imagen 3, un óxido de hierro (esfera brillante). En la Imagen 4, un resto de materia orgánica (forma oscura).

En esta muestra, del periodo comprendido entre el 14 y el 27 de septiembre de 2016, se identificaron como los minerales más abundantes cuarzo, feldespato (con superficie de aspecto habitualmente poroso, Figura 35.2) y mica (con aspecto laminar, Figura 35.1). Algunos feldespatos observados fueron feldespato potásico (Figura 36) y albita, y en cuanto a silicatos más concretos, biotita, clorita y vermiculita. También se detectaron esférulas de óxido de hierro (Figura 21.3) de origen no mineral, muy brillantes, y pequeñas partículas de óxido de fósforo.

Se encontraron restos de materia orgánica, identificables por sus tonalidades oscuras (Figura 21.4).

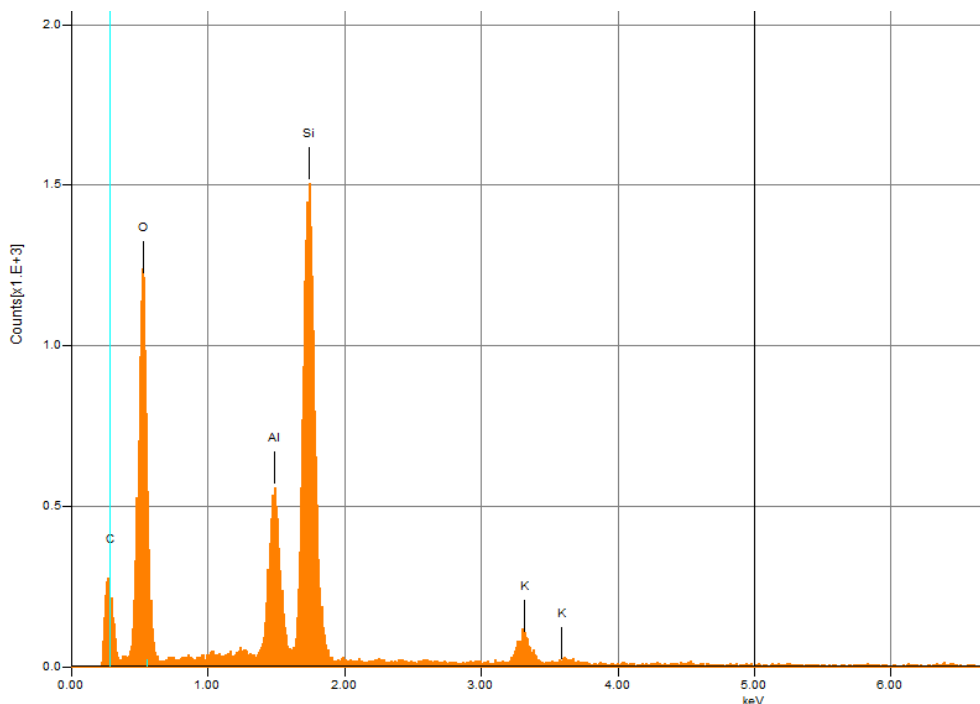


Figura 36. Espectrograma de un mineral de feldespato potásico hallado en la muestra de Ordesa del periodo 8.

➤ Microanálisis de la muestra del Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido en el periodo 17

A pesar de que esta muestra corresponde a la segunda quincena de febrero de 2017 y queda excluida del periodo de muestreo considerado en el presente trabajo (de junio a diciembre de 2016), se analizó dada su posible representatividad como muestra de episodio de polvo sahariano.

En este caso disminuye la proporción visible de fibras de cuarzo debidas al propio filtro y aumenta la fracción mineral. Se observan numerosas micas y minerales carbonatados, tales como calcita (Figura 37) y dolomita. Cabe destacar la presencia de óxidos de hierro como la magnetita, aunque también se identificó óxido de titanio. Además de estos óxidos, otro mineral presente también muy brillante es el circón, todos ellos con un tamaño comprendido generalmente entre 1,5 y 2 μm .

En la muestra también se hallaron diatomeas (algas unicelulares) aunque se podría decir que su abundancia relativa es muy escasa.

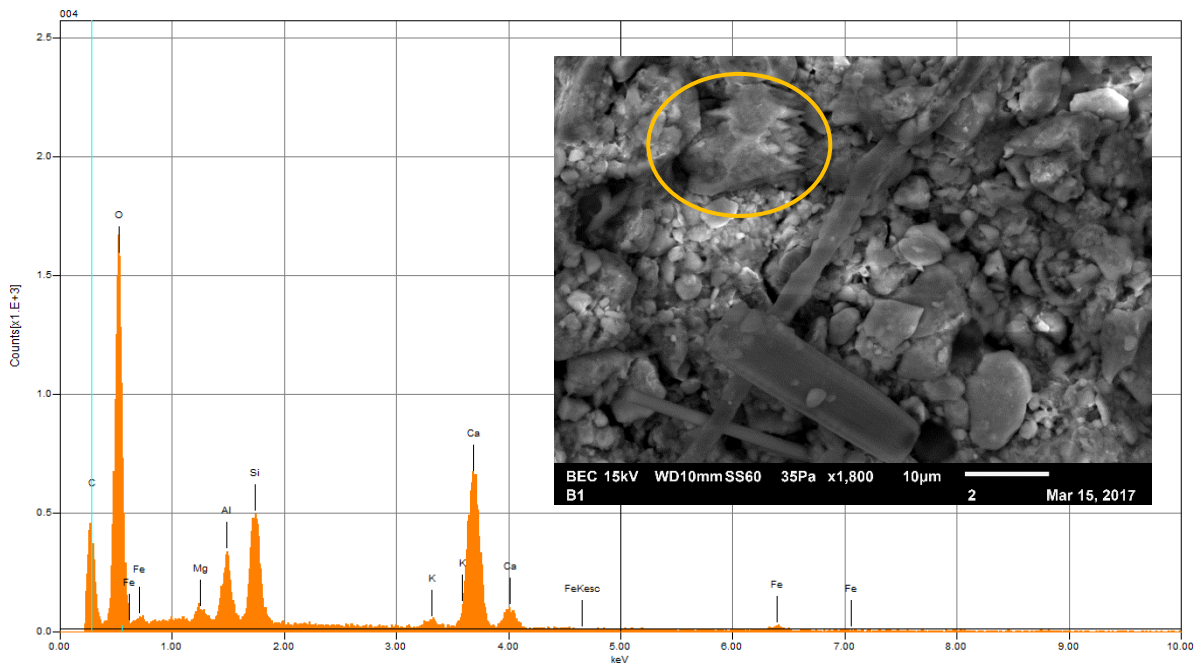


Figura 37. Espectrograma de un mineral de calcita hallado en la muestra del Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido en el periodo 17 (segunda quincena de enero de 2017).

➤ Microanálisis de la muestra de Monzón en el periodo 10

El periodo 10 comprende del 12 al 25 de octubre de 2016. De la observación al microscopio electrónico de barrido de la muestra recogida en Monzón asociada a dicho periodo cabe destacar especialmente numerosas partículas con un elevado contenido en manganeso, siendo muchas de ellas óxidos de manganeso (Figura 38.2), con forma muy angulosa y brillante.

De nuevo, se han hallado óxidos de hierro, fósforo y titanio, que podrían considerarse escorias de los procesos industriales que tiene lugar en el término municipal. Una particularidad de esta muestra es la presencia de esférulas organocloradas (Figura 38.2), que podrían proceder de la industria química asentada en el municipio. No obstante, abundan minerales como cuarzos y micas, como la moscovita.

Al igual que en la muestra anterior, se observaron diatomeas (Figura 24.1), relativamente poco abundantes.

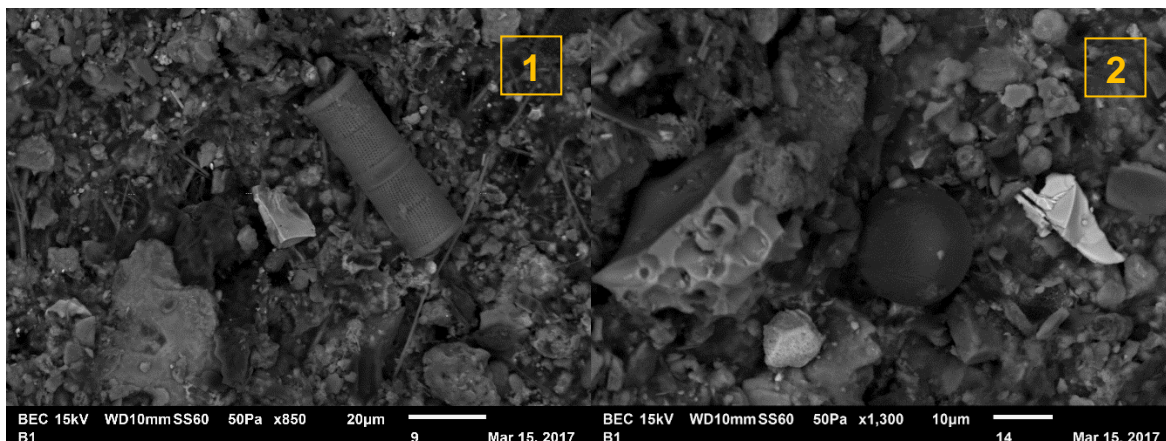


Figura 38. Imágenes de la muestra tomada en Monzón en el periodo 10 (del 12 al 25 de octubre de 2016) captadas gracias al microscopio electrónico de barrido. En la Imagen 1 se observa una diatomea (forma cilíndrica). En la Imagen 2, un óxido de manganeso (figura angulosa y brillante) y una partícula clorada (esfera oscura).

4.4. Material depositado

De las muestras de deposición atmosférica recogidas en fase acuosa y posteriormente filtradas se obtiene, por un lado, la fase sólida de material retenido en el filtro que corresponde a la fracción insoluble de la muestra, y por otro lado, la fase acuosa que contiene la fracción soluble. Dado que estas dos fases han llevado tratamientos diferentes, en este apartado se estudiarán de manera independiente.

4.4.1. Depósito insoluble

En primer lugar se estudiará la evolución de la deposición insoluble de junio a diciembre de 2016 en la región interior de la Península (Navarra y Aragón) y en la costa mediterránea (Cataluña y Baleares), así como el promedio de la deposición en cada emplazamiento hasta diciembre.

En segundo lugar, los aportes urbanos, es decir, la diferencia entre la deposición insoluble de las zonas urbanas y sus respectivos remotos, dado que la actividad antrópica que tiene lugar en las zonas urbanas constituye una fuente de partículas (Alonso, 2007).

Por último, se evalúa la cantidad de partículas atmosféricas que ha lavado la precipitación caída durante los muestreos.

➤ **Material insoluble depositado: evolución y promedios**

Al determinar la concentración de material insoluble depositado en cada periodo de muestreo por unidad de superficie, se han generado las Figuras 37 y 38. Las muestras del Bosque de Orgi en los periodos 3 y 4, así como la de Ejea de los Caballeros en el periodo 14 no se han podido mostrar en dichas Figuras debido a la sustracción de los equipos de muestreo. En cuanto a Monzón, no se pudo instalar el equipo de muestreo hasta el periodo 2 por motivos de gestión del Gobierno de Aragón en su Red Regional de Inmisión de Contaminantes Atmosféricos de Aragón, red de estaciones atmosféricas fijas a la que pertenece la estación de Monzón seleccionada para el muestreo del proyecto DONAIRE.

En la Figura 39 se representa la evolución de dichas concentraciones en los emplazamientos de interior de la Península, es decir, Navarra y Aragón. El episodio generalizado más destacable tiene lugar en el periodo 12-13 (del 9 de noviembre al 6 de diciembre de 2016). En el periodo 12 se registra en Pamplona una concentración de 760 mg/m², en el Bosque de Orgi 352 mg/m² y en Zaragoza 3.899 mg/m². En el periodo 13 la concentración alcanza en Ordesa un valor de 7.561 mg/m², en Almudévar 5.465 mg/m², en Ejea de los Caballeros 3.921 mg/m², en Monzón 1.002 mg/m² y en Chiprana 611 mg/m². Así, la deposición en Zaragoza es cinco veces superior a Pamplona y en Chiprana es aproximadamente el doble de Orgi para este episodio. Sin embargo, es Ordesa el emplazamiento que presenta el mayor incremento en la concentración.

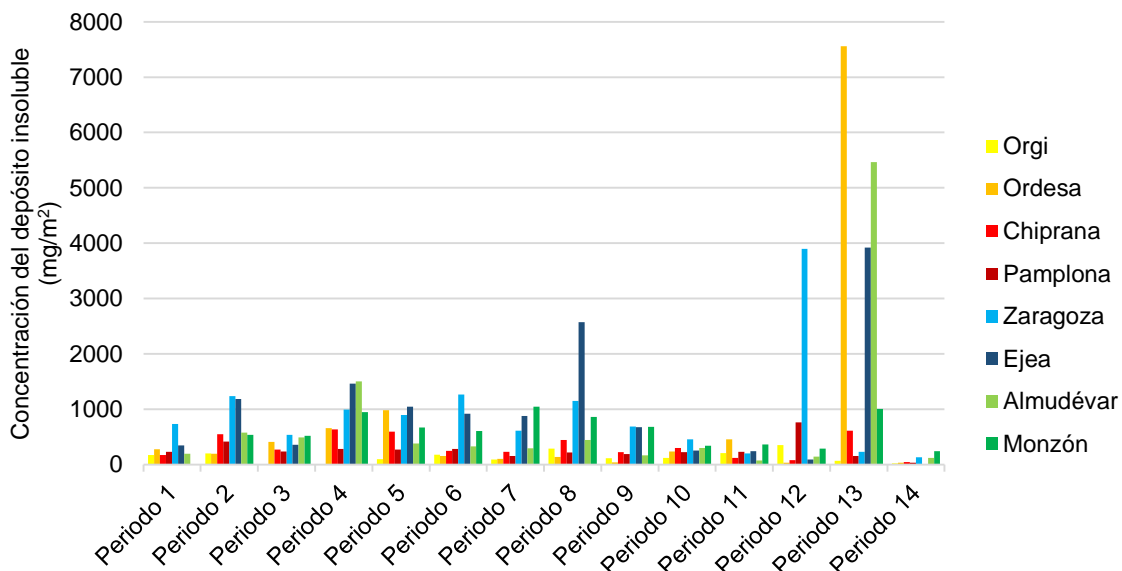


Figura 39. Concentración de material insoluble depositado (por unidad de superficie) en cada periodo de muestreo en los emplazamientos del proyecto DONAIRE situados en la zona de interior de la Península Ibérica.

También se pueden observar otros tres episodios en los que se incrementa la deposición de manera más o menos generalizada en los emplazamientos de Navarra y Aragón, aunque de menor importancia que el anterior.

El primero ocurre en el periodo 2 (del 22 de junio al 5 de julio), cuando Orgi (198 mg/m²) y especialmente Pamplona (413 mg/m²), Zaragoza (1.234 mg/m²), Ejea de los Caballeros (1.184 mg/m²), Almudévar (578 mg/m²) y Chiprana (545 mg/m²) presentan picos de concentraciones.

El segundo episodio tiene lugar en el periodo 4 (del 20 de julio al 2 de agosto) en Aragón, pues en Zaragoza se alcanza un valor de concentración de 991 mg/m², en Ejea 1.459 mg/m², en Almudévar 1.503 mg/m², en Monzón 947 mg/m², en Ordesa 655 mg/m² y en Chiprana 633 mg/m².

Un tercer episodio se observa en el periodo 8 (del 14 al 27 de septiembre), pues en Orgi la concentración de la deposición insoluble aumenta a 286 mg/m², y especialmente en Zaragoza a 1.151 mg/m² y Ejea a 2.572 mg/m². Igualmente ocurre, aunque en menor medida, en Chiprana (441 mg/m²) y Almudévar (441 mg/m²).

Cabe destacar que tanto en Zaragoza como en Ejea de los Caballeros los picos máximos de concentración que se registraron en los cuatro episodios mencionados son, en general, muy superiores a los incrementos que se producen en el resto de emplazamientos, por lo que podrían ser zonas más sensibles a episodios atmosféricos.

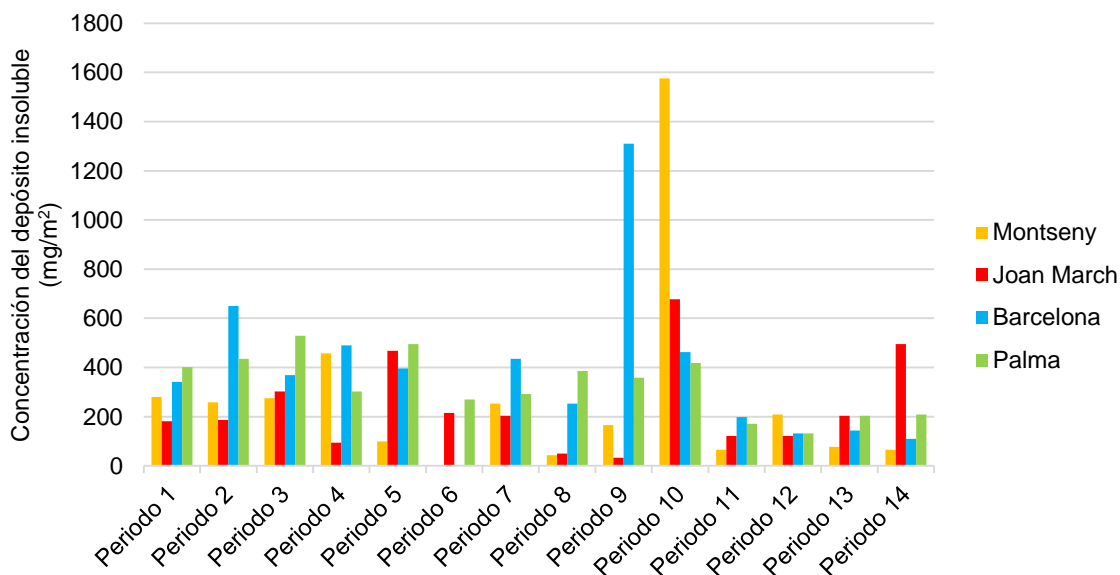


Figura 40. Concentración de material insoluble depositado por unidad de superficie en cada periodo de muestreo en los emplazamientos del proyecto DONAIRE situados en la región mediterránea.

En cuanto a los emplazamientos situados en la región costera mediterránea (Figura 40) el pico máximo de concentración se observa de manera generalizada en el periodo 10 (del 12 al 25 de octubre). Es el caso del Montseny, con 1.575 mg/m², el Hospital Joan March en la Sierra de Tramontana, con 677 mg/m², y Palma de Mallorca, con 419 mg/m². En Barcelona, este incremento de concentración aparece en el periodo 9, con 1.311 mg/m².

También en el periodo 4, al igual que en Navarra y Aragón, la concentración del material insoluble depositado aumenta hasta valores de 490 mg/m² en Barcelona y 457 mg/m² en Montseny. Mientras, en Baleares estos incrementos se producen en los periodos 3 y 5, rondando en Palma de Mallorca los 500 mg/m² y en el Hospital Joan March entre 300 mg/m² y 470 mg/m².

En la Figura 41 se representa el promedio de concentración del depósito insoluble de junio a diciembre de 2016 para cada emplazamiento, así como un promedio en el que se excluyen los periodos 12 y 13, ya que los elevados valores de concentración observados en dichos periodos pueden deberse a la influencia de un episodio atmosférico capaz de alterar notablemente los promedios reales.

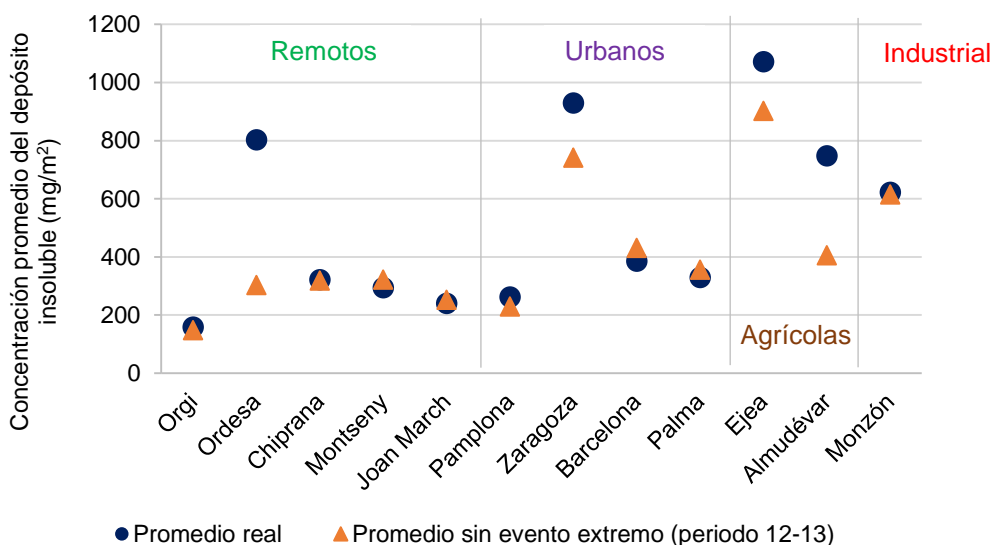


Figura 41. Concentración promedio de depósito insoluble en cada emplazamiento, real y despreciando un episodio extremo.

Así pues, los promedios reales de los emplazamientos remotos se encuentran en torno a 285 mg/m², excepto el Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido que alcanza 800 mg/m². No considerando los periodos 12 y 13, los promedios de los remotos se aproximan a los 300 mg/m². En ambos casos, el Bosque de Orgi no alcanza los 200 mg/m².

En relación a los emplazamientos urbanos, Barcelona y Palma de Mallorca rondan los 360 mg/m², mientras que Zaragoza alcanza 930 mg/m². Sin considerar los periodos 12 y 13, Barcelona y Palma incrementan sus promedios en alrededor de 390 mg/m² y Zaragoza disminuye hasta 740 mg/m². Pamplona, en cambio, presenta un mínimo en ambos casos de unos 250 mg/m². Con esto, Navarra constituye la comunidad autónoma con los promedios de concentración de depósito insoluble más bajos, con respecto a sus emplazamientos equivalentes (remotos y urbanos) en las demás comunidades autónomas consideradas.

En los emplazamientos agrícolas, Ejea de los Caballeros y Almudévar, se superan los 1.000 y los 700 mg/m², respectivamente, en términos de concentración promedio real. Si no se tienen en cuenta los dos periodos del evento extremo estas concentraciones promedio disminuyen hasta 900 y 400 mg/m², respectivamente.

El emplazamiento industrial de Monzón muestra una concentración promedio próxima a unos 600 mg/m², independientemente del tipo de promedio.

Con estos resultados se pueden clasificar las zonas de manera general en orden ascendente de concentración promedio del depósito insoluble: zonas remotas, urbanas, industrial y agrícolas.

Por otro lado, cabe destacar que los emplazamientos con una mayor diferencia entre los promedios reales y sin el evento extremo (Figura 39) son Ordesa, Zaragoza, Ejea y Almudévar. Es decir, estos emplazamientos aragoneses son los más afectados por dicho evento.

En la Tabla 5 se muestra la desviación estándar del promedio real determinada para cada emplazamiento. El Bosque de Orgi es el emplazamiento con la menor dispersión de datos (94 mg/m²), mientras que Ordesa (1.963 mg/m²), Almudévar (1.403 mg/m²), Ejea (1.085 mg/m²) y Zaragoza (933 mg/m²) son los que tienen una mayor dispersión, lo que a su vez coincide con lo comentado en el párrafo anterior.

Tabla 5. Desviación estándar media de la concentración del depósito insoluble de junio a diciembre de 2016.

| Emplazamiento | Desviación estándar (σ) | Emplazamiento | Desviación estándar (σ) |
|----------------|----------------------------------|------------------------|----------------------------------|
| Bosque de Orgi | 94 | Zaragoza | 933 |
| Ordesa | 1963 | Barcelona | 307 |
| Chiprana | 205 | Palma de Mallorca | 123 |
| Montseny | 403 | Ejea de los Caballeros | 1085 |

| | | | |
|---------------------|-----|-----------|------|
| Hospital Joan March | 186 | Almudévar | 1403 |
| Pamplona | 166 | Monzón | 276 |

➤ **Material insoluble depositado: aportes urbanos**

Las diferencias de concentración de depósito insoluble vistas entre las zonas remotas y urbanas vienen condicionadas por actividades antrópicas habituales en núcleos de población, que contribuyen a la presencia de aerosoles en la atmósfera (Alonso, 2007). La diferencia entre la concentración de una zona urbana y su correspondiente remota será por tanto el aporte de aerosoles a la atmósfera de la zona urbana, en el caso de que el resultado de dicha diferencia sea positivo. En caso contrario, en el que el valor de la diferencia entre ambas sea negativo y que por tanto la concentración de depósito insoluble sea mayor en la zona remota, se podría deducir que las condiciones meteorológicas han ejercido su influencia sobre una de las zonas o sobre ambas.

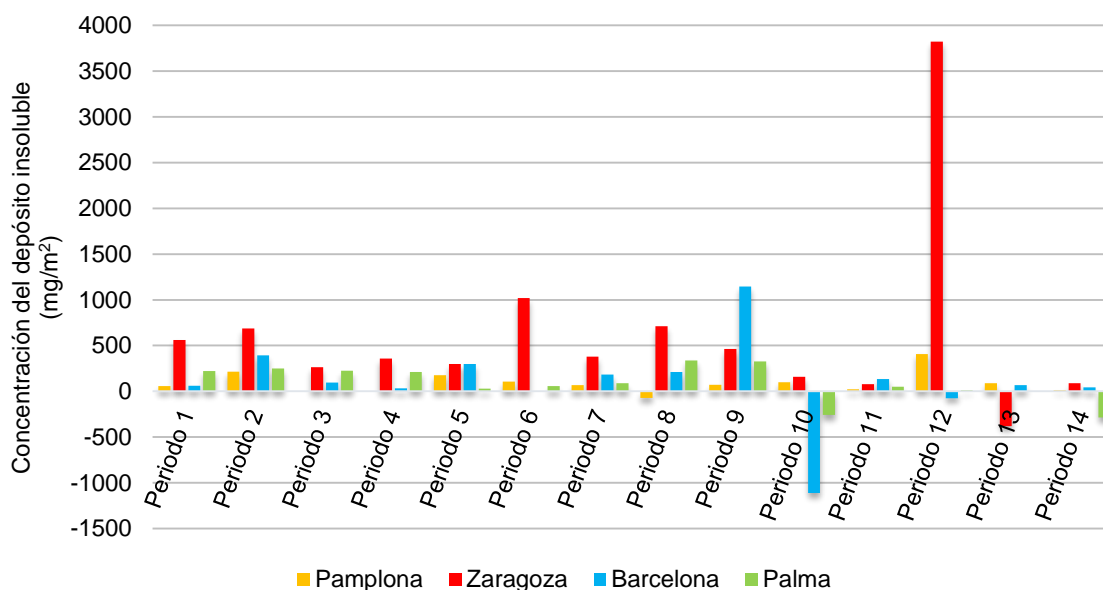


Figura 42. Aportes urbanos en cada periodo de muestreo.

En la Figura 42 se muestra la evolución de los aportes urbanos. Destacan máximos especialmente del periodo 12 en Pamplona y Zaragoza, con aportes de 408 y 3.822 mg/m², respectivamente, y del periodo 9 en Barcelona y Palma de Mallorca, con 1.145 y 325 mg/m², respectivamente. Además, también presentan incrementos relativos el periodo 6 en Zaragoza (1.019 mg/m²) y el periodo 8 en Palma (336 mg/m²). En cuanto a valores negativos relevantes, en el periodo 10 en Barcelona (-1.112 mg/m²) y Palma (-259 mg/m²), y en los periodos 13 en Zaragoza (-380 mg/m²) y 14 en Palma (-286 mg/m²).

➤ Material insoluble depositado: arrastre por la precipitación

La deposición de aerosoles a la superficie puede ocurrir por mecanismos como el arrastre por la precipitación, es lo que se conoce como la vía húmeda de la deposición (Rodà, 1993). Por ello, es interesante considerar la precipitación caída en los diferentes periodos de muestreo.

En la Figura 43 se observa la evolución de la deposición insoluble en los emplazamientos de la región de interior (Navarra y Aragón), asociada a la precipitación media diaria en cada periodo. Es decir, equivale a la concentración de material insoluble transferido a la superficie mediante deposición húmeda, si hubiese existido precipitación constante (diaria) a lo largo de cada periodo.

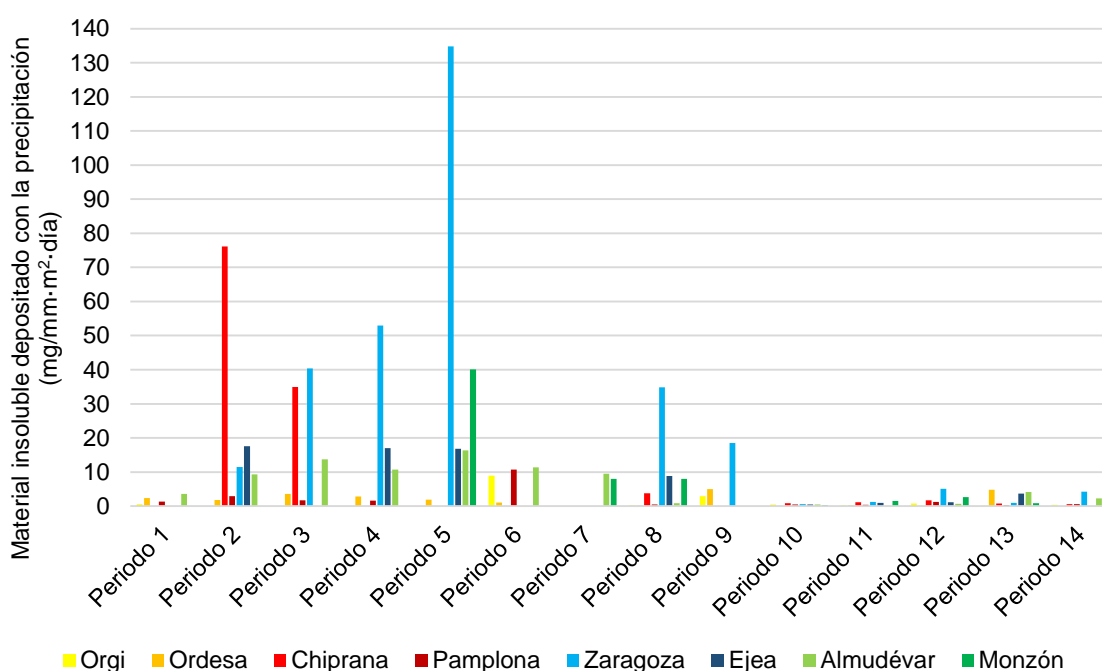


Figura 43. Supuesta deposición húmeda diaria en cada periodo en la región de interior estudiada.

El lavado de la atmósfera más concentrado se produce en Zaragoza en el periodo 5 (134,8 mg/mm·m²·día), junto con Monzón en dicho periodo (40,1 mg/mm·m²·día). También en Zaragoza se lavan 40,4, 52,9 y 34,8 mg/mm·m²·día en los periodos 3, 4 y 8, respectivamente. Por último, destaca Chiprana en el periodo 2 con 76,2 mg/mm·m²·día y en el periodo 3 con 34,9 mg/mm·m²·día. Así, los máximos relativos, en general, se producen en los periodos del 2 al 5, cuando la escasa precipitación comprende desde 0 hasta 8,3 mm/día en los emplazamientos citados.

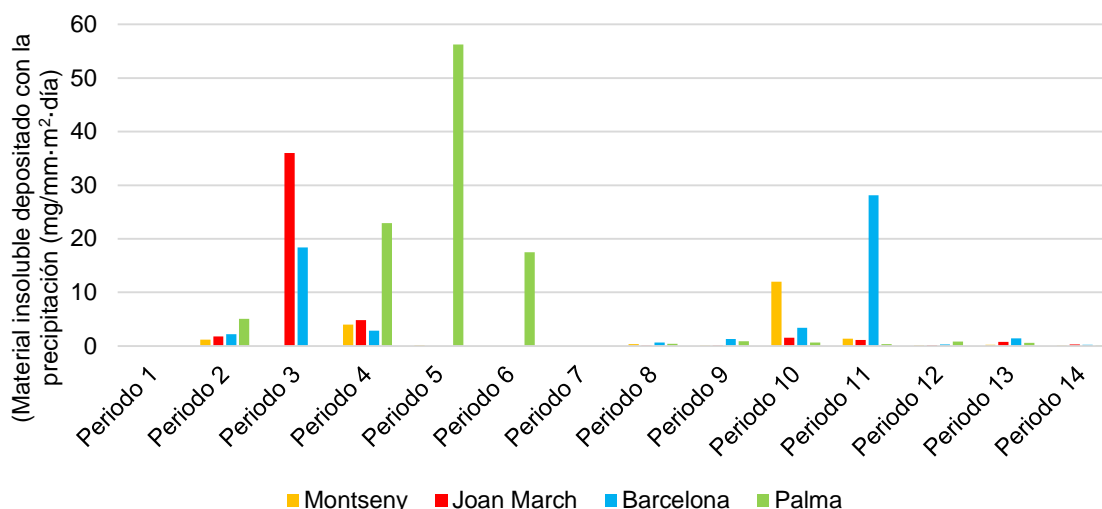


Figura 44. Supuesta deposición húmeda diaria en cada periodo en la región mediterránea estudiada.

En Cataluña y Baleares (Figura 44) los máximos relativos se producen en Barcelona en el periodo 11 (28,1 mg/mm·m²·día), en Palma de Mallorca en los periodos 4 (22,9 mg/mm·m²·día) y 5 (56,3 mg/mm·m²·día), y en el Hospital Joan March en el periodo 3 (36 mg/mm·m²·día). En estos casos, la precipitación diaria comprende desde 0,6 hasta 1,1 mm/día.

4.4.2. Depósito soluble

A partir de las determinaciones geoquímicas se ha generado la Figura 45, en la que se representa el porcentaje de la concentración (mg/m²) media (de junio a diciembre de 2016) de los diferentes componentes de la deposición para cada emplazamiento. Se diferencia la fracción insoluble de la soluble, que se ha agrupado en: aerosoles marinos (Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻), compuestos inorgánicos secundarios (CIS: SO₄²⁻, NO₃⁻ y NH₄⁺), metales pesados (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Th, Tl, U, V y Zn), otros cationes (K⁺, Ca²⁺) y otros aniones (HCO₃⁻, PO₄³⁻ y SiO₂).

En cuanto a los CIS, el sulfato se forma a partir de SO₂, al igual que el nitrato, que resulta de la oxidación de NO_x y suele asociarse con amoníaco para formar NH₄NO₃ (Querol *et al.*, 2012).

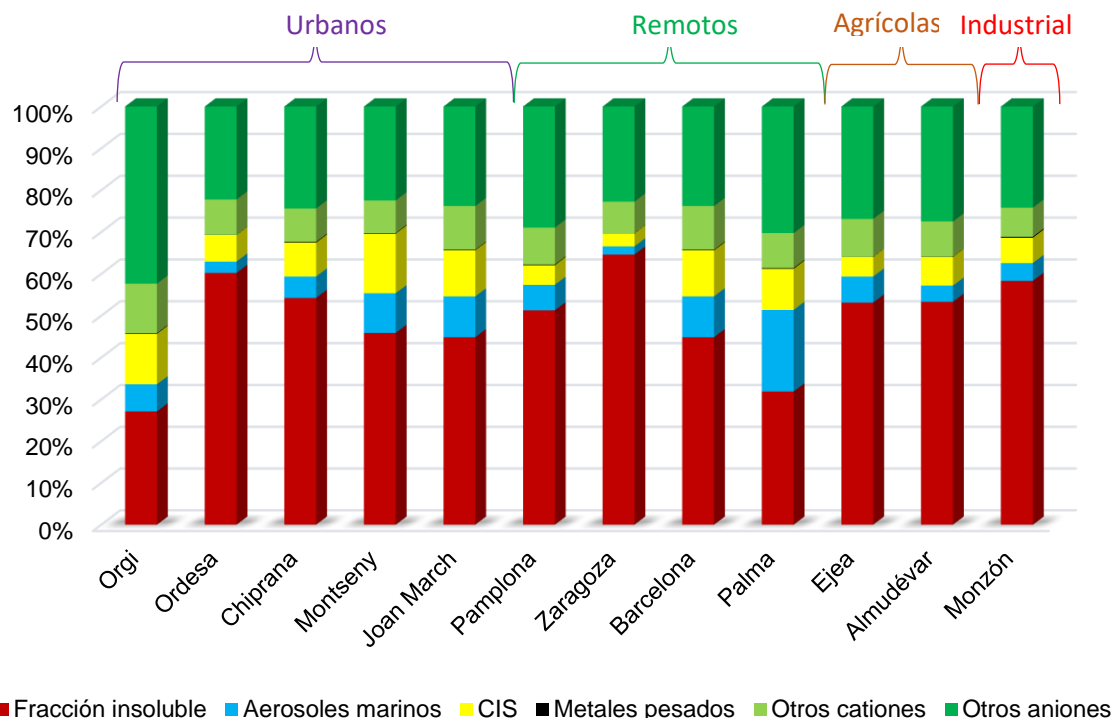


Figura 45. Concentración media (en %) de la fracción insoluble y los distintos componentes de la fracción soluble.

La fracción insoluble supone cerca del 50% de la composición del aerosol en la mayoría de los emplazamientos, alcanzando el mínimo en Orgi (26,8%) y el máximo en Zaragoza (64,4%) y Ordesa (60,1%).

Otros aniones constituyen en torno al 25% del aerosol. Esto se debe a la elevada concentración media de HCO_3^- , que alcanza hasta más de 500 mg/m^2 en Ejea de los Caballeros, mientras que el máximo de fosfatos y sílice es de 14 mg/m^2 en Orgi y 19 mg/m^2 en Monzón, respectivamente. En este caso, Orgi presenta el máximo en otros aniones (41,7%) y el mínimo, Ordesa (22,2%).

Los aerosoles marinos, que suponen del 5 al 10% de la composición en la mayoría de los casos, presentan una contribución mayor en los emplazamientos próximos al Mediterráneo, tales como Palma de Mallorca con 19,5%, el Hospital Joan March y Barcelona, ambos con 9,8%, y el Montseny con 9,5%. Por el contrario, esta fracción disminuye en regiones de interior como Zaragoza, donde se alcanza un 2% en aerosol marino.

También los CIS suponen prácticamente el 10% del aerosol. En este caso, es mayor en Montseny (14,2%), Orgi (11,9%), el Hospital Joan March y Barcelona (ambos con 11%). De nuevo, Zaragoza tiene el porcentaje mínimo relativo del 3,1% en CIS.

Próximo al 10% se encuentra además el grupo de otros cationes, donde es mayoritaria la fracción de calcio, alcanzando concentraciones de hasta más de 160 mg/m² en Ejea de los Caballeros, mientras que en potasio, de 16 mg/m² en el mismo emplazamiento. De modo similar al caso anterior, los porcentajes máximos de este grupo aparecen en Orgi con 11,7%, y Barcelona y el Hospital Joan March, ambos con 10,5%. Sin embargo, Monzón tiene el mínimo relativo de otros cationes, con 6,9%.

En cuanto a los metales pesados, tienen una contribución muy pequeña en la composición del aerosol, de manera que los porcentajes oscilan entre valores menores a 0,1% hasta ligeramente superiores a 0,2%, en el caso de Monzón.

Otro componente del PM son las partículas carbonosas, compuestos formados principalmente por carbono. Dentro de este variado grupo se incluye el carbono orgánico (OC) que forma parte de la materia orgánica (fragmentos vegetales y de insectos, polen, partículas secundarias formadas a partir de compuestos orgánicos volátiles, etc.), y el carbono elemental (EC, emisiones de diésel, etc.). La suma de OC y EC se asocia a las emisiones del tráfico vehicular y otras fuentes de combustión en zonas urbanas (Querol *et al.*, 2012). Hasta la fecha, se dispone de los siguientes resultados (Tabla 6):

Tabla 6. Porcentaje de carbono orgánico y elemental y polvo mineral en PM.

| Emplazamiento remoto | % OC | % EC | % Polvo mineral |
|----------------------|------|------|-----------------|
| Ordesa | 1,1 | 0,3 | 98,6 |
| Orgi | 2,7 | 0,6 | 96,7 |
| Montseny | 1,7 | 0,34 | 97,96 |

En zonas remotas el contenido en materia orgánica depositada suele ser bajo. En zonas urbanas se prevé que el contenido en materia orgánica, tanto en términos absolutos como relativos sea significativamente mayor (Querol *et al.*, 2012). De hecho, la coloración de los filtros en zonas urbanas e industriales suele tener tonalidades grises u oscuras. Un ejemplo de ello se muestra en la Figura 46. Las tonalidades marrones indican la dominancia de polvo mineral.



Figura 46. Variaciones en la tonalidad de los filtros de Aragón, según el tipo de emplazamiento y situación atmosférica. ORD: Ordesa; ADV: Almudévar; MON: Monzón; ZGZ: Zaragoza; CHI: Chiprana; FOR: Formigal.

4.5. Análisis de contribución de fuentes

En el análisis de contribución de fuentes contaminantes con el modelo PMF de la US-EPA, se ha tenido en cuenta la masa de los cationes y aniones solubles y metales, así como los valores límites de detección dicha masa y la incertidumbre consiguiente en su detección del Anexo 5. A partir de estas incertidumbres el software EPA PMF 5.0 ha determinado el grado de consideración de las diferentes especies químicas, recogido en la Tabla 7.

Tabla 7. Especies químicas fuertes, débiles y no considerables en el análisis de contribución de fuentes contaminantes.

| Fuertes | Débiles | No considerables |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Al | As | Be |
| Ba | Ni | Cd |
| Cr | Pb | Co |
| Cu | Tl | Fe |
| Mn | PO ₄ ³⁻ | Hg |
| Sb | NH ₄ ⁺ | Mo |
| Zn | SiO ₂ | CO ₃ ²⁻ |
| V | | NO ₂ ⁻ |
| K ⁺ | | |
| Mg ²⁺ | | |

| | | |
|-------------------------------|--|--|
| Ca ²⁺ | | |
| Na ⁺ | | |
| Cl ⁻ | | |
| NO ₃ ⁻ | | |
| HCO ₃ ⁻ | | |
| SO ₄ ²⁻ | | |
| PM total | | |

Los resultados de la aplicación del modelo PMF han permitido identificar 7 factores o fuentes de contaminación, caracterizados por los siguientes trazadores principales (Figura 47):

- Factor 1: tráfico de vehículos (Sb y Cu, también Cr, Ba, Al, Ni, y en menor medida NH₄⁺)
- Factor 2: polvo mineral, principalmente de origen sahariano (Mg, y en menor medida TI)
- Factor 3: combinación de actividad agrícola-ganadera e industrial (Pb, K y SiO₂, en menor medida PO₄³⁻, Ni, NH₄⁺ y Cr)
- Factor 4: combustión de fueloil, principalmente por barcos (NO₃⁻ y V, en menor medida SO₄²⁻)
- Factor 5: polvo mineral, principalmente de origen regional (Ca, HCO₃⁻, en menor medida PM total y As)
- Factor 6: industrial (Zn y Mn)
- Factor 7: marino (Na y Cl, en menor medida SO₄²⁻)

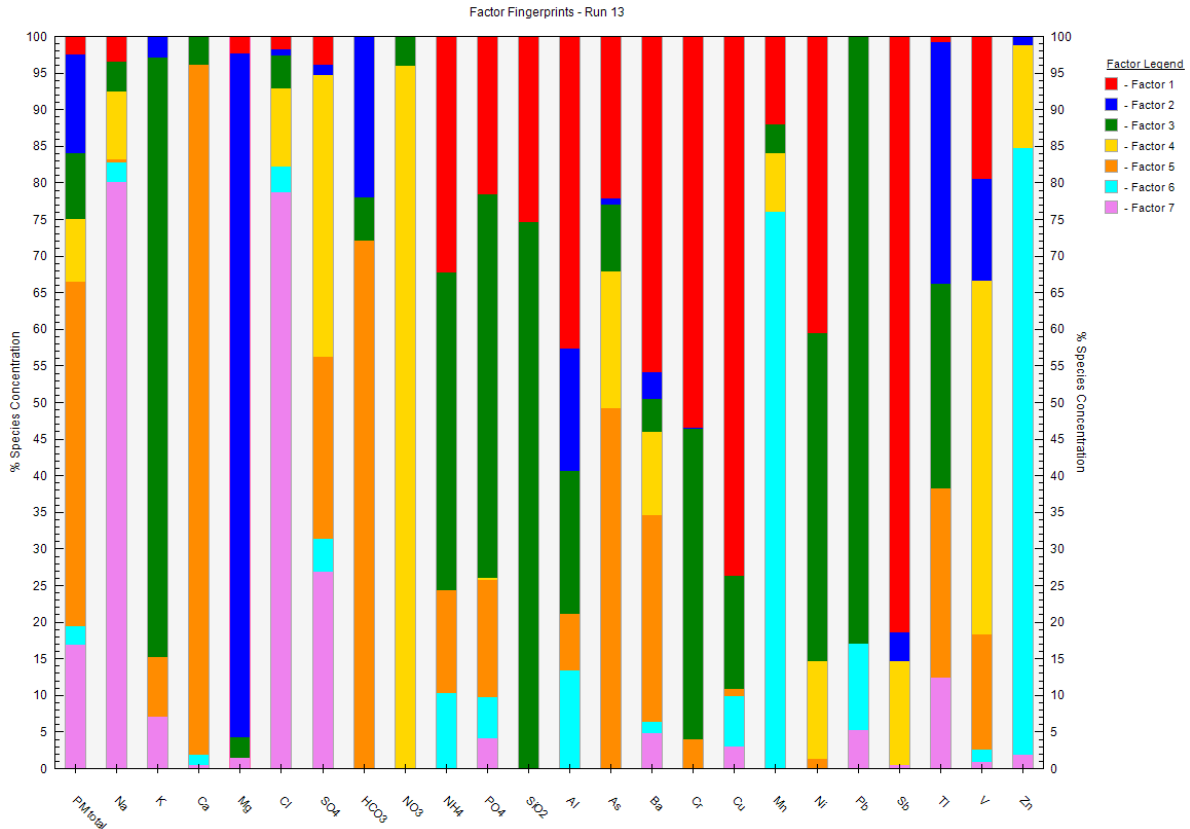


Figura 47. Porcentaje en que se presenta cada especie química en cada factor.

A continuación se muestran los perfiles químicos para cada factor. En barras azules aparecen las contribuciones en masa de cada especie química y en cuadrados rojos el porcentaje de relevancia de cada especie química para ese factor, es decir, reflejan los marcadores químicos que definen cada perfil. Las especies débiles, de menor consideración por su reducida detección en los análisis geoquímicos, se diferencian con llaves azules horizontales.

4.5.1. Factor 1: Tráfico de vehículos a motor

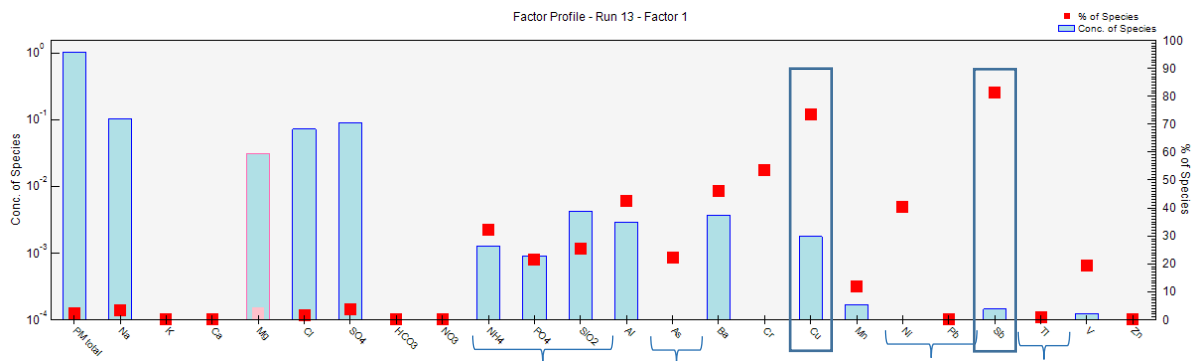


Figura 48. Perfil químico del factor 1, relativo al tráfico de vehículos.

Los elementos que más relevancia tienen en este factor (Figura 48) son el antimonio (aporte de Sb al factor: 81,4%, 0,00014 mg) y el cobre (Cu: 73,6%, 0,0018 mg). Junto con el arsénico (As: 22,2%, 0,000016 mg), a pesar de que constituya una especie débil en este caso, están típicamente relacionados con diferentes aspectos del tráfico rodado. El antimonio y el cobre son trazadores de las emisiones de la abrasión mecánica de los frenos, y el bario (Ba: 45,9%, 0,0037 mg), de los neumáticos. De hecho, Sb, Cu, Ba y Mn (12%, 0,00017 mg) son componentes principales de las pastillas de los frenos de los vehículos (Querol *et al.*, 2013). Otros metales como el cromo (Cr: 53,5%, 0,000035 mg), níquel (Ni, especie débil: 40,5%, 0,000092 mg) y vanadio (V: 19,5%, 0,00012 mg) se emiten en la combustión de combustibles fósiles (Parra, 2013). Los compuestos orgánicos secundarios como el amonio (NH₄⁺, especie débil: 32,3%, 0,0013 mg), a pesar de ser trazadores principalmente industriales o agrícolas y ganaderas, también representan el tráfico (Viana, 2003). En cambio, el aluminio (Al: 42,6%, 0,0029 mg) y la sílice (SiO₂, especie débil: 25,3%, 0,0042 mg) son de origen mineral (Parra, 2013).

Así, los niveles de la mayoría de los metales mencionados suelen ser más elevados en entornos urbanos densamente poblados y con intenso tráfico que en focos industriales (Querol *et al.*, 2013). Este hecho se ha reflejado en las contribuciones de cada emplazamiento. Tal y como se observa en la Figura 49, las zonas urbanas (Pamplona, Zaragoza, Barcelona y Palma de Mallorca) e industrial (Monzón) contribuyen en mayor medida que las remotas y agrícolas a este factor. No obstante, los emplazamientos remotos Orgi y Montseny también muestran contribuciones muy elevadas en determinados periodos, como en el periodo 8 (200,8 mg/m²) en el primer caso y en el periodo 5 (152,8 mg/m²) en el segundo caso.

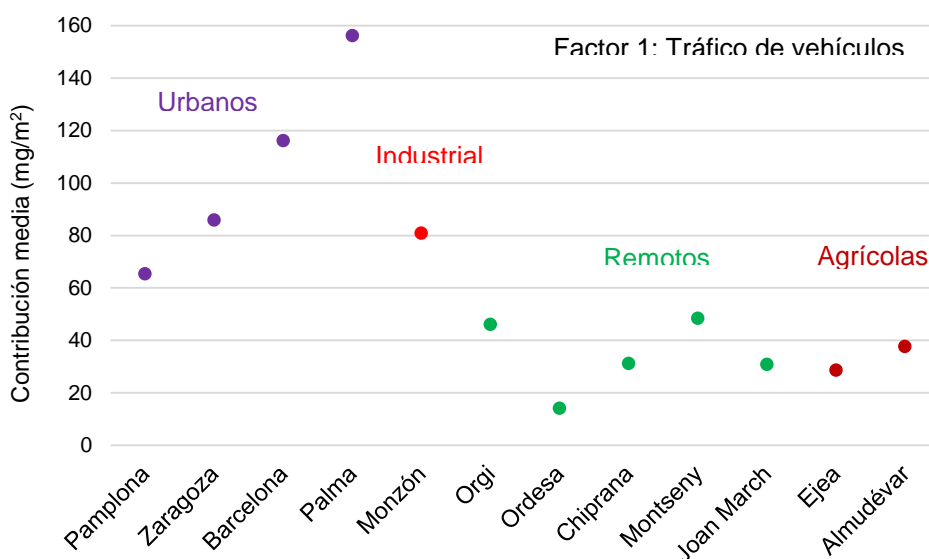


Figura 49. Contribución media (mg/m²) de cada emplazamiento al factor de tráfico.

En lo relativo al periodo de estudio del presente trabajo (de junio a diciembre de 2016, es decir, periodos del 1 al 14, excluyendo los periodos del 15 al 20 utilizados para la aplicación del modelo), cabe destacar un valor máximo de contribución en Palma de Mallorca de 501,2 mg/m² en el periodo 11, en Barcelona 263,8 mg/m² en el periodo 6, en Zaragoza 137,4 mg/m² en el periodo 9, y en Pamplona 111,9 mg/m² en el periodo 8.

Para identificar los periodos de mayor interés en los que la contribución del tráfico a la contaminación atmosférica es más elevada en al menos 5 emplazamientos, se han señalado las contribuciones superiores a 60 mg/m² y se han reunido aquellos emplazamientos que cumplen dichos requisitos, de modo que en este caso se pueden diferenciar 4 periodos de interés (Tabla 8).

Tabla 8. Periodos destacables en los que el tráfico de al menos 5 emplazamientos (marcados con una X) tuvo una contribución a la contaminación atmosférica superior a 60 mg/m².

| Periodo | PAM | ZGZ | BCN | PMI | MON | ORG | ORD | CHI | MSY | HJM | EdC | ADV |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 8 | X | X | X | X | X | X | | | | X | X | X |
| 10 | X | X | X | X | | X | | | | | | X |
| 11 | X | | X | X | X | | | | X | | | |
| 12 | X | X | X | X | X | | | | | | | |

Dado que estos periodos son 8, 10, 11 y 12 y que el primero comienza el 14 de septiembre y el último finaliza el 22 de noviembre, parece ser que, en general, en otoño la contribución del tráfico a la contaminación atmosférica es superior.

4.5.2. Factor 2: Materia mineral con influencia del polvo africano

Dada la presencia mayoritaria de elementos de la corteza terrestre (Figura 50), como el magnesio (Mg: 93,4%, 1,27 mg), el talio (Tl, especie débil: 33,1%, 0,000021 mg) (Querol *et al.*, 2012) y el aluminio (Al: 16,7%, 0,0012 mg), se identifica este factor como fuente de materia mineral. El aluminio en concreto es típicamente uno de los trazadores de periodos de intrusión de polvo africano, junto con el potasio (K: 2,9%, 0,013 mg) (Querol *et al.*, 2013). También pueden tener un origen crustal el hidrogenocarbonato (HCO₃⁻: 22%, 4,21 mg), el vanadio (V: 13,9%, 0,000089 mg) (Parra, 2013), y el bario (Ba:

3,6%, 0,00029 mg) procede del polvo de carretera (Viana, 2003), si bien otros orígenes no crustales son bastante frecuentes para todos ellos.

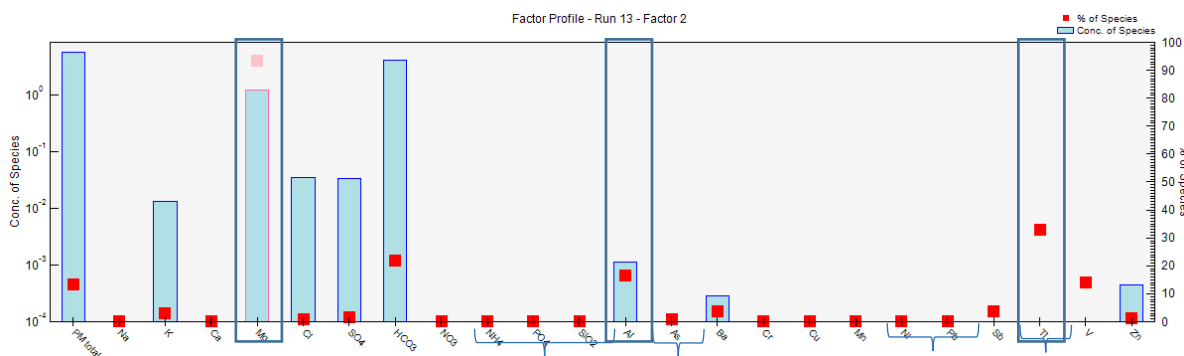


Figura 50. Perfil químico del factor 2, relativo al polvo africano.

En este caso los promedios de contribución son superiores en las zonas agrícolas (Ejea de los Caballeros y Almudévar) y en la industrial (Monzón), aunque también en ciudades como Palma, Zaragoza, y en zonas remotas como Ordesa, tal y como se muestra en la Figura 51.

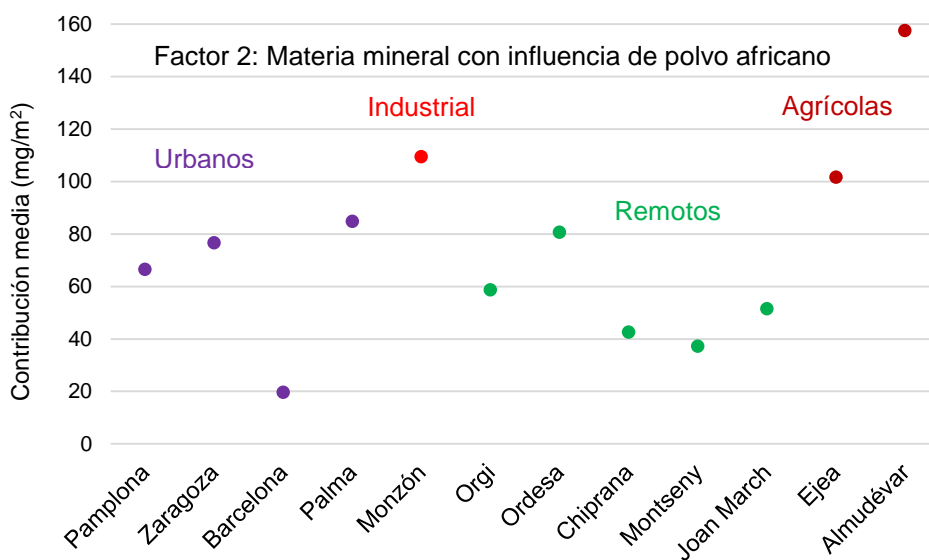


Figura 51. Contribución media (mg/m²) de cada emplazamiento al factor de polvo africano.

Los periodos en los cuales la contribución de este factor es más elevada y afecta a un mayor número de emplazamientos de manera simultánea reafirma la hipótesis de una contribución dominante del polvo africano en este factor. Los valores máximos se alcanzan en el periodo 13 (final de noviembre-principios de diciembre), encabezando Almudévar con 2.023,6 mg/m², seguido de Ordesa con 1.171,5 mg/m², Ejea de los Caballeros con 841,2 mg/m² y Monzón con 704,1 mg/m². Además de este periodo de interés, se han identificado otros dos, el 11 y el 12, también influenciados por episodios de polvo africano moderados o severos (Tabla 9).

Tabla 9. Periodos destacables en los que el polvo sahariano de al menos 5 emplazamientos (marcados con una X) tuvo una contribución a la contaminación atmosférica superior a 60 mg/m².

| Periodo | PAM | ZGZ | BCN | PMI | MON | ORG | ORD | CHI | MSY | HJM | EdC | ADV |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 11 | X | | X | X | | X | | | X | | | |
| 12 | X | X | | | X | | | X | | X | X | X |
| 13 | | X | | X | X | | X | X | X | X | X | X |

De manera similar al factor anterior, la contribución a la atmósfera del polvo mineral de origen principalmente africano se manifiesta especialmente al finalizar el otoño, pues el periodo 11 comienza el 26 de octubre y el periodo 13 finaliza el 6 de diciembre.

4.5.3. Factor 3: Combinación de actividad agrícola-ganadera e industrial

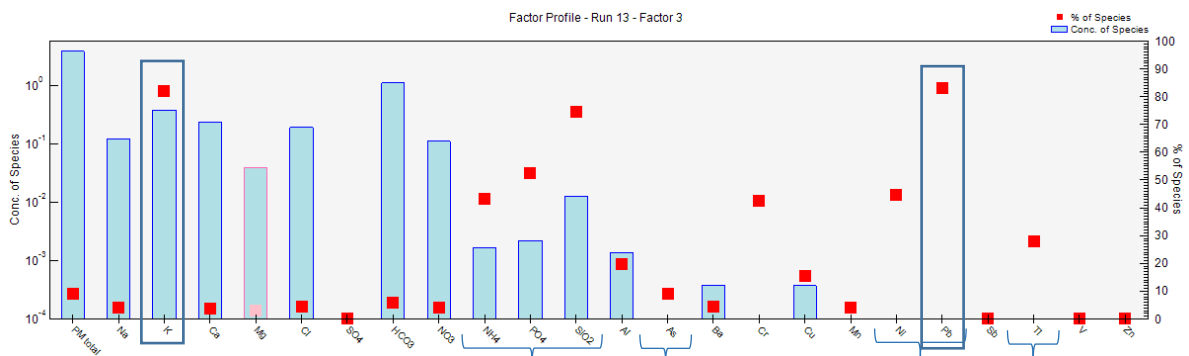


Figura 52. Perfil químico del factor 3, relativo a la actividad mixta agrícola-ganadera e industrial.

El amonio (NH₄⁺, especie débil: 43,3%, 0,0017 mg) es característico del noreste peninsular por las emisiones agrícolas y ganaderas de amoníaco (NH₃). De las quemas de los residuos agrícolas, que habitualmente se realizan durante el periodo frío, aparecen otros dos trazadores, potasio (K: 81,9%, 0,38 mg) y aluminio (Al: 19,6%, 0,0014 mg). Los fosfatos (PO₄³⁻, especie débil: 52,4%, 0,0022 mg), el sílice (SiO₂, especie débil: 74,7%, 0,012 mg), y el talio (Tl, especie débil: 27,9%, 0,000018 mg) son materiales crustales (Moreno, Querol, Alastuey & Gibbons, 2011), que podrían deberse a las actividades de laboreo y también a emisiones industriales de procesos que utilizan materia prima mineral (Querol *et al.*, 2012). El cromo (Cr: 42,5%, 0,000028 mg), el níquel (Ni, especie débil: 44,8%, 0,0001 mg) y el cobre (Cu: 15,5%, 0,00037 mg) se relacionan con el uso de

fertilizantes, y este último además con el de pesticidas. Por otro lado, también el amonio y el potasio, además del plomo (Pb, especie débil: 83%, 0,000065 mg), por ejemplo, se deben a emisiones industriales. Concretamente, el plomo se asocia a la fundición de metales, junto con el arsénico (As, especie débil: 9%, 0,0000065 mg) y el cobre, aunque también a las plantas de coque, junto con el arsénico, de nuevo (Querol *et al.*, 2013; Parra, 2013; Viana, 2003).

Este factor (Figura 52) se reafirma en la Figura 53, donde se observa que las zonas agrícolas y la industrial tienen una contribución media al factor superior que las zonas urbanas y remotas, a excepción de Orgi, cuyo promedio es el segundo más elevado. Hay que destacar que el Bosque de Orgi se encuentra a sotavento de la zona industrial de Guipúzcoa, desde donde llegan emisiones industriales enriquecidas en ciertos metales pesados. O Monzón, que siendo una pequeña ciudad industrial, está rodeada de explotaciones agrícolas y ganaderas. Esta complejidad y mezcla de fuentes hace que el modelo, al no tener una base de datos con cientos de casos de estudio, sea incapaz de poder discriminar entre fuentes diferentes que ocurren en una misma ubicación.

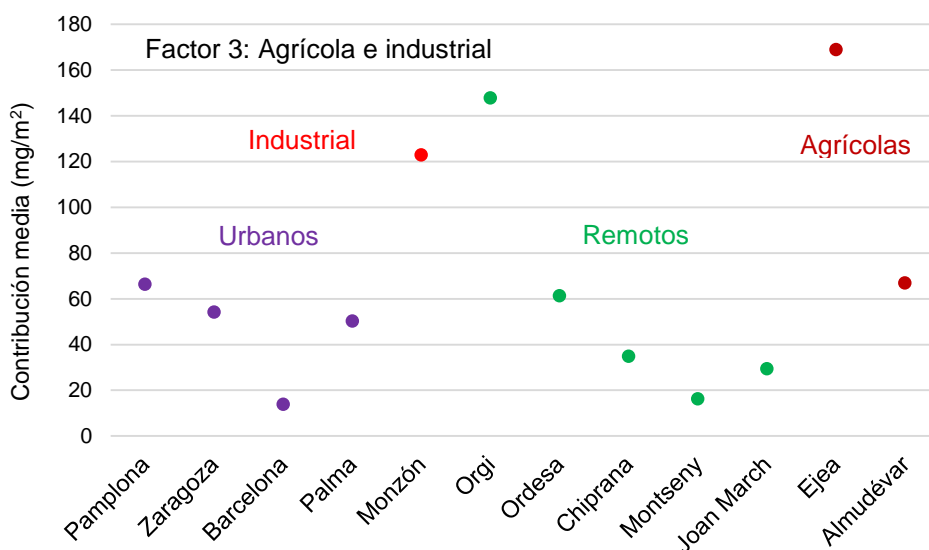


Figura 53. Contribución media (mg/m²) de cada emplazamiento al factor mixto de actividad agrícola-ganadera e industrial.

La contribución máxima corresponde a Orgi en el periodo 11 con 773,3 mg/m², Ejea alcanza hasta 621,2 mg/m² en el periodo 2 y Almudévar, 284,7 mg/m² en el periodo 7. En cuanto a Monzón, 275,2 mg/m² en el periodo 4 e incluso Ordessa se aproxima con 274,4 mg/m² en el periodo 1. No obstante, algunos periodos a destacar se recogen en la Tabla 10. En ella se puede observar también la menor relevancia de este factor en la región mediterránea y especialmente en Cataluña.

Tabla 10. Periodos destacables en los que la actividad mixta agrícola-ganadera e industrial de al menos 6 emplazamientos (marcados con una X) tuvo una contribución a la contaminación atmosférica superior a 60 mg/m².

| Periodo | PAM | ZGZ | BCN | PMI | MON | ORG | ORD | CHI | MSY | HJM | EdC | ADV |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 2 | | X | | | X | X | | X | | | X | X |
| 4 | | X | | | X | | X | X | | | X | X |
| 5 | | X | | | X | X | X | X | | | X | X |
| 8 | X | | | X | X | X | | | | X | X | X |
| 10 | | X | | X | X | X | X | | | | | X |

Debido a determinadas actividades puntuales sujetas a la demanda del sector industrial, generalmente se alcanzan valores máximos de contribución de manera intermitente a lo largo del año (Querol *et al.*, 2013). En este caso, los periodos de interés transcurren a finales de junio y principios de julio (periodo 2), del 20 de julio al 16 de agosto (periodos 4-5), la segunda quincena de septiembre (periodo 8) y a mediados de octubre (periodo 10). Es decir, ocurre un episodio en verano y otro con el inicio de otoño.

4.5.4. Factor 4: Combustión de fueloil con influencia de barcos

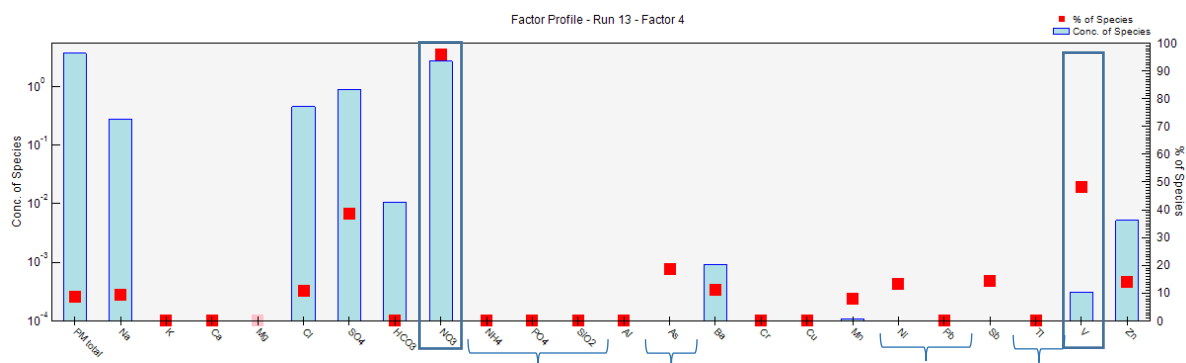


Figura 54. Perfil químico del factor 4, relativo a la combustión de fueloil.

Se trata de una fuente (Figura 54) de aerosoles secundarios, como sulfatos (SO₄²⁻: 38,5%, 0,89 mg) y nitratos (NO₃⁻: 96,1%, 2,7 mg), de origen principalmente regional pero también con una componente local, y es que los máximos niveles de nitrato se detectan en áreas altamente pobladas del Mediterráneo. Además del sulfato (especialmente), vienen asociados a la combustión de fueloil de centrales térmicas y/o transporte marítimo

en zonas costeras, así como a las emisiones de complejos petroquímicos, trazadores tales como el vanadio (V: 48,3%, 0,0003 mg) y el níquel (Ni, especie débil: 13,4%, 0,00003 mg). También, arsénico (As, especie débil: 18,7%, 0,000013 mg), antimonio (Sb: 14,2%, 0,000025 mg), manganeso (Mn: 7,9%, 0,0001 mg), sodio (Na: 9,3%, 0,27 mg) y bario (Ba: 11,3%, 0,00092 mg) (Querol *et al.*, 2013). En cuanto al zinc (Zn: 14%, 0,0052 mg), se debe a la combustión de combustibles fósiles (Parra, 2013).

Así, en la región mediterránea (especialmente Barcelona, Montseny y Palma de Mallorca) se alcanzan contribuciones medias máximas. También en Ordesa y Almudévar estos valores son elevados, según se puede observar en la Figura 55. En cambio, en Navarra, la región estudiada más alejada del Mediterráneo, los promedios son mínimos en relación a los demás emplazamientos.

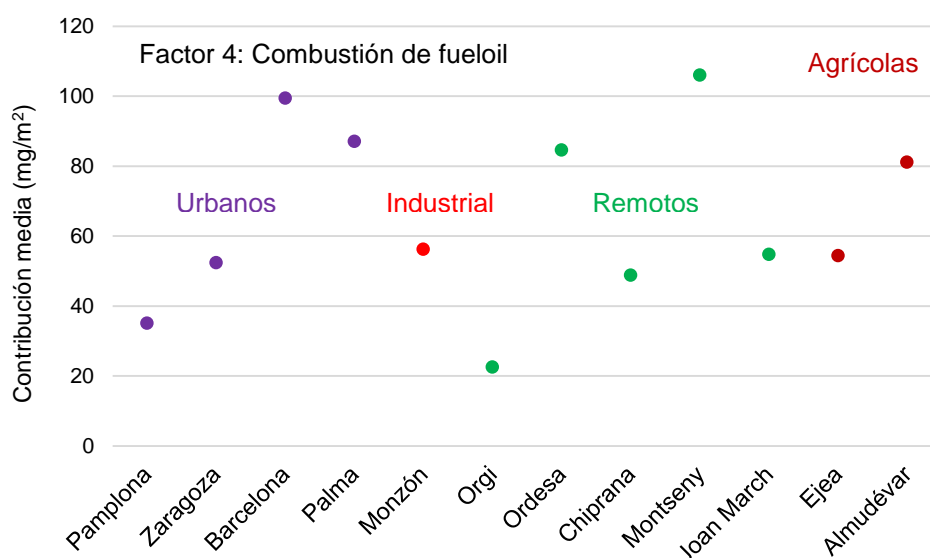


Figura 55. Contribución media (mg/m²) de cada emplazamiento al factor de combustión de fueloil.

Palma de Mallorca encabeza la contribución de este factor con 765,3 mg/m² en el periodo 8. También en este periodo alcanzan promedios máximos, por ejemplo, el Hospital Joan March (345,2 mg/m²), el Parque Natural del Montseny (288,8 mg/m²), Almudévar (389,9 mg/m²) y Ordesa (304,4 mg/m²). Otros periodos relevantes se identifican en la Tabla 11.

Tabla 11. Periodos destacables en los que la combustión de fueloil de al menos 6 emplazamientos (marcados con una X) tuvo una contribución a la contaminación atmosférica superior a 60 mg/m².

| Periodo | PAM | ZGZ | BCN | PMI | MON | ORG | ORD | CHI | MSY | HJM | EdC | ADV |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 4 | | X | | | X | | X | X | X | | X | X |
| 8 | | | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| 10 | | X | X | X | X | | X | X | | | X | X |
| 13 | | | X | X | X | | X | | X | | | X |

En este caso, aparecen de nuevo los periodos 4, 8, 10 y 13. La variabilidad de los marcadores químicos citados es elevada en función de posibles episodios puntuales de contaminación. En emplazamientos de la región de interior como Monzón, pueden llegar masas de aire que contienen las emisiones del transporte marítimo procedentes del este de la cuenca mediterránea (Querol *et al.*, 2013).

4.5.5. Factor 5: Polvo mineral principalmente de origen regional

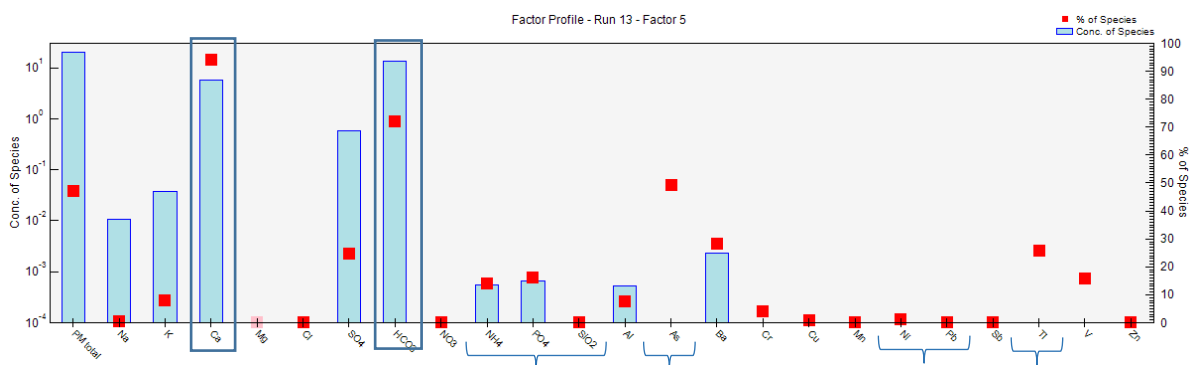


Figura 56. Perfil químico del factor 5, relativo al polvo regional.

El calcio (Ca: 94,2%, 5,72 mg) se identifica con la resuspensión de materia mineral de origen local y regional, junto con el potasio (K: 8,1%, 0,038 mg) y el aluminio (Al: 7,7%, 0,00053 mg). También son parcialmente de origen litogénico el hidrogenocarbonato (HCO₃⁻: 72,1%, 13,79 mg), el vanadio (V: 15,7%, 0,0001 mg), el talio (Tl, especie débil: 25,9%, 0,000017 mg) y el fosfato (PO₄³⁻, especie débil: 16%, 0,00067 mg), y el bario (Ba: 28,3%, 0,0023 mg) se considera un trazador del polvo de carretera aunque en el valle del Ebro es muy abundante y aparece asociado al contenido en yesos de los suelos. En este caso (Figura 56), destaca el material particulado insoluble (PM

total: 47%, 20,19 mg) (Parra, 2013). Además de la resuspensión natural, las emisiones de materia mineral por construcción, demolición e incluso el transporte de sus residuos pueden representar un foco de primer orden (Querol *et al.*, 2013). Por otro lado, sulfato (SO_4^{2-} : 24,9%, 0,57 mg) y arsénico (As, especie débil: 49,3%, 0,000035 mg) tienen carácter industrial (Parra, 2013).

En general, según la Figura 57, los emplazamientos que han alcanzado una mayor contribución pertenecen a la Comunidad Aragonesa, siendo máximos Ejea y Zaragoza. Esto podría deberse a la escasa precipitación registrada en determinadas épocas del año, que favorece la acumulación del polvo de rodadura, y junto con el régimen de vientos, su continua resuspensión e impacto en los niveles de material particulado. En cambio, en zonas húmedas la frecuente precipitación causa el lavado del firme, evitando dicha resuspensión (Querol *et al.*, 2013).

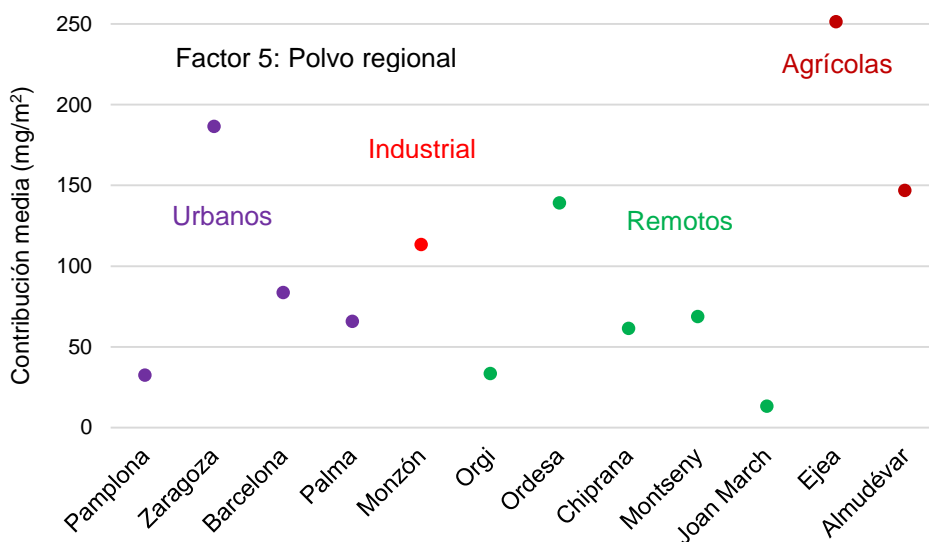


Figura 57. Contribución media (mg/m^2) de cada emplazamiento al factor de polvo regional.

La máxima contribución tiene lugar en Ordesa en el periodo 13 con 1.839,5 mg/m^2 . También en este periodo resultan contribuciones de 1.717,6 mg/m^2 en Ejea y 1.476,1 mg/m^2 en Almudévar, y en el periodo 12, 1.303,1 mg/m^2 en Zaragoza. A continuación, los periodos más destacables (Tabla 12):

Tabla 12. Periodos destacables en los que el polvo regional de al menos 6 emplazamientos (marcados con una X) tuvo una contribución a la contaminación atmosférica superior a 60 mg/m².

| Periodo | PAM | ZGZ | BCN | PMI | MON | ORG | ORD | CHI | MSY | HJM | EdC | ADV |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 5 | | X | X | | | | X | | X | X | X | |
| 7 | | X | X | | X | X | X | X | | | X | X |
| 8 | X | X | | X | X | X | X | X | | | X | X |
| 13 | | X | | X | X | | X | | | | X | X |

En esta ocasión se han resaltado los periodos 5 (primera quincena de agosto), 7, 8 y 13, de modo que este fenómeno regional se acentúa en agosto y septiembre, y en diciembre.

4.5.6. Factor 6: Actividad industrial

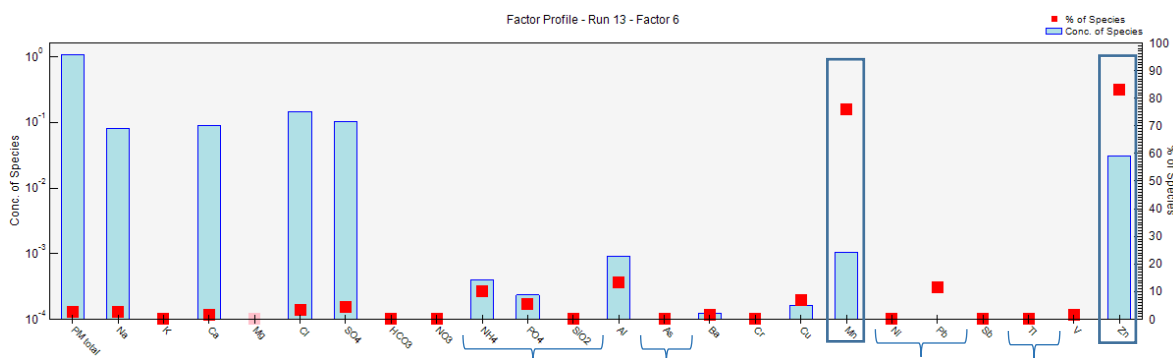


Figura 58. Perfil químico del factor 6, relativo a la actividad industrial.

Los marcadores químicos en este caso (Figura 58) son el manganeso (Mn: 76,1%, 0,001 mg) y el zinc (Zn: 82,9%, 0,031 mg), que suelen emplearse como trazadores de plantas de ferromanganeso y de fundiciones de metales, respectivamente. También son consecuencia de emisiones industriales el plomo (Pb, especie débil: 11,7%, 0,00001 mg), el cobre (Cu: 6,8%, 0,00016), el cloruro (Cl: 3,5%, 0,15 mg), compuestos secundarios tales como el sulfato (SO_4^{2-} : 4,5%, 0,1 mg) y el amonio (NH_4^+ , especie débil: 10,2%, 0,0004 mg), y el aluminio (Al: 13,3%, 0,00092 mg), que puede relacionarse con la industria papelera (Parra, 2013; Viana, 2003; Querol *et al.*, 2013). Los fosfatos (PO_4^{3-} , especie débil: 5,6%, 0,00023 mg) suelen tener un origen crustal (Querol *et al.*, 2011).

En relación a las zonas urbanas y remotas (Figura 59), las comunidades autónomas con promedios de contribuciones mayores son Baleares y Cataluña. Por el

contrario, todos los emplazamientos que pertenecen a Aragón, incluida la zona industrial de Monzón, tienen una contribución relativamente baja, que oscila entre 10 y 45 mg/m². En este sentido hay que resaltar que la actividad industrial de Monzón, por sus particularidades intrínsecas (geoquímicas) y por el entorno en el que se registra (agrícola), aparece enfatizada en el factor 3 (agrícola-ganadero-industrial). En este caso, el factor industrial representa de una forma clara la incineración de residuos sólidos urbanos de Mallorca, y las emisiones industriales intensas que afectan a los dos emplazamientos catalanes. En menor medida se asocia con otras fuentes industriales que afectan u ocurren en otras zonas.

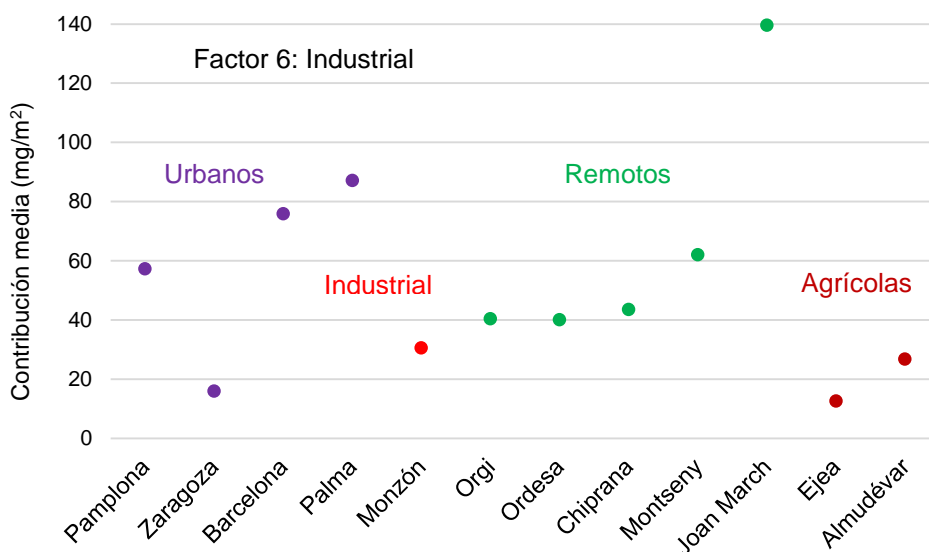


Figura 59. Contribución media (mg/m²) de cada emplazamiento al factor de actividad industrial.

Así, el Hospital Joan March muestra la contribución máxima en el periodo 14, con 744,6 mg/m², seguido de Palma de Mallorca en el periodo 8 con 432,8 mg/m² y Barcelona en el periodo 7 con 381,9 mg/m².

Tabla 13. Periodos destacables en los que la actividad industrial de al menos 5 emplazamientos (marcados con una X) tuvo una contribución a la contaminación atmosférica superior a 60 mg/m².

| Periodo | PAM | ZGZ | BCN | PMI | MON | ORG | ORD | CHI | MSY | HJM | EdC | ADV |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 8 | X | | X | X | | X | | X | X | X | | |
| 11 | | | X | X | | X | | | X | X | | X |
| 13 | | | | X | X | | X | X | | X | | |

En la Tabla 13 se muestra los periodos en los que se han alcanzado contribuciones máximas de manera más generalizada, que son el periodo 8, 11 y 13, es

decir, final de septiembre, final de octubre y principio de noviembre, y final de noviembre y principio de diciembre. Zaragoza y Ejea no presentan valores elevados en dichos periodos.

4.5.7. Factor 7: Aerosol marino

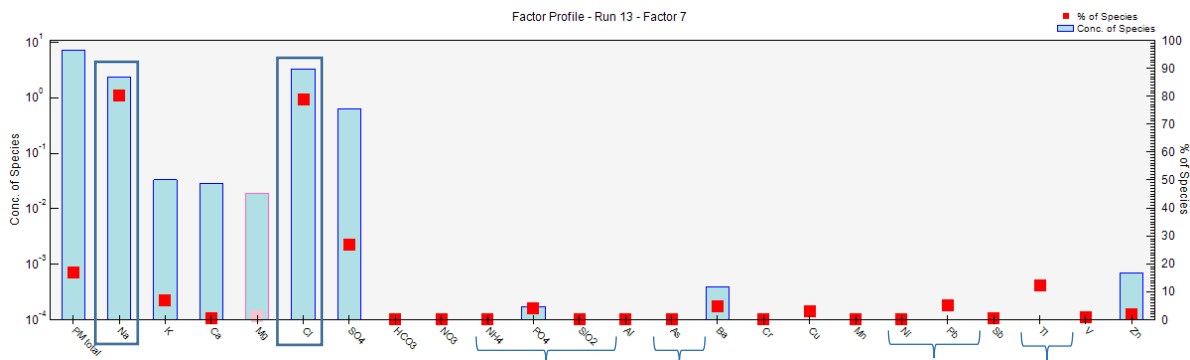


Figura 60. Perfil químico del factor 7, relativo al aerosol marino.

En este caso (Figura 60) los marcadores químicos principales son el sodio (Na: 80,1%, 2,37 mg) y el cloruro (Cl: 78,8%, 3,34 mg), aunque también parte de los sulfatos (SO₄²⁻: 26,9%, 0,62 mg) y el potasio (K: 7%, 0,033 mg) se deben a la influencia marina (Querol *et al.*, 2013; Parra, 2013).

Las contribuciones medias relativas son muy elevadas en las Islas Baleares, y en Cataluña ligeramente mayores a las de los emplazamientos de la región de interior. No obstante, Ejea también muestra un promedio elevado (Figura 61) y que no se corresponde con aerosoles marinos contemporáneos sino con partículas salinas presentes en los suelos locales, y es que la parte central del valle del Ebro presenta un contenido en sales en el suelo muy elevado.

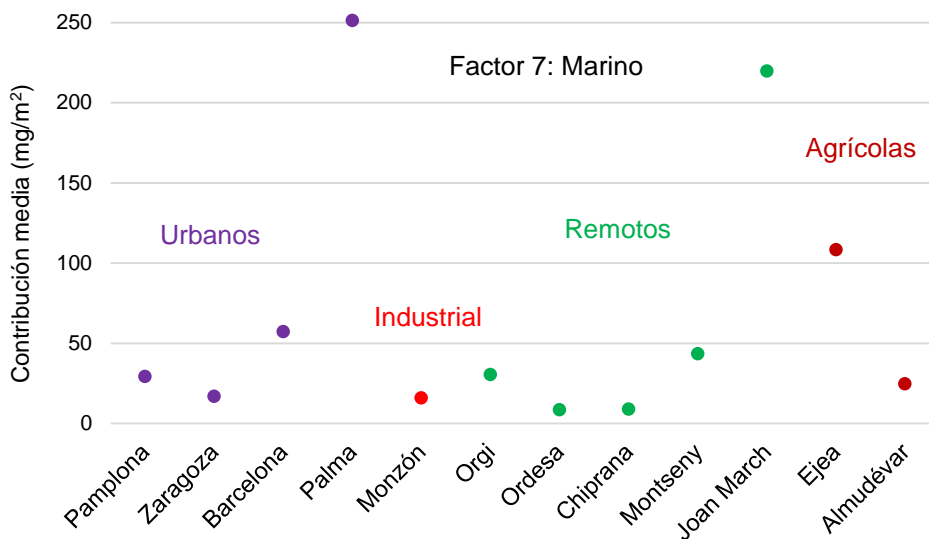


Figura 61. Contribución media (mg/m²) de cada emplazamiento al factor de aerosol marino.

Por ello, el Hospital Joan March alcanza los 630,5 mg/m² en el periodo 14 y Palma de Mallorca, los 369 mg/m² en el periodo 8. Entre las contribuciones más elevadas también se encuentra la de Ejea en el periodo 4, de 511,9 mg/m², Almudévar en el periodo 13 con 239,2 mg/m² y Barcelona en el periodo 11 con 214,1 mg/m².

Tabla 14. Periodos destacables en los que los aerosoles marinos de al menos 5 emplazamientos (marcados con una X) tuvieron una contribución a la deposición atmosférica superior a 60 mg/m².

| Periodo | PAM | ZGZ | BCN | PMI | MON | ORG | ORD | CHI | MSY | HJM | EdC | ADV |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 13 | | | X | X | | | X | | | X | X | X |

En este caso, el periodo único en el que se puede observar más claramente que la contribución del aerosol marino ha determinado las características del material particulado atmosférico, es el 13 (Tabla 14), justo a final del mes de noviembre de 2016.

4.5.8. Contribuciones globales

Finalmente, con respecto a los periodos en los que la contribución al material particulado atmosférico ha sido más elevada de forma más o menos generalizada en varios emplazamientos, cabe resaltar que el *periodo 13* aparece en 5 factores: polvo sahariano (F2) y regional (F5), combustión de fueloil (F4), industrial (F6) y marino (F7); y el *periodo 8* también en 5 factores, predominantemente antropogénicos: tráfico (F1), agrícola e industrial (F3), combustión de fueloil (F4), polvo regional (F5) e industrial (F6). Además, los periodos 11 y 10 se han destacado en 3 factores cada uno: en el primer

caso, tráfico (F1), polvo sahariano (F2) e industrial (F6), y en el segundo caso, de nuevo tráfico (F1), agrícola e industrial (F3) y combustión de fueloil (F4).

No obstante, la contribución de cada fuente a la composición del material particulado general estudiado se muestra en la Figura 62, donde se observa el predominio (47%) de la influencia del polvo mineral de origen principalmente regional (en color naranja), seguido de la influencia marina (16,9%, en color rosa) o mediterránea, fundamentalmente, y el polvo mineral de origen principalmente sahariano (13,5%, en color azul oscuro). En cambio, las fuentes contaminantes menos influyentes en general son el tráfico (2,4%, en color rojo) y la actividad industrial (2,5%, en color azul claro).

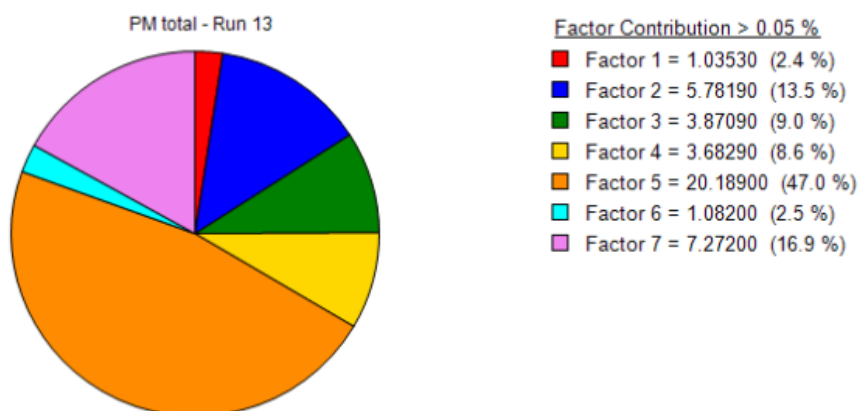


Figura 62. Contribución de cada factor al material particulado general estudiado.

Por último, en la Figura 63 se representa la evolución geográfica de las contribuciones medias para cada emplazamiento en función del tipo de fuente y su origen natural o antrópico (Anexo 6). Para ello, se ha tenido en cuenta que el polvo mineral regional se debe en parte a fenómenos naturales como la resuspensión del suelo comentada, pero también a actividades antrópicas locales como la construcción, por lo que se ha diferenciado en dos fuentes.

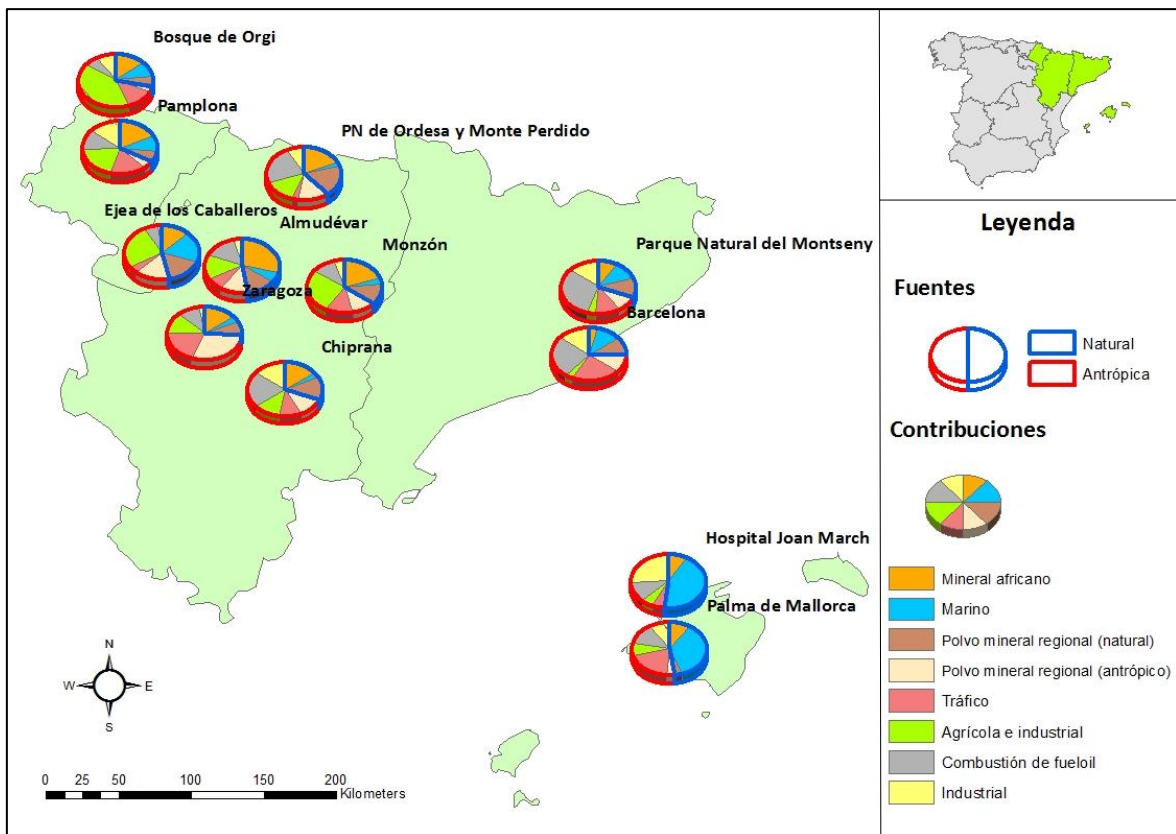


Figura 63. Contribución media (%) de cada fuente contaminante al material particulado de cada emplazamiento y en función de su origen natural o antrópico. Fuente: Elaboración propia a partir de cartografía BASE SIANE del Instituto Geográfico Nacional.

4.6. Análisis ecotoxicológico sobre la comunidad bacteriana edáfica

Los aerosoles atmosféricos, al depositarse sobre la superficie terrestre, pueden pasar a formar parte del medio edáfico. Las bacterias son los organismos clave de los ecosistemas, al descomponer la materia orgánica e intervenir en los ciclos de los elementos, como por ejemplo en el del nitrógeno, transformándolo y permitiendo su disponibilidad para las plantas (Brechelt, 2004). No obstante, la biomasa microbiana y la composición específica, es sensible a los cambios, por lo que se utiliza como indicador de la calidad del suelo. Por ello, factores como su respiración estiman la actividad de dicha biomasa (Cruz, Barra, del Castillo & Gutiérrez, 2004).

A continuación, se estudiará la medida en la que la deposición atmosférica ha condicionado el desarrollo de la comunidad bacteriana aeróbica en los suelos distribuidos por zonas con diferentes usos y ambientes, desde cuatro planteamientos distintos.

Para cada planteamiento se recoge en este apartado una prueba estadística t de Student con el fin de comprobar que las diferencias que se observen entre las muestras son o no relevantes. Se ha planteado como hipótesis nula (H_0) que el parámetro que se compara es igual, y como hipótesis alternativa (H_1), que dicho valor es diferente. Dado que el grado de significación establecido es del 95%, en aquellos casos en los que el p-valor que resulta del estadístico sea superior a 0,05, se aceptará la hipótesis nula, mientras que si dicho valor es inferior a 0,05, se rechazará y se confirmará la diferencia significativa entre las muestras (Botella-Rocamora, Alacreu-García y Martínez-Beneito, 2013).

4.6.1. Análisis según la exposición a la deposición atmosférica

De la comparación entre el índice AWCD de los tiestos con suelo cerrados (no completamente expuestos a la deposición pero permitiendo el intercambio de gases) y abiertos (expuestos a la deposición), en función del tiempo, resulta la Figura 64. En ella se representa, por un lado, la media de dicho índice para tiestos cerrados (datos agrupados) mediante una tendencia sigmoïdal, y por otro lado, la media para tiestos abiertos mediante otra sigmoïdal. Dado que ambas se encuentran muy próximas entre sí, se muestra una evolución temporal del AWCD muy similar.

Las estimaciones de los tres parámetros a considerar para los recipientes abiertos y cerrados (pendiente, degradación máxima y TM_{50}) se recogen en el Anexo 7.1., donde se puede comprobar que los datos son prácticamente equiparables entre sí.

Agrupando los resultados, según procedieran de recipientes abiertos o cerrados, los resultados estadísticos (Anexo 7.1) indican que tanto la pendiente como la degradación máxima y el TM_{50} no muestran diferencias significativas entre tiestos abiertos y cerrados.

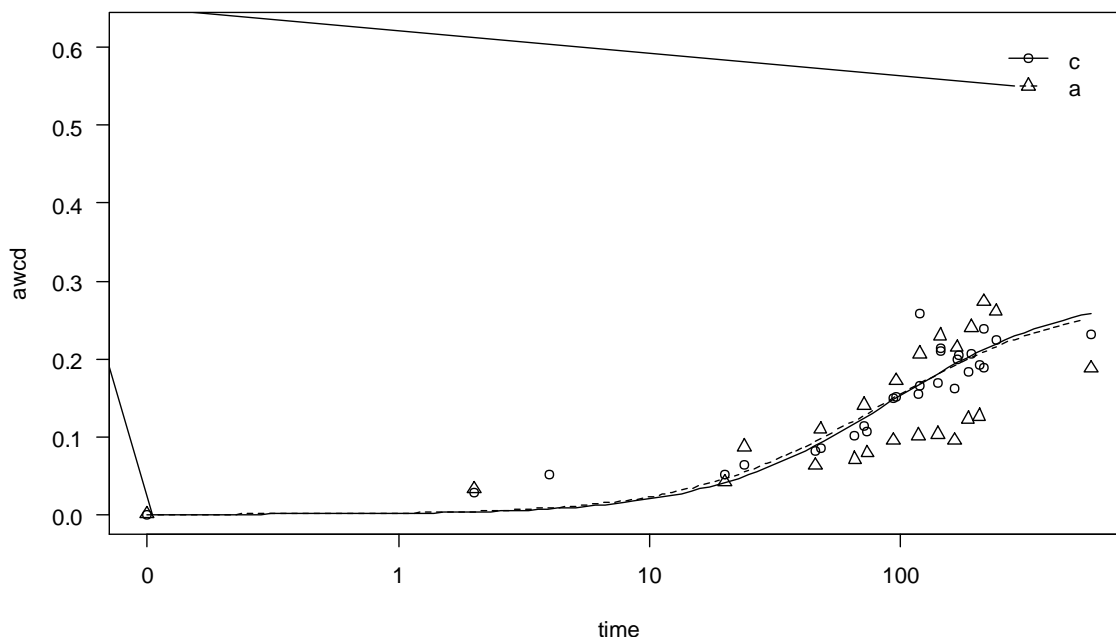


Figura 64. Evolución temporal (en horas) de la actividad degradativa de carbono (mediante el índice AWCD) de las bacterias presentes en suelos expuestos (tiestos abiertos, a) y no expuestos (tiestos cerrados, c) a la deposición atmosférica.

4.6.2. Análisis según la tipología del emplazamiento

Como se ha detallado en *Material y métodos*, se han agrupado los 12 emplazamientos del presente estudio en tipos de zonas (*urbana*: Pamplona, Zaragoza, Barcelona y Palma de Mallorca; *remota*: Bosque de Orgi, Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido, Chiprana, Parque Natural del Montseny y Hospital Joan March en la Sierra de Tramontana; *industrial*: Monzón; *agrícola*: Ejea de los Caballeros y Almodévar) y se han representado las medias de sus Índices de desarrollo del color (AWCD) en función del tiempo con respecto a la zona *control* (Montañana, Zaragoza).

En la Figura 65 se observan varias diferencias. En primer lugar, a las 10 horas tras la inoculación, los valores de AWCD de la muestra control son superiores al resto de muestras, es decir, es la primera zona donde las bacterias comienzan la degradación, seguida de las muestras asociadas a zonas remotas. Los valores mínimos corresponden a la zona industrial, por lo que es la más tardía en comenzar la degradación. Sin embargo, al tercer día tras la inoculación, la velocidad de degradación de las bacterias es más pronunciada en las zonas agrícola e industrial y mínima en la zona control. De hecho, a partir del quinto día tras la inoculación, se observa que las zonas agrícolas alcanzan los valores máximos del AWCD y, por consiguiente, la máxima capacidad de

degradación, seguidas de las zonas remotas y la industrial, y en último lugar, la zona control y las zonas urbanas. Así, las muestras de las zonas urbanas comienzan con una evolución de la degradación muy similar a las zonas agrícolas, pero finalmente las urbanas son las únicas donde las bacterias no son capaces de alcanzar una capacidad de degradación mínima como la de la zona control. En el Anexo 7.2. se recogen los valores estimados de los tres parámetros de ajuste de las curvas (b, d y e).

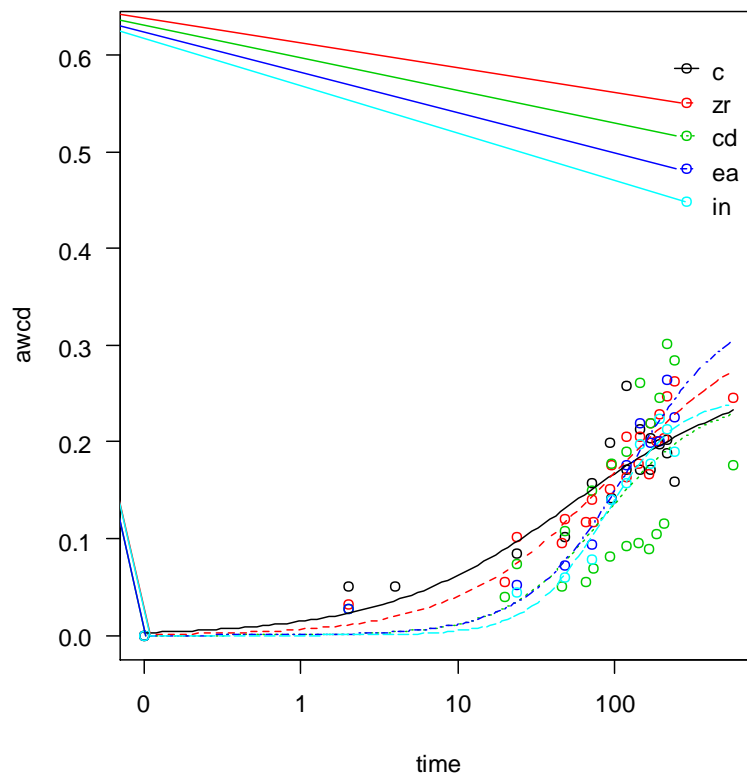


Figura 65. Evolución temporal (en horas) de la actividad degradativa de carbono (mediante el índice AWCD) de las bacterias presentes en suelos estudiados en zonas remotas (zr), urbanas (cd), agrícolas (ea), industrial (in) y control (c).

Una vez agrupados los resultados por tipología de zona, los resultados estadísticos de contrastar los 3 parámetros (b, d y e), utilizando el test de la *t* de Student, no arrojan diferencias significativas. Sin embargo, al comparar la pendiente (velocidad de proliferación bacteriana) de la zona remota y la urbana (p-valor de 0,0891), y la remota y la industrial (p-valor de 0,1007), resultan p-valores próximos a 0,1 (Anexo 7.2.). Dado que cuanto más cerca de 0,05 se encuentre dicho valor mayor es la diferencia significativa, estos son los resultados más relevantes para este contraste por tipos de zonas. Es decir, la exposición a estos ambientes de características diferentes ha influido en el estado de la población microbiana en mayor medida que en las demás zonas.

4.6.3. Análisis según la exposición a la deposición y la tipología del emplazamiento

Combinando los dos factores anteriores, en relación a la apertura o no del tiesto con suelo para permitir la exposición a la deposición atmosférica y la clasificación de los emplazamientos en tipos de zonas, se ha representado la evolución temporal del índice AWCD en la Figura 66.

En dicha Figura se observa que la muestra de la zona industrial con tiesto cerrado es la más tardía en comenzar la degradación y además alcanza la menor capacidad de degradación, seguido de las muestras de las zonas urbanas con tiesto abierto. En cambio, la muestra de la zona industrial con tiesto abierto muestra una elevada capacidad de degradación. Las muestras de las zonas agrícolas, tanto con tiesto abierto como cerrado, alcanzan los mayores valores de AWCD, en relación al resto de muestras. Los valores estimados de los parámetros de ajuste de las curvas se recogen en el Anexo 7.3.

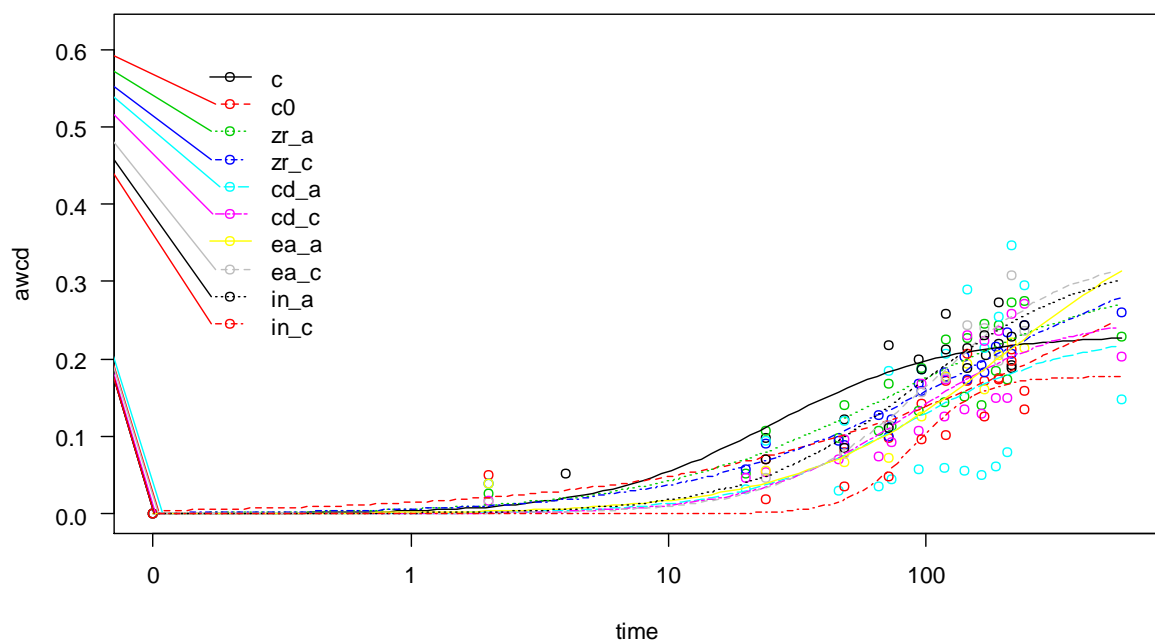


Figura 66. Evolución temporal (en horas) de la actividad degradativa de carbono (mediante el índice AWCD) de las bacterias presentes en suelos expuestos (tiestos abiertos, a) y no expuestos (tiestos cerrados, c) a la deposición atmosférica y estudiados en zonas remotas (zr), urbanas (cd), agrícolas (ea), industrial (in) y control (c). En el caso de la zona control, los tiestos abiertos se representan como c y los cerrados como c0.

Agrupando los resultados, según procedieran de recipientes abiertos o cerrados y a su vez en función del tipo de zona a la que pertenece el emplazamiento, los resultados

estadísticos (Anexo 7.3) indican que tanto la pendiente como el TM_{50} muestran diferencias significativas entre tiestos abiertos y cerrados y de diferentes tipos de zonas.

A destacar, en relación a los resultados obtenidos para la comparación de la pendiente, las diferencias significativas entre las muestras con tiesto cerrado de la zona control y la urbana con tiesto cerrado (p-valor de 0,0099) y abierto (0,0334). También, entre la zona industrial con tiesto cerrado y la zona remota, tanto con tiesto abierto (0,0051) como cerrado (0,0028). Así, la velocidad de degradación de las bacterias se ve afectada en las zonas urbanas y también se altera en la zona industrial con respecto a las remotas, aunque, dado que están involucrados algunos tiestos cerrados en estas diferencias, la influencia de la deposición de PM podría no ser la causa directa.

En cuanto al TM_{50} , se han obtenido diferencias entre la muestra de la zona control con tiesto abierto y la zona urbana (p-valor de 0,0007 en el caso del tiesto abierto y 0,0004 con tiesto cerrado) e industrial con tiesto cerrado (0,0001). El tiempo medio de degradación indica de nuevo una posible influencia urbana e industrial, de manera que dichos ambientes favorecen el comienzo más tardío de la degradación.

Sin embargo, para el contraste de la máxima capacidad de degradación no se han obtenido diferencias significativas entre zonas.

4.6.4. Análisis según la exposición a la deposición y el emplazamiento

En este caso se combina el factor de la exposición a la deposición atmosférica con cada emplazamiento particular.

Las muestras de suelos con tiesto cerrado del Bosque de Orgi, Hospital Joan March, Palma de Mallorca y Ejea de los Caballeros fueron sustraídas y no se han podido incluir en la evaluación.

En la Figura 67 destaca el acelerado comienzo en la degradación de Pamplona con tiesto abierto, Ordesa con tiesto cerrado y Chiprana con tiesto abierto, así como la degradación tan tardía de Monzón con tiesto cerrado y Barcelona con tiesto cerrado y abierto, además de los bajos niveles de degradación que alcanza Barcelona. Por el contrario, Chiprana con tiesto cerrado alcanza la degradación máxima relativa, seguida de Zaragoza con tiesto abierto y cerrado. Las estimaciones de los parámetros se muestran en el Anexo 7.4.

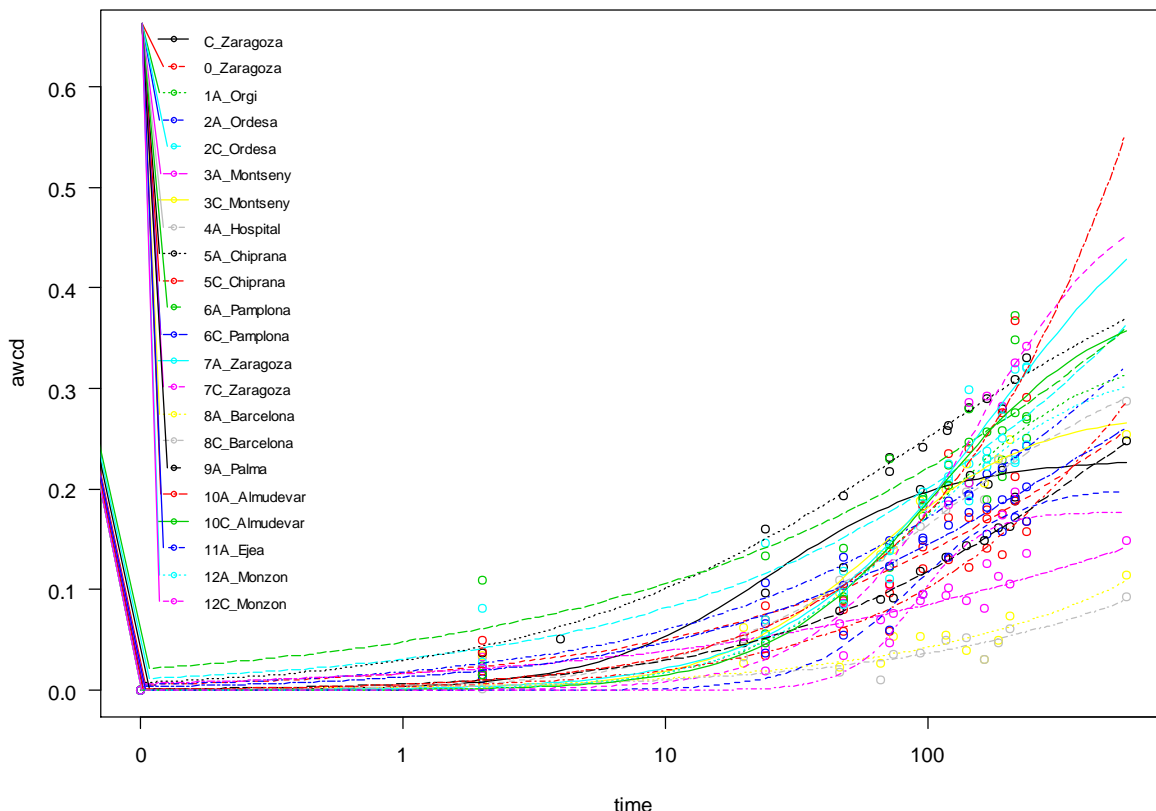


Figura 67. Evolución temporal (en horas) de la actividad degradativa de carbono (mediante el índice AWCD) de las bacterias presentes en suelos expuestos (tiestos abiertos, A) y no expuestos (tiestos cerrados, C) a la deposición atmosférica colocados en los 12 emplazamientos del proyecto DONAIRE. Se incluye la zona control (_Zaragoza), en la que los tiestos abiertos se representan como c y los cerrados como c0.

Los resultados de comparar los 3 parámetros (b, d y e), utilizando el test de la *t* de Student, muestran diferencias significativas entre tiestos abiertos y cerrados en muchas de las localizaciones (Anexo 7.4).

Por ejemplo, la comparación entre la pendiente de la muestra de recipiente abierto del Parque Natural del Montseny y la del Hospital Joan March, que guardan diferencias significativas (*p*-valor de 0,0391). Además, las pendientes de estas muestras con recipiente cerrado no son diferentes significativamente. La estimación del contraste entre las muestras de tiesto abierto es de 0,41, es decir, la pendiente de la muestra del Hospital es mayor que la del Montseny (pues resulta de la división del valor estimado de la pendiente de la muestra del Hospital entre la del Montseny).

Lo mismo ocurre con la comparación de la pendiente de las muestras de tiesto abierto de Chiprana y Ejea de los Caballeros. Se observan diferencias significativas (*p*-valor de 0,0034) y la estimación es de 0,28, por lo que la pendiente de la muestra de Ejea es mayor.



Cabe destacar también, en el caso del contraste entre los parámetros de máxima degradación de Orgi y Pamplona con tiesto abierto, la diferencia es significativa (p-valor de 0,0103) y la estimación del contraste tiene un valor de 0,28 de nuevo, con lo que la máxima degradación de Pamplona es mayor.

5. DISCUSIÓN

En este trabajo he abordado un estudio de caracterización de los aportes que desde la atmósfera se depositan sobre el Noreste de España. Dicha caracterización se ha llevado a cabo desde un punto de vista multidisciplinar, teniendo en cuenta aspectos diversos como la carga de material depositado, su composición química y mineralógica, las propiedades magnéticas inherentes a estas aportaciones, o su potencial efecto tóxico en el ecosistema microbiano del suelo. Todo ello se ha contextualizado según dos criterios fundamentales: la ubicación de los puntos de observación (desde zonas remotas lejanas a focos de emisión hasta entornos fuertemente afectados por emisiones humanas) y las condiciones meteorológicas predominantes en cada lugar y durante cada periodo de medida. He realizado parte del trabajo experimental del estudio, y por ello las observaciones se han limitado a 7 meses (junio-diciembre 2016), con el fin de tener datos suficientes con los que poder trabajar pero también tiempo para poder trabajar estos datos. A día de hoy, el proyecto de investigación sobre el cual he hecho este trabajo sigue activo y las observaciones siguen enriqueciendo la base de datos.

Uno de los hechos que he podido comprobar en este estudio es la relación entre fuentes de emisión y tasas de deposición atmosférica: en las ciudades es donde se registra una mayor carga de contaminantes depositados si los comparamos con sus referentes remotos más próximos: en Pamplona 3.662 mg/m², que contrastan con los 1.899 mg/m² del Bosque de Orgi; en Barcelona 5.292 mg/m² frente a 3.827 mg/m² del Parque Natural del Montseny; en Palma de Mallorca 4.604 mg/m² frente a los 3.354 mg/m² del Hospital Joan March; y en Zaragoza 13.018 mg/m², lo cual es casi el triple de lo observado en el entorno de las Saladas de Chiprana (4.509 mg/m²). Vemos por tanto que Zaragoza es, con diferencia, la ciudad con mayores tasas de deposición de partículas de entre las cuatro capitales estudiadas, lo mismo que lo es Chiprana si comparamos los referentes remotos. Los otros puntos de observación de Aragón también arrojan tasas de deposición elevadas (se alcanzó el máximo en Ejea de los Caballeros con 13.927 mg/m²; Ordesa y Almudévar obtuvieron valores similares, 11.256 mg/m² y 10.466 mg/m², respectivamente; y Monzón alcanzó los 8.084 mg/m²). Puede decirse que la atmósfera en nuestra comunidad autónoma es más pulverulenta que en las regiones aledañas, y a ello contribuye tanto el clima (más árido) como los usos del suelo (Aragón es una comunidad con un sector agrícola muy amplio y con mucha extensión de tierras de secano).

Además de las fuentes de partículas que se localizan en nuestro entorno, hay episodios meteorológicos que transportan partículas hacia nuestra región. El más

importante es el polvo que viene desde el norte de África. Por ello, una parte del análisis meteorológico que he realizado en este trabajo se ha centrado en la identificación de los periodos con mayor impacto de esta fuente. Uno de los eventos más severos ocurrió entre finales de octubre y principios de noviembre de 2016 (periodo 11). El otro evento destacable se produjo a final de noviembre de 2016 (periodo 13). Durante estos episodios (lluvias de barro), la carga de material insoluble se disparó en muchos observatorios, siendo los eventos que han marcado los máximos de concentración en la serie temporal. En conjunto, las masas de aire de origen norteafricano ($NAF_{reg}+NAF_{advec}$) estuvieron presentes en torno al 20% de los días en el noreste de la Península y las Islas Baleares. Sin duda, los escenarios meteorológicos más frecuentes han sido las situaciones bajo dominio de la advección atlántica (en general $> 50\%$ de los días) y las situaciones de recirculación regional de masas de aire (situaciones de calma), con una frecuencia entorno al 30%. La advección desde el continente europeo se ha registrado solo esporádicamente.

Este estudio meteorológico resalta las influencias principales en cada zona de estudio, y muestra como hacia el este se “diluye” influencia atlántica, tal y como cabía esperar, y aumenta la recirculación a escala regional, resultados que ya se habían visto anteriormente (Querol *et al.*, 2012). Hacia la cuenca mediterránea, el movimiento de las masas de aire se ralentiza y por consiguiente su carga de contaminantes tiene una mayor tendencia a aumentar. La intrusión de masas de aire procedentes del norte de África disminuye su influencia hacia el norte, también como se esperaba.

Con respecto a la caracterización química de las partículas cabe destacar que la fracción insoluble supera en Aragón el 50%, lo que más o menos se podía esperar dados los resultados tan elevados de deposición en comparación con el resto de comunidades autónomas. Sobre todo era previsible, y así se ha confirmado, que los aerosoles marinos son más abundantes en regiones próximas tanto al Atlántico como al Mediterráneo. También, en lugares como Ejea de los Caballeros o Chiprana donde los suelos son salinos, la influencia de los mismos en el ambiente se refleja en esta fracción “marina”. La presencia de metales pesados, a pesar de que constituyen un porcentaje muy pequeño de la fracción soluble del material particulado (0,2% como máximo), se debe fundamentalmente a las emisiones industriales, como es el caso de Monzón, o puede estar relacionada con el tráfico de vehículos en ciudades como Pamplona y Palma de Mallorca. En Palma también se dan mayores porcentajes de compuestos inorgánicos secundarios, y es que es el resultado de la combinación de la actividad humana en una ciudad y la actividad portuaria.

La señal magnética en las ciudades es mucho más intensa que en los referentes remotos, seguramente por la mayor presencia de minerales ferromagnéticos de origen antrópico ligados al tráfico de vehículos, generalmente procedentes del desgaste de frenos y otros componentes. Solamente durante eventos saharianos la señal magnética de ciudades y zonas remotas tiende a equipararse, y por tanto la señal “natural” es capaz de enmascarar las señales antrópicas omnipresentes.

Con el análisis de contribución de fuentes se ha estimado que los emplazamientos peninsulares estudiados tienen una contribución de fuentes de origen antrópico mayoritarias frente a las naturales, mientras que en Baleares ambas fracciones están más compensadas, debido a la gran contribución marina por proximidad al Mediterráneo. En Barcelona la fuente predominante es el tráfico rodado, mientras que en Zaragoza es el polvo mineral de origen regional dado el régimen de vientos y la mayor aridez del terreno que favorece la resuspensión local (Viana, 2003), y en Pamplona la contribución es similar entre el polvo sahariano, el tráfico rodado y la actividad agrícola e industrial. En los emplazamientos remotos de Montseny, Chiprana y Ordesa la fuente contaminante destacable es la combustión de fueloil. En Orgi, Ejea de los Caballeros y Monzón (este último con alrededor de 2% de metales en la fracción soluble de la deposición, similar a Palma) la mayor contribución se da por la actividad agrícola e industrial, que rodea o se encuentra próxima a las estaciones de medida. En el caso de Almudévar, domina el polvo africano.

Finalmente se han analizado los efectos que la deposición atmosférica que tuvo lugar en 2016 ocasionó sobre la capacidad metabólica de la comunidad bacteriana del suelo. Los microorganismos presentes en el suelo tienen un papel fundamental en el ecosistema y, dado que además son sensibles a cambios ambientales, sirven como indicadores de la entrada e influencia a dicho ecosistema de las partículas atmosféricas. Se han hallado diferencias significativas entre algunas muestras agrupadas en función del tiesto abierto (expuesto a la deposición) o cerrado (no expuesto) y el tipo de zona (urbana, agrícola, remota...), para los tres parámetros estudiados (pendiente, máxima degradación y TM_{50}). Sin embargo, los resultados más destacables surgen por contraste de tiesto abierto o cerrado y según el emplazamiento. En concreto, entre zonas remotas, la deposición atmosférica en el Parque Natural del Montseny mermó la velocidad de degradación de carbono por las bacterias del suelo con respecto al Hospital Joan March. También sucedió en Aragón, de manera que las características del material particulado en Ejea de los Caballeros favorecieron la aceleración de la degradación más que en Chiprana. Considerando estos dos casos, Joan March y Ejea, la actividad metabólica de las bacterias podría verse favorecida en condiciones agrícolas. Una última diferencia



significativa de interés se da entre la máxima degradación de Pamplona y su referente remoto más cercano, Orgi. Esto es, la deposición en Pamplona permitió que la comunidad microbiana del suelo expuesto fuese capaz de degradar más carbono que en Orgi, cuando se hubiese esperado el efecto contrario.

6. CONCLUSIONES

Del trabajo realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Todos los emplazamientos urbanos muestran valores superiores de deposición total (suma de fracción insoluble y soluble) que sus referentes remotos, así como susceptibilidades magnéticas superiores.

El cálculo de retrotrayectorias de masas de aire permite validar tendencias en las dinámicas atmosféricas e identificar episodios atmosféricos globales. En este caso, aunque también se han detectado episodios de advección desde Europa y el Atlántico y de recirculación regional, se ha focalizado el estudio en los fenómenos de intrusión de polvo mineral de origen norteafricano, que afectaron al noreste de España en 2016 de manera más generalizada de finales de octubre a principios de noviembre y de finales de noviembre a principios de diciembre. No obstante, en los meses calurosos también se depositó polvo sahariano de forma intensa en emplazamientos más concretos.

La contribución de fuentes de origen antrópico a los niveles de material particulado parece predominar en la totalidad de la zona de estudio, especialmente en los emplazamientos peninsulares.

El estudio de efectos ecotoxicológicos sobre la comunidad microbiana del suelo revela, en casos concretos, que la exposición a la deposición atmosférica en ambientes de características diferentes puede afectar a la velocidad y capacidad degradativa de carbono de las bacterias, con lo que ello puede suponer dada la importancia del papel de las mismas en los ecosistemas.

8. REFERENCIAS

- AEE. (2011). Asociación Empresarial Eólica: Aragón. Recuperado de: <https://www.aeeolica.org/es/map/aragon/> [Acceso: 09/06/2017]
- Almagro, J. F. (1999). *Nuevo microanálisis cuantitativo de metales empleando microscopía electrónica de barrido con dispersión de energías de rayos X*. (Tesis doctoral). Universidad Complutense de Madrid. Madrid. Recuperado de: <http://biblioteca.ucm.es/tesis/19972000/X/0/X0034801.pdf>
- Alonso, S. (2007). *Caracterización de las intrusiones de polvo africano en Canarias*. (Tesis doctoral). Universidad de La Laguna. La Laguna, Tenerife. Recuperado de: http://izana.aemet.es/publications/TESIS_SILVIA_ALONSO_PEREZ.pdf
- Ávila, A., y Peñuelas, J. (1999). Increasing frequency of Saharan rains over northeastern Spain and its ecological consequences. *Science of the Total Environment*, 228 (2), 153-156. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00041-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00041-8)
- Bacardit, M., y Camarero, L. (2010). Atmospherically deposited major and trace elements in the winter snowpack along a gradient of altitude in the Central Pyrenees: The seasonal record of long-range fluxes over SW Europe. *Atmospheric Environment*, 44 (4), 582-595. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.06.022>
- Barber, J. (2014). *Pla de conservació del Parc Natural del Montseny: Reserva de la Biosfera*. Gener, Barcelona: Diputació de Barcelona. Recuperado de: <http://parcs.diba.cat/documents/155678/21045014/PlaConservacioMontseny.pdf/1f9cb5e7-50d7-4da2-8735-89ad4b52cfc3>
- Barcelona Supercomputing Center. (2017). *BSC/DREAM8b v2 model*. Recuperado de: http://www.bsc.es/projects/earthscience/visor/sub_fc8.php?type=dld&dom=med8
- Biolog. (2007). *Microbial Community Analysis: EcoPlate*. Hayward, California: Biolog. Recuperado de: http://www.biolog.com/pdf/milit/00A_012_EcoPlate_Sell_Sheet.pdf
- Botella-Rocamora, P., Alacreu-García, M., Martínez-Beneito, M. A. (2013). *Inferencia estadística (intervalos de confianza y p-valor): Comparación de dos poblaciones (test t de comparación de medias, comparación de dos proporciones, comparación de dos varianzas)*. Valencia: Universidad Cardenal Herrera. Recuperado de: <https://www.uv.es/~mamtnez/IECRC.pdf>

- Brechelt, A. (2004). *Manejo Ecológico del Suelo*. República Dominicana: Red de Acción en Plaguicidas y sus Alternativas para América Latina. Recuperado de: http://bioinsumosagric.ucoz.com/_ld/0/90_Manejo_Ecologic.pdf
- Camras, M. (1988). *Magnetic recording handbook*. Nueva York: Van Nostrand Reinhold Company. <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-010-9468-9>
- Carenas, M. B., Giner, J. L., González, J. & Pozo, M. (2014). *Geología*. Madrid: Ediciones Paraninfo, S. A.
- Cartwright, J. M. (2015). Average Well Color Development (AWCD) data based on Community Level Physiological Profiling (CLPP) of soil samples from 120 point locations within limestone cedar glades at Stones River National Battlefield near Murfreesboro, Tennessee. USGS. <http://dx.doi.org/10.5066/F7NV9G9C>
- Castañeda, A. G. (2016). *Caracterización y monitoreo magnético-ambiental de partículas suspendidas del aire urbano*. (Tesis doctoral). Universidad Nacional Autónoma de México. México. Recuperado de: http://www.geociencias.unam.mx/geociencias/posgrado/tesis/doctorado/castaneda_miranda_ag.pdf
- Cruz, A. B., Barra, J. E., del Castillo, R. F., & Gutiérrez, C. (2004). La calidad del suelo y sus indicadores. *Ecosistemas*, 13 (2), 90-97. Recuperado de: [http://files.bgfinfo.webnode.com.ar/200000013-e5662e65dd/La%20calidad%20del%20suelo_AEET%20\(2004\).pdf](http://files.bgfinfo.webnode.com.ar/200000013-e5662e65dd/La%20calidad%20del%20suelo_AEET%20(2004).pdf)
- Díaz, A. M. (2006). *Caracterización de los aerosoles atmosféricos y su influencia en los niveles de radiación UV en la región de Canarias*. (Tesis doctoral). Universidad de la Laguna. Santa Cruz de Tenerife. Recuperado de: <ftp://tesis.bbt.ull.es/ccppytec/cp265.pdf>
- Directiva (UE) 2015/2193, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 25 de noviembre de 2015, sobre la limitación de las emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de las instalaciones de combustión medianas*. DOUE 313, Estrasburgo, 28 de noviembre de 2015. pp. 1-19. Recuperado de: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015L2193&from=ES>
- Dpto. de Medio Ambiente, Ordenación del Territorio y Vivienda. (2008). Información de los equipamientos de Educación Ambiental de Navarra. *Gestión Ambiental-Viveros y Repoblaciones de Navarra*. Boletín Escolar, Núm. 12. Recuperado de: http://www.parquedeurbasa.es/imgx/pdf_urbasa/Boletines/12_boletin.pdf

- EEA. (2016). *Air quality in Europe – 2016 report*. Luxemburgo: European Environment Agency. <http://dx.doi.org/10.2800/413142>
- Escobar, M. A., y Alatorre, M. (2005). *Medición de susceptibilidad magnética χ de materiales*. Madrid: Centro Nacional de Metrología (CENAM). Recuperado de: <https://www.cenam.mx/dme/pdf/PRE-Medicion%20de%20susceptibilidad%20magnetica%20de%20materiales.pdf>
- Estuardo, G. A. (2012). *Estadística y probabilidades*. Chile: Universidad Católica de la Santísima Concepción. Recuperado de: <http://www.x.edu.uy/inet/EstadisticayProbabilidad.pdf>
- Fort, R., la Iglesia, A., García del Cura, M. A., Álvarez de Buergo, M., Varas, M. J., Gómez-Heras, ... Martínez-Garrido, M. I. (2011). Deterioro y Conservación de Materiales Geológicos del Patrimonio. En E. M. Pérez-Monserrat y M. Charco (eds.), *Instituto de Geociencias: Geología, Geodesia y Geofísica (CSIC-UCM): 1ª Reunión Científica*. (pp. 83-93). Madrid: Instituto de Geociencias, IGEO (CSIC-UCM). Recuperado en: https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/30964606/Publicacion-digital-1-reunion-IGEO.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1508859250&Signature=D86vs2W0W6sA8kpwjZvGCCxUFa8%3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DEpisodios_Criticos_en_la_Historia_de_la.pdf#page=91
- Fundesa – Observatorio. (2014). *Análisis de las 400 empresas de mayor tamaño en la provincia de Huesca*. Huesca: Observatorio Socioeconómico de la provincia de Huesca. Recuperado de: <http://www.observatoriahuesca.com/fotosbd/040120161157577090.pdf>
- García-Gómez, H., Garrido, J. L., Vivanco, M. G., Lassaletta, L., Rábago, I., Ávila, A., ... Alonso, R. (2014). Nitrogen deposition in Spain: Modeled patterns and threatened habitats within the Natura 2000 network. *Science of the Total Environment*, 485-486, 450-460. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.112>
- García, S. (8 de diciembre de 2013). La materia mineral: cristalización y ambientes petrogenéticos. [Figura en un blog]. Recuperado de: <http://lamalledesvt.chispasdesal.es/la-materia-mineral-cristalizacion-y-ambientes-petrogeneticos/>

- Gosá, A. (2003). La recuperación del hábitat y la gestión de la rana ágil en Navarra. *Munibe*, (16), 128-139. Recuperado de: <http://www.euskomedia.org/PDFAnlt/munibe/2004128139.pdf>
- Hernández, L., Probst, A., Probst, J. L. & Ulrich, E. (2003). Heavy metal distribution in some French forest soils: Evidence for atmospheric contamination. *Science of the Total Environment*, 312 (1), 195-219. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00223-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00223-7)
- Instituto Aragonés de Estadística. (2012). Censo agrario 2009: Principales resultados del Censo Agrario 2009 en Aragón, por municipios. Gobierno de Aragón. Recuperado de: http://www.aragon.es/DepartamentosOrganismosPublicos/Institutos/InstitutoAragonesEstadistica/AreasTematicas/08_Agricultura_Industria_Construccion/ci.01_Agricultura_ganaderia_selvicultura_pesca.detalleDepartamento?channelSelected=0 [Acceso: 09/06/2017]
- IGME. (2016). Deposición atmosférica en ambientes naturales y antropizados del noreste de España; caracterización geoquímico-magnética integrada. Recuperado de: <http://www.igme.es/DonaireProject/default.htm> [Acceso 31/10/2016]
- INE. (2012). Censo Agrario 2009. Recuperado de: http://www.ine.es/dyngs/INEbase/es/operacion.htm?c=Estadistica_C&cid=1254736176851&menu=resultados&secc=1254736194950&idp=1254735727106 [Acceso: 09/06/2017]
- INE. (2017). Nomenclátor: Población del Padrón continuo por unidad poblacional. Recuperado de: http://www.ine.es/dyngs/INEbase/es/operacion.htm?c=Estadistica_C&cid=1254736177010&menu=resultados&idp=1254734710990 [Acceso: 09/06/2017]
- IPCC. 2014. *Climate Change 2014: Synthesis Report*. Contribución de los Grupos de Trabajo I, II y III al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático [Equipo Principal de Redacción, R. K. Pachauri y L. A. Meyer (eds.)], (pp. 151). Ginebra, Suiza: IPCC. Recuperado de: http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/SYR_AR5_FINAL_full_wcover.pdf
- Izquierdo, R., Alarcón, M., Aguilauame, L., & Àvila, A. (2014). Effects of teleconnection patterns on the atmospheric routes, precipitation and deposition amounts in the north-eastern Iberian Peninsula. *Atmospheric Environment*, 89, 482-490. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.02.057>

- Kang, K. W., Echarri, J. M., y Llorente, C. L. (2013). Servicio de microscopía electrónica de barrido y microanálisis del LIMF - Facultad de Ingeniería - UNLP. En // *Jornadas de Investigación y Transferencia de la Facultad de Ingeniería*. (pp. 660-665). La Plata: Universidad Nacional de La Plata. Recuperado de: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/38238/Documento_completo.pdf?sequence=1
- Mata, P. (2015). *Pliego de prescripciones técnicas para la compra e instalación de un microscopio electrónico de barrido en el Instituto Geológico y Minero de España. Equipamiento de infraestructura confinado con fondo FEDER. Referencia IGME13-4E-1518*. Madrid: Instituto Geológico y Minero de España. Recuperado de: <http://www.igme.es/Perfil%20del%20Contratante/ANUNCIOS%20PUBLICADOS%20EN%20DOUE/1.-%20Anuncio%20publicado%20el%20d%C3%ADa%20de%20mayo%202015%20y%20Pliegos/pliego%20tecnico%20microscopio%20electronico%20de%20barrido.pdf>
- Miguel, C. A., del Cañizo, A., Costa, Á. & Vacas, J. M. (2002). *Biología y Geología: Ciencias de la naturaleza y de la salud*. León: Editorial Everest, S. A.
- Mochales, T. (2006). *Prospección magnética aplicada a la detección y caracterización de dolinas en el entorno de Zaragoza*. (Tesis doctoral). Universidad de Zaragoza. Zaragoza. Recuperado de: http://www.igme.es/zaragoza/tesis/Mochales_06_Postgrado.pdf
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., & Gibbons, W. (2011). Geoquímica Inorgánica Atmosférica: Elementos trazadores de Fuentes Emisoras de Contaminantes. *Macla Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 15, 143-144. Recuperado de: http://www.ehu.es/sem/macla_pdf/macla15/Macla15_143.pdf
- Muñiz, S., Lacarta, J., Pata, M. P., Jiménez, J. J., & Navarro, E. (2014). Analysis of the diversity of substrate utilisation of soil bacteria exposed to Cd and earthworm activity using generalised additive models. *PLoS ONE*, 9 (1), e85057. <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0085057>
- NCEP-NOAA/OAR/ESRL-PSD. (2017). *Reanalysis data*. Recuperado de: <http://www.esrl.noaa.gov/psd/data/gridded/data.ncep.reanalysis.pressure.html>
- Nieto, M. G. (2010). *Fundamentos en la preparación de muestras para microscopía electrónica de barrido*. Tapachula, México: ECOSUR. Recuperado de:

- <http://laboratorios.tap-ecosur.edu.mx/LMEB/APUNTES%20MEB%20CURSO%202010.pdf>
- NOAA/ARL. (2017). *Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY): HYSPLIT, atmospheric transport and dispersion modeling system*. Recuperado de: <http://www.ready.noaa.gov>
- OMS. (2006). *Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre: Actualización mundial 2005*. Organización Mundial de la Salud. Recuperado de: http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/69478/1/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_spa.pdf
- Orozco, C., Pérez, A., González, M. N., Rodríguez, F. J., & Alfayate, J. M. (2011). *Contaminación ambiental: Una visión desde la química*. Madrid: Ediciones Paraninfo, S. A. Recuperado de: <https://es.scribd.com/document/351810505/Contaminacion-Ambiental-Una-Vision-Desde-La-Quimica>
- Parra, S. M. (2013). *Determinación del origen y mecanismo de contaminación por metales y metaloides en los suelos del Valle de Puchuncaví (Chile)*. (Tesis doctoral). Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. Valparaíso, Chile. Recuperado de: http://146.83.150.183/bitstream/handle/10533/92096/PARRA_SONNIA_2648D.pdf?sequence=1
- Pérez-Marrero, J., Maroto, L., y Llinás, O. (2004). Climatología por satélite de los aerosoles saharianos y del fitoplancton en el atlántico macaronésico. *Revista de Teledetección*, 21, 19-23. Recuperado de: <http://www.aet.org.es/revistas/revista21/AET21-04.pdf>
- Pérez, N., Querol, X., Orío, A., & Reina, F. (coords.). (2017). *Episodios naturales de partículas 2016*. CSIC, CIEMAT, Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente. Recuperado de: http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/episodiosnaturales2016_tcm7-456261.pdf
- Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., Pérez, N., & Cusack, M. (2010). A simplified approach to the indirect evaluation of the chemical composition of atmospheric aerosols from PM mass concentrations. *Atmospheric Environment*, 44 (39), 5112-5121. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.009>

- 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 (3), 1395-1410. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-13-1395-2013>
- Qu, B., Ming, J., Kang, S. C., Zhang, G. S., Li, Y. W., Li, C. D.,... Cao, J. J. (2014). The decreasing albedo of the Zhadang glacier on western Nyainqentanglha and the role of light-absorbing impurities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14 (20), 11117-11128. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-1411117-2014>
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S.,... Zabalza, J. (2007). Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*, 41 (34), 7219-7231. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.05.022>
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., & Moreno, T. (coords.). (2013). *Niveles de PM₁₀ y PM_{2.5} en España: Aragón, Asturias, Castilla La Mancha, y Madrid*. Madrid: Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), CIEMAT, Instituto de Salud Carlos III, Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, S.D.G. de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial. Recuperado de: http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/documentacion-oficial/Informe%2Bniveles%2BBy%2Bquimica_entregado2013%5B1%5D_tcm7-418949.pdf
- Querol, X., Viana, M., Moreno, T., & Alastuey, A. (eds.). (2012). *Bases científico-técnicas para un Plan Nacional de Mejora de la Calidad del Aire*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Recuperado de: [http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/documentacion-oficial/CALIDAD_AIRE_\(alta\)_tcm7-418947.pdf](http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/documentacion-oficial/CALIDAD_AIRE_(alta)_tcm7-418947.pdf)
- Rada, B., Marquina, L., y Viñuales, E. (2011). *Guía de visita del Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido*. Madrid: Organismo Autónomo Parques Nacionales. Recuperado de: http://www.mapama.gob.es/imagenes/es/guia-ordesa_tcm7-288873.pdf
- Real Decreto 678/2014, de 1 de agosto, por el que se modifica el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire*. BOE Núm. 206, Madrid,

- 25 de agosto de 2014. Sec. I. pp. 68026-68027. Recuperado de:
<https://www.boe.es/boe/dias/2014/08/25/pdfs/BOE-A-2014-8898.pdf>
- Real Decreto 39/2017, de 27 de enero, por el que se modifica el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.* BOE Núm. 24, Madrid, 28 de enero de 2017. Sec. I. pp. 6918-6930. Recuperado de:
<https://www.boe.es/boe/dias/2017/01/28/pdfs/BOE-A-2017-914.pdf>
- Renau-Piqueras, J., y Faura, M. (1994). Principios básicos del microscopio electrónico de barrido. En J. Méndez, E. Cerdán, y A. M. Rodríguez (eds.), *Técnicas de microscopía, micromanipulación y análisis de imagen: II Reunión científica en biología celular y molecular* (pp. 73-92). La Coruña: Universidad de la Coruña. Recuperado de: http://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/9313/CC-011_art_5.pdf?sequence=1
- Rodà, F. (1993). Funcionamiento de ecosistemas forestales: La circulación de nutrientes. En F. J. Silva-Pando y G. Vega (eds.), *Ponencias y comunicaciones del I Congreso Forestal Español. Tomo IV.* (pp. 529-541). Lourizán, Pontevedra: Xunta de Galicia. Recuperado de:
<http://secforestales.org/publicaciones/index.php/congresos/article/view/3486/3451>
- Rodell, M., Houser, P. R., Jambor, U., Gottschalck, J., Mitchell, K., Meng, C. J.,... & Toll, D. (2004). The Global land Data Assimilation System. *American Meteorological Society*, 85 (3), 381-394. <http://dx.doi.org/10.1175/BAMS-85-3-381>
- Rojas, M. L. (2012). *Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método SOL-GEL.* Madrid: UNED. Recuperado de:
<http://site.ebrary.com/lib/unizarsp/reader.action?docID=10663229>
- Rolph, G., Stein, A., y Stunder, B., (2017). Real-time Environmental Applications and Display sYstem: READY. *Environmental Modelling & Software*, 95, 210-228. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.06.025>
- Sagnotti, L., Taddeucci, J., Winkler, A., & Cavallo, A. (2009). Compositional, morphological, and hysteresis characterization of magnetic airborne particulate matter in Rome, Italy. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10 (8). <http://dx.doi.org/10.1029/2009GC002563>
- Sánchez, R. A. (2015). t-Student: Usos y abusos. *Revista Mexicana de Cardiología*, 26 (1), 59-61. Recuperado de: <http://www.medigraphic.com/pdfs/cardio/h-2015/h151i.pdf>

- Schumann, U., Weinzierl, B., Reitebuch, O., Schlager, H., Minikin, A., Forster, C.,... Sturm, K. (2011). Airborne observations of the Eyjafjalla volcano ash cloud over Europe during air space closure in April and May 2010. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11 (5), 2245-2279. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-11-2245-2011>
- Silveira, G. A., Saran, L. M., de Melo, W. J., & Alves, L. M. C. (2016). Farming and soil urban occupation in the water quality of Jaboticabal and Cerradinho streams. *Ciência e Agrotecnologia*, 40 (6), 633-646. <http://dx.doi.org/10.1590/1413-70542016406048415>
- Stafoggia, M., Zauli-Sajani, S., Pey, J., Samoli, E., Alessandrini, E., Basagaña, X.,... Forastiere, F. (2016). Desert dust outbreaks in Southern Europe: contribution to daily PM₁₀ concentrations and short-term associations with mortality and hospital admissions. *Environmental Health Perspectives*, 124 (4), 413-419. <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.1409164>
- Stoletow, A. (1872). Ueber die Magnetisirungsfuction des weichen Eisens, insbesondere bei schwächeren Scheidungskräften. *Annalen der Physik*, 222 (7), 439-463. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.18722220706>
- Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial. (2013). *Plan Nacional de Calidad del Aire y Protección de la Atmósfera 2013-2016: Plan AIRE*. Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental y Medio Natural. Recuperado de: http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/PLAN_AIRE_2013-2016_tcm7-271018.pdf
- Viana, M. (2003). *Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias*. (Tesis doctoral). Universidad de Barcelona. Barcelona. Recuperado de: http://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/34788/18/6.5Discusion_CaracterizacionQuimica.pdf
- Yu, H., Chin, M., Yuan, T., Bian, H., Remer, L. A., Prospero, J. M.,... Zhao, C. (2015). The fertilizing role of African dust in the Amazon rainforest: A first multiyear assessment based on data from Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations. *Geophysical Research Letters*, 42 (6), 1984-1991. <http://dx.doi.org/10.1002/2015GL063040>

ANEXOS

Anexo 1: Fotografías de los puntos de muestreo



Emplazamientos de Navarra: Bosque de Orgi, Valle de Ultzama (a la izquierda) y Pamplona (a la derecha).



Torla, Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido (Pirineo aragonés).



Almudévar (Aragón).



Monzón (Aragón). Fuente: Gobierno de Aragón. Recuperado de:
http://www.aragonaire.es/index.php?site_id=22158002&t_action=data



Zaragoza (Aragón).



Chiprana (Aragón).



Emplazamientos de Cataluña: Barcelona (a la izquierda) y Parque Natural del Montseny (a la derecha).



Emplazamientos de las Islas Baleares: Palma de Mallorca (a la izquierda) y Hospital Joan March, Sierra de Tramontana (a la derecha).

Anexo 2: Fechas y periodos de muestreo

| Periodo | Fecha de inicio | Fecha de finalización |
|---------|-----------------|-----------------------|
| 1 | 07/06/2016 | 21/06/2016 |
| 2 | 22/06/2016 | 05/07/2016 |
| 3 | 06/07/2016 | 19/07/2016 |
| 4 | 20/07/2016 | 02/08/2016 |
| 5 | 03/08/2016 | 16/08/2016 |
| 6 | 17/08/2016 | 30/08/2016 |
| 7 | 31/08/2016 | 13/09/2016 |
| 8 | 14/09/2016 | 27/09/2016 |
| 9 | 28/09/2016 | 11/10/2016 |
| 10 | 12/10/2016 | 25/10/2016 |
| 11 | 26/10/2016 | 08/11/2016 |
| 12 | 09/11/2016 | 22/11/2016 |
| 13 | 23/11/2016 | 06/12/2016 |
| 14 | 07/12/2016 | 20/12/2016 |

Anexo 3: Masa de deposición atmosférica retenida en los filtros utilizados en las medidas magnéticas

- Masa (g) retenida en los filtros de las muestras recogidas en Aragón en 2016.

| Periodo | Zaragoza | Ordesa | Chiprana | Monzón | Almudévar | Ejea C. |
|---------|----------|--------|----------|--------|-----------|---------|
| 1 | 0,034 | 0,014 | 0,008 | - | 0,007 | 0,015 |
| 2 | 0,060 | 0,010 | 0,022 | 0,025 | 0,026 | 0,044 |
| 3 | 0,025 | 0,021 | 0,014 | 0,027 | 0,022 | 0,014 |
| 4 | 0,043 | 0,033 | 0,032 | 0,025 | 0,068 | 0,074 |
| 5 | 0,044 | 0,006 | 0,028 | 0,034 | 0,019 | 0,050 |
| 6 | 0,059 | 0,007 | 0,011 | 0,027 | 0,014 | 0,040 |

| | | | | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 7 | 0,025 | 0,004 | 0,011 | 0,057 | 0,014 | 0,043 |
| 8 | 0,051 | 0,004 | 0,021 | 0,020 | 0,004 | 0,116 |
| 9 | 0,026 | 0,002 | 0,009 | 0,033 | 0,006 | 0,028 |
| 10 | 0,007 | 0,011 | 0,014 | 0,011 | 0,015 | 0,012 |
| 11 | 0,007 | 0,021 | 0,006 | 0,015 | 0,004 | 0,013 |
| 12 | 0,199 | 0,001 | 0,003 | 0,013 | 0,004 | 0,004 |
| 13 | 0,009 | 0,256 | 0,027 | 0,023 | 0,200 | 0,168 |
| 14 | 0,007 | 0,002 | 0,002 | 0,010 | 0,006 | - |

- Masa (g) retenida en los filtros de las muestras recogidas en Navarra, Cataluña y Baleares en 2016.

| Periodo | Pamplona | Orgi | Barcelona | Montserrat | Palma de Mallorca | Hospital Joan March |
|---------|----------|-------|-----------|------------|-------------------|---------------------|
| 1 | 0,010 | 0,008 | 0,015 | 0,012 | 0,018 | 0,007 |
| 2 | 0,018 | 0,011 | 0,019 | 0,007 | 0,011 | 0,008 |
| 3 | 0,012 | - | 0,017 | 0,013 | 0,023 | 0,013 |
| 4 | 0,011 | - | 0,019 | 0,019 | 0,012 | 0,003 |
| 5 | 0,012 | 0,006 | 0,020 | 0,002 | 0,022 | 0,019 |
| 6 | 0,015 | 0,009 | 0,018 | 0,006 | 0,012 | 0,012 |
| 7 | 0,007 | 0,005 | 0,005 | 0,001 | 0,014 | 0,012 |
| 8 | 0,011 | 0,014 | 0,010 | 0,008 | 0,003 | 0,003 |
| 9 | 0,007 | 0,004 | 0,053 | 0,068 | 0,018 | 0,003 |
| 10 | 0,009 | 0,006 | 0,008 | 0,003 | 0,006 | 0,044 |
| 11 | 0,010 | 0,005 | 0,009 | 0,006 | 0,006 | 0,005 |
| 12 | 0,028 | 0,017 | 0,004 | 0,003 | 0,005 | 0,006 |
| 13 | 0,007 | 0,002 | 0,007 | 0,003 | 0,009 | 0,009 |
| 14 | 0,001 | 0,001 | 0,005 | 0,001 | 0,010 | 0,023 |

Anexo 4: Origen de las masas de aire que alcanzaron las zonas de estudio en 2016

- Origen (%) de las masas de aire que alcanzaron las principales zonas del proyecto DONAIRE en 2016 (meses comprendidos entre junio y diciembre), a 500 y 2500 metros sobre el nivel del mar. ATL: origen atlántico, REG: origen regional, NAF_{reg}: origen norteafricano por procesos “lentos”, NAF_{advec}: origen norteafricano por advección, EU: origen europeo.

| Zona | 500 msnm | | | | | 2500 msnm | | | | |
|-------------------|----------|-----|--------------------|----------------------|----|-----------|-----|--------------------|----------------------|----|
| | ATL | REG | NAF _{reg} | NAF _{advec} | EU | ATL | REG | NAF _{reg} | NAF _{advec} | EU |
| Pamplona | 56 | 24 | 9 | 4 | 7 | 69 | 10 | 7 | 6 | 8 |
| Torla | 43 | 28 | 17 | 2 | 9 | 62 | 12 | 17 | 3 | 7 |
| Zaragoza | 46 | 28 | 18 | 3 | 5 | 55 | 19 | 15 | 6 | 5 |
| Barcelona | 26 | 44 | 16 | 2 | 11 | 53 | 16 | 11 | 8 | 13 |
| Palma de Mallorca | 33 | 27 | 14 | 11 | 15 | 48 | 19 | 10 | 15 | 8 |

Anexo 5: Masa de iones solubles y metales e incertidumbres calculadas para el análisis de contribución de fuentes

- Masa (mg) de material particulado (PM) total, cationes, aniones y metales pesados, incertidumbres correspondientes y valores límite de detección (VLD, mg). Valores promedio, mínimos (Mín) y máximos (Máx).

| | Masa (mg) | | | Incertidumbre (mg) | | | |
|------------------|-----------|------|--------|--------------------|------|-------|------|
| | Promedio | Mín | Máx | Promedio | Mín | Máx | VLD |
| PM total | 43,50 | 1,44 | 355,04 | 4,40 | 0,19 | 35,55 | 0,1 |
| Na ⁺ | 2,97 | 0,01 | 56,04 | 0,30 | 0,01 | 5,61 | 0,01 |
| K ⁺ | 0,54 | 0,01 | 7,26 | 0,06 | 0,01 | 0,73 | 0,01 |
| Ca ²⁺ | 6,16 | 0,01 | 69,00 | 0,62 | 0,01 | 6,91 | 0,01 |

| | | | | | | | |
|-------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
| Mg ²⁺ | 1,39 | 0,01 | 18,55 | 0,14 | 0,01 | 1,86 | 0,01 |
| Cl ⁻ | 4,80 | 0,10 | 97,74 | 0,51 | 0,03 | 9,80 | 0,05 |
| SO ₄ ²⁻ | 2,89 | 0,03 | 22,59 | 0,29 | 0,01 | 2,26 | 0,01 |
| HCO ₃ ⁻ | 20,43 | 0,01 | 241,15 | 2,55 | 0,60 | 24,62 | 1 |
| NO ₃ ⁻ | 3,11 | 0,01 | 42,49 | 0,32 | 0,01 | 4,25 | 0,01 |
| NH ₄ ⁺ | 0,46 | 0,01 | 9,57 | 0,05 | 0,01 | 0,96 | 0,01 |
| PO ₄ ³⁻ | 0,17 | 0,01 | 4,13 | 0,02 | 0,01 | 0,42 | 0,01 |
| SiO ₂ | 0,23 | 0,01 | 12,00 | 0,05 | 0,00 | 1,23 | 0,05 |
| Al | 1,48E-02 | 5,00E-06 | 3,00E-01 | 1,99E-03 | 6,00E-04 | 3,05E-02 | 0,001 |
| As | 9,70E-05 | 5,00E-06 | 7,93E-04 | 3,62E-05 | 3,00E-05 | 1,04E-04 | 0,00005 |
| Ba | 9,64E-03 | 4,95E-04 | 6,76E-02 | 9,89E-04 | 7,45E-05 | 6,79E-03 | 0,00005 |
| Cd | 2,44E-05 | 5,00E-06 | 2,62E-03 | 1,22E-04 | 1,20E-04 | 3,62E-04 | 0,0002 |
| Co | 7,82E-06 | 5,00E-06 | 5,35E-04 | 3,02E-05 | 3,00E-05 | 7,85E-05 | 0,00005 |
| Cr | 2,75E-04 | 5,00E-06 | 8,93E-03 | 5,39E-05 | 3,00E-05 | 9,18E-04 | 0,00005 |
| Cu | 7,50E-03 | 5,00E-06 | 6,55E-01 | 7,75E-04 | 3,00E-05 | 6,55E-02 | 0,00005 |
| Mn | 2,06E-02 | 5,00E-06 | 7,13E-01 | 2,33E-03 | 3,00E-04 | 7,15E-02 | 0,0005 |
| Mo | 2,91E-05 | 5,00E-06 | 6,21E-04 | 1,21E-04 | 1,20E-04 | 1,62E-04 | 0,0002 |
| Ni | 1,19E-03 | 5,00E-06 | 1,06E-01 | 4,04E-04 | 3,00E-04 | 1,09E-02 | 0,0005 |
| Pb | 2,27E-04 | 5,00E-06 | 7,29E-03 | 1,38E-04 | 1,20E-04 | 8,29E-04 | 0,0002 |
| Sb | 3,03E-04 | 5,00E-06 | 2,70E-03 | 5,63E-05 | 3,00E-05 | 2,95E-04 | 0,00005 |
| Tl | 1,85E-04 | 7,50E-07 | 2,21E-03 | 4,53E-05 | 3,00E-05 | 2,46E-04 | 0,00005 |
| V | 8,41E-04 | 5,00E-06 | 9,83E-03 | 1,09E-04 | 3,00E-05 | 1,01E-03 | 0,00005 |
| Zn | 4,18E-02 | 5,00E-06 | 5,49E-01 | 4,20E-03 | 3,00E-05 | 5,49E-02 | 0,00005 |

Anexo 6: Contribución de fuentes naturales y antrópicas al PM atmosférico

| | Fuentes naturales % | | | | Fuentes antrópicas % | | | |
|------------|---------------------|--------|----------------|----------------|----------------------|-----------------------|--------------------|------------|
| | Polvo africano | Marino | Polvo regional | Polvo regional | Tráfico | Agrícola e industrial | Combustión fueloil | Industrial |
| Pamplona | 19 | 8 | 5 | 5 | 19 | 19 | 10 | 16 |
| Zaragoza | 16 | 3 | 7 | 31 | 18 | 11 | 11 | 3 |
| Barcelona | 4 | 12 | 9 | 9 | 25 | 3 | 21 | 16 |
| Palma | 11 | 32 | 4 | 4 | 20 | 6 | 11 | 11 |
| Monzón | 21 | 3 | 11 | 11 | 15 | 23 | 11 | 6 |
| Orgi | 15 | 8 | 4 | 4 | 12 | 39 | 6 | 11 |
| Ordesa | 19 | 2 | 16 | 16 | 3 | 14 | 20 | 9 |
| Chiprana | 16 | 3 | 11 | 11 | 12 | 13 | 18 | 16 |
| Montseny | 10 | 11 | 9 | 9 | 13 | 4 | 28 | 16 |
| Joan March | 10 | 41 | 1 | 1 | 6 | 5 | 10 | 26 |
| Ejea | 14 | 15 | 17 | 17 | 4 | 23 | 7 | 2 |
| Almudévar | 29 | 5 | 14 | 14 | 7 | 12 | 15 | 5 |

Anexo 7: Estadística

Anexo 7.1. Análisis según la exposición a la deposición

- Estimación de los parámetros de las curvas AWCD, agrupando los resultados según la exposición a la deposición atmosférica (A = recipientes abiertos y expuestos; C = recipientes cerrados y no expuestos).

| Parámetro | Exposición | Estimación | Error estándar | p-valor |
|------------------------|------------|------------|----------------|----------|
| Pendiente (b) | C | -1,19 | 0,26 | 0,00E+00 |
| | A | -1,15 | 0,24 | 0,00E+00 |
| Máxima degradación (d) | C | 0,29 | 0,04 | 0,00E+00 |
| | A | 0,28 | 0,03 | 0,00E+00 |

| | | | | |
|----------------------|---|-------|-------|----------|
| TM ₅₀ (e) | C | 90,28 | 23,12 | 1,00E-04 |
| | A | 83,29 | 20,30 | 0,00E+00 |

- Los resultados de comparar los 3 parámetros (b, d y e), utilizando el test de la *t* de Student, no arrojan diferencias significativas:

| Comparación parámetro | Exposición | Estimación | Error estándar | p-valor |
|------------------------|------------|------------|----------------|---------|
| Pendiente (b) | C/A | 1,04 | 0,31 | 0,9022 |
| Máxima degradación (d) | C/A | 1,03 | 0,19 | 0,8856 |
| TM ₅₀ (e) | C/A | 1,08 | 0,38 | 0,8266 |

Anexo 7.2. Análisis según la tipología del emplazamiento

- Estimación de los parámetros de las curvas AWCD, agrupando los resultados según la tipología del emplazamiento.

| Parámetro | Zona | Estimación | Error estándar | p-valor |
|------------------------|------------|------------|----------------|---------|
| Pendiente (b) | Control | -0,724 | 0,66 | 0,2711 |
| | Remota | -0,87 | 0,23 | 0,0002 |
| | Urbana | -1,39 | 0,33 | 0,0000 |
| | Agrícola | -1,33 | 0,63 | 0,0355 |
| | Industrial | -1,84 | 1,16 | 0,1131 |
| Máxima degradación (d) | Control | 0,27 | 0,17 | 0,1141 |
| | Remota | 0,34 | 0,07 | 0,0000 |
| | Urbana | 0,25 | 0,03 | 0,0000 |
| | Agrícola | 0,35 | 0,16 | 0,0268 |
| | Industrial | 0,25 | 0,08 | 0,0013 |
| TM ₅₀ (e) | Control | 54,82 | 103,62 | 0,5969 |
| | Remota | 100,08 | 50,09 | 0,0460 |
| | Urbana | 85,81 | 17,10 | 0,0000 |
| | Agrícola | 123,29 | 92,30 | 0,1820 |
| | Industrial | 86,92 | 35,74 | 0,0152 |

- Los resultados de comparar los 3 parámetros (b, d y e), utilizando el test de la *t* de Student, no arrojan diferencias significativas. Sin embargo, estos son los resultados más próximos a un p-valor de 0,05 y por tanto los más relevantes, que resultan de la comparación del parámetro b:

| Comparación Parámetro | Zonas | Estimación | Error estándar | p-valor |
|-----------------------|-------------------|------------|----------------|---------|
| Pendiente (b) | Remota/Urbana | 0,62 | 0,22 | 0,0891 |
| | Remota/Industrial | 0,47 | 0,32 | 0,1007 |

Anexo 7.3. Análisis según la exposición a la deposición y la tipología del emplazamiento

- Estimación de los parámetros de las curvas AWCD, agrupando los resultados según la exposición a la deposición (A = recipientes abiertos y expuestos; C = recipientes cerrados y no expuestos) y la tipología del emplazamiento (Zona control, remota, urbana, agrícola, industrial). Se recogen los resultados cuyo p-valor es inferior a 0,05.

| Parámetro | Zonas | Exposición | Estimación | Error estándar | p-valor |
|------------------------|------------|------------|------------|----------------|---------|
| Pendiente (b) | Urbana | A | -1,32 | 0,48 | 0,0065 |
| | Urbana | C | -1,44 | 0,45 | 0,0012 |
| | Remota | A | -0,90 | 0,30 | 0,0028 |
| | Remota | C | -0,83 | 0,37 | 0,0231 |
| Máxima degradación (d) | Control | A | 0,23 | 0,06 | 0,0001 |
| | Urbana | A | 0,23 | 0,04 | 0,0000 |
| | Urbana | C | 0,26 | 0,04 | 0,0000 |
| | Agrícola | C | 0,34 | 0,14 | 0,0127 |
| | Industrial | C | 0,18 | 0,04 | 0,0000 |
| | Remota | A | 0,32 | 0,07 | 0,0000 |
| | Remota | C | 0,36 | 0,14 | 0,0097 |
| TM ₅₀ (e) | Urbana | A | 84,86 | 25,99 | 0,0011 |
| | Urbana | C | 86,70 | 22,94 | 0,0002 |
| | Industrial | C | 90,39 | 22,56 | 0,0001 |

- Los resultados de comparar los 3 parámetros (b, d y e), utilizando el test de la *t* de Student, arrojan diferencias significativas en muchas de las localizaciones. Se recogen los resultados cuyo p-valor es inferior a 0,05.

| Comparación Parámetro | Zonas | Exposición | Estimación | Error estándar | p-valor |
|--------------------------|---------------------|------------|------------|-------------------|---------|
| Pendiente (b) | Control/Urbana | C/A | 0,42 | 0,27 | 0,0334 |
| | Control/Urbana | C/C | 0,38 | 0,24 | 0,0099 |
| | Remota/Industrial | A/C | 0,26 | 0,26 | 0,0051 |
| | Remota/Industrial | C/C | 0,24 | 0,25 | 0,0028 |
| | Control/Agrícola | C/C | 0,37 | 0,28 | 0,0225 |
| | Control/Industrial | C/C | 0,16 | 0,18 | 0,0000 |
| | Agrícola/Industrial | A/C | 0,30 | 0,35 | 0,0433 |
| TM ₅₀ (e) | Control/Urbana | A/A | 0,30 | 0,21 | 0,0007 |
| | Control/Urbana | A/C | 0,29 | 0,20 | 0,0004 |
| | Control/Industrial | A/C | 0,28 | 0,19 | 0,0001 |
| | Control/Control | A/C | 0,04 | 0,16 | 0,0000 |
| | Control/Agrícola | A/A | 0,12 | 0,25 | 0,0004 |
| | Control/Agrícola | A/C | 0,24 | 0,21 | 0,0004 |
| | Control/Industrial | A/A | 0,27 | 0,34 | 0,0323 |
| | Control/Remota | A/A | 0,32 | 0,26 | 0,0100 |
| | Control/Remota | A/C | 0,19 | 0,22 | 0,0002 |

Anexo 7.4. Análisis según la exposición a la deposición y el emplazamiento

- Estimación de los parámetros de las curvas AWCD, agrupando los resultados según la exposición a la deposición (A = recipientes abiertos y expuestos; C = recipientes cerrados y no expuestos) y el emplazamiento. Se recogen los resultados cuyo p-valor inferior a 0,05.

| Parámetro | Emplazamiento | Exposición | Estimación | Error estándar | p-valor |
|------------------------|---------------|------------|------------|----------------|---------|
| Pendiente (b) | Almudévar | A | -0,75 | 0,18 | 0,0000 |
| | Pamplona | A | -0,36 | 0,10 | 0,0002 |
| | Ordesa | C | -0,44 | 0,12 | 0,0003 |
| | Joan March | A | -0,95 | 0,35 | 0,0060 |
| | Palma | A | -0,70 | 0,32 | 0,0269 |
| | Montseny | C | -1,42 | 0,70 | 0,0420 |
| Máxima degradación (d) | Control | A | 0,23 | 0,05 | 0,0000 |
| | Montseny | C | 0,28 | 0,05 | 0,0000 |
| | Ejea | A | 0,20 | 0,05 | 0,0000 |
| | Monzón | C | 0,18 | 0,03 | 0,0000 |
| | Monzón | A | 0,33 | 0,17 | 0,0453 |
| | Joan March | A | 0,35 | 0,09 | 0,0001 |
| TM50 (e) | Montseny | C | 63,29 | 20,30 | 0,0019 |
| | Ejea | A | 86,08 | 22,47 | 0,0001 |
| | Monzón | C | 90,39 | 18,23 | 0,0000 |

- Los resultados de comparar los 3 parámetros (b, d y e), utilizando el test de la *t* de Student, arrojan diferencias significativas. Se recogen los resultados cuyo p-valor es inferior a 0,05.

PARÁMETRO: PENDIENTE (b)

| Emplazamientos | Exposición | Estimación | Error estándar | p-valor |
|---------------------|------------|------------|----------------|---------|
| Ordesa/Montseny | C/C | 0,31 | 0,17 | 0,0001 |
| Ordesa/Joan March | C/A | 0,46 | 0,21 | 0,0104 |
| Pamplona/Almudévar | A/A | 0,49 | 0,18 | 0,0035 |
| Control/Montseny | C/C | 0,35 | 0,27 | 0,0160 |
| Montseny/Montseny | A/C | 0,28 | 0,21 | 0,0007 |
| Montseny/Joan March | A/A | 0,41 | 0,28 | 0,0391 |
| Pamplona/Almudévar | A/C | 0,27 | 0,18 | 0,0000 |

| | | | | |
|-----------------------------|-----|------|------|--------|
| Almudévar/Ejea | A/A | 0,35 | 0,23 | 0,0046 |
| Almudévar/Monzón | A/C | 0,22 | 0,18 | 0,0000 |
| Ordesa/Almudévar | C/C | 0,32 | 0,21 | 0,0016 |
| Ordesa/Ejea | C/A | 0,20 | 0,14 | 0,0000 |
| Ordesa/Monzón | C/A | 0,34 | 0,25 | 0,0082 |
| Ordesa/Monzón | C/C | 0,13 | 0,10 | 0,0000 |
| Ordesa/Zaragoza | C/A | 0,40 | 0,28 | 0,0295 |
| Ordesa/Zaragoza | C/C | 0,29 | 0,17 | 0,0000 |
| Joan March/Monzón | A/C | 0,28 | 0,24 | 0,0022 |
| Pamplona/Ejea | A/A | 0,17 | 0,11 | 0,0000 |
| Pamplona/Monzón | A/A | 0,28 | 0,21 | 0,0005 |
| Pamplona/Monzón | A/C | 0,11 | 0,09 | 0,0000 |
| Pamplona/Zaragoza | A/A | 0,33 | 0,23 | 0,0034 |
| Pamplona/Zaragoza | A/C | 0,24 | 0,14 | 0,0000 |
| Palma/Ejea | A/A | 0,33 | 0,25 | 0,0066 |
| Palma/Monzón | A/C | 0,20 | 0,18 | 0,0000 |
| Control/Almudévar | C/C | 0,37 | 0,31 | 0,0396 |
| Control/Ejea | C/A | 0,23 | 0,20 | 0,0001 |
| Control/Monzón | C/C | 0,14 | 0,14 | 0,0000 |
| Control/Zaragoza | C/C | 0,33 | 0,26 | 0,0100 |
| Chiprana/Ejea | A/A | 0,28 | 0,25 | 0,0034 |
| Chiprana/Monzón | A/C | 0,18 | 0,17 | 0,0000 |
| Barcelona/Ejea | A/A | 0,27 | 0,23 | 0,0013 |
| Barcelona/Monzón | A/C | 0,17 | 0,16 | 0,0000 |
| Montserrat/Almudévar | A/C | 0,29 | 0,24 | 0,0036 |
| Montserrat/Ejea | A/A | 0,18 | 0,15 | 0,0000 |
| Montserrat/Monzón | A/A | 0,31 | 0,27 | 0,0113 |
| Montserrat/Monzón | A/C | 0,11 | 0,11 | 0,0000 |
| Montserrat/Zaragoza | A/A | 0,36 | 0,31 | 0,0373 |
| Montserrat/Zaragoza | A/C | 0,26 | 0,20 | 0,0003 |
| Ordesa/Monzón | A/C | 0,15 | 0,29 | 0,0034 |

| | | | | |
|-----------------|-----|------|------|--------|
| Zaragoza/Monzón | A/C | 0,32 | 0,32 | 0,0348 |
|-----------------|-----|------|------|--------|

PARÁMETRO: MÁXIMA DEGRADACIÓN (d)

| Emplazamientos | Exposición | Estimación | Error estándar | p-valor |
|----------------------|------------|------------|----------------|---------|
| Control/Almudévar | A/A | 0,09 | 0,20 | 0,0000 |
| Control/Ordesa | A/C | 0,19 | 0,18 | 0,0000 |
| Control/Pamplona | A/A | 0,18 | 0,16 | 0,0000 |
| Control/Zaragoza | A/C | 0,45 | 0,28 | 0,0499 |
| Joan March/Almudévar | A/A | 0,13 | 0,30 | 0,0042 |
| Joan March/Pamplona | A/A | 0,28 | 0,25 | 0,0039 |
| Montseny/Almudévar | C/A | 0,10 | 0,24 | 0,0002 |
| Montseny/Pamplona | C/A | 0,22 | 0,19 | 0,0000 |
| Orgi/Almudévar | A/A | 0,13 | 0,30 | 0,0041 |
| Orgi/Ordesa | A/C | 0,29 | 0,31 | 0,0198 |
| Orgi/Pamplona | A/A | 0,28 | 0,28 | 0,0103 |
| Palma/Almudévar | A/A | 0,17 | 0,40 | 0,0384 |
| Pamplona/Almudévar | C/A | 0,17 | 0,12 | 0,0000 |

PARÁMETRO: TM₅₀ (e)

| Emplazamientos | Exposición | Estimación | Error estándar | p-valor |
|--------------------|------------|------------|----------------|---------|
| Control/Ejea | A/A | 0,29 | 0,17 | 0,0000 |
| Control/Montseny | A/C | 0,40 | 0,24 | 0,0129 |
| Control/Monzón | A/C | 0,28 | 0,15 | 0,0000 |
| Montseny/Almudévar | C/A | 0,02 | 0,07 | 0,0000 |
| Montseny/Barcelona | C/A | 0,00 | 0,03 | 0,0000 |
| Montseny/Palma | C/A | 0,15 | 0,31 | 0,0068 |
| Montseny/Pamplona | C/A | 0,01 | 0,03 | 0,0000 |
| Control/Almudévar | A/A | 0,01 | 0,03 | 0,0000 |
| Control/Almudévar | A/C | 0,23 | 0,24 | 0,0013 |
| Control/Barcelona | A/A | 0,00 | 0,01 | 0,0000 |

| | | | | |
|----------------------|-----|------|------|--------|
| Control/Control | A/C | 0,01 | 0,10 | 0,0000 |
| Control/Joan March | A/A | 0,22 | 0,17 | 0,0000 |
| Control/Montseny | A/A | 0,01 | 0,05 | 0,0000 |
| Control/Monzón | A/A | 0,27 | 0,28 | 0,0085 |
| Control/Ordesa | A/C | 0,01 | 0,02 | 0,0000 |
| Control/Orgi | A/A | 0,26 | 0,29 | 0,0119 |
| Control/Palma | A/A | 0,06 | 0,13 | 0,0000 |
| Control/Pamplona | A/A | 0,00 | 0,01 | 0,0000 |
| Control/Zaragoza | A/A | 0,14 | 0,26 | 0,0008 |
| Control/Zaragoza | A/C | 0,17 | 0,17 | 0,0000 |
| Chiprana/Almudévar | A/A | 0,03 | 0,13 | 0,0000 |
| Chiprana/Barcelona | A/A | 0,00 | 0,05 | 0,0000 |
| Chiprana/Pamplona | A/A | 0,01 | 0,06 | 0,0000 |
| Joan March/Almudévar | A/A | 0,03 | 0,13 | 0,0000 |
| Joan March/Barcelona | A/A | 0,01 | 0,06 | 0,0000 |
| Joan March/Pamplona | A/A | 0,02 | 0,06 | 0,0000 |
| Orgi/Almudévar | A/A | 0,03 | 0,11 | 0,0000 |
| Orgi/Barcelona | A/A | 0,00 | 0,05 | 0,0000 |
| Orgi/Montseny | A/A | 0,03 | 0,20 | 0,0000 |
| Orgi/Ordesa | A/C | 0,02 | 0,08 | 0,0000 |
| Orgi/Pamplona | A/A | 0,01 | 0,05 | 0,0000 |
| Pamplona/Barcelona | C/A | 0,02 | 0,17 | 0,0000 |
| Zaragoza/Almudévar | A/A | 0,05 | 0,22 | 0,0000 |
| Zaragoza/Almudévar | C/A | 0,04 | 0,17 | 0,0000 |
| Zaragoza/Barcelona | A/A | 0,01 | 0,10 | 0,0000 |
| Zaragoza/Barcelona | C/A | 0,01 | 0,08 | 0,0000 |