



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA  
"PROFESOR F. PINO PÉREZ"  
FACULTAD DE QUÍMICA  
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

**CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA  
DE LAS PRECIPITACIONES ATMOSFÉRICAS  
EN LA ZONA DE INFLUENCIA MAREAL  
DEL RÍO GUADALQUIVIR**

**TESIS DOCTORAL**

**Rocío Montoya Mayor  
Licenciada en Ciencias Químicas  
Sevilla, 2011**





**UNIVERSIDAD DE SEVILLA**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA**

**CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LAS  
PRECIPITACIONES ATMOSFÉRICAS EN LA ZONA DE  
INFLUENCIA MAREAL DEL RÍO GUADALQUIVIR**

Trabajo que presenta la Licenciada en Ciencias Químicas Rocío Montoya Mayor, para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Sevilla, 18 de Julio de 2011.

Fdo. Rocío Montoya Mayor





Este Trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Analítica “Francisco Pino Pérez” de la Universidad de Sevilla, bajo la dirección de D. Miguel Ternero Rodríguez y D. Antonio José Fernández Espinosa.

Los Directores, por la presente, autorizan su presentación.

En Sevilla, a 18 de Julio de dos mil once.

Fdo. Dr. Miguel Ternero Rodríguez

Catedrático de Universidad

Fdo. Dr. Antonio José Fdez. Espinosa

Profesor Titular de Universidad





**D. Agustín García Asuero, Catedrático de Universidad y Director del Departamento de Química Analítica “Francisco Pino Pérez” de la Universidad de Sevilla,**

**CERTIFICA:**

Que el trabajo de investigación “CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LAS PRECIPITACIONES ATMOSFÉRICAS EN LA ZONA DE INFLUENCIA MAREAL DEL RÍO GUADALQUIVIR” ha sido realizado en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Sevilla, bajo la dirección de D. Miguel Ternero Rodríguez y D. Antonio José Fernández Espinosa, y reúne las condiciones exigidas a los trabajos de tesis doctoral.

Y para que conste, expido y firmo el presente certificado en Sevilla, a 18 de Julio de 2011.

Fdo. Agustín García Asuero





## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, quiero mostrar mi agradecimiento a mis directores, D. Miguel Ternero Rodríguez y D. Antonio José Fernández Espinosa, por su esfuerzo y dedicación en todo momento. Asimismo, me gustaría agradecerle en especial a Miguel que no haya desaparecido durante su excedencia.

Al I.F.AP.A. Las Torres, E.D.A.R. Aljarafesa, Centro de bombeo y control de la presión del sector BXII de la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir, piscifactoría Rianchero, Servicio de Asuntos Sociales del Ayuntamiento de Chipiona y a la Facultad de Química por permitirnos colocar los muestreadores dentro de sus instalaciones, así como las atenciones recibidas en las cuestiones de mantenimiento de los mismos.

Al Grupo de Investigación “Geoquímica Ambiental de Aerosoles Atmosféricos” del Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera (C.S.I.C.), por poner a nuestra disposición uno de sus captadores.

A la Agencia Estatal de Meteorología, por el suministro de los datos meteorológicos utilizados en este trabajo.

Al Departamento de Química Analítica de la Universidad de Sevilla:

A sus directores, D. Agustín García Asuero y D. Alfonso Guiráum Pérez por su ayuda, amabilidad y atenciones constantes.

A todos los compañeros del Departamento, porque de alguna manera todos me han aportado algo en la realización de esta tesis y en la experiencia adquirida en estos años.

A Gustavo y Marcos, por su ayuda con la estadística.

A Juan, por su colaboración y buena disposición ante cualquier consulta.

A Inma, por los buenos ratos pasados en el laboratorio, y por su disposición a ayudar en todo momento.

A Sofía, por prestarme toda su amistad y ayuda sin tener que pedírsela nunca.

A Oliva, por la amabilidad mostrada en todo momento, incluso en las tareas que no forman parte de sus obligaciones.

A Andrés Alastuey, por permitirme realizar una estancia de investigación en el Instituto Jaume Almera de Barcelona. A Patricia, Silvia y Rebeca por su acogida en el laboratorio, así como sus explicaciones.

A Manuel García Vargas y Carlos Moreno por permitirme realizar una estancia de investigación en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Cádiz. A Carolina, Cristina y Mirella por hacerme sentir como en casa.

A Antonio Agüí, porque nunca se me olvidarán los primeros pasos que di en la investigación, y porque si no se hubieran dado una serie de circunstancias tras trabajar con él, sería probable que no hubiera realizado esta tesis.

A mis amigos, por estar ahí y apoyarme. Y por escucharme en esos momentos en que se ve todo cuesta arriba. Que sí, que era verdad, ¡que la tesis se acaba!

A mi familia, por demostrarme continuamente que aunque estén lejos, en realidad están siempre conmigo.

A Concha, Pilar, Gabriel, Mari Carmen... a todos los que en realidad son "esa familia que tengo en Sevilla", por tratarme como tal.

A Candela, por ser una de las personitas más importantes de mi vida, y porque me llena de energía cada vez que la veo.

Y como no, a mi madre. Por todo, por apoyarme siempre y convencerme de que puedo conseguir lo que me proponga, aunque a veces yo no lo crea. Y porque si no ha perdido la paciencia conmigo durante los últimos meses, no creo que la pierda nunca...



Quisiera mostrar mi más sincero agradecimiento a la Consejería de Economía, Innovación y Ciencia de la Junta de Andalucía por la concesión del contrato al amparo del Proyecto de Investigación de Excelencia “Interacción atmósfera-hidrosfera: Incidencia de los aportes atmosféricos y fluviales en la zona de influencia mareal del Río Guadalquivir y estudio de la especiación química de contaminantes ambientales”, sin el cual este trabajo y esta memoria no habrían sido posibles.



**A MI MADRE**





## OBJETO Y CONTENIDO DE LA TESIS

El trabajo de investigación que se recoge en esta Tesis Doctoral forma parte del Proyecto de Investigación de Excelencia de la Junta de Andalucía (Ref. P05-RNM-1177) titulado “Interacción atmósfera-hidrosfera: Incidencia de los aportes atmosféricos y fluviales en la zona de influencia mareal del Río Guadalquivir y estudio de la especiación química de contaminantes ambientales” desarrollado conjuntamente con la Universidad de Cádiz y el Instituto Jaume Almera del CSIC de Barcelona. En este contexto, uno de los objetivos principales del citado proyecto de investigación ha sido “Evaluar cualitativa y cuantitativamente la entrada (o ‘inputs’) de contaminantes, fundamentalmente nutrientes, metales pesados y compuestos orgánicos persistentes, en el ecosistema fluvial objeto de estudio a través de la atmósfera y de los afluentes”.

Por otra parte, esta investigación enlaza con los trabajos y estudios realizados por el Grupo de Investigación “Química Analítica Ambiental” en los últimos veinticinco años acerca de la problemática de la contaminación atmosférica en el medio ambiente urbano e industrial y supone el inicio de una nueva línea de trabajo, incorporando al agua de lluvia como un elemento más del objeto de estudio, junto con los gases y partículas atmosféricas, así como al medio ambiente rural y marino, junto con el medio ambiente urbano e industrial.

Los trabajos realizados con anterioridad por el Grupo de Investigación han estado centrados fundamentalmente en los problemas de contaminación por partículas, con un enfoque que ha ido cambiando a lo largo del tiempo.

En una primera etapa, y ante la ausencia de datos analíticos antes del establecimiento al final de la década de los años ochenta de las redes automáticas de vigilancia y control de la contaminación atmosférica, se han realizado estudios para el conocimiento de los niveles de inmisión de diversos contaminantes tanto en partículas atmosféricas sedimentables y precipitaciones atmosféricas<sup>1</sup> como en partículas atmosféricas suspendidas de la ciudad de Sevilla. Así se realizaron trabajos sobre la composición de las partículas

sedimentables y de las partículas en suspensión, abordando específicamente en estas últimas la problemática del plomo<sup>2</sup>, de especial importancia en aquella época pues entonces se utilizaba como antidetonante en gasolinas de automoción. Asimismo, se aborda el estudio de la identificación de fuentes por medio de análisis estadísticos en componentes principales de los datos obtenidos de diversos metales en las partículas en suspensión<sup>3</sup>.

En una segunda etapa, en la década de los años 90, y ante la necesidad de estudiar la mayor o menor biodisponibilidad de los metales, y por tanto, su toxicidad en función de su tamaño y su forma química, se han realizado estudios<sup>4</sup> tanto de especiación física determinando la distribución por tamaños mediante el empleo de un impactador de cascada y cabezales PM<sub>10</sub>, como de especiación química<sup>5</sup>, desarrollando un nuevo esquema de especiación operacional<sup>6</sup>. Con este nuevo enfoque, se continúa realizando trabajos encaminados a la identificación de fuentes utilizando nuevas herramientas quimiométricas<sup>7</sup>. Con estos trabajos de esta etapa se puso de manifiesto la importancia de la especiación química como una potente herramienta en el estudio de identificación de fuentes, obteniéndose importantes conclusiones<sup>8</sup>. Asimismo, se puso de manifiesto qué tipos de contaminantes y en qué proporciones y formas pueden afectar en mayor medida a la salud humana.

En tercer lugar, y ante los nuevos retos que se plantean por la Directiva 96/62<sup>9</sup> conocida como Directiva Marco de Calidad del Aire Ambiente así como de las conocidas como Directivas Hijas<sup>10,11,12</sup> derivadas de ella, se enfoca la investigación hacia la optimización y validación de las metodologías analíticas para la determinación de nuevos tipos de contaminantes en las partículas atmosféricas de menor tamaño. Es necesario por ello desarrollar metodologías para el análisis de estos contaminantes con el fin de aportar datos a la realización de las distintas versiones de las normativas y, una vez que se establezcan los niveles de estos contaminantes, monitorizarlos para que se realice un seguimiento de los mismos e intentar que no se sobrepasen los niveles implantados por la ley. Entre estos contaminantes están los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) como los contenidos en arsénico, mercurio, cadmio, níquel y plomo por su especial peligrosidad y efecto negativo

sobre la salud humana por su propia toxicidad y por el fenómeno de la bioacumulación<sup>13</sup>. Dentro de este enfoque, se han realizado diversas publicaciones sobre este tema. Asimismo, se ha realizado por primera vez un estudio espacial y temporal de la contaminación por estos compuestos en la ciudad de Sevilla<sup>14,15</sup>.

Estos trabajos de investigación citados anteriormente dentro de la segunda y tercera etapa han sido realizados en colaboración con la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía.

En la primera década del siglo XXI se plantean nuevos retos en los estudios de contaminación atmosférica. Por un lado, la publicación de la nueva Directiva 2008/50/CE<sup>16</sup> relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa y su posterior desarrollo en España a través del recientemente publicado Real Decreto 102/2011<sup>17</sup>, ha venido a modificar el anterior marco regulatorio comunitario, sustituyendo a la Directiva Marco y las cuatro primeras Directivas Hijas, e introduciendo regulaciones para nuevos contaminantes, como las partículas de tamaño inferior a 2,5 micrómetros, y nuevos requisitos en cuanto a la evaluación y la gestión de la calidad del aire ambiente. Asimismo, muy recientemente, la Junta de Andalucía ha aprobado un nuevo Decreto<sup>18</sup> sobre Calidad del Aire que sustituye al anterior marco regulatorio de 1996.

Por otro lado, los estudios científicos realizados en el contexto de los convenios OSPAR<sup>19</sup> y de Barcelona<sup>20</sup>, sobre la protección del litoral, ponen de manifiesto la necesidad de incorporar el agua de lluvia y las precipitaciones atmosféricas en general, como objeto de estudio, tanto desde el punto de vista de su contaminación como desde el del transporte a través de ella de los contaminantes de una zona a otra, así como elemento de descontaminación a través de su interacción con gases y partículas.

Por todo lo anterior, el cuarto enfoque que se plantea en los estudios de investigación sobre contaminación atmosférica que realiza el grupo de investigación parte del hecho de que aunque los contaminantes emitidos a la

atmósfera en una zona urbana o industrial tiene su mayor incidencia en la salud de la población humana cercana, sin embargo estos contaminantes se transportan a largas distancias bien a través del viento o bien a través de las precipitaciones atmosféricas, tanto por vía seca como por vía húmeda a través del agua de lluvia. En un trabajo preliminar<sup>21</sup> se ha realizado un estudio de los aportes de metales pesados, nutrientes y otros aniones en las precipitaciones de la ciudad de Sevilla como punto de entrada de contaminantes al ciclo integral del agua.

Dentro de este nuevo enfoque, se encuadra el trabajo de investigación que se presenta en esta Tesis Doctoral. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, los objetivos generales de este trabajo de investigación se centran por tanto en el estudio de las precipitaciones atmosféricas, tanto por vía seca, partículas sedimentables, como por vía húmeda, agua de lluvia, con el objeto de conocer su composición química para evaluar su posible contaminación y el transporte de contaminantes a través de las mismas, así como en el estudio su interacción con las partículas en suspensión.

Los objetivos concretos que se pretenden alcanzar con la realización de la Tesis Doctoral son los siguientes:

1. Diseño y puesta en marcha de una red de muestreo de precipitaciones atmosféricas (deposiciones húmeda, seca y total) y partículas totales en suspensión (TSP) en la zona de influencia mareal del Río Guadalquivir, con especial énfasis en el muestreo de agua de lluvia mediante captadores automáticos acumulativos y secuenciales, y optimización de los equipos de captación con miras a la obtención de muestras que permitan realizar un control analítico más adecuado de estos procesos atmosféricos.
2. Implementación, y validación en su caso, de las metodologías analíticas apropiadas para la determinación una gran variedad de analitos (parámetros físico-químicos generales, cationes y aniones mayoritarios, metales y metaloides trazas, compuestos orgánicos persistentes trazas) en distintos niveles de concentración en las distintas matrices ambientales

objeto del estudio (agua de lluvia, partículas sedimentables, partículas suspendidas) y en el caso de las partículas, en distintas fracciones, total y soluble.

3. Realización de un estudio espacial de las precipitaciones atmosféricas al objeto de poner de manifiesto la variabilidad en una amplia área objeto de estudio, desde el área metropolitana de la ciudad de Sevilla, con gran incidencia del tráfico y de las actividades antropogénicas, pasando por zonas agrícolas para terminar en la zona litoral atlántica tras la desembocadura del Río Guadalquivir.
4. Realizar un estudio de la evolución temporal de las precipitaciones atmosféricas bajo un doble punto de vista :
  - a. Estudio de la evolución a lo largo de los más de dos años de muestreo en toda la zona de estudio, al objeto de evaluar e identificar los patrones de comportamiento de los distintos contaminantes en las distintas muestras a lo largo del año climatológico.
  - b. Estudio de la evolución temporal a lo largo de cada episodio individual de agua de lluvia empleando un muestreador secuencial. Con ello se pretende establecer el grado de enriquecimiento de los distintos contaminantes en el agua de lluvia conforme el episodio de lluvia va avanzando.
5. Realizar un estudio quimiométrico de la totalidad de las muestras recogidas de precipitaciones atmosféricas en las distintas zonas de estudio y también de manera global, con el objeto de identificar las distintas fuentes de contaminantes, ya sean naturales o antropogénicas, y su grado de contribución, así como para establecer trazadores de cada tipo de contaminación y evaluar los posibles fenómenos de transporte por el agua de lluvia.
6. Realizar un estudio de la interacción de las partículas atmosféricas en suspensión con el agua de lluvia, al objeto de evaluar los procesos de

solubilización que tienen lugar y el papel del agua de lluvia en los procesos de eliminación de las partículas.

La presente memoria de Tesis Doctoral recoge el trabajo de investigación realizado para el cumplimiento de estos objetivos y consta de tres capítulos:

- I. Introducción y antecedentes bibliográficos
- II. Métodos experimentales
- III. Resultados y discusión

En el Capítulo I de Introducción se describen en primer lugar los problemas de la contaminación atmosférica en general para pasar luego a describir la dinámica de los contaminantes en la atmósfera. En segundo lugar se realiza un amplio estudio sobre los antecedentes bibliográficos existentes acerca a la caracterización físico-química de las precipitaciones atmosféricas. Finalmente se realiza una descripción de la zona objeto de estudio, en base a sus características geológicas, climatológicas e hidrológicas, actividades industriales y económicas y situación medioambiental actual en base a los estudios publicados.

El Capítulo II detalla los distintos métodos experimentales empleados en el presente trabajo de investigación. Se realiza en primer lugar una descripción del diseño experimental para la toma de muestras, en el que se incluye una descripción de los tipos de muestras recogidas, la red de muestreo seleccionada y los dispositivos de muestreo utilizados, así como el plan de muestreo llevado a cabo. A continuación se describen los métodos de análisis empleados para la determinación de los distintos parámetros mediante Cromatografía iónica con detección de conductividad eléctrica (IC-EC), Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente con detección por espectrofotometría de masas (ICP-MS) y Cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas (GS-MS). En tercer lugar se describen las condiciones experimentales específicas empleadas en las distintas técnicas instrumentales, describiéndose en los Anexos los estudios de validación realizados. En cuarto lugar se realiza una descripción de los

métodos empleados para el tratamiento y visualización de los resultados obtenidos. Finalmente, se describe la metodología empleada para la obtención de los datos meteorológicos necesarios para una correcta interpretación de los resultados.

El Capítulo III incluye los distintos estudios realizados para la consecución de los objetivos que se pretenden alcanzar. Estos estudios, como se ha indicado anteriormente, han sido los siguientes;

1. Estudio espacial de las precipitaciones atmosféricas en toda la zona objeto de estudio.
2. Estudio de la evolución temporal de las precipitaciones atmosféricas a lo largo de los más de dos años de muestreo en toda la zona de estudio y a lo largo de cada episodio individual de agua de lluvia en la ciudad de Sevilla.
3. Estudio quimiométrico de la totalidad de las muestras recogidas de precipitaciones atmosféricas.
4. Estudio de la interacción de las partículas atmosféricas en suspensión con el agua de lluvia.

Para la realización de estos estudios se han utilizado las distintas herramientas descritas en el capítulo II, tales como representación gráfica de los parámetros en función de la zona geográfica y del tiempo, técnicas estadísticas no-paramétricas de comparación de resultados, análisis en componentes principales secuencial (SPCA) para el estudio de fuentes generales y puntuales de contaminación, análisis de conglomerados (CA) para la clasificación no-jerarquizada de las muestras, así como estudio de los porcentajes de solubilidad y de eliminación de los metales y metaloides presentes en el aire.

Tras este capítulo de Resultados y Discusión, la memoria recoge las principales conclusiones obtenidas en el presente trabajo de investigación.

Finalmente, en los Anexos I-IV se han incluido los resultados obtenidos en estudios de validación y otros estudios de intercomparación realizados,

mientras que las Tablas de los resultados individuales obtenidos para las distintas muestras recogidas (Anexo V) se presentan en el CD adjunto.

## REFERENCIAS

---

1. Usero, J., Ternero, M., Gracia, I., 1983a. *Ingeniería Química* 176, 149-153  
Usero, J., Ternero, M., Gracia, I., 1983b. *Ingeniería Química* 189, 57-62
2. Melgarejo, P.L., Ternero, M., Gracia, I., 1986. *Intern. J. Environ. Anal.* 24, 283-296
3. Usero, J., Rosa, F., Ternero, M., Gracia, I., 1988. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 33, 233-244
4. Fernández, A.J., Ternero, M., Barragán, F.J., Jiménez, J.C., 2001. *Atmospheric Environment* 35, 2595–2601
5. Fernández, A.J., Ternero, M., Barragán, F.J., Jiménez, J.C., 2002. *Atmospheric Environment* 36,773–780
6. Fernández, A.J., Ternero, M., Barragán, F.J., Jiménez, J.C., 2002. *Toxicological and Environmental Chemistry* 82, 59–73
7. Fernández, A.J., Ternero, M., Fernández, F., Barragán, F.J., Jiménez, J.C., 2000. *Chemosphere* 2,123–136
8. Fernández AJ, Ternero M., 2004. *Anal Bioanal Chem* 379:684–699
9. European Community, 1996. Council Directive 1996/62/EC of 27 September 1996 on ambient air quality assessment and monitoring
10. European Community, 1999. Council Directive 1999/30/EC of 22 April 1999 relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air
11. European Community, 2000. Council Directive 2000/69/EC of 16 November 2000 relating to limit values for benzene and carbon monoxide in ambient air
12. European Community, 2002. Council Directive 2002/3/EC of 12 February 2002 relating to ozone in ambient air
13. European Community, 2004. Council Directive 2004/107/EC of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air
14. F. Fernández, M. Ternero, A.J. Fernández, A.Gutiérrez. 2004. *Analytica Chimica Acta* 524 33–40
15. A. Gutierrez, A.J. Fernandez, M. Ternero, F. Fernandez. 2005. *Anal Bioanal Chem* 381 721–736
16. European Community, 2008. Council Directive 2008/50/EC of 21 May 2008 relating to the ambient air quality and to an atmosphere cleaner in Europe
17. Boletín Oficial del Estado, 2011. Real Decreto 102/2011 de 28 de enero relativo a la mejora de la calidad del aire



- 
18. Boletín Oficial de la Junta de Andalucía, 2011. Decreto 239/2011 de 12 de julio, por el que se regula la calidad del medio ambiente atmosférico y se crea el Registro de Sistemas de Evaluación de la Calidad del Aire en Andalucía
  19. European Community, 1998. Decition 98/249/EC of 7 October 1997, relative to the Convention for the protection of the marine environment of the North-East Atlantic (Paris Convention)
  20. European Community, 1977. Decition 77/585/EC of 25 July 1977, relative to the Convention for the protection of the marine environment of the Mediterranean Sea (Barcelona Convention)
  21. Daniel Trigo García, Antonio Jose Fernandez Espinosa, Miguel Ternero Rodríguez, Bouza Deaño, R. 2005. VI Simposio del Agua en Andalucía (SIAGA) (2005) Madrid, España. Ed. Instituto Geológico y Minero de España (IGME).



## ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	Página
1. EL PROBLEMA DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA.....	1
1.1. Introducción a los factores que inciden en la contaminación atmosférica.....	1
1.1.1. Aspectos generales.....	1
1.1.2. Contaminación local. Fuentes y efectos.....	4
1.1.3. Contaminación global. Cambio climático.....	6
1.2. Contaminación física.....	11
1.3. Contaminación biológica y microbiológica.....	15
1.4. Contaminación química. Fuentes y efectos.....	17
1.4.1. Contaminación por gases y vapores.....	17
1.4.2. Contaminación por partículas en suspensión.....	23
1.4.2.1. Aspectos generales.....	23
1.4.2.2. Toxicidad de los componentes.....	27
1.4.2.3. Distribución de tamaños.....	32
2. DINÁMICA DE LOS CONTAMINANTES EN LA ATMÓSFERA.....	34
2.1. Transformación de los contaminantes en la atmósfera.....	34
2.1.1. Reactividad química de los gases.....	34
2.1.2. Reactividad de las partículas.....	40
2.2. Dispersión y transporte de contaminantes. Modelos de dispersión.....	42
2.2.1. Dispersión y transporte de contaminantes.....	42
2.2.2. Modelos de dispersión.....	45
2.3. Eliminación de partículas.....	46
2.4. Interacción con el agua de lluvia.....	48
2.4.1. Interacción de gases y vapores. Lluvia ácida.....	48
2.4.2. Interacción de partículas. Transferencia de contaminantes.....	52
2.5. Aportes de contaminantes atmosféricos a las zonas litorales.....	53
3. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LAS PRECIPITACIONES ATMOSFÉRICAS.....	57
3.1. Deposición húmeda: agua de lluvia.....	57
3.1.1. Aspectos generales.....	57
3.1.2. Sustancias iónicas. Aniones y cationes mayoritarios.....	58
3.1.3. Metales y metaloides traza.....	62
3.1.4. Compuestos orgánicos traza.....	71
3.1.5. Otros contaminantes.....	80

3.2. Deposición seca: partículas sedimentables.....	84
3.2.1. Aspectos generales.....	85
3.2.2. Fracción soluble.....	86
3.2.3. Fracción insoluble.....	90
4. LA ZONA DE INFLUENCIA MAREAL DEL RÍO GUADALQUIVIR.....	93
4.1. Descripción de la zona.....	94
4.2. Características geológicas.....	95
4.3. Características climatológicas.....	101
4.4. Características hidrológicas.....	105
4.5. Ámbito económico, industrial y agrícola.....	112
4.6. Situación medioambiental. Contaminación atmosférica.....	123
4.6.1. Aspectos generales.....	123
4.6.2. Calidad del aire en la zona de estudio.....	128
5. BIBLIOGRAFÍA.....	133

## CAPÍTULO II. MÉTODOS EXPERIMENTALES

1. INTRODUCCIÓN.....	145
2. DISEÑO EXPERIMENTAL DE LA TOMA DE MUESTRAS.....	145
2.1. Tipos de muestras recogidas. Descripción y terminología.....	145
2.1.1. Muestras de agua de lluvia (Deposición húmeda).....	146
2.1.2. Partículas sedimentables (Deposición seca).....	148
2.1.3. Partículas en suspensión totales (TSP).....	148
2.2. Red de toma de muestras.....	148
2.2.1. Aspectos generales.....	148
2.2.2. Descripción de las estaciones de toma de muestras.....	151
2.3. Dispositivos de toma de muestras.....	159
2.3.1. Agua de lluvia.....	160
2.3.1.1. Muestreadores automáticos. Captadores secuencial y total.....	160
2.3.1.2. Muestreadores manuales. Gauger.....	162
2.3.2. Partículas atmosféricas.....	163
2.3.2.1. Partículas en suspensión. Captador de alto volumen (CAV).....	163
2.3.2.2. Partículas sedimentables. Captador “dry only” y “dry & wet”.....	166
2.4. Descripción del plan de muestreo.....	167
2.4.1. Estudio preliminar.....	168
2.4.1.1. Optimización de los dispositivos de muestreo.....	169

2.4.1.2. Intercomparación de los dispositivos de muestreo.....	172
2.4.2. Etapas de muestreo sistemático.....	173
2.5. Transporte y conservación de las muestras.....	176
2.5.1. Muestras de agua de lluvia.....	176
2.5.2. Muestras de partículas en suspensión.....	177
2.5.3. Muestras de partículas sedimentables.....	177
3. MÉTODOS DE DETERMINACIÓN ANALÍTICA.....	178
3.1. Muestras de agua de lluvia.....	178
3.1.1. Determinación de pH, conductividad eléctrica y potencial redox.....	178
3.1.2. Filtración.....	181
3.1.3. Determinación de sólidos disueltos.....	183
3.1.4. Determinación de aniones y cationes mayoritarios.....	184
3.1.5. Determinación de metales y metaloides traza.....	185
3.1.6. Determinación de compuestos orgánicos traza.....	185
3.2. Partículas sedimentables.....	187
3.2.1. Determinación de los niveles de inmisión.....	188
3.2.2. Determinación de metales y metaloides totales.....	189
3.3. Muestras de partículas en suspensión totales (TSP).....	191
3.3.1. Determinación de los niveles de inmisión.....	191
3.3.2. Determinación de metales y metaloides totales.....	193
3.3.3. Determinación de metales solubles y sustancias iónicas.....	193
3.4. Condiciones experimentales de las técnicas instrumentales empleadas.....	195
3.4.1. Cromatografía iónica con detección de conductividad eléctrica (IC-EC).....	195
3.4.2. Espectroscopia de emisión atómica atómica de plasma acoplado induc- tivamente con detección por espectrometría de masas (ICP-MS).....	197
3.4.3. Cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas (GS-MS).....	199
4. TÉCNICAS ESTADÍSTICAS DE TRATAMIENTO DE RESULTADOS.....	200
4.1. Técnicas de normalización.....	201
4.2. Análisis estadístico descriptivo.....	202
4.3. Tests no paramétricos.....	206
4.4. Análisis en Componentes Principales.....	211
4.5. Análisis Cluster.....	217
5. DATOS METEOROLÓGICOS.....	218
6. BIBLIOGRAFÍA.....	221

## CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. INTRODUCCIÓN.....	225
2. ESTUDIO DESCRIPTIVO Y ESTADÍSTICO DE LA EVOLUCIÓN ESPACIAL DE LAS PRECIPITACIONES ATMOSFÉRICAS.....	226
2.1. Agua de lluvia.....	227
2.1.1. Precipitación.....	227
2.1.2. Parámetros generales.....	229
2.1.2.1. pH.....	230
2.1.2.2. Conductividad eléctrica.....	232
2.1.2.3. Potencial redox.....	234
2.1.2.4. rH.....	235
2.1.2.5. Sólidos disueltos.....	237
2.1.3. Sustancias iónicas. Aniones y cationes mayoritarios.....	239
2.1.3.1. Aniones inorgánicos.....	240
2.1.3.2. Aniones orgánicos.....	254
2.1.3.3. Cationes.....	259
2.1.4. Metales y metaloides traza.....	266
2.1.5. Compuestos orgánicos traza.....	282
2.2. Partículas sedimentables.....	295
2.2.1. Niveles de inmisión.....	296
2.2.2. Metales y metaloides. Contenidos totales.....	297
2.3. Estudio comparativo.....	307
3. ESTUDIO DESCRIPTIVO Y ESTADÍSTICO DE LA EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LAS PRECIPITACIONES ATMOSFÉRICAS.....	308
3.1. Estudio de la evolución temporal durante un episodio de precipitación.....	308
3.1.1. Parámetros generales.....	309
3.1.2. Sustancias iónicas. Aniones y cationes mayoritarios.....	313
3.1.2.1. Aniones inorgánicos.....	314
3.1.2.2. Aniones orgánicos.....	317
3.1.2.3. Cationes.....	318
3.1.3. Metales y metaloides traza.....	320
3.2. Estudio de la evolución temporal del agua de lluvia durante todo el periodo.....	325
3.2.1. Precipitación.....	326
3.2.2. Parámetros generales.....	331
3.2.3. Sustancias iónicas. Aniones y cationes mayoritarios.....	334

3.2.3.1. Aniones inorgánicos.....	334
3.2.3.2. Aniones orgánicos.....	339
3.2.3.3. Cationes.....	341
3.2.4. Metales y metaloides traza.....	344
3.2.5. Estudio comparativo.....	348
3.3. Estudio de la evolución temporal de las partículas sedimentables	
durante todo el periodo.....	349
3.3.1. Niveles de inmisión.....	350
3.3.2. Metales y metaloides. Contenidos totales.....	353
3.3.3. Estudio comparativo.....	355
4. ESTUDIO QUIMIOMÉTRICO DE LA CONTAMINACIÓN EN LAS	
PRECIPITACIONES ATMOSFÉRICAS.....	356
4.1. Agua de lluvia.....	357
4.1.1. Análisis en Componentes Principales Secuencial (SPCA).....	357
4.1.1.1. Alcalá del Río.....	358
4.1.1.2. Sevilla.....	368
4.1.1.3. Palomares del Río.....	376
4.1.1.4. Lebrija.....	382
4.1.1.5. Trebujena.....	386
4.1.1.6. Chipiona.....	389
4.1.1.7. Estudio global.....	391
4.1.1.8. Estudio comparativo de fuentes de contaminantes.....	396
4.1.2. Análisis Cluster (CA).....	397
4.2. Partículas sedimentables.....	399
4.2.1. Análisis en Componentes Principales Secuencial (SPCA).....	399
4.2.2. Análisis Cluster (CA).....	404
5. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS EN	
SUSPENSIÓN CON EL AGUA DE LLUVIA.....	406
5.1. Diseño experimental.....	407
5.2. Estudio descriptivo global de las partículas en suspensión.....	408
5.2.1. Niveles de inmisión.....	408
5.2.2. Metales y metaloides. Contenidos totales y fracción soluble.....	409
5.2.3. Sustancias iónicas. Fracción soluble.....	420
5.2.3.1. Aniones inorgánicos.....	420
5.2.3.2. Aniones orgánicos.....	422
5.2.3.3. Cationes.....	423
5.3. Estudio de la solubilidad de metales y metaloides.....	424

5.4. Estudio de la eliminación de partículas y sus contaminantes metálicos.....	427
5.4.1. Estudio descriptivo de la eliminación.....	428
5.4.2. Estudio de la evolución espacial de la eliminación.....	435
6. BIBLIOGRAFÍA.....	439
 CONCLUSIONES FINALES.....	 445
 Anexo I. Intercomparación de los dispositivos de muestreo.....	 451
Anexo II. Validación de la metodología para la determinación de cationes y aniones por cromatografía iónica.....	 455
Anexo III. Relación del volumen de precipitación con la concentración de analitos...	467
Anexo IV. Neutralización de la acidez del agua de lluvia.....	471
Anexo V. Tablas de resultados individuales.....	CD adjunto
Anexo VI. Resultados de tests no paramétricos.....	CD adjunto



## **Capítulo I**

### **INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES**

### **BIBLIOGRÁFICOS**



## 1. EL PROBLEMA DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

### 1.1. Introducción a los factores que inciden en la contaminación atmosférica

#### 1.1.1. Aspectos generales

Para introducir el problema de la contaminación atmosférica, primero habría que conocerla. De manera genérica, la **atmósfera** podría ser **definida** como una mezcla de gases que conforma la capa más exterior de la Tierra. Esta mezcla, no es ni mucho menos constante ni fija, sino que varía en sus proporciones, especialmente si consideramos la atmósfera en altura. Así, en los 10 kilómetros más próximos a la superficie de la Tierra, se concentra aproximadamente el 95% de la masa total de la atmósfera, mientras que en capas superiores sólo se encuentran trazas de elementos gaseosos.

La **composición** de la atmósfera suele expresarse en base seca, es decir, sin considerar la cantidad de agua presente en las diferentes capas de la atmósfera. En la Tabla I.1.<sup>1</sup> se puede observar la composición química de la atmósfera en la parte más cercana a la superficie terrestre, así como el tiempo estimado de residencia para cada uno de los gases que la componen. Estos porcentajes se refieren a valores medios, excluyéndose casos de contaminación, en los que pueden variar la composición de la atmósfera de manera puntual. Así, los gases mayoritarios<sup>2</sup> son el nitrógeno, oxígeno, argón y dióxido de carbono, que constituyen casi el 95% de la masa total de la atmósfera. Aparte existen otros gases, llamados raros, con unos porcentajes mucho menores que los principales. En este segundo grupo se pueden hacer distinciones en base a la reactividad que presente el gas. De esta forma se habla de gases permanentes, cuando se trata de un gas que raramente reacciona y que por lo tanto está siempre en la atmósfera. Por el contrario, gases reactivos son aquellos cuya concentración va a variar mucho dependiendo de las condiciones ambientales en cuanto a la humedad, temperatura, presencia de otros reactivos, etc.

**Tabla I.1.** Composición química del aire en las proximidades del suelo.

Gases	Símbolo químico	% en volumen	Tiempo de permanencia
<b>PERMANENTES</b>			
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	78,08	10 <sup>6</sup> años
Oxígeno	O <sub>2</sub>	20,95	5.10 <sup>3</sup> años
Argón	Ar	0,93	-
Helio	He	5.2x10 <sup>-4</sup>	10 <sup>7</sup> años
Neón	Ne	1.8x10 <sup>-4</sup>	-
Kriptón	Kr	10 <sup>-4</sup>	-
Xenón	Xe	8x10 <sup>-4</sup>	Permanente
<b>VARIABLES</b>			
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	0.03	15 años
Metano	CH <sub>4</sub>	1.5x10 <sup>-4</sup>	5 años
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	5x10 <sup>-5</sup>	7 años
Óxido nítrico	N <sub>2</sub> O	2x10 <sup>-5</sup>	8 años
Ozono	O <sub>3</sub>	2x10 <sup>-6</sup>	2 años
<b>MUY VARIABLES</b>			
Agua	H <sub>2</sub> O	0-5	10 días
Monóxido de Carbono	CO	10 <sup>-5</sup>	½ año
Amoniaco	NH <sub>3</sub>	6x10 <sup>-7</sup>	7 días
Dióxido de nitrógeno	NO <sub>2</sub>	10 <sup>-7</sup>	6 días
Dióxido de azufre	SO <sub>2</sub>	2x10 <sup>-8</sup>	3 días
Sulfuro de hidrógeno	H <sub>2</sub> S	2x10 <sup>-8</sup>	2 días

Además de la **composición** detallada anteriormente, en el sistema atmosférico puede existir una innumerable cantidad de sustancias diferentes a las mencionadas, en estado sólido, líquido o gaseoso y que son del todo ajenas a la composición natural de la atmósfera, y que se conocen como contaminantes. La concentración de estos contaminantes habitualmente es muy baja, pero aún así, puede llegar a suponer un serio problema, el problema de la contaminación atmosférica.

En la atmósfera no sólo encontramos la presencia de gases, sino también de los aerosoles<sup>3</sup>. Estos son materiales sólidos y líquidos en suspensión. Proviene, fundamentalmente, de procesos físico-químicos naturales de diversos tipos: erosión, erupciones volcánicas, aerosoles marinos, incendios forestales naturales, etc. Su **composición** puede ser muy variable. Todos ellos actúan como centros de condensación en la formación de nubes y permiten aumentar la fertilidad de los suelos. El tiempo de residencia es función del tamaño, ya que poseen distinta velocidad de sedimentación.

El conocimiento de la **composición** de la atmósfera es importante desde el punto de vista medioambiental, ya que los parámetros físicos y el clima dependen en alguna medida de dicha composición.

Según la legislación estatal vigente<sup>4</sup>, **contaminación atmosférica se define** como la presencia en la atmósfera de materias, sustancias o formas de energía que impliquen molestia grave, riesgo o daño para la seguridad o la salud de las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza. Si bien existen otras definiciones, el denominador común en todas ellas, es el de apuntar los perjuicios sobre los humanos o sus pertenencias, por lo que la mera presencia de sustancias extrañas a la composición atmosférica no se considera contaminación. No es más que una alteración de su composición, transitoria o permanente. Es decir, para poder hablar de contaminación atmosférica deben cumplirse las siguientes condiciones:

- a) Presencia de una sustancia extraña y no deseada en el aire
- b) Concentración suficiente
- c) Permanencia durante un tiempo determinado
- d) Interferir en el confort, la salud, el bienestar o el disfrute de las personas, etc.

También habría que tener en cuenta como episodio de contaminación el caso de un aumento por encima de los valores normales de un determinado componente natural de la atmósfera, o la presencia de uno de estos componentes naturales en una zona no habitual, como por ejemplo el ozono en las capas bajas de la atmósfera.

Aunque cada tipo de contaminante puede tener una fuente distinta, la contaminación atmosférica, en su más amplio concepto, es un producto de las diversas actividades humanas, del desarrollo tecnológico, del crecimiento demográfico y de su concentración en áreas reducidas.

Así pues, el **problema de la contaminación atmosférica** se reducía durante milenios a problemas muy puntuales localizados en las aglomeraciones urbanas que existían, ya que el empleo de la madera como combustible, unido

a estas actividades económicas no perjudiciales para el medio, no provocaban serios problemas. Pero a partir de la revolución industrial, con todo lo que ha traído consigo, ha provocado un agravamiento considerable del problema. El uso como combustible en primer lugar del carbón, y posteriormente del petróleo y sus derivados, la generalización del entramado industrial y la globalización de la economía, y el consiguiente aumento en número de las actividades económicas constituyen un serio problema para la sostenibilidad medioambiental, y por supuesto para el frágil sistema que supone el medio atmosférico.

Por tanto, la contaminación del aire es actualmente uno de los tipos más importantes de contaminación ambiental, constituyendo una preocupación generalizada, debido a que un amplio sector de la comunidad científica opina que está comprometiéndose la estabilidad climática de la atmósfera a escala global. En los apartados siguientes se desarrollan los aspectos específicos de la contaminación local y de la contaminación global que pueden conducir a cambios climáticos.

### **1.1.2. Contaminación local. Fuentes y efectos**

Las **fuentes** naturales de los compuestos de carbono, nitrógeno y azufre están bien definidas, así como las vías de eliminación y los tiempos de residencia y concentraciones medias de fondo en lugares no contaminados. Sin embargo, la contribución de las fuentes antropogénicas a los contenidos totales no siempre está bien establecida. No obstante, de los datos disponibles se deduce que en la mayoría de los casos, la contribución de las fuentes naturales sigue siendo mayor que la de las fuentes antropogénicas. Sin embargo, en las áreas urbanas los efectos se multiplican por localizarse las fuentes en áreas que a su vez son las que concentran mayor cantidad de población, y por la intensidad de las emisiones que suelen ser mayores que las naturales<sup>5</sup>.

Adicionalmente, el problema actual deriva, entre otras causas, de la adición a la masa atmosférica de grandes cantidades de sustancias extrañas y nuevas a la composición normal del aire, con la alteración que ello supone respecto de ciertos procesos y de las concentraciones que se originan en ciertas áreas productoras, que a la vez son generalmente las de mayor

densidad demográfica. Todo ello introduce un elemento distorsionador en el sistema natural, que convierte algunas actividades humanas en potencialmente peligrosas por lo que respecta al mantenimiento del equilibrio de ciertos sistemas. La composición química de la atmósfera, está siendo pues alterada por la presencia de diversos contaminantes.

Los **efectos** adversos de estos, sobre el medio ambiente y la salud de los seres vivos, son innumerables.

Se conocen bien los efectos sobre la salud del hombre a corto plazo de la exposición a gases como el SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, smog fotoquímico, peroxiacetilnitrato (PAN), etc. También se han estudiado los efectos a largo plazo de sustancias tóxicas como metales pesados o compuestos orgánicos volátiles, semivolátiles o particulados.

Los **contaminantes** se pueden clasificar de distintos **tipos**, según el criterio elegido. Así podemos distinguir:

1. Por su origen: primarios y secundarios.
2. Por su estado físico: sólidos, líquidos y gaseosos.
3. Por su naturaleza: contaminantes físicos, biológicos y químicos.
4. Por su frecuencia: contaminantes continuos y discontinuos.
5. Por su concentración: contaminantes mayoritarios, minoritarios y trazas.
6. Por su ubicación o localización: contaminantes fijos o estacionarios y difusos.
7. Por su entorno de acción: contaminantes externos e internos.
8. Por su área de actuación: contaminantes locales y globales.

Desde el punto de vista de la naturaleza, existe una categoría de contaminantes, que dada su peligrosidad, se hace necesaria su cuantificación en la atmósfera, de manera que las autoridades competentes establecen la obligatoriedad de su monitorización para evitar posibles daños sobre la población o los materiales a nivel local. Así, los Estados Unidos, la Unión Europea y la Organización Mundial de la Salud hacen especial hincapié en contaminantes como CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub> y plomo. En la Tabla I.2

quedan recogidas las sustancias consideradas como principales contaminantes de la atmósfera, así como las posibles actividades que pueden generarlas y emitirlas al aire.

**Tabla I.2.** Principales contaminantes de la atmósfera y sus fuentes.

	P A R T	C O	C O <sub>2</sub>	S O <sub>x</sub>	N O <sub>2</sub>	C O V	O <sub>3</sub>	HC	C F C	Pb	Hg	Cu	Cd	Zn
Central térmica	X	X	X	X	X	X		X			X			
Tráfico	X	X	X	X	X	X	X	X						
Calefacción doméstica	X	X	X	X	X	X		X			X		X	
Refinado de petróleo				X	X	X		X						
Minería	X									X	X	X	X	X
Industria química								X			X		X	
Manuf. metálica	X								X	X	X	X	X	X
Incineración de residuos	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X
Agricultura	X												X	

De manera más concreta, la legislación vigente a nivel europeo, hace referencia a una serie de contaminantes atmosféricos, sobre los cuales ha de hacerse un control explícito, y para los cuales se desarrollaron una serie de Directivas que regulan tanto sus niveles permitidos, como las metodologías aplicables para su control. Estos contaminantes, que quedan recogidos en la Directiva Marco<sup>6</sup>, y que han de ser estudiados, así como otros compuestos relacionados, se estudian de manera algo más detallada más adelante. En apartados posteriores se analizarán con mayor detalle tanto estos contaminantes como otros de naturaleza física o biológica.

### 1.1.3. Contaminación global. Cambio climático

Volviendo a citar al clima y los efectos a nivel global y su relación con la lluvia, la Convención Marco sobre el **Cambio Climático**<sup>7</sup> aprobada en Río de Janeiro en 1992 define éste como un "cambio de clima atribuido directa o indirectamente a actividades humanas que alteran la composición de la



atmósfera mundial y que viene a añadirse a la variabilidad natural del clima observada durante periodos de tiempo comparables".

La comunidad internacional ha reconocido este cambio climático ocurrido en menos de 100 años como un problema global que requiere actuaciones concretas para frenar sus efectos. Esto ha llevado a diferentes organismos e instituciones internacionales a poner en marcha diversas actuaciones para evaluar los posibles impactos que podría generar, e intentar paliar sus consecuencias.

El cambio climático constituye en estos momentos uno de los ejes centrales en torno al cual gira la preocupación medioambiental, tanto en el ámbito más puramente científico como en el de la sociedad en general. La razón para este reciente protagonismo del clima entre la población puede deberse tanto a un aumento de la información disponible a todos los niveles como a la creciente preocupación ciudadana sobre las consecuencias de nuestros actos sobre el medio natural y sobre la economía. Pero ha sido sin duda en la última década cuando este problema ha ido alcanzando la relevancia que ahora tiene debido al aumento de las manifestaciones extremas del clima que se están pudiendo observar y a la progresiva constatación de que la intervención antrópica puede jugar un significativo papel en el denominado "cambio climático".

Los **fundamentos científicos** son los siguientes:

En términos genéricos el clima se define como la generalización del tiempo atmosférico sobre los distintos lugares del planeta en un largo periodo de tiempo que, convencionalmente, se considera al menos superior a treinta años. Esta generalización permite que, a pesar de que la experiencia nos muestra que el tiempo atmosférico es esencialmente variable, se puedan encontrar pautas de un comportamiento estacionario ya que las magnitudes que definen el clima (temperatura, presión, precipitación, velocidad del viento, etc.) fluctúan aleatoriamente en torno a unos valores centrales que varían con una cierta periodicidad (diaria y anual).

En este sentido, las series climáticas, o conjunto de magnitudes que definen el clima medidos periódicamente, pueden considerarse como series aleatorias de forma que su generalización se realiza en términos estadísticos.

De esta forma, el clima de un lugar se define como una generalización estadística de su comportamiento atmosférico que se considera estacionario aunque muy variable de unos momentos a otros.

Además se sabe que el clima así definido es el resultado del funcionamiento de un complejo sistema cuyos componentes básicos son la atmósfera, la hidrosfera, la biosfera y la litosfera, los cuales interactúan entre sí transmitiendo la energía emitida por el sol que es un elemento externo al sistema pero además el motor básico del mismo. El sistema genera un mosaico climático mundial en equilibrio dinámico, es decir variable.

Por otra parte se sabe también que hay evidencias de que en épocas pasadas los climas de la tierra eran diferentes a los actuales (fósiles, pinturas rupestres, modelado glaciar, etc.). De estas evidencias deducimos que en el pasado han existido ya cambios climáticos y que probablemente seguirá habiéndolos en el futuro, lo que implica que la estabilidad del clima es un fenómeno de validez limitada en el tiempo. Sin embargo, los cambios climáticos primitivos ocurrieron muy lentamente a lo largo de miles de años.

De esta forma, el problema del estudio del cambio climático se transforma en dos apartados, la identificación del comportamiento habitual de las series climáticas y de los momentos en que se altera este comportamiento habitual. Y dentro de las alteraciones es fundamental definir el umbral espacio-temporal que separa el cambio climático (cuando se modifica la posición central de equilibrio) de una simple anomalía (o fluctuación alrededor de la anterior posición anterior de equilibrio).

Respecto a los valores de temperatura, durante este periodo interglaciar en que vivimos, cuyo inicio se fecha entre el año 8000 y 12000 aC, se han producido diversas pulsaciones de frío y calor, que se han caracterizado por presentar valores de variaciones cada vez menores, lo que no ha impedido que desde hace unos siete mil años la tendencia global sea la de un enfriamiento global del planeta, lo que en buena lógica nos debería haber conducido hacia una nueva era glacial, cuyo inicio debía ser inminente de acuerdo con las tendencias observadas.

No obstante, esta tendencia al enfriamiento se interrumpió a mediados del siglo XIX para ser sustituida por un nuevo proceso de calentamiento que, con ligeras oscilaciones, persiste hasta la actualidad. El proceso además se ha

acelerado desde 1960 de forma que el siglo XX ha experimentado un incremento térmico considerable. Los resultados del Cuarto informe del Panel Internacional ante el Cambio Climático del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático (IPCC) <sup>8</sup> sostienen la certeza del aumento de temperatura en el periodo 1970-2004. Este aumento de temperatura es diferente en las distintas partes del mundo, calculándose en una media de 1 °C en la mayor parte del continente europeo.

Respecto a los valores de precipitación en forma de lluvia, los cambios experimentados en la precipitación no muestran un comportamiento tan marcado, si bien los informes del IPCC señalan un aumento de las precipitaciones en las latitudes medias y altas del Hemisferio Norte y un descenso en las zonas subtropicales, que es particularmente marcado en el desierto de Sahel. En la circulación atmosférica se ha detectado un importante aumento de periodos de El Niño (episodios de temperaturas cálidas en las aguas del Océano Pacífico) frente a la Niña (episodios de temperaturas frías en las aguas del Océano Pacífico), lo que influye en la frecuencia e intensidad de las precipitaciones.

A pesar de que son muchas las variables que pueden influir sobre el balance energético del sistema (tasa de emisión de radiación solar, modificación de la órbita circumsolar, magnetismo terrestre, erupciones volcánicas, circulación atmosférica y oceánica, etc.), el mecanismo fundamental por el que se explica el calentamiento terrestre es el llamado efecto invernadero que es causado por una pequeña modificación de la composición atmosférica.

Se entiende por **efecto invernadero** la acumulación de calor en las capas bajas de la atmósfera como consecuencia de la intervención de ciertos gases que son casi transparentes para la radiación de onda corta emitida por el sol, pero opacos para la radiación de onda larga (debido a que cuanto mayor es la temperatura del cuerpo que produce la radiación, menor es la longitud de onda en que emite) emitida desde la Tierra. La acumulación de calor se traduce en un aumento de las temperaturas.

Los gases que provocan el efecto invernadero existen de forma natural en la atmósfera (los más representativos son el dióxido de carbono y el vapor

de agua) y gracias a ellos se posibilita la vida en el planeta, ya que elevan la temperatura del mismo hasta alcanzar los niveles térmicos necesarios para la supervivencia de la mayor parte de las especies. El problema puede plantearse cuando estos gases aumentan su concentración de manera significativa, un fenómeno que parece estar sucediendo en los momentos actuales.

Para tener una idea de la magnitud del problema, la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera en la era preindustrial permanecía estable en torno a 270-280 ppm. Desde entonces se ha producido un incremento de 1'5 ppm anuales (0,4% anual) de forma que en las últimas mediciones se registraban las 287 ppm. Tal concentración no ha sido superada en los últimos 420.000 años y, posiblemente, tampoco en los últimos quince millones de años.

La causa de este espectacular aumento es de origen estrictamente antrópico debido al uso de combustibles fósiles y a un continuo proceso de deforestación que ha reducido uno de los principales sumideros del gas, los grandes bosques y selvas tropicales. El problema se agrava porque se sabe que este componente dura en la atmósfera una media de entre 50 y 200 años antes de ser absorbido, por lo que se espera que su concentración siga aumentando aunque se tomen medidas para reducir su emisión.

De esta forma, en el estado actual de nuestros conocimientos, existen evidencias de que se está produciendo un cambio climático cuya causa principal es un desequilibrio en el balance energético terrestre provocado por la acumulación de gases de efecto invernadero que se traduce en un aumento de las temperaturas medias globales causando una serie de reacciones en cadena que intentan equilibrar el sistema. Sabemos además que con gran probabilidad el causante del desequilibrio es la actividad humana y que sus efectos son muy perdurables en el tiempo. Éste es el problema de la contaminación atmosférica a nivel global. Ahora podemos profundizar en diferentes tipos de contaminación local.

## 1.2. Contaminación física

Los contaminantes físicos son manifestaciones energéticas en el medio ambiente que significan una pérdida de calidad del aire o un riesgo para la salud de las personas o para el funcionamiento de los ecosistemas. Cabe mencionar las radiaciones ionizantes, los ruidos y vibraciones, la tensión térmica y las radiaciones no ionizantes.

### ➤ Radiaciones ionizantes

Entre los elementos que alteran la normal composición del aire figuran las radiaciones ionizantes, un conjunto de partículas que tienen la propiedad de alterar los átomos de algunas sustancias que atraviesan, convirtiéndolos en iones cargados eléctricamente. Aunque algunos de los materiales que emiten estas partículas se encuentran en el medio en estado natural, la proliferación en las últimas décadas de actividades que utilizan materias radiactivas, sometiéndolas a procesos fisico-químicos, puede provocar un incremento de la presencia de estas radiaciones en la atmósfera, por lo que significan un riesgo potencial para la salud humana.

Las radiaciones que tienen mayor interés son los rayos X y gamma, de gran poder de penetración, mientras que las partículas que presentan mayor interés son las denominadas alfa (núcleos de helio), de poder de desplazamiento muy reducido, y beta, originadas al desprenderse del núcleo del átomo un electrón, que también tienen un poder de desplazamiento breve.

Las radiaciones ionizantes poseen distinto origen y naturaleza, pudiendo separarse en dos grupos, según de dónde procedan<sup>9</sup>:

1) Del espacio exterior (radiación cósmica). Este tipo de radiación se cree que procede del llamado viento estelar (viento solar para el caso de nuestro planeta), proyectados desde el exterior de la estrella hacia el espacio interestelar y posiblemente acelerados por campos magnéticos, llegando con gran energía a la atmósfera terrestre. Su composición es la siguiente: 85% de

protones, 14% de núcleos de helio (partículas alfa) y 1% de núcleos más pesados.

Esta radiación, que se denomina primaria, interacciona con la atmósfera colisionando con átomos y moléculas generando (reacciones de desgajamiento) productos muy diversos: protones, neutrones, piones y otras partículas.

Estas partículas secundarias llegan a la superficie terrestre a un valor de flujo total de  $1 \text{ partícula} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ . Excepto los neutrones, las demás partículas están cargadas eléctricamente.

2) De nuestro entorno terráqueo. Estas últimas se originan en las desintegraciones de los *radionucleidos naturales* que se hallan presentes en todos los ambientes (incluidos los propios seres vivos) que constituyen dicho entorno. A *la radiación natural* (llamada también fondo natural) hay que añadir la que procede de los radionucleidos artificiales (*radiación artificial*).

La *radiactividad artificial* es la originada de forma antropogénica en diversos campos: *Aplicaciones en Medicina, aplicaciones en la industria y centrales nucleares*.

### ➤ Radiaciones no ionizantes

Las radiaciones no ionizantes son aquellas con las que estamos en contacto casi continuamente pero sin producir efectos perjudiciales sobre la salud humana, dentro de unos límites razonables. Éstas tienen un origen natural o un origen artificial:

a) **Fuentes naturales**. Los campos electromagnéticos son fenómenos naturales, en los que las cargas eléctricas de la ionosfera generan un campo eléctrico natural al que estamos permanentemente sometidos, de un valor medio de 0,1 a 0,5 kV/m y de hasta 20 kV/m en caso de tormentas. Asimismo, las corrientes eléctricas naturales de la corteza terrestre, en sus

movimientos, producen un campo magnético, de intensidad media entre 40 y 50 millonésima de tesla.

- b) **Fuentes artificiales.** Es el generado por un amplio número de máquinas, aparatos e instalaciones producidos por el hombre. Así, generan campos electromagnéticos los electrodomésticos. Es decir, nuestro organismo está inmerso y sometido a los campos electromagnéticos naturales y artificiales.

### ➤ **Ruido y vibraciones**

El hecho de considerar el ruido como un factor de contaminación atmosférica se justifica por los efectos negativos que ejerce sobre las personas y que van desde la perturbación del sueño o descanso con las consecuencias que ello conlleva, hasta la generación de graves problemas fisiológicos en el aparato auditivo, molestias en diversos órdenes de la vida cotidiana, alteraciones de orden psicológico, cambios de comportamiento, etc.

Se emplean los conceptos de ruido y de vibraciones para definir el mismo problema ya que el ruido en sí es un sonido, que es “una vibración del medio elástico capaz de producir en el hombre una sensación auditiva”<sup>7</sup>. El ruido abarca el factor de las sensaciones que la vibración produce en el cerebro (el sonido) y las vibraciones se refieren aquellos factores que se corresponden con las magnitudes del fenómeno físico, es decir, la intensidad, frecuencia, forma de onda, etc.

En relación con la respuesta subjetiva, el ruido se define como “un sonido que resulta molesto, inútil y desagradable al que lo escucha, y desde el punto de vista objetivo, es la combinación de tonos puros a distintas frecuencias que posee un espectro de frecuencia continua, de amplitud y longitud de onda irregulares”<sup>6</sup>. El campo de audición humano comprende el intervalo de frecuencias entre 20 y 20.000 Hz.

El ruido es un problema en amplios sectores de las sociedades desarrolladas, en las cuales el incremento del tráfico, la concentración demográfica en zonas urbanas y la creciente mecanización de las actividades humanas llevan aparejada la elevación de los niveles acústicos. Este problema

no es exclusivo de las regiones urbanas, sino que se extiende a espacios muy diversos donde ha tenido lugar la aparición de actividades o la utilización de técnicas potencialmente productoras de ruido.

En la transmisión del sonido interviene un flujo mecánico de energía que altera la presión del aire y se propaga en forma de ondas sonoras, las cuales constituyen la intensidad. Ésta se mide en decibelios, cuya escala logarítmica abarca desde los niveles más tenues hasta los más violentos, que alcanzan el nivel 140.

Las fuentes de ruido pueden clasificarse en naturales y antropogénicas. Las primeras no constituyen un problema medioambiental, puesto que son el resultado de fenómenos perfectamente conocidos y en los casos de fuertes intensidades (tormentas, etc) suelen ser de corta duración. En cambio, las antropogénicas experimentan un incremento constante, lo que permite hablar de un auténtico problema medioambiental.

Las actividades generadoras de ruido son muy diversas, pero entre las más destacadas y nocivas figuran las siguientes:

#### **a) Tráfico**

Es la más importante por su extensión espacial y por el incremento incesante que experimenta, propiciado por el aumento del número de vehículos automóviles, especialmente en los países desarrollados, por la concentración en áreas específicas y potenciadas por la estructura de la red vial, que presenta todavía en numerosos casos puntos negros, como las carreteras de circulación densa que cruzan el interior de poblaciones, etc.

El resto de las modalidades de tráfico (ferroviario, aéreo, etc.), a pesar de tener niveles sonoros más intensos que el anterior, se encuentra más localizados espacialmente, por lo que sus efectos afectan a contingentes menores de población.



## **b) Industria**

Algunas tienen niveles sonoros muy elevados y constituyen un peligro para las personas empleadas y las residentes en las proximidades. Sin embargo, la tendencia general a eliminar las industrias del interior de las ciudades y ubicarlas en espacios adecuados para ello, significa un elemento positivo, siempre y cuando no existan zonas de viviendas inmediatas.

## **c) Otras fuentes**

Existen otras muchas actividades productoras de ruido, como la construcción, o las que se generan en las aglomeraciones urbanas, como los normales de la calle o los que son producidos por el vecindario (radios, televisores, salas de fiestas, vehículos de servicios, reparto, etc.). En algunas zonas los niveles sonoros son muy altos y constituyen un auténtico problema.

### **1.3. Contaminación biológica y microbiológica**

Los contaminantes biológicos los constituyen los seres vivos presentes en niveles elevados en el medio atmosférico, o que normalmente nunca se encuentran en el aire.

La contaminación biológica constituye un factor de riesgo para el equilibrio en la biosfera. La *biosfera* es el conjunto de la totalidad de organismos vivos sobre la Tierra, junto al territorio abiótico donde habitan, por lo que incluye al conjunto de todos los *ecosistemas*. Es decir, está formada por todas las comunidades de organismos, junto con el ambiente físico y químico en el cual viven.

La atmósfera en sí misma no es un ecosistema o conjunto de ecosistemas, sus características físico-químicas hacen que no sea un medio en el que los seres vivos pueden desarrollarse y reproducirse y, por tanto, no tiene una biota propia o autóctona. Ahora bien, la troposfera al formar interfase con las superficies acuáticas y terrestres es parte integrante del conjunto de ecosistemas aeróbicos de la Tierra. Así, la atmósfera es receptora de seres

vivos, procedentes del agua o de la Tierra, que debido a su pequeño tamaño pueden quedar suspendidos y dispersos en el aire.

La *contaminación biológica* tiene lugar cuando microorganismos y/u otras entidades biológicas indeseables penetran en un ecosistema y cambian sus propiedades, de forma que el equilibrio de la distribución y orden de la comunidad están en peligro, considerándose contaminación cuando el daño es obvio.

En sentido amplio todas las entidades biológicas suspendidas en el aire se pueden considerar como contaminantes, ahora bien, generalmente sólo se consideran como tales aquellas con capacidad para alterar el orden de la naturaleza o el estilo de vida humano.

Podemos clasificar los tipos de contaminación biológica según la naturaleza del contaminante:

**1) Cuando el contaminante es un agente patógeno.** Entonces se producen enfermedades que se transmiten por el aire, como son: tuberculosis, difteria, tosferina, escarlatina, infección meningocócica, varicela, sarampión, rubéola, paroditis, fiebre reumática, infecciones respiratorias agudas (IRA), neumonías, bronquitis, influenza (gripe), etc., ocasionadas por virus, bacterias, gérmenes y hongos. De ellas las tasas más altas de incidencia sobre la población se encuentran los casos de las IRAs, seguidos del virus de la gripe y a muy larga distancia la varicela y las neumonías y bronquitis.

**2) Cuando el contaminante es una entidad biológica transmitida por el aire que causa alergia.** En este caso se producen incompatibilidades entre el organismo y el ser humano que va desde una simple alergia leve a enfermedades más importantes. Estas alergias se clasifican de dos maneras:

- *Alergia inmediata*: como son la fiebre del heno, asma y otras alergias atópicas, provocadas por el polen, esporas, pelos, plumas y ácaros.
- *Alergia retardada*: llamadas típicamente como el “pulmón del granjero” (cereales), “pulmón del queso” (quesos azules) o el “pulmón del humidificador” (sistemas de aire acondicionado).

**3) Cuando el contaminante es un compuesto volátil producido por actividad microbiana.** Se da cuando esta actividad se desarrolla en ambientes anóxicos y produce compuestos de N o de S.

En el caso de los compuestos volátiles de nitrógeno se da la *desnitrificación*, generando nitrógeno, óxido nítrico y óxido nitroso. Este último no es tóxico, pero forma fácilmente el óxido nítrico que a su vez genera dióxido de nitrógeno que sí es tóxico.

En el caso de los compuestos volátiles de azufre muchos organismos producen sulfuro de hidrógeno, sustancia tóxica y que precipita muchos iones metálicos. Pero este gas es inestable y genera sulfatos y dióxido de azufre.

#### **1.4. Contaminación química. Fuentes y efectos**

Los contaminantes químicos son compuestos químicos específicos. Los contaminantes químicos de la atmósfera pueden ser clasificados a su vez en primarios o secundarios, según procedan de fuentes o focos identificables o en el seno de la misma atmósfera o formados a partir de la reacción entre dos contaminantes primarios o con los elementos constituyentes del aire. En función de su estado de agregación podemos clasificarlos en gases y vapores, en el caso de los compuestos químicos gaseosos o líquidos en estado vapor, y partículas, en el caso de sólidos y líquidos resuspendidos en el aire temporal o permanentemente.

##### **1.4.1. Contaminación por gases y vapores**

Entre estos gases nocivos están los óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, ozono, compuestos orgánicos volátiles y compuestos halogenados.

###### **➤ Óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>)**

La emisión de óxidos de azufre resulta principalmente de la quema de combustibles fósiles, normalmente derivados del petróleo y carbón, los cuales pueden contener en torno a un 1% de azufre en forma de sulfuro inorgánico o

en forma de azufre orgánico. Las emisiones se producen principalmente en forma de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), y en menor medida en forma de trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ). Por ello, la Directiva Marco le dedica especial atención al dióxido de azufre, y lo considera como uno de los contaminantes atmosféricos que han de ser controlados.

El  $\text{SO}_2$  es un gas bastante estable, más pesado que el aire, que condensa con facilidad, incoloro y de olor irritante muy característico. Presenta un elevado poder de corrosión, siendo uno de los contaminantes más frecuentes en los medios urbanos, aunque tiene un marcado carácter estacional. El  $\text{SO}_3$  es menos frecuente que el anterior, no llegando a suponer más de un 1 ó 2% del  $\text{SO}_2$ .

Por último, un tercer compuesto de azufre, que no óxido, y que puede considerarse contaminante, es el ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), que aunque su presencia es testimonial, pero aún así, en bajas concentraciones produce muy mal olor. Se produce, mayoritariamente, de forma natural cerca de lagos y en áreas con actividad geotérmica. Como contaminante (sólo el 10% tiene origen antropogénico) se genera en emisiones procedentes de actividades industriales con participación de compuestos de azufre, materia orgánica y altas temperaturas: fabricación de pasta de papel, refino de petróleo y fabricación de viscosa en la industria textil.

En la Europa continental se estima en unos 30 kilogramos la emisión de  $\text{SO}_2$  por persona y año, mientras que en los Estados Unidos esta cifra asciende a 90 kilos. Este es un contaminante que proviene de fuentes estacionarias, ya que aproximadamente un 66% de las emisiones totales provienen de las centrales térmicas que usan combustibles líquidos o carbón, mientras que un 25% proviene de otras industrias. El 7% proviene de las refinerías de petróleo y sólo un 3% tiene su origen en el transporte.

Los **efectos** perjudiciales de este grupo de contaminantes se traducen, en primer lugar, en la generación de la lluvia ácida, ya que el  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  en la atmósfera, y en contacto con el agua, pueden llegar a producir ácido sulfúrico, que hace bajar el pH del agua de lluvia, produciendo la lluvia ácida. También

incide negativamente de manera directa sobre las personas y las plantas. En ambientes con niveles de  $25 \text{ mg m}^{-3}$  puede perjudicar seriamente los bronquios en exposiciones de tan sólo 10 minutos. También en concentraciones altas inhibe el crecimiento forestal.

### ➤ Óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ )

Dentro de esta denominación común de óxidos de nitrógeno, están incluidas diferentes especies gaseosas como el óxido nítrico (NO), dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), trióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_3$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) y pentóxido de nitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ), así como alguna de sus especies ácidas, como el ácido nitroso y el ácido nítrico ( $\text{HNO}_2$  y  $\text{HNO}_3$ ) en forma de aerosol en suspensión.

Los óxidos de nitrógeno pueden clasificarse en función de su origen. Así los denominados  $\text{NO}_x$  de carburantes proceden de la oxidación del nitrógeno presente en los combustibles durante el proceso de combustión. El gas natural contiene una cantidad casi despreciable de nitrógeno, mientras que el petróleo y derivados y el carbón pueden llegar a tener hasta un 3% en peso de nitrógeno. Los combustibles líquidos llegan a aportar hasta un 90% de las emisiones de  $\text{NO}_x$ . En segundo lugar, los  $\text{NO}_x$  térmicos se producen por la oxidación del  $\text{N}_2$  atmosférico molecular, que se produce en condiciones de altas temperaturas y presencia suficiente de oxígeno. Existen otras fuentes de  $\text{NO}_x$  como pueden ser la fabricación de ácido nítrico o la detonación de explosivos.

En cualquier caso, la mayor parte de las emisiones se producen en forma de NO (gas incoloro), especie que rápidamente se oxida a  $\text{NO}_2$  (de color pardo rojizo) en presencia de  $\text{O}_2$  u  $\text{O}_3$ . El dióxido de nitrógeno es más pesado que el aire, además de soluble en agua. A partir de aquí, pueden darse diferentes reacciones químicas dependiendo de las condiciones ambientales y de la presencia de otras especies. De las más conocidas, cabría destacar la formación de ácido nítrico a partir de  $\text{NO}_2$  y de la humedad ambiental, que llega a provocar la conocidísima lluvia ácida, o bien la conjunción de los  $\text{NO}_x$  con los hidrocarburos presentes en la atmósfera mediante la radiación solar, que da lugar a la niebla fotoquímica o *smog* fotoquímico. Asimismo, los  $\text{NO}_x$  junto con los hidrocarburos originan el peroxiacetil nitrato (PAN).

Los  $\text{NO}_x$  provocan serios problemas sobre la salud y sobre el medioambiente. Desde problemas respiratorios, enfermedades pulmonares y bronquiales, hasta nieblas; desde irritaciones oculares, hasta problemas con cosechas o edificios son algunos de los problemas que pueden llegar a causar los  $\text{NO}_x$ . Por ello tanto el  $\text{NO}_2$  como el resto de óxidos de nitrógeno han de ser monitorizados en el aire ambiente, motivo por el cual también se encuentran incluidos en la Directiva Marco.

#### ➤ **Monóxido de carbono (CO)**

El monóxido de carbono es un gas incoloro, inoloro e insípido, y entre los contaminantes atmosféricos de referencia es el más abundante de todos, presentando una tasa de emisión por persona y año que supera los 100 kilogramos. Su presencia es el resultado de una combustión incompleta, que en vez de producir  $\text{CO}_2$ , ante la falta del oxígeno suficiente, produce CO. Alrededor del 70% del CO de origen antropogénico proviene de fuentes móviles, como son los vehículos propulsados a motor. Por ello, es un contaminante muy abundante en las ciudades y en zonas de alta intensidad de tráfico, aunque debido a su rápida difusión en la atmósfera, los episodios de contaminación alta por CO son poco duraderos.

Puede llegar a causar serios problemas en la salud humana, ya que en la sangre sustituye al oxígeno, formando la carboxihemoglobina (CO-Hb). En personas que realicen esfuerzos físicos en ambientes con niveles de CO superiores a las 30 ppm, el porcentaje de este complejo puede exceder del 2 por ciento en sangre y la salud del individuo se ve afectada temporalmente. En niveles superiores puede llegar a causar trastornos mayores, e incluso la muerte.

#### ➤ **Ozono ( $\text{O}_3$ )**

El ozono troposférico es considerado como contaminante de referencia, y así lo establece tanto la Directiva Marco, debido a que tiene mucha influencia

sobre las nieblas y otros problemas que se presentan en los medios urbanos. Sin embargo no es un contaminante primario, ya que no se emite tal cual, sino que se genera en la atmósfera a partir de otras sustancias emitidas. Los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos mediante la acción de la radiación solar, reaccionan en la atmósfera, dando lugar a ciertos oxidantes fotoquímicos, entre los que se encuentra el ozono.

En la troposfera, capa atmosférica en la que el ozono es considerado contaminante, el nivel de fondo está en torno a los 20 a 80  $\mu\text{g l}^{-1}$ . En zonas urbanas contaminadas pueden darse episodios de contaminación que alcancen los 500  $\mu\text{g l}^{-1}$ .

Niveles elevados de ozono están asociados con problemas respiratorios, constricción de pecho e irritación de mucosas. En cuanto a otro tipo de daños, puede afectar a productos hechos de goma, como los neumáticos, y también produce efectos negativos sobre la vegetación. También se conoce la participación del ozono en la formación de la lluvia ácida.

### ➤ **Compuestos orgánicos volátiles (COVs)**

Dentro de esta común denominación están englobados un sin fin de compuestos diferentes, con mayor o menor presencia en el medio ambiente, y con diferente grado de reactividad en el medio atmosférico. El más abundante de todos es el metano ( $\text{CH}_4$ ), que es un hidrocarburo y que presenta unas concentraciones entre 1 y 6 ppm. Los COVs menos abundantes son por el contrario los más reactivos, como el óxido de etileno, formaldehído, fenol, fosgeno, benceno, tetracloruro de carbono, clorofluorocarbonos (CFCs), policlorobifenilos (PCBs) y (PCTs). Casi todos estos compuestos son elaborados, de gran persistencia en el medio y con probada o posible capacidad cancerígena. Por eso la mayoría se denominan Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs).

Los focos de emisión de este tipo de compuestos son muy variados. Aproximadamente un 27% provienen del transporte por carretera; 17% de producción de metano en vertederos; 12% de fuentes naturales, etc.

Como se ha dicho, muchos de estos compuestos son considerados como cancerígenos. También son en muchos casos agentes oxidantes fotoquímicos, que junto con los  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$  y mediante la acción de la radiación solar, producen las nieblas o smog fotoquímico. Sobre la salud humana pueden producir irritaciones de ojos, garganta y pulmón. En las plantas puede causar una inhibición del crecimiento.

Un grupo de compuestos particular dentro de los COVs, lo constituyen los hidrocarburos, ya que son sustancias orgánicas compuestas exclusivamente por carbono e hidrógeno. Habitualmente son derivados del petróleo, pudiéndose clasificar en alifáticos y aromáticos. A su vez, los primeros se subclasifican en alcanos, alquenos y alquinos.

El hidrocarburo más abundante es el metano ( $\text{CH}_4$ ), aunque al ser bastante inerte no es considerado como un contaminante demasiado peligroso en la troposfera. Sin embargo, recientes estudios ponen de manifiesto que puede estar relacionado con el efecto invernadero e incluso que afecta a la capa de ozono. Es generado por animales, masas forestales, vertederos, zonas pantanosas, vehículos, etc.

Sin embargo, dada su peligrosidad, los hidrocarburos más preocupantes son los aromáticos, el benceno y sus derivados mono o polinucleares, ya que en muchos casos tienen probada su actividad carcinógena, y en otros muchos casos, aun sin estar probada, existen muchas evidencias de que también tienen capacidad de generar cáncer. Estos contaminantes, en concreto el benceno y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) reciben especial atención por su problemática, siendo objeto de la legislación. De este modo, el seguimiento y control del benceno se regula en la Directiva Marco, mientras que el de los HAPs es objeto de legislación específica<sup>10</sup>.

En general, como fuentes de hidrocarburos hay que mencionar al tráfico, la producción de compuestos orgánicos, transporte y refinado de petróleo y la distribución de gas natural.



### ➤ **Compuestos halogenados**

Cabe destacar por su poder irritante el cloro, el fluoruro de hidrógeno, el cloruro de hidrógeno y ciertos haluros.

El cloro es un gas pesado, de color amarillento con un fuerte olor picante. Es muy reactivo y altamente irritante. Debido a su poder desinfectante se utiliza en plantas potabilizadoras de agua y de tratamiento de aguas residuales. En la industria química y de plásticos se utiliza como materia prima y reactivo, como por ejemplo en la industria de cloro-sosa.

El cloruro de hidrógeno se encuentra entre los gases emitidos por las plantas incineradoras de residuos sólidos urbanos y hospitalarios, debido a la presencia de plásticos clorados. Asimismo, el haluro natural más abundante es el cloruro, procedente de los aerosoles marinos.

El fluoruro de hidrógeno es el contaminante más relevante en la atmósfera entre los compuestos halogenados. Procede de las emisiones de ciertas actividades industriales como la fabricación de fertilizantes fosfatados, procesado de materiales cerámicos y combustión del carbón. Los fluoruros son los haluros particulados y volátiles de mayor interés desde el punto de vista de la contaminación del aire. Se dan problemas de altos niveles en las áreas industriales de fabricación de cerámicas en Bailén (Jaén).

## **1.4.2. Contaminación por partículas en suspensión**

### **1.4.2.1. Aspectos generales**

Con el término *partículas* se designan, en el campo de la contaminación atmosférica, a todas las sustancias en estado sólido o líquido, excepto H<sub>2</sub>O no combinada, dispersas en un gas, de tamaño mayor que el de las moléculas pero menor que 500 micrómetros.

En el aire existen una gran variedad de partículas como polvo, hollín, humo, fibras, gotas, etc., con un amplio margen de tamaños que comprende desde las moléculas hasta las partículas de polvo visibles al microscopio, de dimensiones que varían desde  $6 \cdot 10^{-4}$  a 500  $\mu\text{m}$  de diámetro.

Pueden clasificarse los contaminantes particulados por su origen (procedentes de reacciones químicas, de procesos físicos, radiactivas), por su composición química (metales, carbón, alquitrán, resina, polen, silicatos, carbonatos, etc.) y en función de su tamaño.

Dependiendo de su procedencia, las partículas presentan una gran variedad de tamaños y una constitución química muy variada. Pueden ser químicamente activas (fluoruros, plomo, mercurio, etc.) o inertes, pero pueden absorber sustancias activas de la atmósfera, o combinarse formando especies activas.

Las partículas primarias son las que son emitidas a la atmósfera como tal, y las partículas secundarias las que se generan en reacciones químicas previas, bien de otras partículas o bien de contaminantes gaseosos.

Las partículas suponen entre el 10 y el 15 % de la masa total de contaminantes en la atmósfera. Normalmente su concentración se expresa como la masa total de partículas para un volumen dado de gas en  $\text{mg m}^{-3}$  o en  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

A pesar de que las partículas no suponen un porcentaje muy alto sobre el total de contaminantes atmosféricos, su riesgo potencial es muy grande.

Causan importantes daños sobre los materiales, así como sobre la vegetación y los animales, además de reducir significativamente la visibilidad. Uno de los aspectos más importantes es que afectan a la salud humana, ya que entran por el cuerpo a través de la vía respiratoria, pudiendo quedar retenidas en los alvéolos pulmonares.

En las zonas urbanas, las partículas provienen en su mayoría de centrales térmicas, procesos industriales, tráfico de vehículos, combustiones domésticas e incineraciones industriales.

Las partículas de tamaño menor a 10 micras, forman suspensiones mecánicas estables con largos periodos de residencia en la atmósfera, y son las llamadas “partículas en suspensión”. Desde el punto de vista técnico se definen **partículas en suspensión** como: “todas las partículas sólidas o líquidas presentes en el aire y de tamaño suficientemente reducido como para no depositarse con demasiada rapidez, por efecto de la gravedad, sobre la

superficie terrestre. Pueden definirse igualmente como materias susceptibles de ser extraídas del aire si éste pasa a través de un filtro apropiado”<sup>11</sup>.

La mayor importancia de las partículas en suspensión radica en su efecto sobre la salud, tanto desde un punto de vista físico como químico. En el aspecto físico, las partículas en suspensión, tienen peligrosidad por el pequeño tamaño de las mismas, ya que al disminuir el tamaño aumenta la probabilidad de enterada en las vías respiratorias más profundas. Desde el punto de vista químico, las partículas en suspensión, como contaminante unidad, contienen toda clase de compuestos químicos, orgánicos e inorgánicos perjudiciales para la salud.

Generalmente<sup>12,13</sup> se establece el límite de las 2 micras para diferenciar entre las partículas finas y gruesas, aunque como se ha dicho anteriormente, este límite puede variar un poco dependiendo de la referencia que se tome. Dentro de las partículas finas, cabría diferenciar entre los denominados núcleos de Aitken, menores de 0,1 micras, que son núcleos de condensación activa y que son responsables de las gotitas que generan las nubes; pueden ser emitidos como tales o bien formarse en la atmósfera por condensación de vapor. El segundo tipo de partícula fina, son las partículas de acumulación, con un tamaño comprendido entre 0,1 y 2 micras, y que se generan principalmente por coagulación y acumulación de partículas menores.

Las partículas gruesas se forman por procesos mecánicos, por evaporación de gotas de líquidos o en procesos de combustión. Dentro de esta categoría de partículas, las mayores constituyen las partículas sedimentables, con un rango de tamaño entre 10 y 500 micras, por lo que su velocidad de sedimentación es apreciable, y su tiempo de residencia en la atmósfera es reducido.

El tamaño de la partícula, habitualmente, está relacionado con su génesis<sup>14</sup> ya que diferentes tipos de fuentes generan diferentes tipos de partículas, tanto en tamaño, como en composición química y estabilidad.

### ➤ **Composición química**

Las partículas presentes en el aire pueden tener una composición muy diversa. Si nos referimos a las especies de carácter no biológico, podemos clasificarlas en metales, otras especies inorgánicas y compuestos orgánicos.

- **Metales:** Se pueden encontrar en forma atómica o iónica (sales y óxidos). Entre los más abundantes se hallan el calcio y el aluminio, provenientes de procesos de erosión de la corteza terrestre y de algunos procesos industriales; el plomo, liberado por las pinturas y antiguamente por el uso como antidetonante en las gasolinas y el hierro, originado principalmente en procesos siderúrgicos. Otros metales abundantes son: el sodio, presente en los aerosoles marinos, el potasio, procedente de procesos de erosión, el vanadio, liberado en los procesos de combustión de fuel-oil, y otros como el magnesio, cobre, cromo, manganeso, etc, que se encuentran como metales traza en la composición de carbones y otros combustibles.
- **Otras especies inorgánicas:** Debemos destacar la presencia de sulfatos y nitratos como contaminantes secundarios procedentes de los correspondientes óxidos de azufre y nitrógeno; cloruros en aerosoles marinos; amonio, generado a partir de amoníaco gaseoso; silicio, proveniente de la erosión terrestre y partículas carbonadas, tanto de carácter inorgánico como orgánico, originadas en procesos de combustión incompleta.
- **Compuestos orgánicos:** Los hay de origen natural, como es el caso de los compuestos terpénicos y los aceites esenciales provenientes de la vegetación, y de origen antropogénico, hidrocarburos alifáticos y aromáticos policíclicos generados en procesos de combustión, insecticidas utilizados en fumigaciones agrícolas, nitratos de peroxiacilo formados en los procesos fotoquímicos, dioxinas y benzofuranos producidos en la incineración de organohalogenados.

### 1.4.2.2. Toxicidad de los componentes

En los últimos años varios metales y compuestos metálicos se han identificado como contaminantes del aire y se ha puesto en vigor la legislación reguladora con el fin de limitar su *emisión* a la atmósfera.

Las partículas en suspensión han despertado un gran interés en los últimos años debido al peligro que suponen para el Medio Ambiente, y sobretodo para la salud humana, como muestran numerosos estudios<sup>15,16,17,18,19,20</sup>. Los **metales traza** son la principal fuente de problemas de toxicidad, puesto que la mayoría de los organismos no se adaptan a ellos cuando se encuentran localmente en el ambiente en altas concentraciones. En sentido geológico, los elementos traza se definen como los que se encuentran en una concentración de 1000 ppm o inferior en la corteza de la tierra. Sólo doce elementos no entran en esta clasificación, es decir, oxígeno, silicio, aluminio, hierro, calcio, sodio, potasio, magnesio, titanio, hidrógeno, fósforo y manganeso. Los metales traza pueden dividirse en:

- a) Pesados (con densidades superiores a  $5 \text{ g cm}^{-3}$ )
- b) Ligeros (con densidades inferiores a  $5 \text{ g cm}^{-3}$ ).

Sin embargo, muchos metales traza son esenciales para la vida normal en bajas concentraciones.

Los niveles excesivos de metales traza pueden producirse de modo natural de resultas de fenómenos geológicos normales como la formación de menas. La meteorización de las rocas, la lixiviación o, en el caso del mercurio, la desgasificación pueden lograr que estos metales estén disponibles en la biosfera. Los seres humanos liberan más metales quemando combustibles fósiles, extrayendo minerales, descargando residuos industriales, agrícolas y domésticos, o mediante la aplicación deliberada en plaguicidas. Una vez que están disponibles en el ambiente, de ordinario los metales no cambian de lugar con rapidez ni experimentan desintoxicación rápida a través de actividades metabólicas. De resultas de todo esto, se acumulan. Por consiguiente, su paso al ambiente debe ser controlado cuidadosamente.

Dentro del grupo de contaminantes de la Directiva Marco de calidad del aire se hace referencia a algunos metales pesados, en concreto a cinco de ellos, debido a su elevada peligrosidad<sup>21</sup>.

El primero de ellos es el **plomo**, que es un metal pesado de color plateado con tono azulado. Tiene capacidad de formar muchas sales, óxidos y compuestos organometálicos. La fabricación de baterías de plomo, la eliminación de baterías usadas, y la producción de tetraetilo de plomo como tratamiento antidetonante, todos ellos producen emisiones de plomo.

El **arsénico**, que es un metal muy abundante en la naturaleza, estando presente de manera habitual formando compuestos con oxígeno, cloro y azufre, así como otros compuestos orgánicos. Su origen está en las erupciones volcánicas, como fuente natural, y también en la fundición de cobre y plomo, en conservantes de madera o industria del vidrio, como fuentes antropogénicas.

El **cadmio** es otro de los metales pesados que está presente de manera natural en la corteza terrestre, y al igual que en el caso del arsénico, habitualmente se encuentra en forma de óxidos, cloruros y sulfuros. Se origina como subproducto en la minería del plomo, hierro y cinc. Además es empleado en la industria del chapado, en la fabricación de baterías de níquel-cadmio o como estabilizante en la fabricación de plásticos.

El **mercurio** es un metal pesado que puro y en condiciones normales se encuentra en estado líquido, aunque formando otras especies químicas puede encontrarse en estado sólido. Se suele utilizar para termómetros, barómetros, termostatos y otros útiles de consumo. También es muy frecuente su uso en baterías para todo tipo de aparatos electrónicos, desde cámaras fotográficas hasta misiles guiados. Como contaminante presenta el problema, además de su toxicidad, de ser bioacumulable, pudiendo alcanzar elevados niveles de concentración en carnes y ciertos pescados.

Por último, el **níquel** está presente en la corteza terrestre en distintas formas en la fabricación de imanes o de baterías de níquel-cadmio. Su

presencia como contaminante en la atmósfera se debe a la quema de combustibles fósiles, que siempre tienen presente en su composición a este metal. También la incineración de residuos, o la propia minería del metal, aportan cantidades importantes de este contaminante.

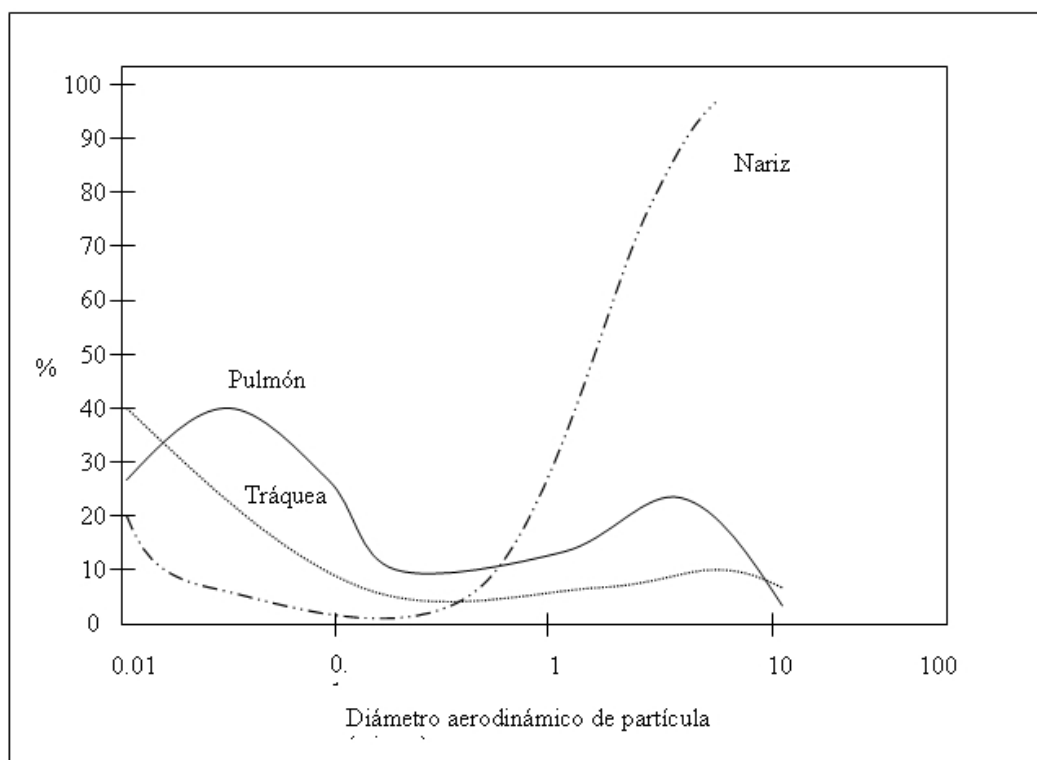
La problemática toxicológica de estos metales es bien conocida, y en todos los casos son agentes causantes de cáncer, de afecciones al sistema nervioso central, de alteraciones en el desarrollo del feto y otros muchos problemas, que en algunos casos pueden llegar a causar la muerte del individuo expuesto.

Los **efectos de las partículas sobre la salud** humana dependen del acto de la respiración, ya que es la vía principal de entrada de los contaminantes atmosféricos. Existen otras vías de entrada, pero menos incidentes: los contaminantes que se depositan en el suelo, si es suelo agrícola son asimilados por las plantas en parte y así pasan a la cadena trófica hasta llegar al hombre, tanto en forma de alimentos como en las aguas de bebida, sobre todo si no están controladas sanitariamente. La otra vía de entrada es la vía cutánea, de escasa incidencia: la piel es impermeable al agua pero no a los disolventes orgánicos, gérmenes, pólenes, etc. Así los efectos se traducen en alergias y patologías, y en casos muy extremos de exposición a una determinada sustancia química sobre la piel, entrada al torrente sanguíneo con el consiguiente efecto perjudicial.

En cuanto a la vía de entrada principal para cualquier tipo de población, los efectos dependen de las propiedades de inhalabilidad de las partículas, es decir, la capacidad de entrar o no en las vías respiratorias y la profundidad de entrada, dependiendo del tamaño de las mismas. La Figura I.1. muestra las fracciones de partículas con diferentes tamaños que se depositan en diferentes partes del cuerpo humano cuando son inhaladas. Phalen et al.<sup>22</sup> han generado estas curvas usando un modelo propuesto por la NCRP (Consejo Nacional de Protección y Medidas de la Radiación); hay otras curvas construidas con medidas más fáciles por Heyder et al.<sup>23</sup>. La ISO (Organización Internacional de Estandarización) ha realizado otra curva<sup>24</sup> basada en las medidas realizadas a

través de la respiración por la boca por Swift y Proctor<sup>25</sup>, en la que los resultados son los siguientes:

- Las partículas mayores de 10  $\mu\text{m}$  son eliminadas en la boca o nariz antes de entrar en el cuerpo, constituyendo un casi el 100% de deposición.
- Entre un 10 y un 60% de las partículas menores de 10  $\mu\text{m}$  pasan por la tráquea. Éstas pueden depositarse en los pulmones donde producen el daño.
- La curva de deposición en el pulmón es bimodal, existiendo un máximo de un 20% de deposición de partículas de alrededor de 3  $\mu\text{m}$  y otro máximo de un 60% de deposición de partículas de alrededor de 0,03  $\mu\text{m}$ .



**Figura I.1.** Eficiencias de deposición en diferentes partes del cuerpo humano<sup>26</sup>.

Swift hace notar que, aunque las partículas mayores de 10  $\mu\text{m}$  se depositan casi todas en la nariz, una alta deposición puede ocasionar dificultades respiratorias como rinitis, alergia y sinusitis.

Estas curvas muestran que la cantidad de partículas mayores de 2-3 micras que se transmiten a través de la respiración por la boca es significativamente más grande que la cantidad transmitida cuando se respira



por la nariz. Por otra parte las curvas muestran que están de acuerdo con el punto de corte a 10  $\mu\text{m}$  para los cabezales  $\text{PM}_{10}$  de los captadores de partículas.

Existe, además, otro efecto más a considerar cuando las partículas se depositan en los pulmones. La humedad relativa del aire, cuando es alta (>99%) cambia el tamaño de las partículas, haciéndolas mayores. La misma figura muestra que la deposición en el pulmón crecerá para partículas solubles entre los 0,5 y 1  $\mu\text{m}$ , cuando engordan al tomar agua. Ferron et al.<sup>27</sup> ha desarrollado un modelo de pulmón que incluye este efecto higroscópico. Las *partículas solubles* dentro de las gotitas pueden causar daños pulmonares mayores que las partículas insolubles que no son higroscópicas o las partículas solubles originalmente en el modo de condensación.

Los estudios epidemiológicos se centran en determinar la correlación entre las concentraciones ambientales e indicadores de salud, como el número de admisiones en hospitales, la frecuencia de las enfermedades respiratorias, reducción de la capacidad pulmonar y muertes. No se han encontrado grandes correlaciones para las partículas en suspensión totales, pero sí para las *partículas  $\text{PM}_{10}$* , con un incremento de entre 0,7 y 1,6% por cada 10  $\mu\text{g m}^{-3}$  en la mortalidad diaria sin estudiar una zona local determinada. Así pues, a pesar de las diferencias metodológicas e incertidumbres de estos trabajos, se han mostrado en todos los casos correlaciones positivas entre las altas concentraciones de partículas y el empeoramiento de la salud humana.

Estos estudios demuestran la relación entre exposición e incidencia de enfermedades, pero no explican el mecanismo que lo produce. Estudios toxicológicos controlados han mostrado qué componentes específicos de las partículas están asociadas con deterioros específicos de la salud, pero usualmente a niveles muy elevados en el aire. *Compuestos orgánicos*, como ciertos componentes de los gases del combustible diesel, inducen cáncer en ratas. El ácido sulfúrico provoca el mal funcionamiento de los pulmones y se ha considerado un estándar de calidad por la NAAQS. Goyer<sup>28</sup> muestra que algunos metales traza pueden provocar la supresión del sistema inmunológico humano. En el caso del *plomo*, también se ha determinado un estándar de calidad del aire por la NAAQS, junto con la eliminación del plomo de las

gasolinas. La sílice cristalina causa la silicosis en mineros y podría también tener efectos a más bajas concentraciones en situaciones industriales. Diferentes estados de valencia, como en el hierro o cromo pueden tener diferentes toxicidades. Además, la extrapolación de los resultados obtenidos de experimentos sobre animales a la fisiología humana no es perfecta y los efectos podrían encontrarse a bajas concentraciones en algunos humanos. También existe una falta de datos experimentales sobre la compleja mezcla de partículas que son actualmente respiradas por el hombre en el aire.

#### **1.4.2.3. Distribución de tamaños**

Las partículas en suspensión se presentan en la atmósfera con una variedad muy grande de tipos, debida principalmente a las numerosas fuentes de las que proceden. El primer autor que intentó caracterizar los tamaños de partículas fue Friedlander<sup>29,30</sup>, describiendo una función de probabilidad de composición por tamaño (PDF) para especificar el número de partículas en suspensión por unidad de tiempo y de espacio, con una composición química y tamaño específico. Pero esto era una solución teórica y entonces no se podían realizar experimentos para comprobarlo experimentalmente. Además, depende de otros muchos factores puntuales.

Por tanto, ya que no es posible determinar a la vez la distribución de tamaños y la composición química es necesario acudir a esquemas paso a paso:

- 1) Conocer la distribución de tamaños de partícula.
- 2) Estudiar los tamaños relevantes a la inhalación humana.
- 3) Estudiar su composición química en las fuentes de emisión y en el aire ambiente (inmisión).
- 4) Estudiar la composición química relevante a la salud.
- 5) Estudiar los cambios en la salud humana debido a la exposición en un espacio y a un tiempo determinado.

En general, dicha distribución viene dada por una distribución gaussiana, siendo los parámetros que la definen:

- Diámetro medio numérico (NMD) o diámetro medio másico (MMD)
- Desviación estándar geométrica ( $\sigma_g$ )

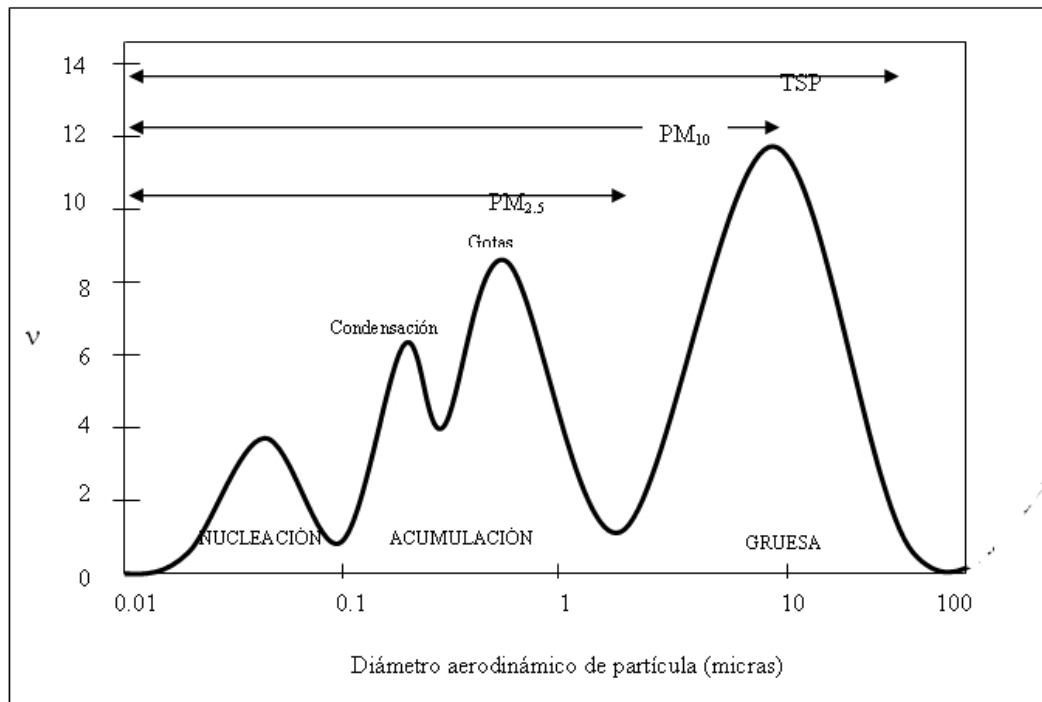
Así la expresión que las relaciona es:

$$\ln \text{MMD} = \ln \text{NMD} + 3 (\ln \sigma_g)^2$$

de forma que según Seinfeld y Flanagan la distribución normal acumulativa viene dada por:

$$G(D_p) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \exp \left[ \ln (D_p / \text{MMD}) / \mu 2 \ln \sigma_g \right]$$

En la Figura I.2 se muestra la distribución normal de las partículas atmosféricas. Como se observa, las partículas atmosféricas en suspensión, presentan una distribución trimodal, según los estudios realizados en función de su tamaño<sup>31</sup>.



**Figura I.2.** Distribución másica de tamaños de partículas en el aire<sup>32</sup>.

Un primer grupo lo constituyen aquellas partículas cuyo diámetro aerodinámico no excede de 0,08 micras, llamadas "*partículas ultrafinas o de nucleación*". Estas partículas son emitidas directamente por las fuentes de combustión o de la condensación de gases enfriados después de la emisión. El tiempo de residencia es usualmente menor de una hora ya que rápidamente coagulan con partículas más grandes o sirven como núcleos para agregados o gotas de niebla. El modo siguiente corresponde a aquellas partículas que tienen un tamaño comprendido entre 0,08 y 2 micras. Ambos dan lugar a las denominadas "*partículas finas o de acumulación*". Estas partículas resultan de la coagulación de partículas más pequeñas emitidas de las fuentes de combustión, de la condensación de especies volátiles, de la conversión gas-partícula y de partículas finas de polvo de tierra.

Los modos de nucleación y de acumulación constituyen la fracción de tamaño de partículas finas y en la mayoría de ellas se encuentran el ácido sulfúrico, bisulfato amónico, sulfato amónico, nitrato amónico, carbono orgánico y carbono elemental. La población de partículas mayores de 2 ó 3 micras constituyen las "*partículas gruesas*". Éstas son resultantes de actividades agrícolas y están formadas por materiales de origen geológico.

## **2. DINÁMICA DE LOS CONTAMINANTES EN LA ATMÓSFERA**

### **2.1. Transformación de los contaminantes en la atmósfera**

Independientemente de cual sea su origen, los contaminantes, una vez que están en la atmósfera, pueden sufrir diferentes fenómenos que conlleven la transformación de los mismos. Estos procesos de transformación pueden tener tanto naturaleza química como física.

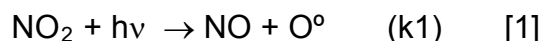
#### **2.1.1. Reactividad química de los gases**

En lo que a reactividad de gases se refiere, veremos en este apartado algunos de los ciclos más importantes de los contaminantes gaseosos,

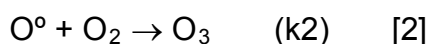
mientras que más adelante veremos otras de las transformaciones producidas al estudiar la interacción de los gases para dar lugar a la formación de la lluvia ácida.

### ➤ **Ozono y óxidos de nitrógeno**

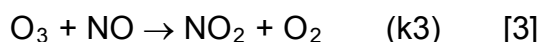
El ozono es el producto de una oxidación de alta energía. La absorción de luz ultravioleta que efectivamente produce ozono en la estratosfera no es suficiente explicación para la presencia de ozono en los niveles bajos donde vive el hombre, puesto que hay otros gases que son aún mejores en lo referente a la absorción de luz UV a estos niveles. El dióxido de nitrógeno es con mucho el que absorbe con mayor eficacia. Se puede entender el fenómeno de estabilización del ozono en la atmósfera baja a través de una compleja serie de reacciones que se denominan ciclo fotocíclico del  $\text{NO}_2$  (Figura I.3). Según esto el  $\text{NO}_2$  absorbe UV y se descompone:



El oxígeno atómico, debido a su reactividad, se combina rápidamente con el oxígeno molecular generándose ozono:



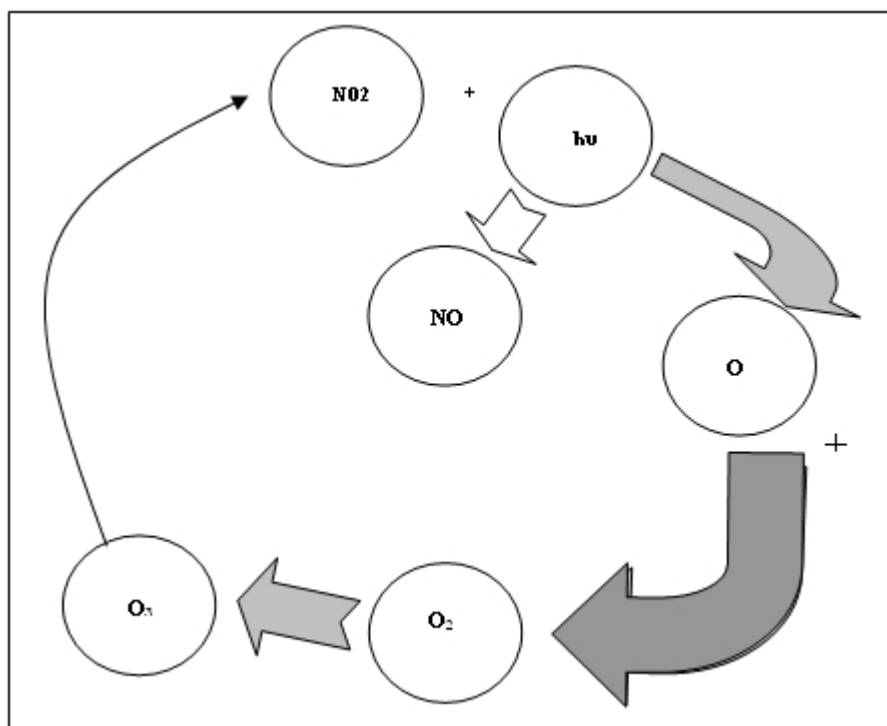
Ahora bien, el ozono también es muy reactivo y oxida al NO conduciendo de nuevo a la formación de  $\text{NO}_2$ :



El  $\text{NO}_2$  generado recomienza el ciclo, fotodisociándose de nuevo. El resultado final es la formación de una concentración de ozono que en condiciones estacionarias viene dada por:

$$\text{O}_3 = \text{k1} [\text{NO}_2] / \text{k3} [\text{NO}] \quad [4] \quad \text{"Ecuación fotoestacionaria"}$$

Como las velocidades de las reacciones que se acaban de describir son función de la intensidad que tenga la luz solar, estas reacciones y sus productos son importantes en las estaciones en que el flujo cenital del sol alcanza un máximo, lo que ocurre generalmente entre junio y septiembre.



**Figura I.3.** Ciclo de los óxidos de nitrógeno y del ozono<sup>33</sup>.

Cuando las reacciones ocurren en presencia de hidrocarburos también se forma ozono y otros oxidantes dando lugar al fenómeno conocido como "smog fotoquímico".

Además de la preocupación sobre los efectos perjudiciales del ozono como sustancia atmosférica, existe asimismo preocupación por los efectos beneficiosos. Por ejemplo, ha existido interés sobre la capa de ozono estratosférica que apantalla más del 99 % de los rayos ultravioleta procedentes del sol. Estos rayos ultravioleta constituyen una radiación de alta energía que podría causar daños serios a los organismos vivos. Se ha sugerido que los óxidos de nitrógeno procedentes de explosiones nucleares o de los motores de los aviones, y el cloro atómico procedente de los freones usados como propulsores de los aerosoles, pueden causar un empobrecimiento grave de la

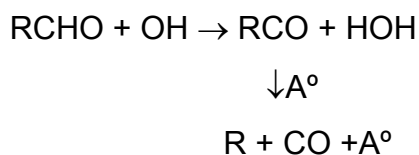
capa de ozono, con lo cual la vida queda amenazada. Los efectos de las explosiones nucleares atmosféricas no han sido adecuadamente evaluados, pero el peligro de los motores a reacción, según un informe del Departamento de Transportes de los Estados Unidos, parece ser mínimo. No obstante, la acumulación de freones en la atmósfera puede representar un riesgo sustancial y se están realizando pasos para reducir su uso, como es la prohibición del empleo de CFCs en todo tipo de productos de consumo.

➤ **Contaminantes orgánicos secundarios**

Los contaminantes secundarios son aquellos que proceden de reacciones químicas de los primarios, que tienen lugar en el seno de la atmósfera. Además, estos procesos químicos consumen energía, por lo que alteran el balance energético de la superficie de la Tierra.

La oxidación suave de alcoholes y epóxidos en fase líquida produce alcoholes. En cambio en fase aerosol, y debido a la oxidación por el aire en la interfase, los aldehidos aparecen entre los principales productos de la fotooxidación de los hidrocarburos tras su reacción, con ozono, oxígeno o con compuestos intermediarios que son radicales libres.

Una vez formado, el grupo aldehido RCHO es menos estable que otros carbonilos. El enlace carbono—hidrógeno del grupo aldehido es susceptible de ataque nucleofílico, debido a la influencia de la polaridad del carbonilo. Este hecho es importante ya que precisamente a través de ese ataque se genera radicales acilo y alquilo más fotoreactivos:

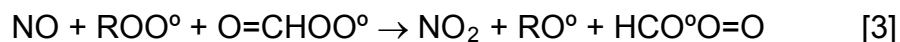


donde A° es un intermediario fotorreactivo.

En consecuencia, la concentración de aldehídos puede alcanzar niveles de 0,2 a 0,35 ppm en el aire ambiente durante periodos de alta densidad de flujo de la luz solar.

Probablemente el aldehído que se presenta con mayor frecuencia sea el formaldehído. Tiene alto poder como irritante ocular, aunque no tan alto como la acroleína (CH<sub>2</sub>CHCHO) o los nitratos de peroxiacilo que también se encuentran entre los contaminantes fotoquímicos normales del aire.

La degradación química de los aldehídos en el aerosol por medio de un mecanismo en que participan moléculas y radicales de óxidos de nitrógeno produce el grupo de los peroxiacilos entre los contaminantes del aire. Como ejemplo de esas reacciones se puede escribir que:



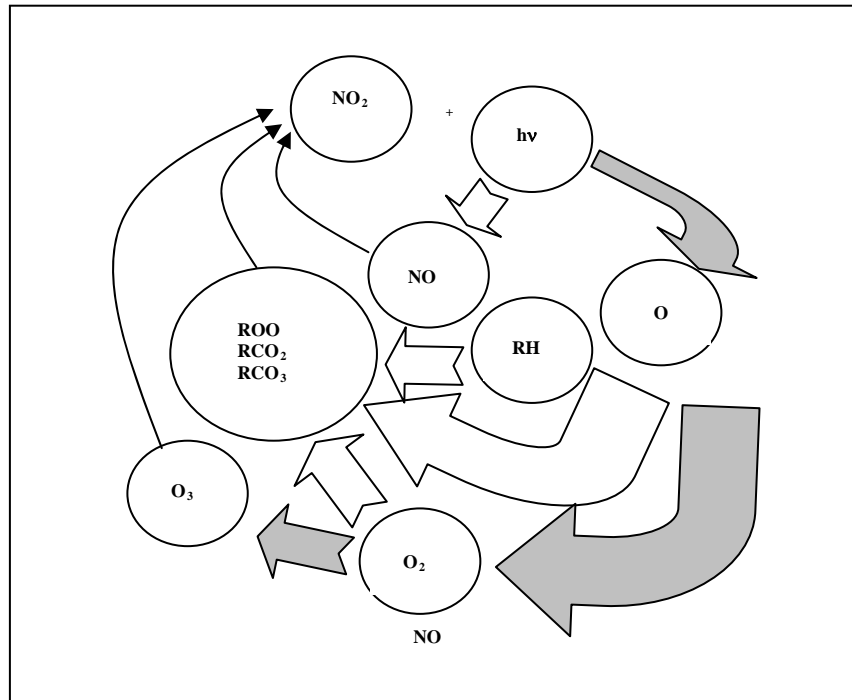
que representa la etapa final en la que el producto de la oxidación del aldehído que reacciona con dióxido de nitrógeno para dar origen al miembro más frecuente del grupo: el propio *peroxiacetil nitrato* (**PAN**).

En presencia de luz solar e hidrocarburos las reacciones citadas anteriormente en las que intervienen los óxidos de nitrógeno y el ozono pueden modificarse dando lugar a un conjunto de reacciones complejas en las que se producen diversos contaminantes secundarios.



Cuando estos contaminantes se emiten al aire bajo condiciones de clima estancado que favorecen más interacciones, las reacciones de oxidación provocadas por la luz del sol continúan produciendo una gran variedad de productos mezclados de oxidación.

El conjunto de productos iniciales, radicales y productos estables finales que hay cuando la luz solar irradia la mezcla de hidrocarburos y de óxidos de nitrógeno, es lo que constituye el "smog" fotoquímico (Figura I.4).



**Figura I.4.** Ciclos de los óxidos de nitrógeno y de hidrocarburos<sup>34</sup>.

La variación de los factores de la formación de smog, es crucial, tanto en su formación como en su concentración. Durante las horas de irradiación solar, en presencia de hidrocarburos y de óxidos de nitrógeno, se producen las reacciones fotoquímicas cíclicas, manteniéndose las concentraciones de óxidos de nitrógeno. Cuando cesa la luz solar se produce una disminución continua en la concentración de  $\text{NO}$  y de hidrocarburos, debido a la formación de radicales y a la oxidación de  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$ , por lo que este último aumenta la concentración paralelamente al ozono. Al cabo de poco más de una hora, vuelve a disminuir la concentración de  $\text{NO}_2$ , ya que el ozono continúa su crecimiento, al mismo tiempo que siguen creciendo los PAN.

Las reacciones en cadena que dan lugar al "smog" fotoquímico pueden sintetizarse de la manera siguiente:

- a) Reacciones de iniciación, con formación de radicales.
- b) Reacciones de ramificación, con formación de más radicales.
- c) Reacciones de propagación, con intercambio de radicales.
- d) Reacciones de terminación, con eliminación de radicales y formación de productos estables (PAN).

Así que para poder estimar verdaderamente la concentración ambiental debemos estar preparados para medir tanto el ozono, como sus productos de oxidación en la atmósfera. En relación con esto se han utilizado un cierto número de mecanismos para clasificar los distintos hidrocarburos conforme a su reactividad. Debido a la complejidad de estas reacciones y a la multitud de productos que originan, los estudios de vigilancia del aire han centrado la atención hacia el ozono y sólo uno de sus derivados en el aire ambiente, es decir, el peroxiacetilnitrato (PAN).

### **2.1.2. Reactividad de las partículas**

Una vez conocida la reactividad química de los gases, debemos tener en cuenta la reactividad de las partículas atmosféricas, que puede ser tanto química como física.

#### **➤ Reactividad química de las partículas**

Como se ha visto, las partículas atmosféricas presentan una gran diversidad en cuanto a su tamaño, composición química u origen. Por ello, cuando se habla de procesos químicos que pueden darse en las partículas hay que tener en cuenta algunas consideraciones<sup>35</sup>.

En primer lugar, las partículas atmosféricas o aerosoles están presentes bien en estado sólido o bien en estado líquido. En cualquiera de los dos casos la movilidad de las partículas siempre será menor que la de un contaminante gaseoso, y además, la reactividad se limita a la interfase. Cuando se considera

la reacción de una partícula con algún contaminante gaseoso presente en la atmósfera, generalmente las partículas líquidas son más reactivas que las sólidas. Además éstas últimas suelen presentar multitud de imperfecciones en su estructura reticular y generalmente son más reactivas cuanto menor sea su tamaño y cuanto más finamente estén divididas, ya que en ambos casos la superficie específica activa para la reacción es mayor.

También es un factor importante a la hora de evaluar la reactividad de una partícula su propio origen, ya que incluso teniendo una composición idéntica, dos partículas pueden reaccionar de diferente manera. Esto puede ocurrir en el caso de que, por ejemplo, partículas con la misma composición química, hayan sufrido en su génesis un enfriamiento lento en un caso y brusco en otro. Esto dará lugar a partículas muy finas en el primer caso y partículas vítreas en el segundo, por lo que tendrán una mayor reactividad que las primeras.

Al estar suspendidos en el aire, los aerosoles y partículas pueden llegar a adquirir carga electrostática, que al mantener las partículas separadas, las estabiliza en la atmósfera. Esta carga se ha asociado a posibles daños causados sobre las vías respiratorias.

Por último, además de la propia reactividad de las partículas, en muchos procesos que tienen lugar en la atmósfera éstas intervienen de manera decisiva a modo de catalizador.

### ➤ **Reactividad física de las partículas**

Los procesos de tipo físico que pueden afectar a las partículas atmosféricas son fundamentalmente dos: la condensación y la aglomeración.

El primero de ellos, la *condensación* de aire saturado en humedad se produce de manera instantánea cuando en el aire hay presentes núcleos de condensación con tamaño superior al crítico, ya que en este caso actúan como agentes precursores. Este proceso implica a una serie de variables, como la energía de condensación, que resulta de la diferencia de energía entre las dos fases, vapor y líquido. También interviene la energía de la interfase, que es proporcional a la superficie de la gota, y que representa a la inercia de la partícula a resistir un aumento de volumen o tamaño. Por último, la gota al

crecer necesita empujar y desplazar el aire que hay a su alrededor, por lo que participa un trabajo que se opone al crecimiento de la gota.

El segundo proceso físico que pueden sufrir las partículas en la atmósfera es el de que se *aglomeran* entre ellas, que se unan mediante fuerzas de Van der Waals u otro tipo de enlace débil, y que vayan constituyendo cada vez partículas más gruesas. En cualquiera de los dos casos considerados, en la atmósfera las partículas en suspensión presentan una distribución trimodal<sup>36</sup>, como se ha visto anteriormente, de modo que las partículas formadas por nucleación o condensación tienen un tamaño menor de 0,1 micras, las comprendidas entre 0,1 y 2 micras, conocidas como modo de acumulación, son partículas que no se eliminan fácilmente y permanecen en la atmósfera mucho tiempo, y por último las partículas mayores de 2 micras, que se las conoce como gruesas.

## **2.2. Dispersión y transporte de contaminantes. Modelos de dispersión**

Una vez que los contaminantes se emiten a la atmósfera tiene lugar su dispersión<sup>1</sup>, hecho que influye de forma decisiva en los niveles de inmisión y por tanto en el grado de contaminación a que se ven sometidos los componentes de la biosfera; es pues fundamental conocer cómo y en qué sentido se produce el transporte de los contaminantes en el seno de la atmósfera.

Consideraremos la dispersión de contaminantes como el conjunto de procesos, que tienen lugar en la atmósfera, cuyo resultado es la disminución de la concentración de contaminantes respecto a la que tenían en el momento de su emisión. Este fenómeno hace que cualquier punto geográfico se vea sometido a unos niveles de inmisión que, evidentemente, dependen de la existencia de fuentes emisoras en un entorno más o menos próximo, pero también de la posibilidad de difusión de las emisiones.

### **2.2.1. Dispersión y transporte de contaminantes**

Los contaminantes presentes en la atmósfera, se ven sometidos a los movimientos y corrientes que existen en el aire, por lo que son transportados y

difundidos en función de los parámetros climáticos existentes<sup>37,38</sup>. Hay dos factores que influyen de manera importante en el transporte de los contaminantes; la dirección y la velocidad del viento, y un tercero que influye en su dispersión: la turbulencia.

*La dirección del viento* es la que marca la dirección inicial del transporte de los contaminantes y es el factor que más afecta a las concentraciones medidas en un punto dado. Si un punto está recibiendo directamente el penacho, y éste se desvía 5°, la concentración medida cae un 10% si la situación es inestable, un 50% si es indiferente, y un 90% si es estable. La dirección viene influida por el giro en el sentido de las agujas del reloj que se produce con la altura y por la estructura térmica: una capa cálida acentúa este efecto, mientras que una fría lo vira en sentido contrario.

Por su parte, cuanto mayor es *la velocidad del viento*, más se diluye la concentración de contaminantes. En efecto, un viento ligero permite la acumulación de contaminantes, mientras que un viento fuerte los arrastrará y extenderá por unas distancias mucho mayores, haciendo disminuir su concentración. Además, cuanto mayor es la velocidad del viento, menor es la capacidad ascensional del penacho. En las zonas de bajas presiones la ventilación es generalmente alta, debido a los vientos elevados que suelen aparecer en esas zonas. Como además las bajas presiones favorecen la nubosidad y por tanto la lluvia e inhiben la formación de inversiones de superficie, la contaminación suele ser baja.

Por el contrario, las zonas centrales de los anticiclones tienen vientos casi encalmados, cielos despejados, ocupan grandes áreas y suelen ser más lentos en sus desplazamientos; por todo ello las situaciones episódicas suelen ocurrir en estas condiciones que se denominan “de estancamiento”.

El último factor que afecta directamente a la dispersión de contaminantes es la *turbulencia*. La turbulencia es el movimiento altamente irregular del viento. Las pequeñas o grandes ráfagas que sentimos cuando encaramos al viento son la manifestación de esta turbulencia: los remolinos se

superponen al régimen general del viento, unas veces a favor y otras en contra, y esto provoca la variabilidad que percibimos.

La forma clásica de tratar esta turbulencia es considerar un flujo constante al que se superponen remolinos de tamaños muy variables. Estos remolinos tienen un doble origen: mecánico y térmico. Los primeros se deben a la existencia de obstáculo, ondulaciones de terreno, líneas de montañas, etc. En cuanto a los segundos se generan porque las burbujas calientes que ascienden en el seno del aire provocan lógicamente un descenso del aire que va ocupando su lugar. La interacción de una burbuja rápida con un flujo lento en sentido contrario genera remolinos en los bordes. Estos remolinos son mayores que los de origen mecánico.

Pues bien, estos remolinos son la principal causa del proceso de mezcla que dispersa la contaminación: la difusión turbillonaria. Los remolinos “rompen” a la atmósfera, mezclando aire limpio con aire contaminado, haciendo que la contaminación ocupe volúmenes cada vez mayores de aire, dando lugar a concentraciones progresivamente menores. Intuitivamente puede entenderse que los remolinos de tamaño similar al penacho son los más eficaces en la dispersión de la contaminación. Los que son mucho mayores afectan al penacho como un todo, y los más pequeños afectan solamente a los bordes.

Se han dado multitud de criterios para categorizar la turbulencia, siendo los más utilizados, con gran diferencia, los índices de **Pasquill**, que establecen seis categorías de estabilidad, de la A a la F, siendo la A la más inestable.

En la parte más baja de la atmósfera, donde se desarrolla la vida y donde se producen la mayor parte de los fenómenos de contaminación, la masa de aire se desplaza sobre la superficie de la tierra con intensidad y dirección variable.

El transporte y difusión de los contaminantes provoca que al aumentar la distancia al foco emisor, la concentración de estos disminuya, además de producirse un aumento en la proporción de las partículas más pequeñas, las que presentan un tamaño entre 0,4 y 1,0  $\mu\text{m}$ . Esto es así pues paulatinamente, al considerar el aumento de distancia, las partículas más gruesas han sido eliminadas de la atmósfera bien por coagulación y/o por sedimentación.

Habría que considerar dos tipos de transporte, uno a pequeña escala o microescala, y otro más amplio, casi transfronterizo a macroescala. En cualquiera de los dos casos existen modelos que ayudan a entender el comportamiento de la difusión de las partículas.

De manera muy próxima, en nuestro país, se han desarrollado estudios de este tipo, y Rodríguez et al.<sup>39</sup> han comprobado la influencia que tiene en el sur y este de la Península Ibérica las corrientes de aire que provienen del Desierto del Sahara, y que traen hasta la península altos niveles de partículas en suspensión.

### **2.2.2. Modelos de dispersión**

Además de los factores mencionados anteriormente, responsables directos de la dispersión y transporte de contaminantes, ésta depende también, como es lógico suponer, de las características intrínsecas de las fuentes de emisión. Así, además de las características meteorológicas, deberemos tener en cuenta la naturaleza física y química de los efluentes, la ubicación de la fuente y los factores topográficos.

Se han descubierto varios métodos analíticos<sup>40</sup> para relacionar la dispersión de los efluentes con un número escogido de los factores anteriormente mencionados; no obstante, ninguno los considera a todos. Las fuentes emisoras de contaminantes pueden consistir únicamente en gases, o en gases y partículas. Si las partículas son de un diámetro del orden de 20  $\mu\text{m}$  o menores, tienen una velocidad de sedimentación tan baja que se mueven esencialmente igual que el gas en el que están sumergidas. Los procedimientos analíticos desarrollados para la dispersión de los gases se pueden aplicar a la dispersión de pequeñas partículas. Sin embargo, las partículas grandes no se pueden tratar igual; tienen una significativa velocidad de sedimentación, que resulta en una concentración más alta a nivel del suelo del contaminante sólido más cerca de la fuente de emisión que en el caso de los gases. La capacidad de pronosticar concentraciones ambientales de contaminantes en áreas urbanas, sobre la base de la dispersión procedente de fuentes dentro de la región es esencial si se han de alcanzar y mantener las normas de calidad del aire ambiental, a pesar de un futuro crecimiento

industrial y residencial. Por tanto, es necesario desarrollar modelos matemáticos para estimar la dispersión de los contaminantes desde fuentes bajas y elevadas, ya sea solas o en grupos, con el fin de simular el proceso atmosférico.

Algunos de los modelos de dispersión más utilizados son el *modelo de la difusión* turbulenta y el *modelo gaussiano de dispersión*, los cuales permiten determinar la concentración de contaminantes a una cierta distancia de la fuente de emisión, realizando una serie de suposiciones. Algunas de estas suposiciones son que la concentración del contaminante emana de una fuente puntual continua, que se trata de un estado estacionario y que la dirección del viento es constante.

### **2.3. Eliminación de partículas**

La eliminación de las partículas presentes en el sistema atmosférico puede producirse por dos mecanismos diferentes. Por un lado, los aerosoles pueden caer a la tierra o a otras superficies, conociéndose este fenómeno como *deposición seca*. Y por otro lado, las precipitaciones en forma de lluvia o nieve, pueden arrastrar las partículas, conociéndose este fenómeno como *deposición húmeda*<sup>41</sup>.

#### **➤ Deposición seca**

Las partículas de aerosol que contactan con la tierra u otras superficies se depositan en ellas. A la hora de determinar la tasa de eliminación, el tamaño es un factor clave. Las partículas menores de 0,1  $\mu\text{m}$ , no se ven afectadas ni por fuerzas electrostáticas ni por la fuerza de la gravedad y son controladas exclusivamente por el *movimiento browniano*. Los que controlan la tasa de deposición de estas pequeñas partículas son los procesos de difusión. La deposición de partículas mayores está controlada por procesos aerodinámicos como el impacto con sedimentación o la sedimentación a la tierra<sup>42</sup>.

La deposición seca de partículas atmosféricas puede ocurrir por impacto inercial, por difusión browniana o por sedimentación gravitacional.



La sedimentación tal cual sólo es efectiva en partículas mayores de 2  $\mu\text{m}$ , que es un tamaño a partir del cual es efectiva la atracción por la gravedad. Usando la Ley de Stokes para fluidos viscosos puede ser estimada la velocidad final de estas partículas y su incremento con el cuadrado del diámetro de la partícula.

Para partículas submicrométricas es despreciable el efecto de la sedimentación y el transporte a la superficie se produce por difusión turbulenta. El mecanismo es en gran parte el mismo para el transporte de gases y de grandes partículas. En condiciones estables y con un viento muy flojo, la carencia de turbulencias puede limitar la deposición de partículas finas.

### ➤ **Deposición húmeda**

La precipitación puede también eliminar partículas de aerosol que son arrastradas por la lluvia o nieve.

La lluvia puede eliminar los aerosoles de la atmósfera mediante dos procesos básicos. En el primero, el aerosol sirve como núcleo de condensación al vapor de agua, siendo capturado en la formación de partículas de nube denominada "rainout". En el segundo, el aerosol es arrastrado por las gotas de lluvia, y cuando caen se le denomina "washout".

Varios fenómenos físicos contribuyen de forma conjunta al rainout. Las partículas mayores a una micra son eficientes núcleos de condensación para la formación de partículas de nube. También en la deposición húmeda el tamaño de las partículas es importante y determinante, ya que las partículas menores de 1 micra no se ven afectadas generalmente por las gotas de lluvia que caen, y la captura inercial prácticamente no existe. Sin embargo sí son susceptibles de ver aumentado su tamaño por condensación de vapor de agua en su interior.

Si es conocido el espectro de tamaño de las partículas, la tasa de eliminación por la lluvia puede ser calculada. Se ha estimado que la eliminación por las gotas de lluvia (washout) para partículas mayores a 1  $\mu\text{m}$  es generalmente muy efectiva. Para partículas menores a  $\mu\text{m}$  la captura inercial es inefectiva y prácticamente no son afectadas por la lluvia, y además, la eliminación aumenta por la difusión browniana.

En base a parámetros como tamaño, altura y concentración, puede estimarse el tiempo de vida de las partículas en la atmósfera. Así, en las proximidades de la superficie las partículas pueden permanecer entre 1 y 4 días; en la troposfera baja, entre 8 y 14 días; en la troposfera alta, aproximadamente unos 30 días, mientras que en la estratosfera inferior pueden llegar a permanecer de 1 a 2 años.

## **2.4. Interacción con el agua de lluvia**

Los contaminantes que encontramos en la atmósfera, tanto los gases como el material particulado, interaccionan con el agua de la lluvia, mediante diversos mecanismos que veremos a continuación.

### **2.4.1. Interacción de gases y vapores. Lluvia ácida**

Incluso aunque no haya contaminantes en el aire<sup>43</sup>, el agua de lluvia es ligeramente ácida (pH 5,6) debido al dióxido de carbono atmosférico. La “lluvia ácida” por lo tanto, se refiere a la lluvia con pH por debajo de alrededor de 5. La acidez media anual de la lluvia que cae sobre la mayor parte de Europa central y oriental corresponde a valores de pH entre 4,2 y 4,8 mientras que la lluvia en las regiones mediterráneas y los extremos occidentales de Europa tiene un pH de 5,0 o superior.

Los principales agentes causantes de la acidificación son el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), sobre todo el NO<sub>2</sub>.

Las fuentes naturales de emisión de estos compuestos contaminantes están distribuidas por todo el planeta y contribuyen en diferente grado atendiendo a las características de cada lugar. Las erupciones volcánicas, incendios naturales, relámpagos y diferentes procesos microbianos contribuyen al aporte de dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno a la atmósfera.

Las fuentes antropogénicas más importantes son las emisiones de dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno que provienen de la utilización de combustibles fósiles en gran cantidad de actividades industriales y en el transporte, respectivamente.

La contribución de azufre a la acidez es mayor que la del nitrato, pero en la última década se ha visto un incremento progresivo en la importancia relativa del nitrato, debido a las mayores reducciones en emisiones de  $\text{SO}_2$  que de emisiones  $\text{NO}_x$ , tendencia que se espera siga continuando.

Aunque el término de lluvia ácida se refiere estrictamente a la deposición húmeda de sustancias de carácter ácido, también se incluye bajo esa denominación la deposición seca de especies de carácter ácido; el conjunto de ambas constituiría la llamada deposición ácida.

Se habla también de lluvia alcalina para referirse a aquellos casos en que la concentración de calcio en el agua de lluvia es más alta de lo habitual, lo que puede traducirse en un pH ligeramente básico para la misma, o puede contrarrestar en parte el exceso de acidez. Las lluvias alcalinas se presentan en aquellos casos en que existe un aporte importante de partículas, procedentes en general de desiertos que contienen piedras calizas.

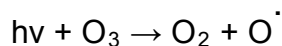
Los efectos que provoca la lluvia ácida son muy importantes, tanto sobre los ecosistemas (se produce una disminución del pH del agua de ríos y lagos y un aumento de la acidez de los suelos, pudiendo manifestarse de maneras muy diversas), así como sobre los materiales, aumentando la velocidad de corrosión de materiales metálicos y provocando el deterioro de materiales pétreos.

La formación de la lluvia ácida es el resultado de la producción de algunas partículas secundarias, a partir de la reactividad de ciertos gases, como son los óxidos de nitrógeno y el dióxido de azufre. Así, se produce la conversión de amoníaco y óxido nítrico en nitratos, y la conversión de sulfuro de hidrógeno y dióxido de azufre en sulfatos.

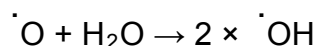
#### ➤ **Oxidación de $\text{NO}_x$**

Los óxidos de nitrógeno se transforman mediante una serie de mecanismos que se detallan a continuación:

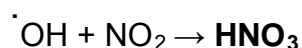
- 1) La descomposición fotoquímica del ozono en la troposfera origina la formación de oxígeno diatómico y un átomo libre de oxígeno.



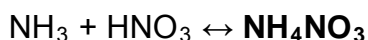
2) El átomo libre de oxígeno se combina con una molécula de agua y origina dos radicales hidroxilo



3) El radical hidroxilo es muy activo y reacciona por una parte con los óxidos de nitrógeno dando lugar al ácido nítrico, que se disuelve en las nubes.



4) Finalmente se produce la reacción con amoníaco, obteniendo nitrato amónico:

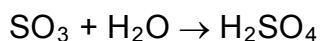
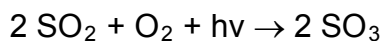


Esta reacción es totalmente reversible y la posición de equilibrio depende de las concentraciones y la temperatura. Se producen disociaciones significativas de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  con las altas temperaturas veraniegas.

#### ➤ Oxidación de $\text{SO}_2$

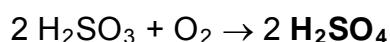
De manera análoga a la anterior, el dióxido de azufre gaseoso se transforma en partículas de sulfato a través de los siguientes mecanismos:

1) Oxidación fotoquímica. En presencia de luz solar ocurren las siguiente reacciones:



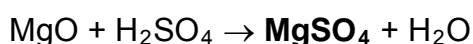
También puede oxidarse con los oxidantes fotoquímicos presentes en el “smog” fotoquímico. La relación  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$  depende linealmente de la cantidad de radiación solar (banda de 290-500 nm). La velocidad de reacción de consumo de  $\text{SO}_2$  depende de la intensidad de la radiación solar, de la banda espectral y de las condiciones de humedad y contaminación.

2) Oxidación catalítica. El  $\text{SO}_2$  se disuelve en las gotas de agua atmosférica para formar  $\text{H}_2\text{SO}_3$  y entonces es oxidado por el  $\text{O}_2$  disuelto según la reacción:



El resultado es una niebla de ácido sulfúrico que aumenta de tamaño a medida que choca con moléculas de agua a la que incorpora a la niebla. La reacción es catalizada por sales de hierro y manganeso.

3) Neutralización parcial. La neutralización del ácido sulfúrico mediante óxidos metálicos o amoníaco aumenta la solubilidad del  $\text{SO}_2$  en las gotitas, regenerándose los procesos de oxidación:



El producto final de la oxidación de  $\text{SO}_2$  en la atmósfera son los sulfatos.

Estas reacciones que acabamos de ver se dan en la atmósfera gracias a la humedad presente en ella, y gracias a la propiedad que presentan muchos compuestos llamada deliquesencia. Los materiales deliquescentes son sustancias (en su mayoría sales) que tienen una fuerte afinidad química por la humedad y que absorben cantidades relativamente altas de agua si son expuestos a la atmósfera, formando una solución líquida. Así, las partículas de componentes solubles en agua tales como los sulfatos, nitratos y cloruros existirán en la atmósfera bien sea como partículas sólidas, o bien en forma de

gotas, dependiendo de la humedad relativa. Las partículas de composición mixta pueden crecer continuamente de tamaño por la absorción de agua desde una humedad relativa del 60 a 70% hasta llegar al 100%.

Las partículas son importantes en la formación de nubes y niebla, puesto que actúan como núcleos de condensación, en los cuales pueden empezar a formarse las gotas mucho más grandes a partir del vapor de agua.

Las partículas formadas por reacciones gaseosas o por condensación son, inicialmente, muy pequeñas ( $<0,1 \mu\text{m}$ ) pero crecen rápidamente, bien por acumulación en la superficie del material procedente del gas, o por coagulación de partícula y partícula. Una vez que alcanzan dimensiones entre  $0,1$  y  $0,2 \mu\text{m}$ , se convierten en relativamente estables hacia crecimientos mayores y pueden permanecer suspendidas en el aire durante varios días. La mayoría de las emisiones de humo pertenecen a esta categoría junto con sulfatos y nitratos.

Una vez que tanto el  $\text{HNO}_3$  como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se han formado en la atmósfera, dando lugar finalmente a nitratos y sulfatos, estos serán incorporados a la lluvia, bien por el mecanismo denominado rainout o bien por washout, como hemos visto anteriormente. A pesar de la neutralización parcial por el amoníaco de los ácidos disueltos, el agua en las nubes y nieblas contaminadas puede ser mucho más ácida que en la lluvia recogida.

#### **2.4.2. Interacción de partículas. Transferencia de contaminantes**

De manera general, las partículas pueden ser eliminadas de la atmósfera a través del agua de lluvia (deposición húmeda). La deposición húmeda a través del agua de lluvia puede ocurrir por dos procesos básicos, como hemos visto anteriormente, el denominado como “rainout”, en el que las partículas sirven como núcleos de condensación al vapor de agua, y el “washout” en el que las partículas son arrastradas por las gotas de lluvia.

El agua líquida se halla en la atmósfera en forma de nubes, brumas y niebla, dentro de las cuales la concentración de agua puede ser hasta de  $1\text{g m}^{-3}$ . También están presentes cantidades más pequeñas de agua en

asociación con partículas deliquescentes, como mencionamos con anterioridad en el caso de sales como nitratos, sulfatos y cloruros.

Las gotas de agua pueden acumular contaminantes por absorción de gases o de partículas, y dentro de las gotas pueden darse reacciones químicas, que cambian la naturaleza de las especies absorbidas.

Esto hace que, tanto en el caso de la eliminación de partículas por el agua de lluvia, como en el simple contacto de las partículas con la humedad del aire, se cree una interfase en la cual se den una serie de interacciones y se produzca la transferencia de contaminantes.

Parte de las interacciones que se producen entre las partículas y el agua de lluvia, han sido detalladas en el apartado anterior, ya que como resultado de las transformaciones que se producen en los gases, aparecen partículas secundarias (nitratos y sulfatos), que son las que finalmente dan lugar a la lluvia ácida. Además, las partículas de distintos tamaños son eliminadas con distintas eficiencias.

Además de los responsables de la lluvia ácida, en las partículas aparecen multitud de componentes, como son metales, metaloides, aniones orgánicos e inorgánicos y compuestos orgánicos en general. Estos componentes también son transferidos al agua de lluvia y esta transferencia se realizará en mayor o menor proporción en función de la solubilidad de cada uno de ellos.

Por todo esto, el estudio de la composición química del agua de lluvia es un camino para obtener información sobre la contaminación existente, tanto de gases como material particulado, y conocer el daño causado a los ecosistemas, materiales y salud humana, así como evaluar los mecanismos de transporte de los contaminantes atmosféricos desde el aire hasta las aguas.

## **2.5. Aportes de contaminantes atmosféricos a las zonas litorales**

La zona litoral es la interfase entre las regiones marinas y las continentales. Las zonas litorales o costeras presentan características propias debidas a la interacción entre el medio continental y el oceánico. Se trata de áreas muy ricas y variadas tanto desde el punto de vista físico como biológico.

Estas zonas ofrecen numerosos recursos para la humanidad, por lo que han tenido siempre (ya desde el neolítico) una elevada densidad de población, superior a la de las zonas del interior de los continentes.

La creciente repercusión ambiental que el medio costero y marino experimenta en la actualidad, está estimulando a las administraciones públicas europeas, estatales y regionales a fijar su mirada en un medio que tradicionalmente ha sido objeto de interés de sectores más relacionados con su explotación que con su gestión ordenada y su sostenibilidad.

Así, distintas iniciativas de todos los ámbitos se están poniendo en práctica para proteger el medio ambiente marino.

A continuación se describe brevemente en qué consisten dos de las iniciativas a nivel internacional en las que participa España y cuya finalidad es la protección del medio ambiente marino, se trata del Convenio OSPAR y el Convenio de Barcelona.

#### ➤ **Convenio para la protección del Medio Ambiente Marino del Atlántico Noreste (Convenio OSPAR)**

El trabajo del Convenio de OSPAR<sup>44</sup> se estructura en cinco estrategias y un programa (considerado la 6ª estrategia) que dan respuesta a las obligaciones del Convenio y sus cinco anexos: Protección y conservación de ecosistemas y diversidad biológica, Sustancias peligrosas, Sustancias radiactivas, Eutrofización, Actividades en alta mar (offshore) y Programa de Evaluación y vigilancia conjunta (JAMP), la cual es la estrategia de OSPAR cuya misión es seguir los objetivos de las otras cinco. Cada estrategia de un programa de trabajo se diseña y ejecuta anualmente.

En 2003, la Reunión Ministerial de la Comisión adoptó un Programa de Evaluación y vigilancia conjunta (Strategy for the Joint Assessment and Monitoring Programme; **JAMP**). Esto proporciona un marco de trabajo para elaborar y publicar una serie de evaluaciones temáticas, que conduce a la evaluación integral siguiente: el Informe de Estado de Calidad 2010. De esta manera OSPAR es la coordinación de medidas y la evaluación del medio marino en un plazo de 10 a 20 años.



Regular las actividades de la Estrategia de JAMP comprenden los siguientes programas:

- 1) Programa Coordinado de Vigilancia Ambiental (Coordinated Environmental Monitoring Programme; CEMP)
- 2) Programa General de Vigilancia Atmosférica (Comprehensive Atmospheric Monitoring Programme; CAMP)
- 3) Estudio integral sobre aportes fluviales y descargas directas (Comprehensive Study on Riverine Inputs and Direct Discharges; RID)

El **CEMP** es el programa de vigilancia del medio marino, que tiene dos componentes: el estudio de las tendencias temporales de la contaminación, para el que se realizan muestreos anuales y el estudio de la distribución espacial de la contaminación, que se realiza cada 5 años. Los parámetros que se analizan de manera obligatoria para el programa CEMP son: mercurio, cadmio y plomo, tanto en sedimentos como en biota (peces y mejillón); PCBs; PAHs; TBTs, obligatorio en sedimentos, voluntario en biota; determinación de los efectos biológicos (Imposex); nutrientes, de acuerdo con los requerimientos del programa de vigilancia de la eutrofización. Existen otra serie de compuestos con carácter voluntario, como los retardantes de llama, el lindano, o los PAH alquilados.

De acuerdo con el programa **RID** sobre control de vertidos desde ríos y directos al mar, cada Estado informa sobre todos los vertidos industriales y urbanos que llegan al mar bien desde los ríos o de manera directa por vertidos en la costa. En los informes nacionales se incluye información sobre el volumen de vertido y las cargas totales vertidas de las siguientes sustancias: cadmio, mercurio, cobre, plomo, zinc, g-HCH, PCBs, amonio, nitratos, fosfatos, nitrógeno total, fósforo total y sólidos en suspensión. Dentro de la zona de influencia mareal del Río Guadalquivir, zona objeto de estudio en el presente trabajo de investigación, se encuentra la estación número 41502 situada en Alcalá del Río<sup>45</sup>, Sevilla. Se trata de la última estación del Río Guadalquivir antes de la influencia mareal.

El Programa General de Vigilancia Atmosférica (**CAMP**) tiene por objeto evaluar la entrada de determinados contaminantes en la zona marítima de la OSPAR y de sus regiones a través de la **deposición atmosférica**. Se basa en el seguimiento anual y la presentación de informes de las concentraciones de los componentes obligatorios y voluntarios de las precipitaciones y el aire. El estudio está actualmente centrado en el control obligatorio de los metales (arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel y zinc), el lindano y especies de nitrógeno (amonio y nitrato) en la precipitación, y las especies de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) en el aire.

➤ **Convenio para la Protección del Medio Ambiente Marino del Mediterráneo (Convenio de Barcelona)**

A continuación se exponen algunos de los instrumentos más importantes derivados del Convenio de Barcelona<sup>46</sup> y sus Protocolos:

- 1) Estrategia Mediterránea de Desarrollo Sostenible, aprobada en la XIV Reunión de las Partes Contratantes celebrada en Portoroz (Eslovenia) en noviembre de 2005.
- 2) MEDPOL (Programa sobre la Evaluación y el Control de la Contaminación de la Región Mediterránea). En cumplimiento de este programa España realiza análisis de contaminantes en sedimentos y biota, así como el estudio de los efectos biológicos como resultado de la contaminación.
- 3) En lo relativo al Protocolo de Zonas Especialmente Protegidas y Diversidad Biológica, España es actualmente el país mediterráneo con mayor número de ZEPIIM (Zonas Especialmente Protegidas de Importancia para el Mediterráneo) declaradas, con 9 de las 21 existentes.
- 4) Se ha puesto en marcha el CAMP (Coastal Area Management Program) de Levante de Almería, en colaboración con la Junta de Andalucía y el SPA/RA.

### **3. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LAS PRECIPITACIONES ATMOSFÉRICAS**

En este apartado se van a describir los componentes usuales de las precipitaciones atmosféricas en forma de agua de lluvia y de partículas sedimentables. Se realiza a continuación una revisión bibliográfica de la composición química de las precipitaciones por vía húmeda y por vía seca en distintas partes del mundo, así como la identificación de las posibles fuentes de contaminantes.

#### **3.1. Deposición húmeda: agua de lluvia**

El estudio de la composición química de las precipitaciones posee un gran interés para resolver muchos problemas ambientales que afectan a la gestión de ecosistemas terrestres. El conocimiento de su composición ayuda en cierto modo a evaluar el grado de contaminación atmosférica<sup>47</sup>. Igualmente contribuye al estudio de la capacidad corrosiva del agua de lluvia<sup>48</sup>.

##### **3.1.1. Aspectos generales**

El estudio de la composición química del agua de lluvia tiene sus orígenes en la década de los 50 cuando Junge, Werby<sup>49</sup> y Eriksson<sup>50,51</sup>, investigaron sobre los efectos de las precipitaciones ácidas en los ecosistemas. Estos autores observaron que el origen de los daños en el medio natural estaba ocasionado por emisiones de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>.

En los últimos años la mayor información ha sido reunida en Norteamérica, centro y norte de Europa, así como en diversas partes del mundo. En el ámbito mediterráneo, Italia es el país donde se han llevado a cabo más investigaciones de composición química de la lluvia<sup>52,53</sup>. En España, sobretodo en el norte, diversos autores han estudiado la química de la precipitación<sup>54,55,56,57</sup>. Sin embargo, si nos limitamos a la región andaluza, los resultados son prácticamente inexistentes.

El estudio de los elementos químicos ha suscrito gran interés por dos motivos principales:

- 1) La precipitación constituye una vía de entrada de nutrientes relevantes en todo ciclo biogeoquímico de los ecosistemas terrestres y acuáticos<sup>47</sup>.
- 2) La lluvia ácida provoca graves efectos sobre los ecosistemas acuáticos y terrestres.

El *contenido soluble y particulado* de la precipitación depende de la existencia de varios factores (fuentes de emisión en el recorrido de masas de aire, cantidad de lluvia, capacidad de las gotas para arrastrar ese material particulado, etc). La atmósfera contiene gases y partículas de origen natural o antropogénico que, tras un tiempo de residencia, se depositan en la superficie terrestre por medio de las deposiciones, bien sean secas o húmedas.

La **acidez** de la lluvia depende de aportes provenientes de emisión de combustiones de hidrocarburos, procesos industriales, reacciones en el motor de explosión de vehículos, etc. Las sustancias alcalinas neutralizantes pueden tener un origen antropogénico, debido a actividades como las fábricas de cemento o centrales térmicas<sup>58</sup>, aunque la procedencia de fuentes naturales como el polvo edáfico es muy superior en zonas áridas<sup>59</sup>. Sin embargo, las continuas modificaciones en el uso del suelo y las deforestaciones en África han aumentado considerablemente la procedencia natural, confundiendo la distinción entre el origen antropogénico y natural de partículas alcalinas. Este material es transportado a grandes distancias por los vientos alisios hacia lugares como el Atlántico Norte<sup>60</sup>, América central y el Caribe<sup>61</sup> y América del Sur<sup>62</sup>.

### 3.1.2. Sustancias iónicas. Aniones y cationes mayoritarios

Los **constituyentes mayoritarios** del agua de lluvia, de igual modo que en el resto de aguas naturales, son los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{Cl}^-$  y los cationes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{K}^+$ . Otros aniones y cationes inorgánicos aparecerán en mayor o menor proporción dependiendo de la proximidad de las diferentes fuentes al lugar objeto de estudio.

El conocimiento de la composición iónica del agua de lluvia aporta una valiosa información acerca de las posibles fuentes de contaminantes, prestando especial atención a las concentraciones de los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ . Estos son los principales indicadores de la lluvia ácida, ya que esta aparece como consecuencia de la formación de los ácidos sulfúrico y nítrico, respectivamente, como hemos analizado anteriormente.

El estudio de los cationes también presenta gran importancia, ya que cationes como el calcio<sup>63,64,65</sup>, sodio<sup>66,67</sup> y amonio<sup>68,69</sup> (procedente del  $\text{NH}_3$ ) representan los principales agentes neutralizantes, observando en numerosos casos que el agua de lluvia presenta elevadas concentraciones de sulfatos y nitratos, pero poca acidez, debido al efecto de neutralización que realizan estos cationes.

Los estudios de la composición iónica del agua de lluvia son numerosos. Aunque en general podríamos decir que el objetivo principal de todos ellos sería el mismo: conocer la composición iónica del agua de lluvia, evaluar el grado de acidez y peligrosidad de la misma e identificar las diferentes fuentes de contaminantes, así como el transporte de los mismos; en cada uno de ellos encontramos matices diferenciadores, los cuales nos permiten afirmar una vez más la compleja variabilidad que presenta el agua de lluvia por el hecho de depender de multitud de factores. Por todo ello, intentar establecer una composición media típica del agua de lluvia resulta una tarea bastante ardua, ya que en cada caso intervendrán diferentes fuentes y variables.

A continuación intentaremos establecer una idea general de la composición iónica del agua de lluvia de diferentes partes del mundo, basándonos en diferentes estudios y prestando especial interés a aquellos en los que aparezca información o características peculiares.

En la Tabla I.3 podemos observar las concentraciones obtenidas para los componentes mayoritarios en diversas partes del mundo:

**Tabla I.3.** Concentraciones de compuestos mayoritarios en distintos países.

Componentes ( $\mu\text{eq l}^{-1}$ )	Jordania <sup>70</sup>	Italia <sup>71</sup>	Israel <sup>72</sup>	India <sup>73</sup>	México <sup>74</sup>	Bélgica <sup>75</sup>
pH	6,9	5,2	-	-	5,1	5,2
Ca <sup>2+</sup>	165,3	70,0	44,7	150,7	26,4	26,9
Mg <sup>2+</sup>	93,1	77,0	28,0	55,5	2,5	9,3
Na <sup>+</sup>	130,6	252,0	166,0	33,1	7,0	37,0
K <sup>+</sup>	85,2	17,0	3,7	33,9	2,2	2,0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	75,4	25,0	24,3	20,4	92,4	65,7
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	133,7	-	-	-	-	-
Cl <sup>-</sup>	142,4	322,0	176,3	33,9	9,6	33,4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	67,3	29,0	28,0	40,8	42,6	31,3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	112,4	90,0	150,3	128,0	61,9	47,3

Componentes ( $\mu\text{eq l}^{-1}$ )	España <sup>54</sup>	Tibet (China)	Turquía <sup>76</sup>	Corea	China <sup>77</sup>	Brasil <sup>78</sup>
pH	6,4	6,6	7,2	4,7	4,6	4,5
Ca <sup>2+</sup>	57,5	65,6	132,0	34,9	15,3	5,3
Mg <sup>2+</sup>	9,8	7,4	19,7	6,9	7,8	2,3
Na <sup>+</sup>	22,3	15,4	23,0	10,5	31,8	2,7
K <sup>+</sup>	4,0	14,5	3,6	3,5	2,2	2,9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	22,9	18,1	66,7	66,4	-	17,1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	72,3	-	-	-	-
Cl <sup>-</sup>	28,4	19,2	41,1	18,2	37,6	7,0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	20,7	10,4	35,5	29,9	18,9	16,6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	46,1	15,5	52,1	70,9	48,6	18,7

Una vez que se han determinado las concentraciones de cada uno de los componentes, el siguiente paso consiste en la aplicación de las distintas herramientas estadísticas, con objeto de localizar las **fuentes** de contaminantes.

Así, generalmente, se pueden encontrar relaciones entre varios iones (Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y K<sup>+</sup>)<sup>79,80,81</sup> con respecto a la distancia al mar, por lo que se les atribuye un origen marino.

Se determinan también relaciones de otras sustancias iónicas con factores antropogénicos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)<sup>82</sup> y agrícolas (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). En el caso del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, este puede tener tanto un origen marino como antropogénico. Para conocer la contribución de cada una de las fuentes, se determina cual sería la concentración correspondiente al SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> marino, a partir de cálculos estequiométricos a partir de los valores de Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup>.

Aunque en la mayoría de los casos apreciamos que las fuentes de emisión de contaminantes estudiadas son fuentes antropogénicas, también hay casos en los que es importante evaluar el impacto de los contaminantes emitidos por fuentes naturales. En este contexto, resulta muy interesante, por ejemplo, el estudio de cenizas volcánicas y el impacto que ejercen las erupciones de los volcanes. En la investigación llevada a cabo por Kelepertsis<sup>83</sup>, se estudiaron las cenizas volcánicas, que abarcan varias regiones de Grecia Occidental, y especialmente las islas del Mar Jónico (Kefalonia). La ceniza es un material volcánico con un diámetro del orden de <5 a 50 micras que se transporta a grandes distancias por los vientos, apareciendo también como finas partículas en el agua de lluvia. Al analizar posteriormente el agua de los eventos de lluvia más próximos a las erupciones del volcán, se determinaron los aniones y cationes  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , observando que las concentraciones de estos en las precipitaciones resultaban más altas de lo habitual, considerando de este modo que se encontraban enriquecidas por las cenizas.

Son numerosos los estudios en los que se realizan comparaciones entre zonas rurales y urbanas<sup>74,84,85,86</sup>. Lo primero que podemos observar es la diferencia de concentraciones entre ambos lugares. Los niveles de concentración en la zona rural suelen ser bastante más bajos que en la zona urbana, como cabía esperar, si bien en algunos casos las diferencias no son muy acusadas debido al efecto del transporte de contaminantes. Por otro lado, el agua de lluvia estudiada en zonas industriales<sup>87,88</sup> presenta generalmente un pH ácido, correspondiente a altas concentraciones de nitratos y sulfatos.

En cuanto a las variaciones estacionales<sup>89,90,91</sup>, son diferentes dependiendo de la zona estudiada, pero puede generalizarse que los valores más altos encontrados se producen en el comienzo de la estación lluviosa, ya que las primeras lluvias arrastran los contaminantes acumulados resultando una alta concentración iónica.

El análisis de las concentraciones de los iones de las muestras tomadas de forma **secuencial** durante un evento de tormenta también resulta interesante, para de este modo conocer la evolución que se produce de las

concentraciones y del pH<sup>92,93</sup>. En general, los valores de pH y las concentraciones de iones en los primeros sub-eventos son más elevados que los de las otras sub-muestras tomadas en una secuencia de eventos debido al fuerte lavado inicial de la atmósfera por gotas de lluvia. Resulta curioso el hecho de que en la nieve se obtienen concentraciones de iones superiores a las del agua de lluvia.

### **3.1.3. Metales y metaloides traza**

Recordemos que los analitos clasificados como trazas son aquellos que aparecen en la muestra objeto de estudio en una proporción inferior al 0,01%. Los analitos que aparecen en una proporción 1-100% se denominan mayoritarios, siendo los minoritarios los que presentan una abundancia entre el 0,01-1%. En algunos casos, podremos observar que algunos de los metales y metaloides englobados en este grupo no son estrictamente considerados como trazas, ya que presentan concentraciones más elevadas. No obstante, consideraremos dentro de este grupo a la mayoría de metales y metaloides estudiados.

El paso de los metales y metaloides a través de la atmósfera está integrado en los ciclos biogeoquímicos de estos elementos. Debido a la naturaleza dinámica de la atmósfera, los metales pueden ser depositados en zonas alejadas de sus fuentes iniciales.

Algunos metales tales como Pb, Cd, Ni, As y Hg, entre otros, se acumulan en la superficie de la biosfera y pueden ser tóxicos para los sistemas vivos<sup>94,95</sup>. Las fuentes antropogénicas han aumentado sustancialmente las concentraciones de metales traza en la deposición atmosférica. Además, la lluvia ácida favorece la disolución de muchos metales traza, aumentando así su biodisponibilidad<sup>74</sup>. Si las concentraciones son demasiado altas, muchas de las trazas de metales pueden dañar la salud de los humanos mediante el consumo de agua potable y organismos acuáticos. Los metales traza de la precipitación también pueden acumularse en las aguas superficiales y los suelos donde pueden causar efectos nocivos para la vida acuática y los ecosistemas de los bosques.



Los metales y metaloides que requerirán una atención y control especial son aquellos designados como *tóxicos*. La palabra *tóxico* se utiliza aquí para designar los metales traza para los cuales se han proporcionado niveles aceptados como perjudiciales para el medio ambiente (EPA, 1976). Los metales clasificados como *tóxicos* o *potencialmente tóxicos* para los humanos y otros organismos (Ag, As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl, V y Zn) han sido encontrados en las deposiciones atmosféricas.

Las altas concentraciones de los metales depositados sobre los lagos y ríos, fuentes comunes de agua potable, pueden afectar a la salud de los humanos y de otros organismos, al superar los niveles admitidos como aceptables para la salud humana.

En todo el mundo, las fuentes naturales de metales conocidas en la atmósfera son el suelo, el agua de mar, y las partículas y gases volcánicos. Las emisiones antropogénicas proceden de partículas y gases industriales, combustión de combustibles fósiles, el tráfico de vehículos y la agricultura<sup>94</sup>, principalmente.

Una de las preocupaciones principales en lo que al estudio de metales y metaloides en la atmósfera se refiere, consiste en la necesidad de conocer si estos provienen de fuentes naturales o antropogénicas. Para ello pueden aplicarse distintos criterios:

- 1) Comparación de las proporciones de emisiones de metales de fuentes antropogénicas y de fuentes naturales (Factor de Movilización; FM):

$$FM = \frac{\textit{Emisiones procedentes de fuentes antropogénicas}}{\textit{Emisiones procedentes de fuentes naturales}}$$

- 2) Comparación de las proporciones de las concentraciones de metales en la atmósfera con las proporciones de las concentraciones de metales en las fuentes naturales (Factor de Enriquecimiento; FE):

$$FE = \frac{[Me]/[Ref]_{\textit{aire}}}{[Me]/[Ref]_{\textit{corteza terrestre}}}$$

Como referencia se toman elementos que aparecen en gran proporción en la corteza terrestre, siendo los más comunes Fe<sup>96</sup>, Al<sup>97,98,99</sup>, Mg<sup>74</sup>, Sc y Si<sup>96</sup>.

- 3) Determinación de las tendencias históricas de las concentraciones de metales en la deposición atmosférica.

Actualmente el criterio más utilizado suele ser el cálculo del Factor de Enriquecimiento, ya que este es un buen indicador para la clasificación de las fuentes de los metales como naturales o antropogénicas. Si  $FE > 1$ , el metal, Me, se encuentra enriquecido en la atmósfera, comparado con su concentración en la corteza terrestre. En cambio, si  $FE = 1$ , el metal Me no se encuentra enriquecido en la atmósfera, implicando de este modo que la fuente de la que proviene es la corteza terrestre. Por lo tanto, los metales con FE cerca de 1 deberán proceder de la meteorización de la corteza terrestre, y FE entre 1 y 10 podrían indicar la influencia de la composición química del suelo local<sup>99</sup>. Aquellos que muestran un FE entre 10 y 500 denotan un enriquecimiento moderado, lo que indica que pueden estar enriquecidos por otras fuentes, además de los materiales de la corteza, y los metales que presentan un FE superior a 500 son claras pruebas de enriquecimiento extremo, indicando la contaminación grave, debido a actividades humanas.

El grado de enriquecimiento depende del tipo, la proximidad y la amplitud de las fuentes individuales.

Se han calculado  $FE > 1$  para elementos como Cd, Cu, Pb, Se, Sb y Zn, y  $FE \sim 1$  para el Co, Cr, Mn y V en la atmósfera de zonas remotas, es decir, las zonas donde aparecen las menores concentraciones<sup>100,101</sup>.

La Tabla I.4 muestra una comparativa de los niveles de metales y metaloides traza encontrados en el agua de lluvia de diversas partes del mundo. Podemos observar que en todos los estudios no están determinados exactamente los mismos metales. Además, algunos de ellos (como Zn, Fe o Al) en la mayoría de los casos no pueden considerarse estrictamente como metales "traza", si consideramos la definición de los mismos, enunciada anteriormente. Por ello, en muchos de los trabajos realizados se ha centrado la

atención en los metales traza exclusivamente, no presentando datos de estos otros metales. No obstante, los consideraremos en las investigaciones en que hayan sido determinados.

**Tabla I.4.** Composición metálica del agua de lluvia en distintos países.

Componentes (ppb)	Jordania <sup>70</sup>	México <sup>74</sup>	Turquía <sup>76</sup>	Singapur <sup>76</sup>	Francia <sup>102</sup>	Japón <sup>98</sup>
Fe	430	-	-	-	-	7,5
Al	324	15,3	47	386	-	34
Zn	210	-	-	-	38,8	18
Pb	66	1,58	3,3	26,9	13,7	-
Cu	73	-	-	-	6	2,5
Cd	52	0,37	8,6	11,8	0,11	-
Ni	3,5	2,98	2,2	-	-	-
Cr	3,1	0,26	0,38	6,2	-	-
Mn	-	8,34	-	48,6	-	11
V	-	4,78	0,92	-	-	-

En cuanto a la **abundancia** que presentan los metales y metaloides traza, podemos observar que dependiendo de los lugares estudiados, hay variaciones considerables, pero el orden relativo en algunas ocasiones es similar. Así, estudios llevados a cabo en Jordania<sup>70</sup> obtuvieron la siguiente abundancia relativa: Fe > Al > Pb > Cu > Zn > Cd.

Estudios realizados en la ciudad de México<sup>74</sup>, determinaron las concentraciones de estos metales no sólo en la fracción soluble del agua de lluvia, sin duda la más ampliamente estudiada, sino que también realizaron el análisis de metales y metaloides en la *fracción insoluble* del agua de lluvia. Las abundancias relativas en las distintas fracciones fueron las siguientes: Al > Mn > V > Ni > Pb > Cd > Cr en la fracción soluble, y Al > Mn > Pb > Ni > V > Cr > Cd en la fracción insoluble. Se puede observar en este caso que el aluminio presentó la mayor concentración en ambas fracciones<sup>97</sup>. Asimismo, se realizaron las mismas determinaciones posteriormente en una zona rural de la ciudad de México, obteniendo órdenes de abundancia relativos muy similares.

En investigaciones realizadas en Japón<sup>98</sup> las concentraciones de Mn, Fe, Cu, y Zn representaron el 99% de concentración total de metales pesados en el agua de lluvia, mientras que otros metales como Ag, In, Sn, y Bi aparecieron únicamente en un 0,23%. En este estudio, el metal pesado más abundante en

la mayor parte de la precipitación fue Zn, seguido por Mn, Fe y Cu. Este orden de abundancia resultó ser el mismo que en otras áreas<sup>72,103,104,105</sup>.

Tal gran cantidad de Zn se ha encontrado en el agua de lluvia de muchos sitios contaminados en todo el mundo<sup>106,107</sup>.

En lo relativo a los **factores de enriquecimiento**, podemos afirmar lo mismo que en el caso de la abundancia de los metales y metaloides. Es decir, los valores de los factores de enriquecimiento presentan una alta variabilidad, ya que estos también dependen de multitud de factores.

En general, puede decirse que los metales Mg, K, Ca, Na, Fe y Al son los únicos que no muestran estar más enriquecidos en el agua de lluvia que en la corteza terrestre (tomados por ello como referencia). El resto de metales y metaloides resultan estar enriquecidos, algunos como consecuencia de la lixiviación del polvo del suelo (Mn) y otros procedentes de fuentes antropogénicas<sup>98,70,74,96,108</sup> (Cu, Zn, Ag, In, Sn, Sb, Bi, V, Ni, Pb, As, Cd, Cr, Co).

En las Figuras I.5 y I.6 podemos ver algunos ejemplos de la variación que experimentan los factores de enriquecimiento (Figura I.6 en escala logarítmica).

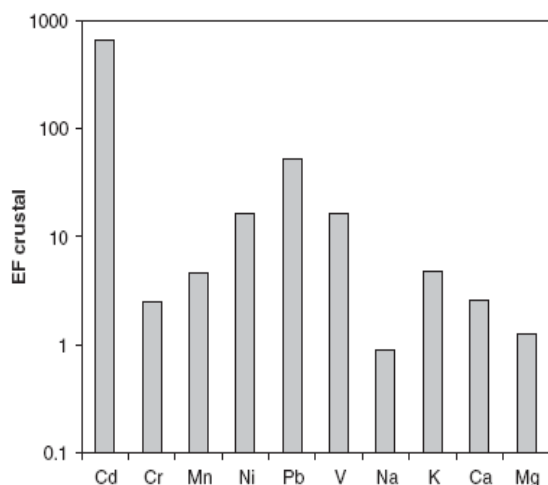


Figura I.5. Factor de enriquecimiento<sup>97</sup>

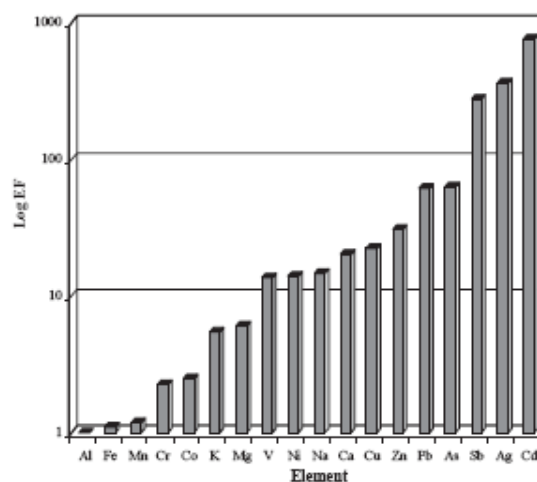


Figura I.6. Factor de enriquecimiento<sup>99</sup>

En algunos casos podemos encontrar enriquecimientos moderados para K, Mg, Na y Ca con respecto a la composición de la corteza terrestre, los cuales son atribuidos a la influencia marina, y el enriquecimiento del Mn suele asociarse a la influencia del suelo. En cambio, el enriquecimiento del resto de metales se atribuye a fuentes antropogénicas.

Una vez conocidos los factores de enriquecimiento de cada uno de los metales estudiados, otro de los aspectos más importantes consiste en identificar las distintas **fuentes** que emiten cada uno de los metales.

Emisiones significativas, tales como Cu, Cd, Pb, Mn y Zn suelen proceder de fuentes únicas, como las fundiciones de gran tamaño<sup>109</sup>. Los procesos de las fundiciones también emiten V, Cr y Ni. El V, en forma de  $V_2O_5$ , es un componente de un tipo especial de acero que se utiliza en la producción de partes de automóviles, muelles y rodamientos de bolas. También se utiliza para hacer gomas, plásticos, cerámica y otros productos químicos (ATSDR, 1995). Las correlaciones con  $SO_4^{2-}$  y  $NO_3^-$  sugieren que estos contaminantes sean probablemente producidos por la misma fuente de combustión de procesos que utilizan fuel-oil con un contenido de azufre que se producen en la industria y centrales termoeléctricas.

Varios componentes de los vehículos de motor son aleaciones de Cd, y la fabricación y la eliminación de Cd y el uso de neumáticos de vehículos son fuentes potenciales de las emisiones de este metal<sup>110</sup>. La fabricación de baterías de plomo, la eliminación de baterías usadas, y la producción de tetraetilo de plomo como tratamiento antidetonante, todos ellos producen emisiones de Pb. En algunos estudios<sup>96</sup>, Cd y Pb aparecen correlacionados, mientras que en otros más recientes<sup>74</sup> no lo están, posiblemente debido a la disminución de los niveles de Pb en el agua de lluvia como el resultado de la reducción de plomo en los combustibles. Por ello, las emisiones de las fundiciones podrían ser la principal fuente de Pb.

Ni y Mn son principalmente emitidos por los hornos de gasoil y ferroaleaciones<sup>111</sup>. El Mn, además de su origen antropogénico, en diversos casos presenta un origen natural, procediendo del polvo de la corteza terrestre,

de igual modo que el Fe, por lo que estos metales suelen aparecer correlacionados<sup>96</sup>.

El Zn es conocido por ser un elemento marcador en la quema de combustibles fósiles, la fundición de metales no ferrosos y en la aspersion de productos agroquímicos<sup>112</sup>.

El Sb también es consecuencia de emisiones antropogénicas, tales como quema de combustibles fósiles (incluidas las emisiones de vehículos) y de de incineración de residuos<sup>113</sup>.

El Co atmosférico<sup>108</sup> puede ser atribuido a la combustión de carbón, la minería, la fusión de minerales, emisiones de tráfico, el tráfico rodado (sobre todo de carreteras), o industrias específicas como la fundición de cobre-níquel, el procesamiento de contenedores minerales y la producción y utilización de productos químicos de cobalto.

Cu y Pb suelen aparecer altamente enriquecidos por las actividades antropogénicas, tales como el revestimiento y la combustión. La fuerte correlación entre estos elementos podría atribuirse a la circulación vial, como muchos investigadores han sugerido<sup>53</sup>.

El Al es uno de los metales más abundantes en ambas fracciones, tanto soluble como insoluble, lo que indica que una importante cantidad de este metal tiene un origen cortical o geológico<sup>114,99</sup>. Sin embargo, también es interesante considerar las fuentes antropogénicas. En la actualidad, la mayoría de los motores de los vehículos están hechos de aluminio. El desgaste de estos motores emite cantidades considerables de este metal a la atmósfera. Junto a esto, hay que considerar también la existencia de industrias que procesan el Al, por lo que se esperan emisiones provenientes de las mismas<sup>74</sup>.

En general, se han encontrado cuatro fuentes principales de contaminantes<sup>99</sup>: la corteza terrestre, marina, emisiones de tráfico, y los procesos secundarios de formación de aerosoles. Por otro lado, es importante tener en cuenta que la mayoría de los metales considerados se encuentran normalmente en partículas extremadamente finas (submicrométricas) en la atmósfera<sup>115</sup>.

Algunos autores han asociado el **pH de la lluvia** con el de la disolución de los metales contenidos en los aerosoles. En líneas generales, la solubilidad

de los elementos que son altamente solubles no se ve afectada significativamente por el pH, porque ya son solubles en el agua de lluvia<sup>76</sup>. Como ejemplo, el Al es menos soluble debido al hecho de que su origen principal es la corteza y aparece con estructura de aluminosilicato en el suelo, entonces, la acidez moderada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub> presente en la lluvia no puede disolver la matriz. El Fe muestra un comportamiento similar, ya que la mayor parte del Fe<sup>96</sup> no es soluble en ácido nítrico 0,03 M después de 48 h, mostrando la baja biodisponibilidad de éste.

El efecto del pH es más importante en los elementos moderadamente solubles, la mayoría de los cuales provienen de fuentes antropogénicas<sup>116,76</sup>. De este modo, se disuelven fácilmente en la lluvia, sobretodo bajo condiciones de pH bajo, resultando estar presentes en el agua de lluvia contaminada<sup>107</sup>.

La tasa de disolución, la concentración final y la fracción del metal lixiviado aumentan cuando lo hace la acidez de las soluciones. El aumento de la cantidad de aerosoles dio lugar a mayores concentraciones disueltas, sin embargo, la fracción de metales lixiviados resultaron esencialmente sin cambios<sup>117</sup>.

En este contexto, resultan muy interesantes los estudios realizados sobre la disolución de metales traza a partir de cenizas de lava del volcán Etna<sup>118</sup> en suspensiones acuosas en función del pH de la solución y la cantidad de aerosol. Se observa que aumenta la tasa de disolución y la concentración final al disminuir el pH. Los experimentos de lixiviación resultan ser coherentes con las observaciones de estos metales en el agua de lluvia de la zona volcánica. Es importante señalar que sustancias tales como Fe<sup>3+</sup> y Mn<sup>2+</sup> son importantes catalizadores en la oxidación acuosa de SO<sub>2</sub> que aumenta la acidez del agua de lluvia.

En estudios de solubilidad<sup>97</sup> de los metales en función del pH se obtuvo que el aluminio fue el más insoluble de todos los metales analizados. En contraste, los elementos más solubles fueron V, Cd y Mn a pH inferior a 5, siendo el Ni inesperadamente más soluble a pH superior a 5.

En cuanto a las **variaciones estacionales** de las concentraciones de metales traza, resulta imposible establecer una tendencia universal, si bien puede generalizarse que las mayores concentraciones de elementos se

observan en el comienzo de la temporada de lluvias<sup>70</sup>, cuando la lluvia deposita las grandes cantidades de polvo acumulado en la atmósfera. Los valores más bajos de los metales se determinan cuando la lluvia continúa durante varios días.

Al representar los flujos<sup>98</sup> de metales, la mayoría de las representaciones, a excepción de Mn, presentan pendientes positivas, indicando claramente que los flujos de metales desde la atmósfera hasta el suelo se incrementan durante los períodos húmedos, incluso cuando las concentraciones de metales a menudo son muy altas en pequeñas cantidades de lluvia durante períodos secos.

En estudios realizados en zonas urbanas y zonas rurales, generalmente los valores obtenidos son superiores en las zonas urbanas, si bien en muchos casos estas diferencias no son demasiado significativas, debido a la importancia que adquieren las plumas urbanas en la contaminación atmosférica<sup>102</sup>.

En Paradise<sup>96</sup>, un sitio remoto en Fiordland, Nueva Zelanda, se analizaron muestras de agua de lluvia para evaluar las fuentes y flujos atmosféricos de metales traza en la región del Sur de Nueva Zelanda, obteniendo las concentraciones más bajas de las medidas en lugares remotos, similares a la nieve reciente de la Antártida.

Aunque la determinación de los metales y metaloides traza como tales presenta gran importancia y nos facilita gran información sobre la contaminación presente en la atmósfera, cada vez se hace más importante la necesidad de conocer la forma química en la que se presentan dichos metales, ya que la proporción de metales disponibles para los métodos de análisis depende de su **especiación** química. En general, los metales generados a partir de procesos de alta temperatura están ligeramente unidos a las superficies de aerosol, y por lo tanto presentan una solubilidad en el agua de lluvia mayor que la de los metales que se encuentran formando aluminosilicatos<sup>119</sup>, por ejemplo. La biodisponibilidad y, por tanto, la toxicidad de los metales dependerá de la forma química en que se presenten.



Debido a esta necesidad, los estudios de especiación han ido adquiriendo cada vez más relevancia en todo tipo de medios, y por tanto, también en el agua de lluvia. Estos estudios están realizados en la mayoría de los casos en zonas marinas, ya que el objetivo principal consiste en evaluar las entradas atmosféricas de metales traza en los mares y océanos<sup>120</sup>.

Así, podemos encontrar estudios de especiación en agua de lluvia de varios metales, siendo algunos de los más estudiados metales como Ni, Co<sup>121</sup>, Cu, Zn, Pb, Cd<sup>122</sup>, Fe<sup>123</sup>, Pb<sup>124</sup> y Hg<sup>125</sup>.

#### 3.1.4. Compuestos orgánicos traza

Dentro del amplísimo campo que corresponde a los compuestos orgánicos, puede decirse que los que presentan más interés son los aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos (aunque este grupo en muchas ocasiones no aparece como trazas), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), bifenilos policlorados (PCBs), plaguicidas y compuestos orgánicos persistentes (POPs).

Los **aldehídos y cetonas** son comúnmente denominados como “los productos troposféricos de primera generación formados a partir de reacciones de degradación de multitud de clases de compuestos orgánicos en la atmósfera”. Los compuestos carbonílicos pueden ser producidos por la fotooxidación de hidrocarburos emitidos por fuentes naturales y antropogénicas y los distintos tipos y niveles de estos compuestos podrían estar relacionados con su origen (por ejemplo, el benzaldehído proviene de la oxidación de compuestos antropogénicos, sin embargo la acroleína, otro aldehído que se encuentra normalmente a niveles traza en la troposfera, es originado por la oxidación de compuestos de origen natural). La principal fuente de aldehídos en el agua de lluvia son los aldehídos que se encuentran en fase gaseosa, producidos fotoquímicamente en la atmósfera a partir de la oxidación de hidrocarburos emitidos por las fuentes antropogénicas (automóviles, plantas de energía térmica, etc.) o de fuentes naturales biogénicas<sup>126</sup>. Por lo tanto, los niveles elevados de aldehídos se producen durante los eventos de contaminación fotoquímica del aire.

La oxidación en fase acuosa de los aldehídos hasta **ácidos orgánicos** en fase gaseosa ha sido propuesta como un importante proceso de generación de ácidos orgánicos<sup>127</sup>, pero la formación in situ de ácidos orgánicos, en la lluvia y las nubes aún no ha sido verificada por las mediciones de campo. Se cree que los ácidos fórmico y acético provienen de fuentes naturales, como las emisiones de la vegetación y la actividad microbiana<sup>128</sup>, y también pueden derivarse de las actividades antropogénicas como las emisiones del tráfico y la combustión de biomasa<sup>129</sup>. Es probable que los radicales hidroxilo producidos en las gotas participen en otras reacciones tales como la producción de ácido fórmico a partir de formaldehído en fase acuosa.

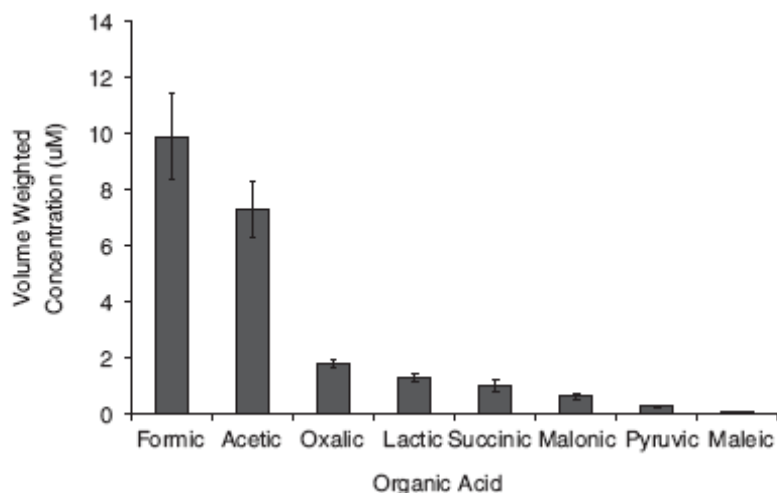
Aunque la **acidez** mineral es el principal foco de investigación de la deposición ácida, se ha producido un interés creciente en el conocimiento de las concentraciones y los ciclos de los ácidos carboxílicos. Los ácidos orgánicos se encuentran en la fase gaseosa, aerosoles y en la lluvia, tanto en zonas urbanas como en zonas lejanas. En la fase gaseosa<sup>130</sup>, los ácidos orgánicos son esencialmente fórmico y acético, y ambos representan el 25% de los hidrocarburos de la atmósfera, excluyendo el metano. En el agua de lluvia, fue estimado que el aporte de ácidos orgánicos a la acidez en América del Norte, representando entre el 16% y 35% de la acidez total, proviniendo el resto de los ácidos sulfúrico y nítrico. Otros estudios<sup>128</sup> demostraron que los ácidos fórmico y acético contribuyeron con 23% a la acidez del agua de lluvia. La contribución de los ácidos orgánicos a la acidez total del agua de lluvia resulta más alta en las zonas remotas. En zonas remotas de diversos lugares del mundo ha sido estimado hasta el 89-90% de la acidez representado por los ácidos fórmico y acético. Las concentraciones de agua de lluvia, la deposición, y el porcentaje de contribución de los ácidos orgánicos a la acidez total varían con la estación climatológica y las condiciones atmosféricas. Un estudio<sup>128</sup> realizado a lo largo de varios años mostró que se había producido un aumento considerable, lo que demuestra claramente la importancia de los ácidos orgánicos en el agua de lluvia derivados por factores antropogénicos y el impacto del crecimiento de la vegetación en sus concentraciones.

En trabajos llevados a cabo en la región de Galicia<sup>131</sup>, los ácidos carboxílicos dominantes fueron el fórmico y el acético. La contribución de los ácidos orgánicos estudiados a la fracción aniónica total de las muestras de agua de lluvia fue de un 13,7% en esta área. Se calcula que los ácidos carboxílicos representan el 27,5% de la acidez libre total (TFA), mientras que el sulfúrico y ácido nítrico representan el 46,2% y 26,2%, respectivamente. Acroleína, formaldehído y acetaldehído se detectaron en la mayoría de las muestras estudiadas. El hecho de que aparezcan niveles de acroleína mucho mayores que de benzaldehído indica la mayor relevancia de las fuentes naturales sobre las fuentes antropogénicas en esta zona. El Análisis en Componentes Principales corroboró estos indicios, comprobando que los compuestos orgánicos estudiados provenían en su mayoría de fuentes naturales, prevaleciendo sobre las fuentes antropogénicas.

En la Tabla I.5 podemos observar los valores de aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos obtenidos en la región de Galicia. Por otro lado, en la Figura I.7 podemos observar la abundancia de los ácidos carboxílicos obtenidas en Estados Unidos<sup>132</sup>.

**Tabla I.5.** Concentraciones de aldehídos y ácidos orgánicos ( $\mu\text{M}$ ) en el agua de lluvia.

Species	Mean	SD	Volume-weighted mean (VWA)
<i>Organic acids</i>			
Acetic	11.6	18.8	8.3
Citric	1.0	2.4	0.8
Formic	11.9	22.7	7.0
Lactic	5.9	15.5	3.5
Oxalic	3.8	6.2	2.7
<i>Aldehydes</i>			
Acetaldehyde	0.13	0.23	0.08
Acroleine	1.58	2.21	1.25
Benzaldehyde	0.03	0.85	0.02
Butyraldehyde	0.21	0.76	0.09
Crotonaldehyde	0.11	0.39	0.11
Formaldehyde	0.69	3.10	0.42
Propionaldehyde	<0.01	0.01	<0.01



**Figura I.7.** Concentración de ácidos orgánicos en el agua de lluvia.

Investigaciones realizadas en Maracaibo (Venezuela)<sup>133</sup> muestran resultados similares en el caso del ácido acético ( $7,7\mu\text{M}$ ), pero mucho menores en el caso del ácido fórmico ( $1,2\mu\text{M}$ ). En este caso, el ácido acético contribuye a la acidez total en un 7,7% y el ácido fórmico en un 1,4%, mientras que el ácido nítrico contribuye en un 42,8% y el ácido sulfúrico lo hace en un 26,2%.

En relación con la determinación de la acidez debido a los ácidos orgánicos, es importante señalar que estudios de estabilidad de los ácidos carboxílicos y fenoles<sup>134</sup> en el agua de lluvia demostraron que se produce una degradación selectiva de los compuestos orgánicos polares durante el almacenamiento, a temperatura ambiente. Las tasas de degradación parecen aumentar en el siguiente orden: ácido benzoico < ácidos grasos < ácidos volátiles.

La degradación de los ácidos orgánicos de bajo peso molecular, tales como ácido fórmico, acético y ácidos dicarboxílicos probablemente causan un aumento en el valor de pH de la lluvia ácida durante su almacenamiento. Por el contrario, los fenoles y los ácidos toluicos muestran una disminución de la concentración en el curso del almacenamiento (2 semanas), lo que indica que estos compuestos tóxicos son resistentes a la degradación llevada a cabo por los microbios en el agua de lluvia.

Las concentraciones de aldehídos y de ácidos carboxílicos dependen mucho de la estación del año. Generalmente las muestras estudiadas se clasifican en dos grandes períodos; el período “de crecimiento” (growing season), correspondientes a la primavera y verano (mayor actividad y crecimiento de las plantas), y el período “de no crecimiento” (non-growing season), correspondiente al otoño e invierno.

En la Tabla I.6 podemos observar las variaciones de los ácidos fórmico y acético que se producen en distintas partes del mundo clasificados en los dos períodos considerados; growing season (de abril a septiembre) y non growing season (de octubre a marzo).

**Tabla I.6.** Comparación de los ácidos fórmico y acético en diferentes lugares.

	Formic acid		Acetic acid		Formic/acetic ratio	
	G season	NG season	G season	NG season	G season	NG season
Manaus, Brazil	22.8	—	11.4	—	—	—
Florida, USA	18.2	9.1	—	—	—	—
North Carolina, USA (1987–1989)	8.2	3.5	4.2	2.1	2.9	2.4
North Carolina, USA (1996–1998)	17.6	3.0	12.6	2.7	1.2	0.8
Basque Country, Spain	8.1	3.8	5.4	2.7	1.0	0.5
Galicia, Spain	12.7	2.8	15.4	3.0	0.8	0.3

G season: April–September; NG season: October–March.  
All units are VWA  $\mu\text{M}$ .

Podemos observar como las proporciones de los ácidos acético y fórmico son considerablemente diferentes en las dos temporadas, siendo mayores en el período comprendido entre abril y septiembre, hecho que apoya la mayor procedencia natural de estos ácidos, aunque también hay que considerar el origen antropogénico.

Estudios muy completos sobre el formaldehído<sup>135,136</sup> muestran resultados similares, calculando una deposición del 70% en los meses de verano y sólo un 10% durante el invierno, produciéndose el 20% restante entre otoño y primavera.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), los plaguicidas organoclorados (OCPs) y los bifenilos policlorados (PCBs) son las clases más importantes de **contaminantes orgánicos persistentes** (POPs) que

comúnmente se encuentran en el medio ambiente. Estos contaminantes orgánicos traza son semi-volátiles en las condiciones atmosféricas, y pueden aparecer tanto en la fase gaseosa como en partículas, dependiendo de la presión de vapor de los compuestos. Por ello, generalmente se habla de “compuestos orgánicos semivolátiles” (SVOCs), para incluir a estos 3 tipos de compuestos (PAHs, OCPs y PCBs). Se trata de compuestos orgánicos que presentan una larga vida, y proceden casi todos de las actividades antropogénicas, como la industria química, la combustión, y la agricultura. Todos estos compuestos generan particular preocupación debido a sus efectos sobre la salud y el medio ambiente.

El principal mecanismo de eliminación de estos compuestos orgánicos en la atmósfera es a través de la deposición, tanto en forma seca como húmeda. La deposición húmeda de contaminantes orgánicos persistentes tanto en los ecosistemas acuáticos como en los terrestres es particularmente importante en lugares que reciben abundantes precipitaciones. La tasa de eliminación de los POPs en la atmósfera por deposición depende en parte del coeficiente de la ley de Henry, de su difusividad en el aire, y de las condiciones meteorológicas, así como de las condiciones de la superficie (en el caso de la deposición seca). Pero el tiempo de vida atmosférico de estos compuestos no sólo depende de su tasa de eliminación tanto húmeda como seca, sino que también depende de las reacciones fotoquímicas con radicales OH y O<sub>3</sub>.

Los trabajos de investigación más recientes en este campo los encontramos en Singapur<sup>137</sup>, donde se analizan los niveles de una serie de compuestos orgánicos semivolátiles en la atmósfera, en la fase gaseosa y en las partículas. Los resultados obtenidos pueden observarse en la Tabla I.7.

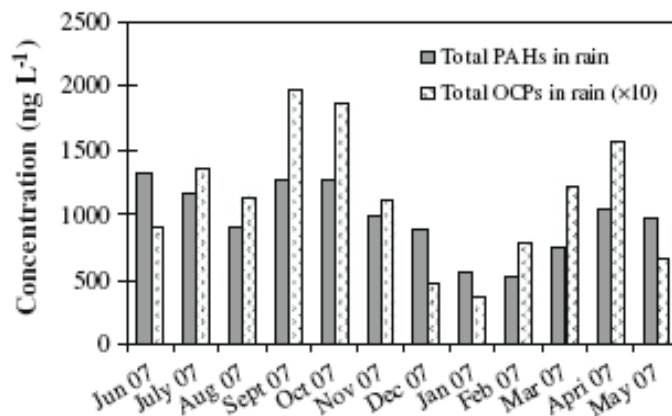
Se puede observar que los **PAHs** de bajo peso molecular son más abundantes en la lluvia que los de mayor peso molecular. Los patrones de distribución obtenidos en el agua de lluvia fueron similares a los de las muestras de aire. Los análisis de correlaciones indicaron que la presencia atmosférica de SVOCs mostraba una correlación positiva con la temperatura excepto en el caso de los PAHs de las partículas, y correlaciones negativas con la humedad relativa y la velocidad del viento; la radiación solar incidente se

asoció negativamente con las concentraciones de PAHs, pero no se encontraron correlaciones entre la radiación y las concentraciones de los OCPs y PCBs. El Análisis de la Varianza (ANOVA) reveló que las variaciones temporales fueron estadísticamente significativas para los PAHs y PCBs en muestras de aire, y para OCPs en muestras de agua de lluvia.

**Tabla I.7.** Concentraciones de SVOCs en agua de lluvia en Singapur.

Compound	Particle-associated (VWM ± SEMw)	Frequency of detection %	Dissolved (VWM ± SEMw)	Frequency of detection %
<i>PAHs (concentration in ng L<sup>-1</sup>)</i>				
Naph	48.5 ± 34.2	100	374.9 ± 179.2	100
Acy	9.4 ± 12.1	100	21.9 ± 18.2	100
Ace	12.3 ± 16.5	100	38.8 ± 36.5	100
Flu	5.5 ± 7.5	100	35.6 ± 15.4	100
Phe	38.9 ± 24.2	100	237.0 ± 172.7	100
Ant	5.3 ± 3.9	100	28.6 ± 41.6	100
Flt	28.9 ± 21.5	100	53.5 ± 44.8	100
Pyr	30.1 ± 20.2	100	50.6 ± 57.7	100
B(a)A	10.1 ± 6.5	100	13.4 ± 13.0	100
Chry	13.1 ± 10.9	100	40.8 ± 36.5	100
B(b)F	25.4 ± 16.3	100	45.3 ± 37.3	100
B(k)F	0.77 ± 1.1	100	5.4 ± 6.0	100
B(a)P	0.93 ± 1.2	100	2.9 ± 2.2	100
Ind	0.71 ± 1.9	100	5.2 ± 2.0	100
DB(ah)A	1.4 ± 1.9	100	12.1 ± 6.0	100
B(ghi)P	2.2 ± 3.0	100	18.8 ± 16.6	100
Σ PAHs	233.3 ± 182.8		984.8 ± 685.7	
<i>OCPs (concentration in ng L<sup>-1</sup>)</i>				
α-HCH	0.15 ± 0.11	62.5	45.1 ± 36.5	100
β-HCH	0.31 ± 0.43	87.5	8.3 ± 7.4	100
γ-HCH	4.6 ± 3.3	56.3	19.7 ± 15.7	100
δ-HCH	0.61 ± 0.62	81.3	5.1 ± 3.9	100
4,4'-DDD	0.40 ± 0.40	59.4	4.1 ± 4.1	100
4,4'-DDE	0.42 ± 0.37	90.6	6.6 ± 8.6	100
4,4'-DDT	13.2 ± 9.3	78.1	6.1 ± 5.4	100
Σ OCPs	19.3 ± 14.2		94.9 ± 81.6	
PCBs: non-detectable in rainwater				

En lo referente a la variabilidad estacional, podemos observarla en la Figura I.8:



**Figura I.8.** Variación temporal de PAHs en agua de lluvia.

Los PAHs son emitidos durante los procesos de combustión. Los compuestos más pesados condensan rápidamente o son absorbidos en las partículas, principalmente en las partículas sub-micrométricas de hollín. Los compuestos más volátiles permanecen más tiempo en la fase gaseosa, pero su distribución es muy sensible a la temperatura, y por lo tanto la relación entre las concentraciones en la fase gaseosa y en la fracción particulada muestra una gran disminución en invierno<sup>138</sup>. Las partículas pequeñas tienen grandes tiempos de residencia en la atmósfera (del orden de semanas), y luego son depositados por la lluvia o la deposición seca, facilitando de este modo la distribución de estos compuestos. Cuando se depositan directamente en las aguas superficiales, las fracciones disueltas contaminan el agua, mientras que los contaminantes hidrofóbicos quedan retenidos en los sedimentos del fondo. Aunque la solubilidad en agua de estos compuestos es muy baja (Harrison et al., 1995), la determinación de su concentración en el medio ambiente es de gran importancia debido a los efectos carcinogénicos o mutagénicos de muchos de los PAHs.

En el trabajo considerado se obtuvieron concentraciones más elevadas en algunos PAHs y concentraciones más bajas en varios OCPs, comparándolas con estudios realizados en la misma zona<sup>139</sup>, 6 años antes.

Las concentraciones de PAHs obtenidas en este trabajo resultaron ser del mismo orden de magnitud de las detectadas en Hungría<sup>140</sup>, observando las diferencias más significativas en el caso del naftaleno, pireno y benzo(a) pireno (mucho más altas en Hungría), fenantreno, antraceno y criseno (bastante más elevadas en Singapur).

Los **plaguicidas** generalmente están presentes en las precipitaciones en un rango que va desde unos pocos  $\text{ng l}^{-1}$  a varios  $\text{mg l}^{-1}$ , detectándose las concentraciones más altas durante la aplicación de plaguicidas en los cultivos. Sin embargo, algunos datos muestran una contaminación por plaguicidas del agua de lluvia en algunas regiones incluso cuando no se utilizan. Estos datos indican la potencialidad del transporte y por lo tanto la potencialidad de la contaminación de los ecosistemas que se encuentran lejanos de su aplicación. La concentración real de un plaguicida en el agua de lluvia o deposición húmeda no sólo depende de sus propiedades, de la cantidad de precipitación y



las condiciones meteorológicas en el lugar de estudio, sino también de la distribución geográfica de la cantidad de plaguicidas aplicados, el tipo de superficie sobre la que se aplica y las condiciones meteorológicas en la zona cuyas emisiones contribuyen a las concentraciones en el lugar de estudio.

Se realizaron estudios en Alsacia (este de Francia), con el objetivo de comparar las concentraciones de plaguicidas en zonas rurales y zonas urbanas<sup>141</sup>. Se analizaron 27 plaguicidas en el agua de lluvia en Erstein (zona rural) y Estrasburgo (zona urbana). Se trata de una región densamente poblada, en la que el 41% de su superficie se dedica a la agricultura. Las actividades agrícolas intensivas y la diversidad de los cultivos en la región de Alsacia son responsables de un uso importante de plaguicidas sintéticos, incluidos herbicidas, fungicidas e insecticidas. Esta aplicación intensiva de plaguicidas puede provocar una importante contaminación del agua de lluvia.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Los plaguicidas azinfos-etil, azinfos-metil, diclorvos, iprodiona, mevinfos, bromoxinil, clorotoluron e isoproturón no se detectaron en ningún momento. En cambio, clorfenvinfós, diflufenican, paratión-metilo, D-fosalona, MCPP y MCPA se detectaron esporádicamente en algunas muestras, mientras que diurón, endosulfán y el lindano se detectaron prácticamente durante todo el período de muestreo en Erstein y Estrasburgo. El resto de plaguicidas (trifluralina, alacloro, atrazina y metalacloro) presentan una variabilidad temporal muy importante, cuyos efectos están muy fuertemente asociados con el período de aplicación. Las concentraciones máximas de estos herbicidas se han medido durante los períodos de aplicaciones intensivas en cultivos de maíz seguidos por una disminución rápida e inmediata después de su uso.

La comparación entre las zonas rurales y urbanas mostraron que las concentraciones en las zonas rurales son generalmente más altas, excepto para plaguicidas que son comúnmente aplicados en áreas urbanas, como el diurón, para el cual no se observó ningún fenómeno estacional. Este herbicida ha sido detectado en prácticamente todas las muestras de agua de lluvia en Estrasburgo con un máximo de 1,025 ng l<sup>-1</sup>. Este resultado muestra que la deposición húmeda de diurón en sitios urbanos y rurales fue equivalente y

puede ser explicado por el uso urbano de este compuesto, unido a su potencial persistencia.

Por todo ello, los resultados obtenidos muestran que la contaminación del agua de lluvia por plaguicidas es función de las propiedades físicas y químicas de los plaguicidas, el período y la dosis de aplicación, la localización de la aplicación y las condiciones climáticas durante la aplicación y los fenómenos de transporte local y de largo alcance.

En la Tabla I.8 se pueden comparar las concentraciones de plaguicidas obtenidas en distintas partes del mundo:

**Tabla I.8.** Concentraciones de plaguicidas en distintas partes del mundo ( $\text{ng l}^{-1}$ ).

	Trevisan et al. (1993) (Italy)	Chevreuil et al. (1996) (Paris area)	Coupe et al. (2000) (Mississippi)	Quaghebeur et al. (2004) (Belgium)	Sauret (2002) (Strasbourg)	This study (2002–2003) (Strasbourg)	This study (2002–2003) (Erstein)
<i>(min/max)</i>							
Atrazine	150/1990	<QL/400	6/96	/1300	<QL/1181	36/1031	<QL/6248
Trifluralin	50/3440	NA	< 2/10	/53	NA	<QL	<QL
Lindane	NA	14/350	ND	/1700	NA	<QL/132	<QL/174
Endosulfan	NA	NA	NA	/285	NA	<QL/3667	<QL/1506
Iprodione	111/560	NA	ND	ND	<QL/3249	<QL/5590	<QL/3327
Metolachlor	NA	NA	D	/1100	<QL/1480	<QL/122	<QL/799
Diuron	NA	NA	NA	/6400	NA	<QL/1025	<QL/1317
Parathion-M	NA	NA	24/300	/45	NA	<QL	<QL
Diflufenican	NA	NA	NA	NA	<QL/2894	<QL/57	<QL/762

NA, not analysed; <QL: below quantification limit.

### 3.1.5. Otros contaminantes

Además de los contaminantes químicos estudiados anteriormente, en el agua de lluvia podemos encontrar diversas especies biológicas, tales como insectos, microorganismos, pólenes, restos de hojas, etc. En este ámbito, encontramos que el grupo que presenta mayor interés es el de los **microorganismos**, tales como bacterias, virus, protozoos, etc, por lo que estos han sido analizados en el agua de lluvia. La mayoría de los estudios microbiológicos son realizados con el objetivo principal de evaluar su calidad y aptitud como agua potable.

Diversos estudios han identificado varios patógenos como Salmonella, Shigella, Vibrio, Clostridium, Legionella, Campylobacter, Cryptosporidium y Giardia spp. en muestras tomadas de los tanques donde se almacena el agua

de lluvia para utilizarla posteriormente. Sin embargo, otros han concluido que el agua de lluvia presentaba una calidad aceptable para beber y cocinar, no presentando aumento del riesgo de enfermedades gastrointestinales por el consumo de esta agua en lugar del agua clorada y filtrada de la red pública. En general, no se ha alcanzado un consenso claro sobre la calidad y riesgo para la salud asociados con el agua de lluvia recolectada.

La calidad microbiológica y química de los tanques de almacenamiento de agua de lluvia se ve afectada por la captación directa y la contaminación, a través de deposiciones directas de las aves y de pequeños mamíferos, la descomposición de desechos orgánicos acumulados, y la deposición atmosférica de microorganismos y contaminantes químicos.

En este contexto, las contribuciones relativas de los distintos modos de contaminación de la carga bacteriana del agua deben ser consideradas. Si la deposición atmosférica es importante, podremos observar gran variabilidad entre los eventos de lluvia dependiendo de distintos factores. En cambio, si la actividad de los animales es el principal contribuyente, la influencia de los factores debería ser menos evidente<sup>142</sup>. En ocasiones se ha encontrado una relación positiva entre el conteo de placas heterotróficas (HPCs) y la duración del período seco antecedente, o se ha relacionado la calidad bacteriológica de las aguas con las mejoras climáticas, en función del volumen y la frecuencia de las precipitaciones. Más allá de estos ejemplos, pocas consideraciones analíticas han sido tomadas para relacionar las composiciones bacterianas del agua almacenada con las variables climáticas específicas.

En estudios realizados en Nueva Zelanda<sup>143</sup>, se determinaron diversos indicadores biológicos, así como los metales y propiedades físico-químicas del agua. Los indicadores bacterianos analizados fueron gérmenes heterotróficos (HPC), coliformes totales (CT), coliformes fecales (CF), enterococos (ENT), bacterias patógenas tales como *Salmonella* spp., *Legionella* spp., *Campylobacter* spp., *Aeromonas* spp. y los protozoos *Cryptosporidium* y *Giardia*. En el 17,6% de los casos se superaron uno o más de los valores máximos aceptables o valores de referencia máximos según las Normas de Agua Potable de Nueva Zelanda (NZDWS) y en el 56,0% se superaron los criterios microbiológicos de 51 Cf/100 ml. La presencia de organismos como

HPC, TC, FC y ENT se correlacionaron significativamente unos con otros. *Aeromonas* spp. fueron identificados en el 16,0%. Hubo una asociación positiva entre la presencia de *Aeromonas* y los organismos de los indicadores bacterianos. *Salmonella typhimurium* fue detectada en una de las 115 muestras (0,9%), mientras que *Legionella* spp. y *Campylobacter* spp. no se detectaron. Los protozoos fueron determinados en 50 muestras (criterios de muestreo: 30 FC ó 60 ENT). Los quistes de *Cryptosporidium* fueron detectados en 2 (4%) de estos, mientras que *Giardia* no fue detectada.

Este estudio demuestra que la alta prevalencia de los organismos indicadores bacterianos y de un 56% de rebasamiento del límite de 51 Cf/100 ml, junto con la identificación de *Salmonella* y *Cryptosporidium* sugiere que el agua de lluvia recogida representa una fuente potencial de enfermedades humanas. El grado de contaminación microbiológica revelado por los organismos indicadores pareció ser superior a las que se encuentran en estudios realizados en América del Norte y Hawai. No obstante, es importante tener en cuenta que el tamaño de las muestras de ambos estudios fue pequeño.

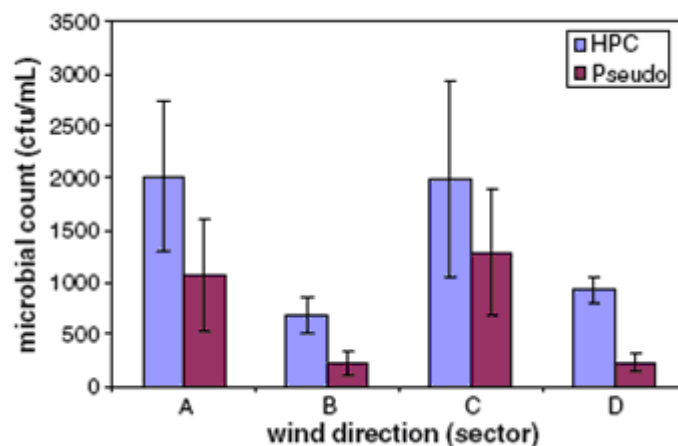
En países como China, que posee una población que corresponde a alrededor del 22% de la población mundial, y posee sólo el 7% de los recursos mundiales de agua dulce, los esfuerzos y mejoras empleadas en el aprovechamiento del agua de lluvia son muy importantes. Así, resulta interesante una investigación realizada en este país<sup>144</sup>, en la cual se realiza un estudio completo de la composición físico-química del agua de lluvia, junto con las bacterias coliformes, con el fin de evaluar la aptitud de este agua para el consumo humano. El muestreo se realizó en tres tipos de lugares con características muy diferenciadas; tejados y patios de casas, laderas y carreteras. En el caso de las bacterias coliformes, el agua recogida en todas las zonas de muestreo resultó ser no apta para el consumo humano.

El trabajo más completo que encontramos en cuanto a microorganismos en agua de lluvia se sitúa en Australia, ya que en este caso no se evalúan únicamente los indicadores microbiológicos con el fin de conocer la calidad del agua, sino que también relaciona las concentraciones bacterianas con

determinados parámetros meteorológicos. Los resultados indicaron que los microorganismos en el aire representan una contribución significativa a la carga bacteriana del agua almacenada en este lugar, y que la carga contaminante total fue influenciada por la velocidad del viento, mientras que el perfil (composición) de la carga variaba con la dirección del viento.

Se determinaron heterótrofos, *Pseudomonas* spp., coliformes totales y coliformes fecales, indicando que los coliformes representan menos del 0,3% del recuento total de bacterias. No se encontraron coliformes en el 17,5% de las muestras. El análisis de regresión de los recuentos medios en cada evento puso de manifiesto una correlación entre los coliformes fecales y totales, y entre HPC y *Pseudomonas* spp. Sin embargo, no se observaron correlaciones entre los coliformes y HPC o *Pseudomonas* spp., lo que sugiere que durante el período de muestreo, el número de coliformes se encontró bajo influencias independientes de las determinadas para otros parámetros microbiológicos. El análisis de HPC frente a los parámetros meteorológicos sugirió una relación inversa con la media de humedad del intervalo seco, y una relación positiva con la velocidad del viento, especialmente durante eventos de tormenta. Una especie que presenta una relación similar con estos parámetros, aunque con una tendencia más débil fue *Pseudomonas*. No hay tal asociación con los parámetros meteorológicos en el caso de los coliformes.

La Figura I.9 muestra los valores medios de HPC y *Pseudomonas* para eventos agrupados en función del viento.



**Figura. I.9.** Valores medios de HPC y *Pseudomonas* para eventos agrupados en función de la dirección del viento.

Se pueden extraer varias conclusiones clave de este estudio:

- 1) Los patrones climáticos, en relación con otros factores tales como la ubicación relativa de las fuentes, pueden influir significativamente en la carga bacteriana del agua de lluvia.
- 2) La carga bacteriana total en este sitio fue en gran medida una función de la velocidad del viento, probablemente debido a una mayor elevación de los organismos de las fuentes y la llegada de más organismos a la superficie de captación por unidad de tiempo.
- 3) El perfil o la composición de la carga resultó ser dependiente de la fuente y por lo tanto influenciada por la dirección del viento.
- 4) Las fuentes de coliformes fecales tuvieron poco impacto en general sobre la carga bacteriana. En términos de los objetivos del estudio, la demostración de la influencia de las variables meteorológicas en la composición bacteriana indica que los microorganismos del aire contribuyen de manera significativa a la carga bacteriana del tanque de agua.

Como consecuencia de la baja calidad del agua de lluvia en lo que al uso como agua potable se refiere, se han desarrollado sistemas<sup>145</sup> y mecanismos para filtrarla y desinfectarla, los cuales suelen ser bastante sencillos, con el fin de que puedan ser utilizados a nivel doméstico y aprovechar de este modo el agua proporcionada por la lluvia.

### **3.2. Deposición seca: partículas sedimentables**

La materia sedimentable está constituida por partículas, presentes en el aire, que se depositan por acción de la gravedad (deposición seca).

Los efectos de la materia sedimentable atmosférica sobre el medio ambiente son muy diversos. Las partículas sedimentables deterioran los bienes de uso sobre los que se depositan, empobrecen el paisaje y pueden producir contaminaciones considerables en suelos y plantas. Hay que tener presente

que la composición química de la materia sedimentable es muy diversa, y que si bien algunos elementos constituyentes de ésta pueden considerarse como nutrientes o trazadores en mecanismos de transferencia, varios de ellos pueden catalogarse como contaminantes tóxicos potenciales<sup>146</sup>.

La deposición de partículas sobre superficies de edificios, metales etc., afecta no solamente a la estética de los mismos, sino que en ocasiones, al producir un ataque químico superficial, puede dar lugar a su deterioro.

El suelo y las plantas, que constituyen la base de la cadena alimentaria del hombre, son los principales receptores de la materia sedimentable. Es, por tanto, de especial importancia, el estudio de la deposición atmosférica de constituyentes tóxicos. Con frecuencia, la capacidad de eliminación por los vegetales y el efecto de lavado en los suelos es inferior a la deposición que se realiza sobre los mismos, dando lugar a una considerable y paulatina acumulación de dichos contaminantes en suelos y plantas.

### **3.2.1. Aspectos generales**

La distribución de tamaño y cantidad de materia recogida en un equipo captador de materia sedimentable depende fundamentalmente de las condiciones meteorológicas del periodo de muestreo (velocidad y dirección del viento, y especialmente de la cuantía y frecuencia de las precipitaciones)<sup>147</sup>.

La mayor parte de la masa de la materia sedimentable<sup>148,149</sup> está comprendida en un rango de 25 a 100 micras, con un diámetro típico de masa media de 50 a 60 micras. No es de extrañar que esto suceda, si se tiene en cuenta que la contribución de las partículas pequeñas a la masa total es mucho menor que la correspondiente a partículas grandes.

La importancia de la deposición seca en el total de los aportes atmosféricos a la superficie terrestre es ampliamente reconocida en todo el mundo. La deposición seca de partículas aporta a los ecosistemas compuestos acidificantes tales como  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ , así como cationes básicos y metales

traza. Así, mientras que algunas partículas contribuyen a la acidificación y los procesos de eutrofización, otras, tales como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , desempeñan un papel importante en la neutralización de ácidos y en el ciclo de nutrientes.

Es un hecho ampliamente documentado que las trazas de metales de transición, como el Fe, Mn, Co, Zn, Cu y Ni son nutrientes esenciales para la biota marina. En los océanos remotos, especialmente en las zonas de los océanos abiertos con altas concentraciones de nitratos y bajas concentraciones de clorofila, las deposiciones atmosféricas son una fuente vital de Fe biodisponible y oligoelementos, capaces de lograr la estimulación biológica.

La deposición seca proporciona generalmente la mayor contribución al total de metales pesados; la proporción promedio entre los flujos de deposición seca y húmeda son los siguientes: Cd 3,6; Cr 5,9; Cu 4,8; Ni 4,9; Pb 6,9; V 5,1; Zn 5,3. Estos resultados confirman la importancia de la deposición seca, que fue descuidado durante mucho tiempo en los estudios científicos sobre los contaminantes del aire. Por lo tanto, se puede afirmar que los flujos de deposición seca son casi siempre predominantes sobre los de deposición húmeda, pudiendo observar excepciones sólo en los meses particularmente lluviosos.

### **3.2.2. Fracción soluble**

La importancia de distinguir las fracciones soluble e insoluble en la deposición seca radica en las siguientes consideraciones. Se ha encontrado una relación directa entre la medida en que un metal traza es soluble en agua y la medida en que se lleva a cabo en la fracción intercambiable de un aerosol. La liberación de metales traza de las partículas en las aguas naturales se produce en pocos minutos. Además, como una primera aproximación, la fracción biodisponible, (la más interactiva con los organismos vivos) es a menudo descrita como un aporte atmosférico que queda disuelto en la capa de agua natural, que incluye los materiales disueltos en el agua de lluvia y la fracción soluble de la deposición seca.



La solubilidad de los elementos de la deposición seca se espera que sea muy diferente que en la húmeda, debido a las diferencias en su origen, composición, estructura y la interacción con las matrices orgánicas e inorgánicas.

En la Tabla I.9 se muestran los resultados obtenidos en trabajos realizados en la ciudad de Sevilla<sup>150</sup> en el año 1.983. Podemos observar que los sulfatos, los cloruros y el calcio son los constituyentes mayoritarios de las muestras analizadas, superando entre ellos más del 50% del total de la composición de los mismos. Estos resultados, sobre todo en lo concerniente a sulfatos y calcio, son acordes con los obtenidos en otros estudios<sup>151</sup>.

**Tabla I.9.** Composición de la fracción soluble de la materia sedimentable en la ciudad de Sevilla.

Sustancia iónica	Deposición seca (mg m <sup>-2</sup> día <sup>-1</sup> )
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	25,4
Cl <sup>-</sup>	16,9
Ca <sup>2+</sup>	13,0
Na <sup>+</sup>	4,5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3,4
K <sup>+</sup>	2,3
Mg <sup>2+</sup>	1,1
F <sup>-</sup>	0,25

Las concentraciones de sulfatos, nitratos y potasio difieren de unos puntos a otros. En cambio, las concentraciones de calcio son bastante semejantes en los diversos puntos de muestreo, lo que parece indicar que, al menos, una parte considerable de dicho elemento es de origen natural. Se observa una disminución apreciable en la concentración de algunos constituyentes en aquellos periodos en los que, como consecuencia de las limitaciones de consumo de agua establecidas en la zona, diversas factorías disminuyeron su producción.

El papel de la lluvia es de gran importancia en los niveles de materia sedimentable recogida, y muy particularmente en los de la fracción soluble, sobre todo en lo concerniente al sodio. La relación entre la fracción soluble e insoluble en períodos de sequía es del orden de 0,4, mientras que esta pasa a ser del orden de 1,5 cuando se producen precipitaciones atmosféricas considerables.

En lo que a metales traza se refiere, son pocos los estudios en los que estos han sido determinados en la fracción soluble de la deposición seca. No obstante, estudios llevados a cabo en Italia<sup>53</sup> determinaron los metales traza correspondientes a las fracciones soluble e insoluble en ambas deposiciones, seca y húmeda.

En la Figura I.10 podemos observar las deposiciones de metales traza en las fracciones soluble (barras blancas) e insoluble (barras negras) de la deposición seca, así como las variaciones temporales que estas experimentan. En estas gráficas podemos observar claramente la gran diferencia que existe entre las fracciones soluble y la insoluble de la deposición seca, predominando todos los metales pesados en la última fracción. De ahí que la mayoría de trabajos de investigación centren su objetivo en el estudio de la fracción insoluble.

En la deposición seca, los metales muestran el siguiente orden de disminución de la solubilidad<sup>53</sup>: Cd > Cu > Zn > V > Ni >> Pb > Cr. La secuencia es similar a la identificada en la deposición húmeda y concuerda muy bien con la solubilidad en agua de mar observada de los oligoelementos presentes en los aerosoles atmosféricos.

Las correlaciones entre los metales pesados en las fracciones solubles de la deposición seca y húmeda dependen estrictamente de su solubilidad, formando dos grupos muy diferentes; los más solubles y los más insolubles.

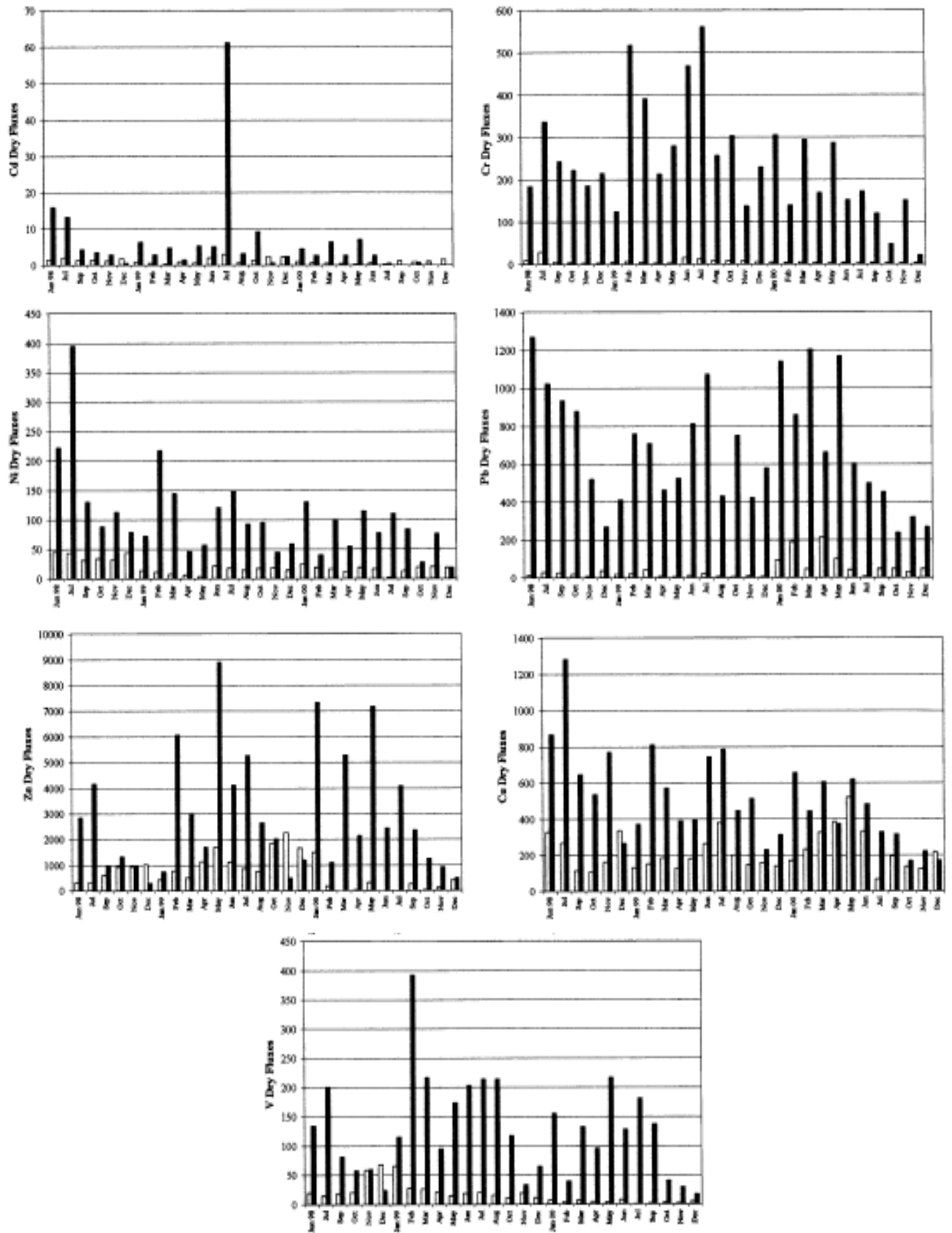


Figura I.10. Comparación de los niveles de metales entre las fracciones soluble e insoluble de la deposición seca.

### 3.2.3. Fracción insoluble

El flujo de los elementos de la corteza, magnesio, aluminio y hierro, presentaron un promedio de uno o dos órdenes de magnitud más altos que el flujo de elementos antropogénicos<sup>152</sup>.

En ocasiones, el orden de los flujos fue Ca> Fe> Mg> Zn> Cu> Mn> Pb> Ni> Cr> Co> Cd<sup>153</sup>. Las concentraciones superiores de los elementos traza de la corteza, junto con los elementos antropogénicos, indican que la resuspensión del polvo del suelo debido al tráfico tuvo un fuerte efecto en la composición química de los aerosoles atmosféricos.

En la Tabla I.10 podemos observar los flujos de deposición seca promedio de varios metales en diferentes lugares del mundo:

**Tabla I.10.** Metales traza en la deposición seca en distintos países.

Summary of average trace element deposition fluxes ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )

Metal	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Mg	2499	—	—	520±1800	3100±2450	—	—	—	3530±3375
Ca	6988	6300±2300	—	—	43 100±31 500	—	—	—	24230±23790
Fe	3208	—	1184	—	12090±6970	—	—	240	8008±7710
Mn	110	—	30	21±46	135±181	—	—	6	171±170
Cr	53	—	<1	1±1	16±17	—	47	1	61±68
Co	—	—	—	—	—	—	—	—	8±6
Ni	—	110±150	—	—	129±104	—	34	1	127±106
Cu	190	—	1	31±35	124±90	15±35	30	3	195±210
Zn	730	200±130	5	51±46	1910±860	82±87	120	9	1004±908
Cd	12	—	<1	—	24±29	<1	1	—	3±3
Pb	127	200±130	4	23±59	220±210	12±8	31	5	153±196

<sup>a</sup> Fang (1992), fluxes were measured with greased surfaces in Chicago, IL, USA.

<sup>b</sup> Yi et al. (2001a), fluxes were measured with greased surfaces in Seoul, S. Korea.

<sup>c</sup> Herut et al. (2001), fluxes were estimated by using deposition velocities and concentrations in Maagan Michael, Israel.

<sup>d</sup> Yi et al. (2001b), fluxes were measured with greased surfaces in South Haven, USA.

<sup>e</sup> Odabasi et al. (2002), fluxes were measured with greased surfaces in Izmir, Turkey.

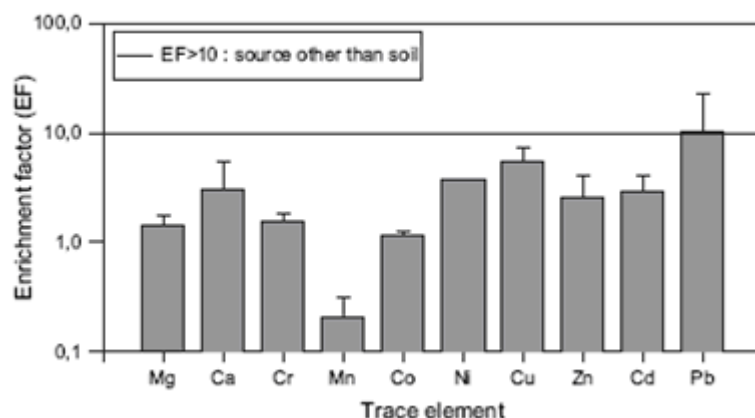
<sup>f</sup> Momani et al. (2000), fluxes were measured with PE surfaces in Amman, Jordan.

<sup>g</sup> Morselli et al. (2004), fluxes were measured with a DDAS sampler in Tor Paterno, Italy.

<sup>h</sup> Chester et al. (1999), fluxes were measured with PE surfaces in Cap Ferrat, France.

<sup>i</sup> This study, fluxes were measured with greased surfaces in Bursa, Turkey.

En cuanto a los valores obtenidos para el Factor de Enriquecimiento, el orden obtenido en diversos casos fue similar al siguiente: Pb> Cu> Ni> Cd> Ca> Zn> Cr> Mg> Co> Mn. En la Figura I.11 podemos observar los factores de enriquecimiento obtenidos en el caso de algunos metales. En las muestras de deposición seca, todos los elementos, excepto el Pb mostraron una media no enriquecida.



**Figura I.11.** Factores de enriquecimiento para los metales en las partículas sedimentables.

En la fracción insoluble de la deposición seca, también se han llevado a cabo determinaciones de diferentes **compuestos orgánicos**, como ácidos grasos o alcanos<sup>154</sup>, pero sin duda, los que despiertan más interés por su toxicidad potencial son los bifenilos policlorados (PCBs) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs).

En la Tabla I.11 podemos observar los niveles de PCBs obtenidos en la fracción insoluble de la deposición seca en distintos países<sup>155</sup>:

**Tabla I.11.** Deposición seca de PCBs en distintos países.

Particle phase PCB dry deposition fluxes ( $\text{ng m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ )		
Location	Flux	References
Mould Bay, Canada	2	Gregor et al. (1996)
Around Saginaw Bay, USA	17	Murphy et al. (1981)
Eastern Atlantic Ocean	1.7	Drooge et al. (2001)
South Heaven, MI, USA	140 <sup>a</sup>	Franz et al. (1998)
Offshore Chicago, IL, USA	60 <sup>a</sup>	Franz et al. (1998)
Waukegan, IL, USA	120	Murphy et al. (1981)
Paris, France	80	Grainer and Chevreuil (1997)
Tainan, Taiwan	4730	Lee et al. (1996a)
Chicago, IL, USA	190 ± 80	This study

<sup>a</sup>Geometric mean.

Podemos observar que los valores más elevados de PCBs en la deposición seca se presentan en Taiwan con gran diferencia, seguidos de distintas zonas de Estados Unidos.

A continuación, en la Figura I.12 se muestran los niveles de deposición seca de PAHs en distintas localizaciones geográficas<sup>156</sup>:

**Tabla I.12.** Deposición seca de PAHs en distintas partes del mundo.

Dry deposition fluxes of PAHs associated with particles ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )

PAH compound	Odabasi et al. (1999a)	Franz et al. (1998)	Franz et al. (1998)	Poor et al. (2004)	Golomb et al. (1997)	Sheu et al. (1996)	This study
FLN	4.2	0.11	0.005	0.01	0.01	2.1	0.14
PHE	47.1	1.56	0.060	0.04	0.21	2.8	0.71
ANT	1.6	0.19	0.008		0.02	3.3	0.05
FL	25.5	2.71	0.106	0.01	0.27	2.0	0.54
PY	22.9	2.24	0.077	0.01	0.21	3.9	0.36
BaA	7.0	1.09	0.025		0.07	4.1	0.11
CHR	9.1	1.88	0.094		0.12	2.1	0.29
BbF	9.6	2.91 <sup>a</sup>	0.114 <sup>a</sup>		0.10	9.4	0.11
BkF	8.6			0.01	0.10	6.0	0.10
BaP	7.7	1.10	0.049		0.07	7.2	0.08
IcdP	6.3	0.77	0.031		0.08	8.9	0.08
DahA		0.33	0.017		0.01		0.02
BghiP	5.4	0.99	0.048		0.07	7.5	0.13
Total	155.00	15.88	0.63	0.08	1.36	59.30	2.70
Place	Chicago, USA	Chicago, USA	Lake Michigan, USA	Tampa Bay, USA	Massachusetts Bay, USA	Residential, Taiwan	Merinos, Bursa, Turkey

<sup>a</sup>BbF + BkF.

Podemos observar que los mayores valores de PAHs en la deposición seca se encuentran en Chicago (Estados Unidos), seguidos de los de Taiwan. Sin embargo, los menores valores se presentan en el Lago Michigan, también situado en Estados Unidos.

En lo que a los diferentes PAHs estudiados se refiere, podemos comprobar que existe una gran variabilidad, no observándose el predominio de un mismo PAH en todas las zonas estudiadas.

#### 4. LA ZONA DE INFLUENCIA MAREAL DEL RÍO GUADALQUIVIR

Dado que el presente trabajo de investigación se ha realizado en la zona de influencia mareal del Río Guadalquivir, en el presente apartado se realiza una descripción de sus características.

Se entiende por estuario<sup>157</sup> (del latín *aestuarium*: *aestus*, ardor, hervor, fuego, marea) la masa de agua que penetra en un valle fluvial o glacial hasta donde se deja sentir la marea. Los estuarios son el resultado de la interacción de olas, mareas, y aportes fluviales, con modificaciones derivadas de los cambios en el nivel del mar y el clima. Su estudio y comprensión requieren análisis multidisciplinarios, algunos de los cuales recogemos en este apartado.

Usualmente los estuarios se dividen en tres tramos:

- 1) Bajo estuario dominado por los agentes marinos en conexión con el mar abierto.
- 2) Una sección media sujeta a una mezcla de agua dulce y salada.
- 3) Una sección fluvial caracterizada por agua dulce pero sujeta a la acción de la marea.

En la Figura I.12 podemos observar una vista aérea del Estuario del Guadalquivir:



**Figura I.12.** Vista aérea del Estuario del Guadalquivir.

#### 4.1. Descripción de la zona

El Río Guadalquivir nace en la Cañada de Aguafría, a 1.400 metros sobre el nivel del mar, en el término del municipio de Quesada, en la Sierra de Cazorla (Jaén), discurre por las provincias de Jaén, Córdoba y Sevilla y desemboca por Sanlúcar de Barrameda, en la provincia de Cádiz. Entre Sevilla y la desembocadura, se sitúa una amplia zona húmeda: las Marismas del Guadalquivir. Es el quinto río por longitud de la Península Ibérica.

El Río Guadalquivir drena una cuenca de 57.000 km<sup>2</sup> y forma un amplio estuario<sup>158</sup> (1.800 km<sup>2</sup>), cerrado parcialmente por flechas litorales. Podemos definir el Estuario del Guadalquivir como un cuerpo de agua semicerrado en conexión con el mar abierto donde se produce una mezcla activa entre agua salada y agua dulce proveniente de la cuenca.

El estuario o zona de influencia mareal del Río Guadalquivir se localiza al Suroeste de la Península Ibérica, desde la desembocadura en Bonanza-Sanlúcar de Barrameda (Cádiz) hasta la presa de cabecera en Alcalá del Río (Sevilla). La desembocadura se encuentra en el Golfo de Cádiz, al igual que otros estuarios atlánticos como el Guadiana o el Tinto-Odiel. En la Figura I.13 podemos observar su localización geográfica.



Figura I.13. Situación geográfica del Estuario del Guadalquivir



En cuanto a las localidades que podríamos encuadrar dentro del estuario o zona de influencia mareal del Río Guadalquivir, resulta difícil delimitar geográficamente dicho área. En los procedimientos de Evaluación de Impacto Ambiental de la “Solución sostenible de la zona arrocera de las Marismas del Guadalquivir”<sup>159</sup> se ha optado por establecer un área de estudio que incluye básicamente, por un lado, la superficie ocupada por las actuaciones, y por otro, una banda de anchura variable a lo largo del estuario del Río Guadalquivir, desde Alcalá del Río hasta la desembocadura.

En concreto, el área comprende parte de 22 municipios, 19 de la provincia de Sevilla, 2 de Cádiz y 1 de Huelva, y que son los siguientes:

- Los municipios de Sanlúcar de Barrameda y Trebujena en la provincia de Cádiz.
- El municipio de Almonte en la provincia de Huelva.
- Los municipios de Alcalá de Guadaíra, Alcalá del Río, La Algaba, Aznalcázar, Camas, Carmona, Coria del Río, Dos Hermanas, Gelves, Isla Mayor, Lebrija, Palomares del Río, La Puebla del Río, La Rinconada, San Juan de Aznalfarache, Santiponce, Tomares, Villanueva del Río y Minas en la provincia Sevilla, así como Sevilla capital.

En los siguientes subapartados se describe esta gran zona de influencia mareal desde sus más diversos aspectos (físicos, geológicos, climatológicos, hidrológicos, económicos y medioambientales).

## **4.2. Características geológicas**

A continuación se describen el encuadre geológico, la evolución geológica y la geomorfología de la zona de influencia mareal del Río Guadalquivir.

### **➤ Encuadre geológico**

El área de estudio se enmarca en el extremo sur-occidental de la cuenca neógenacuaternaria del Valle del Guadalquivir<sup>159</sup>. Presenta una composición

geológica de materiales muy recientes -pliocuaternarios- que sólo han sufrido pequeñas dislocaciones neotectónicas ligadas a la subsidencia de la cuenca.

Los estudios cartográficos permiten individualizar esta parte de la depresión del Guadalquivir como una unidad geológica relativamente independiente -Cuenca de Doñana- teniendo en cuenta el importante desarrollo sedimentario asociado al Plioceno y al Cuaternario.

Estos materiales sedimentarios, con grados de compactación variable, se disponen horizontal o semihorizontalmente. Tienen su origen en los sucesivos depósitos marinos, fluviomarinos, fluviales y finalmente lacustre secuenciales en la historia geológica del Bajo Guadalquivir. Por tanto, la cuenca está constituida por depósitos marinos, de edad neógena, recubiertos por sedimentos de origen continental de edad pliocena y cuaternaria.

La zona de estudio queda delimitada en la parte septentrional por terrenos antiguos de la Meseta, en el borde Este meridional por el frente olistostromático (constituido por sedimentos de edades y litologías diversas) y al Oeste por depósitos de arenas de potencia variable y discordante que se sitúan sobre una base de margas azules y de limos basales.

Estas arenas tienen un origen variable iniciándose con depósitos fundamentalmente marinos con alguna influencia eólica y fluvial. La progresión depositaria de arenas pasa posteriormente por facies torrenciales de carácter deltaico y deposición eólica del cuaternario medio.

### ➤ **Evolución Geológica**

El estuario actual y las Marismas del Guadalquivir son el resultado evolutivo de una gran bahía marina (Golfo Tartésico) situada en la desembocadura antigua del Guadalquivir<sup>160</sup>. Las Marismas del Guadalquivir y Doñana representan la última fase del relleno de ese Golfo, que 4000 años a.C. estaba precedido por un lago fluvial poco profundo (Lago Ligor), rodeado de una zona de inundación de ambiente palustre (Figura I.14). El Parque Nacional de Doñana es también el resultado de esa evolución a lo largo de miles de años.

Diversos equipos científicos de las Universidades de Huelva, Sevilla y Barcelona han corroborado con sus investigaciones geológicas las crónicas del historiador romano Estrabón que en su obra "Geographica", escrita entre los años 29 y 7 a.C., describe el estuario como un lago (Lacus Ligustinus) donde convergían dos corrientes fluviales principales separadas por una isla central, en la que habría estado situada la antigua Tartessos.



Figura I.14. Estuario del Guadalquivir 4000 años a.C.

- ***Evolución reciente del estuario del Guadalquivir***

La formación de la mayor parte de los materiales que afloran en superficie y configuran los terrenos del Bajo Guadalquivir es una acción geológicamente reciente, cuyo proceso principal ha consistido en la colmatación del antiguo Estuario del Guadalquivir, hecho que arranca entre el Plioceno y el Cuaternario y dura hasta nuestros días<sup>159</sup>.

Durante el Villafranquiense, en las puertas del Cuaternario, tienen lugar la emersión de la costa y seguidamente, en el Plioceno, se producirá la denudación de los relieves ya formados mediante una erosión pluvial-torrencial. Según Gavala, los ríos Odiel, Guadalquivir y Guadalete “barrieron” prácticamente los depósitos pliocénicos hasta llegar a formar un estuario común en el que fueron acumulándose los depósitos continentales.

La costa se desarrollaría, en este periodo, en las proximidades de los actuales núcleos de Palos de la Frontera, La Palma del Condado y Sanlúcar la Mayor por la margen derecha del río y Utrera, Las Cabezas y Puerto Real por la izquierda. En medio del estuario emergían algunos islotes como San Fernando, El Puerto de Santa María y Chipiona. En esta época, lo que hoy forman los solares de Sanlúcar de Barrameda, Pilas, Almonte e Hinojos, estaba cubierto por las aguas. Los materiales arenosos arrancados fueron depositándose en las márgenes del estuario, coronando la antigua plataforma costera hasta formar una línea de costa más o menos consolidada.

Con la transgresión grimaldiense-flandriense, a fines del Pleisteceno, la línea de costa avanza hasta las inmediaciones de El Rocío, continuándose por el escarpe del Aljarafe al Norte, y al Sur vendría a coincidir aproximadamente con las elevaciones del entorno de Lebrija y Trebujena.

Una sucesión de barras arenosas irán consolidándose y cerrando paulatinamente la boca del estuario entre las desembocaduras de los ríos Tinto-Odiel y del Guadalquivir, ya desligados. Se configura así el frente costero del Asperillo hasta Torre la Higuera y el que se extiende al Sur, entre Sanlúcar de Barrameda y El Puerto de Santa María.

Las formaciones costeras de acumulación van creciendo, favorecidas por las corrientes marinas, en forma de flecha litoral hacia el Sur hasta terminar por cerrar el estuario, que tendrá lugar ya en época histórica. Posteriormente al cierre definitivo del estuario, tuvo lugar el relleno del lago con los suelos de marismas y la instalación del sistema de dunas móviles que avanzan hacia el interior, proceso que perdurará hasta la actualidad.

### ➤ **Geomorfología**

La configuración de este espacio se produce a lo largo del neógeno y cuaternario siendo en los últimos 20.000 años cuando los cambios se suceden con más intensidad<sup>159</sup>.

Los procesos morfogenéticos se caracterizan por la complejidad que presenta su estudio, ya que son procesos muy recientes que aparecen con gran rapidez. Sin embargo, quedan bien definidos los dominios morfogenéticos marino y continental definitorios del paisaje general.

La zona presenta una topografía baja, con el relieve llano y suave típico de las marismas, sólo roto por las suaves ondulaciones morfotopográficas de las dunas al Suroeste, las estribaciones de la cornisa del Aljarafe al Norte y la extensa plataforma semiplana del S-SE, con altitudes que fluctúan entre los 40-80 m, escalonándose de forma suave hacia la marisma.

La historia geomorfológica reciente de las marismas del Guadalquivir se caracteriza por generarse en un territorio de acentuado dinamismo. Así se suceden los procesos erosivos sobre los depósitos plioleístocénicos y los de deposición costera y estuarina.

La gran extensión de las Marismas del Guadalquivir presenta un relieve poco marcado de una impresionante horizontalidad, donde la existencia de pequeños microrrelieves y el dominio del agua, como factor modelador de su fisonomía, son los elementos a destacar.

Los microrrelieves provocan cambios ambientales localizados, creándose un sistema muy diverso con zonas de distinta vegetación, fauna y productividad. La variación topográfica de estos microrrelieves pasa de una marisma alta 5-6 m situada en la margen izquierda del Guadalquivir, a una marisma media entre 2-3 m situada la Noroeste y una marisma baja inferior a los 2 m que se extiende por el Sur y Suroeste.

El agua es el principal agente modelador de la estructura actual de las marismas, donde la red de drenaje ha creado numerosos brazos meandriformes debido a la falta de desnivel entre el curso y el nivel base. De esta forma se ha facilitado la deposición de limos y arcillas que constituyen el relleno de la marisma.

Los cambios naturales en los cauces y zonas de inundación por la colmatación progresiva de las marismas han generado variaciones microtopográficas que se traducen en las actuales vetas, paciles, lucios y caños. Los primeros corresponden a zonas elevadas que representan cordones de sedimentación localizados en las márgenes de los antiguos cauces. Los lucios son zonas de gran extensión con agua mas ó menos permanente y localizadas entre los caños, que se corresponden con antiguos cauces del río

que cruzaban la marisma y que ahora poseen un alto porcentaje de colmatación.

Actualmente las Marismas del Guadalquivir presentan un modelado definido por los procesos de deposición de sedimentos -arenas, limos y arcillas- de origen fluvial, aunque la actividad antrópica ha provocado variaciones en las inundaciones haciendo que éstas dependan ahora exclusivamente del agua de lluvia, de los arroyos que a ella confluyen, así como de los aportes del acuífero. Todo ello como consecuencia del aislamiento fluvio-mareal al que ha sido sometida la marisma por la desviación de cauces, la construcción de muros y el encauzamiento fluvial.

La construcción de cortas en el Río Guadalquivir, los muros perimetrales de prevención de avenidas y el aprovechamiento agrícola de las marismas han marcado la evolución geomorfológica actual de la zona de estudio. De esta forma se ha provocado la colmatación acelerada de caños, la desecación de zonas que ya no sufren inundación fluvio-mareal, y el aumento notable de la potencia erosiva del río que obstaculiza el nacimiento y el desarrollo de los bajos.

Según afirman algunos autores<sup>161</sup>, se puede establecer una predicción evolutiva para el actual Estuario del Guadalquivir, común a casi todos los estuarios mareales, que inevitablemente se debe de producir, salvo modificaciones humanas.

Debido al cambio climático, a lo largo del siglo XXI se ha iniciado un nuevo episodio de ascenso marino que en el presente siglo podría suponer otros 10-15 cm, cifra muy significativa para un litoral de relieve tan escaso. No obstante es bastante probable que el proceso de colmatación de las marismas continuará avanzando. Su evolución natural, también en este caso ayudada por la mano del hombre, nos dice que Doñana se encuentra en un estado de madurez avanzada, sin llegar a la vejez.

Cuando la colmatación total llegue, que puede ser muy pronto, el paisaje se transformará en una amplia planicie costera desecada, sin marismas, por donde avanzarán las dunas hacia el interior del continente. La desembocadura del Guadalquivir será toda fluvial, con escasa influencia mareal, y avanzará

hacia el mar, creando una punta deltáica que se desplazará lentamente hacia el suroeste, adosada a poniente a la actual Punta de Malandar del litoral entre Sanlúcar de Barrameda y Chipiona a levante, transformando el aspecto actual del territorio.

### **4.3. Características climatológicas**

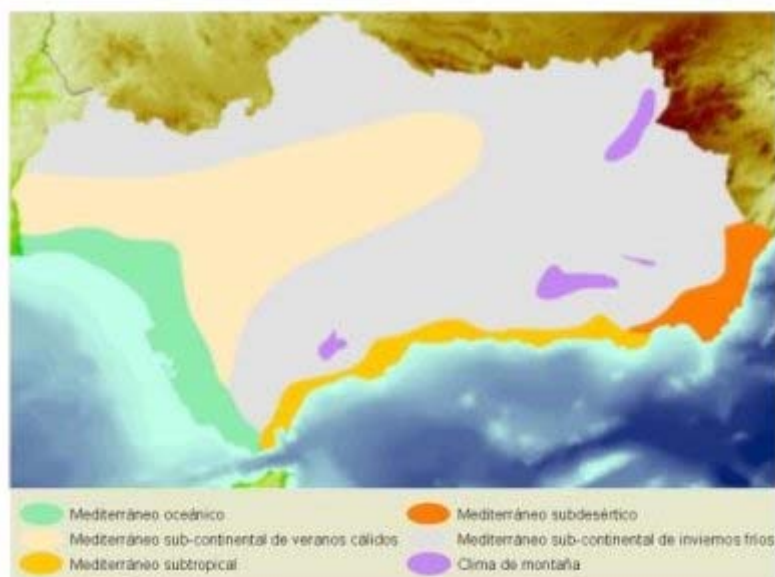
La variabilidad del clima en Andalucía se debe fundamentalmente a la del propio medio natural que, condicionado por factores como la posición geográfica y la complejidad orográfica, se caracteriza por sus múltiples matices.

El clima mediterráneo, asociado habitualmente a la región andaluza, se ve influenciado por factores muy diversos derivando en subtipos oceánicos, continentales, subtropicales, desérticos e incluso de montaña.

#### **➤ Los tipos climáticos en Andalucía**

Si bien a escala mundial o incluso a escala del continente europeo toda Andalucía podría englobarse dentro de un mismo tipo climático: el mediterráneo, una mirada de detalle en su interior permite establecer algunas distinciones entre unos ámbitos y otros, lo que conduciría a una cierta forma de regionalización climática<sup>162</sup>. Esta regionalización partiría de una triple distinción entre climas costeros, climas de interior y climas de montaña. A su vez la fragmentación de cada uno de estos tipos nos ha llevado a establecer un total de seis tipos climáticos para la comunidad andaluza, los cuales se muestran en la Figura I.15.

En este mapa podemos observar cómo el clima correspondiente a nuestro área objeto de estudio sería el clima Mediterráneo subcontinental de veranos cálidos en las zonas interiores del Valle del Guadalquivir y el clima Mediterráneo oceánico en toda la costa atlántica.



**Figura I.15.** Tipos de climas en Andalucía.

➤ **Clima mediterráneo subcontinental de veranos cálidos**

Ya en el interior de la región nos encontramos con este tipo de clima, que corresponde al área del interior del Valle del Guadalquivir, donde la penetración de la influencia oceánica por el oeste tiene lugar preferentemente en invierno, pero no tanto en verano<sup>163</sup>. En esta última estación tiende a imponerse un régimen de levante en la región, asociado a una fuerte subsidencia del aire generada por la presencia de una manifestación muy intensa del anticiclón de las Azores; en esas condiciones las influencias oceánicas se reducen al máximo y ello explica el carácter muy cálido y seco de los veranos de esta zona. De hecho, este es el rasgo que mejor define lo peculiar de esta región, donde las temperaturas medias de julio y agosto superan los 28°, produciéndose, además, estos elevados valores en virtud de unas temperaturas máximas muy altas, que superan casi siempre los 35° y con una frecuencia nada desdeñable los 40°. Los inviernos, aunque son suaves por la penetración de las influencias oceánicas, son algo más frescos que en las zonas costeras y ello determina un aumento de la amplitud térmica anual respecto a los climas mencionados anteriormente. A continuación se muestran algunas de las gráficas correspondientes a los datos recogidos en la estación meteorológica de Córdoba-Aeropuerto para el año climatológico 2008-2009:



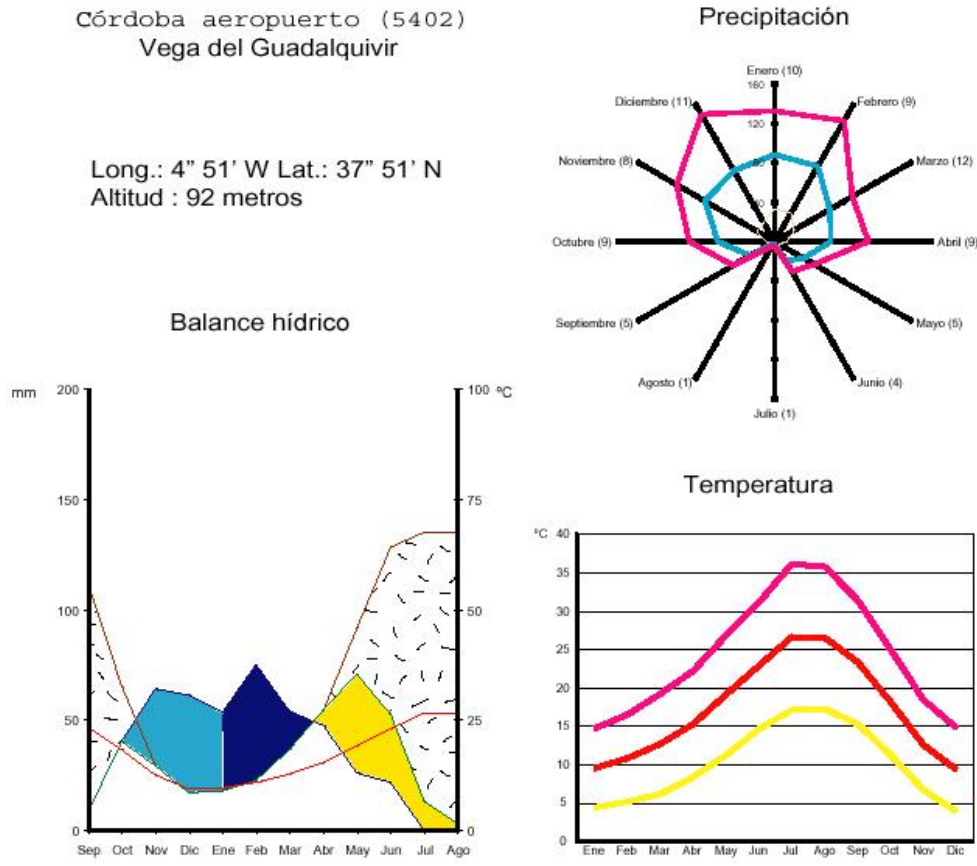


Figura I.16. Gráficos climáticos de la Vega del Guadalquivir<sup>164</sup>.

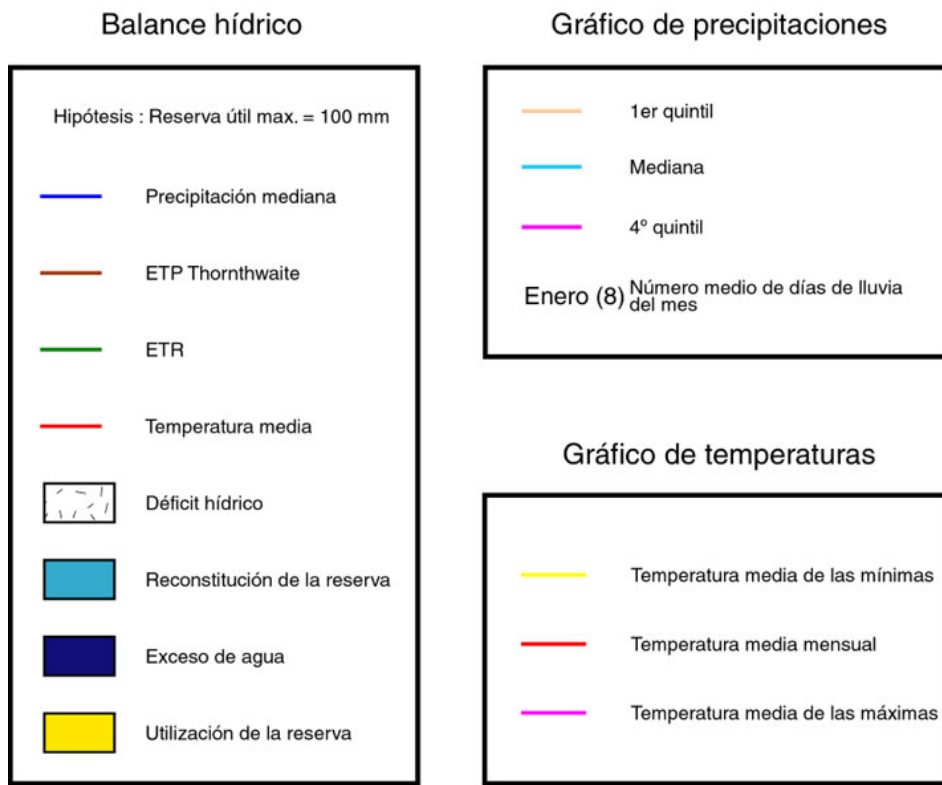
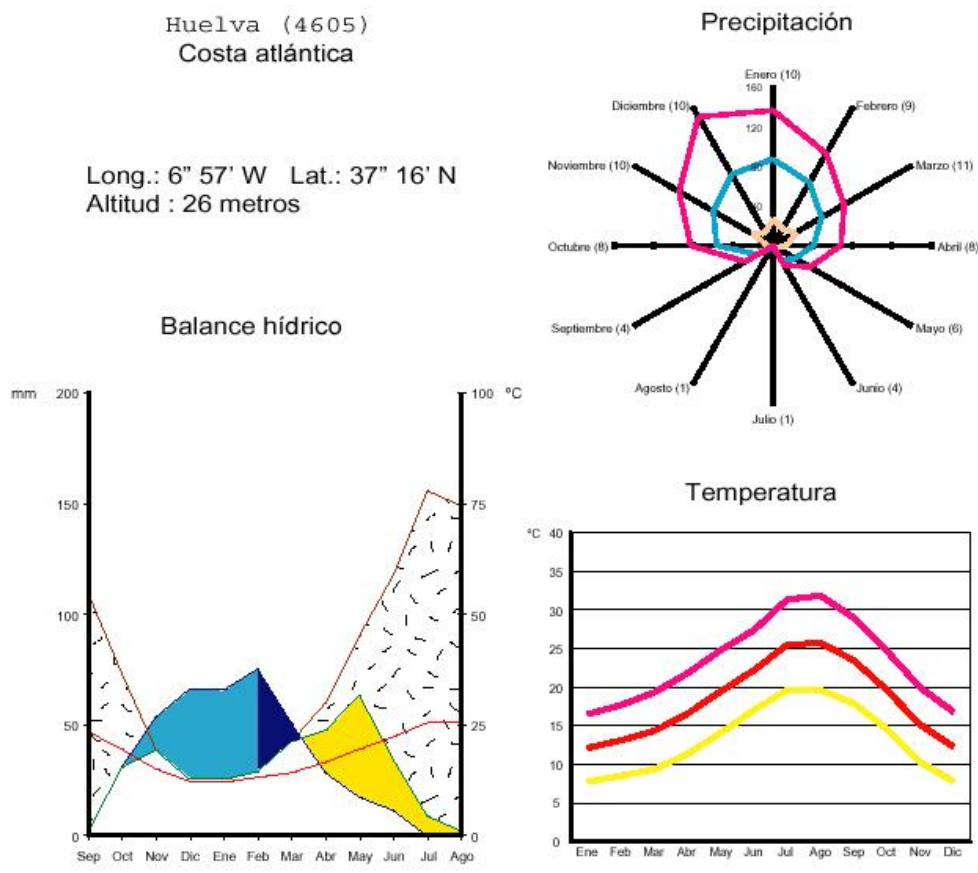


Figura I.17. Leyenda de los gráficos de la Vega del Guadalquivir<sup>165</sup>.

➤ **Clima mediterráneo oceánico de la costa atlántica**

Afecta a toda la costa atlántica andaluza, desde su extremo occidental en Huelva, hasta el Estrecho de Gibraltar<sup>166</sup>. El hecho distintivo de este tipo de clima es la influencia suavizadora del océano, que reduce la amplitud térmica anual, atemperando los inviernos, en los cuales la temperatura media anual se sitúa siempre por encima de 10°, y los veranos, que registran temperaturas medias en torno a 25° y en los que sólo en ocasiones excepcionales se superan los 40° de temperatura máxima.

Las precipitaciones no son demasiado abundantes, situándose entre los 500 y los 600 mm anuales, y en ellas tanto la sequía estival como el predominio de las lluvias invernales son de total evidencia. Es también destacable en este ámbito la elevada insolación, que en algunos lugares supera las 3.000 horas de sol anuales y que justifica la denominación de Costa de la Luz a la porción onubense de esta costa.



**Figura I.18.** Gráficos climáticos de la Costa Atlántica<sup>167</sup>.



Figura I.19. Leyenda de los gráficos climáticos de la Costa Atlántica<sup>168</sup>.

#### 4.4. Características hidrológicas

El Estuario o zona de influencia mareal del Río Guadalquivir se localiza al Suroeste de la Península Ibérica, desembocando en el Golfo de Cádiz, al igual que otros estuarios atlánticos como el Guadiana o el Tinto-Odiel.

El curso fluvial completo del Guadalquivir tiene aproximadamente 650 kilómetros; en cambio su estuario tiene una longitud aproximada de 105 kilómetros, desde la desembocadura en Bonanza-Sanlúcar de Barrameda a la presa de cabecera en Alcalá del Río. Es navegable hasta el Puerto de Sevilla. El canal es mantenido mediante dragados periódicos.

El caudal medio descargado en la presa de Alcalá del Río es de  $100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  aunque en régimen normal no descarga más de  $50 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , excepto en avenidas, en las que puede llegar a superar los  $1.000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Se trata de un estuario convergente, cuya anchura media varía desde unos 800 m en el tramo bajo a unos 200 m presentes estuario arriba. La profundidad media del estuario es de 7 m.

Cuando el Guadalquivir<sup>169</sup> comienza a ser ría y llega a Sevilla, marcha por un cauce excavado en los limos que forman esta parte de su valle. Estos limos, asentados sobre un terreno de marga azul, no tienen naturalmente constantes ni el espesor ni la composición pero sí se puede afirmar que, en el valle, su espesor está alrededor de los 20 metros y que constituyen terrenos de gran fertilidad agrícola pero de escasa resistencia a la erosión. Debido a ello el cauce es divagante con tendencia natural a la formación de meandros que, cuando llegan a ser muy agudos, las avenidas dejan fuera de servicio formando cortas naturales. En consecuencia, el cauce del Guadalquivir a lo largo del tiempo ha cambiado muchas veces de emplazamiento, unas exclusivamente por obra de la naturaleza y otras ayudadas por la acción del hombre, dejando en el terreno madres viejas que el tiempo ha ido colmatando.

El primer afluente que hoy recibe el Guadalquivir aguas debajo de Sevilla es el arroyo Riopudio, por la margen derecha y a la altura de Coria del Río. Este arroyo es muy pequeño y es conocido principalmente por los daños que sus avenidas causan en el pueblo de Coria del Río.

Poco después de recibir a este afluente, el Guadalquivir pasa por la Puebla del Río y llega a la marisma que forma su estuario. Antes éste se dividía en tres brazos, formando así las antiguas islas del Guadalquivir. La Mayor al oeste, entre el cauce central y el llamado Brazo de la Torre, y la Menor al este, delimitada por el Brazo del mismo nombre.

Para favorecer la navegación, la Junta de Obras del Puerto de Sevilla, al final del siglo XIX, favoreció el desarrollo del cauce principal a expensas de los brazos laterales. Para ello suprimió en 1888 un acusado meandro del cauce central mediante la corta de Los Jerónimos, con lo que se formó automáticamente la Isla Mínima a expensas de la Menor. Pero siguiendo el plan de desarrollar más el cauce central se obstaculizó la entrada de las aguas en los brazos laterales, de tal manera que estos se fueron rellenando con la sedimentación natural que se producía en ellos. En consecuencia, las antiguas

islas dejaron de serlo y hoy se accede a ellas por tierra sin dificultad, desde la margen derecha a la Menor y la Mínima y desde la izquierda a la Menor, aunque se sigue dando este nombre a los terrenos que la formaron.

En el Brazo de la Torre tiene su desembocadura el Río Guadiamar, que procede de la Sierra de Aracena y cuya cuenca afluyente es de 1.280 km<sup>2</sup>. En el del Este desembocan: el Caño de Vera, con 330 km<sup>2</sup> de cuenca, que recoge las aguas de las altiplanicies de Dos Hermanas y Utrera; el Salado de Morón, que nace en la Sierra de este nombre y tiene una cuenca de 800 km<sup>2</sup>, y el de Lebrija, que desde la sierra de Gibalbín drena una superficie de 350 km<sup>2</sup>.

A medida que se fueron rellenando los cauces de los brazos de la Torre y del Este aumentaron las dificultades para desaguar los cursos que acabamos de mencionar. Dado su carácter torrencial, el volumen de sus avenidas, que es importante, no podía llegar o lo hacía mal al Guadalquivir y sus aguas inundaban islas y marismas, dejándolas en peores condiciones que las que tenían cuando el Guadalquivir corría por los tres brazos. Esto ya se ha remediado gracias a las obras que para lograrlo ha realizado la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir.

Más abajo de la desembocadura del antiguo Brazo del Este, pero antes de la del Brazo de la Torre, llega al Guadalquivir por su margen izquierda el Caño de Trebujena, que nace también en Gibalbín y discurre prácticamente por el límite de las provincias de Sevilla y Cádiz y recoge una cuenca de 300 km.

El último afluyente del Guadalquivir es el arroyo de la Rocina o Madre de las Marismas. Llega al río por su margen derecha y a sólo 3 km de su desembocadura, donde limitan las provincias de Sevilla y Huelva. Este arroyo recoge una cuenca de 415 km<sup>2</sup>, que corresponde a los pueblos sevillanos y onubenses que se agrupan próximos a la célebre ermita del Rocío.

La salinidad, como en cualquier estuario, varía desde los 35 PSU (Unidades prácticas de salinidad) en desembocadura hasta los 0 PSU de agua dulce en cabecera. La estratificación vertical salina es débil, siendo un estuario bien mezclado.

La pendiente media del cauce en su curso bajo es muy reducida y el río se torna especialmente divagante en su amplia llanura de inundación. Reflejo

de esto son los valores de pendientes que se obtienen aguas abajo de Alcalá del Río.

Entre Alcalá del Río y Sevilla: 0,816 %

Entre la Punta del Verde y la Compañía: 0,25 %

Entre la Mata y Tarifa: 0,0053 %

Estas características unidas a la cota de fondo del cauce convierten al Guadalquivir en una ría hasta Alcalá del Río. A 20 km de la presa de Alcalá, a la altura de Sevilla aproximadamente, la carrera de marea oscila 2,34 m, ya que la cota de bajamar máxima viva equinoccial es de -0,43 m y la cota máxima en pleamar es de 1,91 m.

El carácter meandriforme del Guadalquivir en su tramo de ría ha sufrido grandes cambios con el fin de mejorar su navegabilidad, perdiendo con las sucesivas “cortas” unos 51 km de longitud, convirtiéndose así en un río prácticamente rectilíneo aguas abajo de Sevilla. En el entorno de Sevilla, desde finales del siglo XVIII se han realizado numerosos muros de protección y cortas con el objetivo de evitar las inundaciones.

El origen principal del agua dulce en este tramo del estuario es el Río Guadalquivir y su caudal circulante por la presa de Alcalá del Río, situada a 105 km de la desembocadura. A este caudal se le añaden, aguas abajo de la presa, las aportaciones del Rivera de Huelva.

En la Figura I.20 se muestra el gráfico de caudales medios anuales en Alcalá del Río, mientras que en la Figura I.21 podemos observar la aportación total anual al estuario en Alcalá del Río.

La característica fundamental de la Cuenca del Guadalquivir en cuanto a sus aportaciones es la gran irregularidad que presenta. El histórico de caudales a través de la presa muestra una variación fuerte en el tiempo. No sólo existe una clara variación estacional con caudales más altos en invierno y más bajos en el verano, sino que las diferencias anuales son también muy grandes. En un período seco de varios años, puede que no aparezcan caudales de avenida.

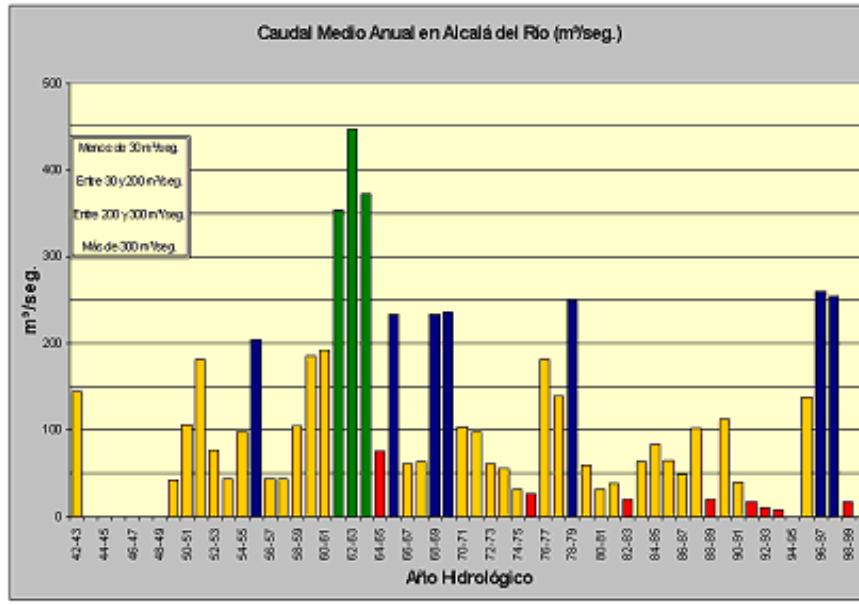


Figura I.20. Caudal medio anual en Alcalá del Río

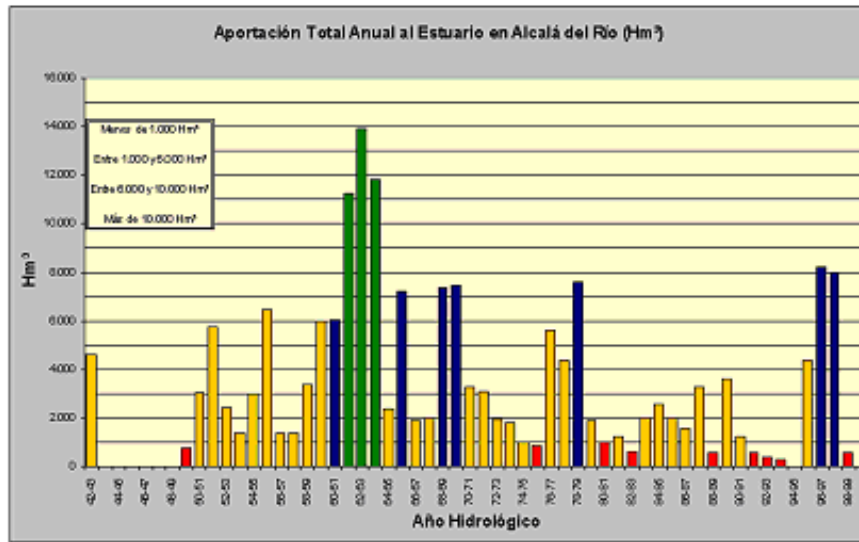


Figura I.21. Aportación total anual al estuario en Alcalá del Río.

➤ **Aguas de Transición**

La Directiva Marco Europea sobre Aguas (DMA) define las aguas de transición como: “masas de agua superficial próximas a la desembocadura de los ríos que son parcialmente salinas como consecuencia de su proximidad a las aguas costeras, pero que reciben una notable influencia de flujos de agua dulce”<sup>170</sup>. Las aguas de transición se encuentran en la confluencia de los ríos con los mares, normalmente en los deltas, estuarios, golfos y bahías. Resulta imposible marcar una línea divisoria entre agua dulce y salada, apareciendo

realmente una zona de transición donde ambas se mezclan. Así el agua dulce penetra en el mar varios kilómetros, mientras que el agua salada se introduce por los ríos del mismo modo.

Igualmente, resulta difícil establecer unos límites a esta zona de transición. Para establecer los límites internos, se toma el espacio que supuestamente se vería inundado por la máxima pleamar en mareas vivas equinociales que queda reflejado por la presencia de la vegetación halófila característica. El límite externo lo marca el límite de las aguas costeras que según la DMA, y dada la complejidad de la metodología, ha optado por utilizar límites fisiográficos.

En las aguas de transición<sup>171</sup> se incluyen las marismas y los estuarios de todos los ríos de la demarcación. En todos los casos se consideran provisionalmente como masas de agua muy modificadas por diversas alteraciones. Las aguas costeras están definidas por tramos de costa.

Las aguas transaccionales de la Demarcación del Guadalquivir se han organizado en 11 masas de agua, que se corresponden con el tronco del río Guadalquivir, desde Alcalá del Río hasta su desembocadura, los brazos existentes al Oeste (Brazo de la Torre) y Brazo del Este, la Dársena de Alfonso XII y el tramo encauzado al final del Río Guadaíra<sup>172</sup>.

La totalidad de las masas de agua de transición de la Demarcación se enmarcan en la Tipología 12 “Estuario atlántico mesomareal con descargas irregulares de río”, según las tipologías definidas para este tipo de agua en la Instrucción de Planificación Hidrológica.

Estas masas han sufrido importantes alteraciones hidromorfológicas que justifican su consideración como masas de agua muy modificadas. En la siguiente figura, resaltadas en azul intenso, se muestra la ubicación de estas 11 masas de agua.

En la Figura I.22 se muestran las masas de transición en el Estuario del Guadalquivir.





**Figura I.22.** Masas de Transición en el Estuario del Guadalquivir.

➤ **Masas de agua artificiales y muy modificadas**

Las masas de agua artificiales son masas de agua superficiales creadas por la actividad humana y las masa de agua muy modificadas son aquellas masas superficiales que como consecuencia de alteraciones físicas producidas por la actividad humana, han experimentado un cambio sustancial en su naturaleza.

Para clasificar una masa de agua como artificial o muy modificada ha de superar una serie de condiciones establecidas en la legislación. El proceso de designación conlleva que se admiten las modificaciones físicas que sufre y se pueden establecer objetivos medioambientales acorde con la situación admitida.

La declaración provisional de Masas de Agua Muy Modificadas (MAMM) se realiza en base al epígrafe 2.2.2.1.1.1.2 de la Instrucción de Planificación Hidrológica relativo a efecto aguas abajo de la MAMM, donde se estima que “se asumirá que el tramo alterado se extiende hasta la confluencia con el primer afluente no afectado por ese mismo tipo de alteración y con

características similares en cuanto a cuenca, caudal u orden de Strahler que el río considerado”.

En el ámbito territorial de la Demarcación del Guadalquivir, se han identificado provisionalmente 122 masas de agua muy modificadas que son en su mayoría embalses y encauzamientos en los ríos o zonas modificadas bajo embalses. De estas masas 54 son embalses o cadenas de embalses consecutivos. En estas 122 masas están incluidas la totalidad de las 11 masas de agua de transición, perteneciendo estas a la Tipología 12 de la IPH “Estuario atlántico mesomareal con descargas irregulares de río”.

En la Demarcación únicamente se ha identificado una masa de agua artificial, la Balsa de Lebrija. Balsa de regulación existente en la zona arrocería del estuario del Guadalquivir, al final del canal de Bajo Guadalquivir. Se trata de una balsa cerrada por cuatro diques con una capacidad de 7,7 Hm<sup>3</sup> y que ocupa una superficie de 300 Ha aproximadamente.

#### **4.5. Ámbito económico, industrial y agrícola**

El Estuario del Guadalquivir ha sido escenario y soporte de actividades económicas desde tiempos inmemoriales. La pesca artesanal y la navegación han estado presentes desde siempre y han evolucionado con el transcurso de los siglos. Hoy, las principales actividades económicas que dependen directamente del Estuario del Guadalquivir son la navegación fluvial, la agricultura de regadío, especialmente el arroz, la pesca y el marisqueo, y la acuicultura<sup>173</sup>.

Esos distintos usos han convivido a lo largo de los siglos; una convivencia no siempre exenta de conflictos, como ocurre por ejemplo en el caso de la polémica existente desde el siglo XVIII en torno a la necesidad de mantener una reserva de caudal para la navegación, en detrimento del uso del agua para el riego<sup>174</sup>.

En el marco de la Planificación Hidrológica de la Demarcación Hidrográfica del Guadalquivir, la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir analiza los distintos usos del agua en el estuario<sup>175</sup> y los principales problemas derivados de ese uso, desde el punto de vista de su impacto sobre la dinámica del estuario y la calidad de sus aguas.

Las administraciones públicas tienen el deber de gestionar de la mejor manera posible el estuario, con el fin de hacer compatibles sus distintos usos y los intereses a veces divergentes que gravitan sobre él; al mismo tiempo, tienen la obligación de resguardar el interés general, que se concreta en la necesidad de preservar y recuperar el buen estado de las masas de agua, en este caso las aguas de transición, tal y como establece la Directiva Marco del Agua.

➤ **La navegación comercial en el Estuario del Guadalquivir**



El tramo final del Río Guadalquivir, desde Alcalá del Río hasta su desembocadura en Sanlúcar de Barrameda, cuenta con influencia mareal. Esto posibilita que el río sea navegable hasta Sevilla, ciudad donde está ubicado el puerto.

**Figura I.23.** Navegación comercial en el Estuario del Guadalquivir

Se trata del único río español con un tráfico fluvial significativo (Figura I.23). Con el fin de optimizar las condiciones de navegabilidad, el cauce original del Río Guadalquivir ha sido altamente modificado, con la realización de sucesivas cortas en este tramo, reduciendo su longitud de 120 km a unos escasos 80 km<sup>176</sup>.

➤ **Actividad actual del Puerto de Sevilla**

El Puerto de Sevilla recibe unos 1.500 buques cada año, en promedio 5 ó 6 por día. El mayor número corresponde a transporte Ro-Ro (roll-on roll-off; tipo de ferry, buque o barco que transporta cargamento rodado como por ejemplo automóviles, camiones o trenes) si bien la mayor capacidad de carga corresponde a los barcos de carga general. Aproximadamente el 20 % de los barcos son de bandera española; destacan también los barcos de bandera holandesa, turca y noruega, además de los de bandera de conveniencia (Antigua y Barbuda fundamentalmente).

En cuanto al tipo de mercancías, aproximadamente el 50 % del volumen movido por el puerto corresponde a graneles sólidos, en particular chatarra de hierro, abonos, cereales, harinas y cemento; la carga de carácter general -en primer lugar, productos siderúrgicos y contenedores- representa aproximadamente el 40 %; el resto corresponde a graneles líquidos, sobre todo aceites y grasas.

Un diferencial importante del Puerto de Sevilla respecto a la práctica totalidad de los puertos del sistema español es su componente logística. Al ser un puerto interior, ha dispuesto de mucho terreno para desarrollar concesiones, al igual que ocurre con otros conocidos puertos interiores en el resto del mundo. En estos momentos, más de 250 empresas están instaladas en el puerto.

#### ➤ **Actividad industrial en la Ciudad de Sevilla**

Además de las actividades del Puerto de Sevilla, es importante tener en cuenta la actividad industrial de la ciudad, ya que esta tiene entidad por sí misma.

En términos económicos, Sevilla es un importante centro comercial de servicios financieros, y junto con el Área Metropolitana un área industrial, donde se está impulsando el desarrollo de nuevas empresas que se ubiquen en los diferentes parques industriales que existen o se están creando.

El parque tecnológico Cartuja 93 ubicado en los terrenos donde se instalaron los pabellones de la Expo-92, ya da empleo a más de 11.000 personas y produce I+D+i por valor de más del 10 % del PIB de la provincia, alojando a más de 300 empresas y entidades (un 70% de las cuales son de tecnologías avanzadas).

A nivel de empresas privadas, la empresa de ingeniería más importante de Andalucía, Abengoa, inauguró el 23 de septiembre de 2009, en la zona de Palmas Altas y a pie de la SE-30, el Centro Tecnológico Palmas Altas, que es el mayor complejo tecnológico empresarial privado del sur de España. Sevilla

poco a poco se está convirtiendo en el tercer centro europeo de la industria aeronáutica, junto a Hamburgo y Toulouse con factorías de la empresa aeronáutica multinacional EADS establecidas junto al Aeropuerto de Sevilla-San Pablo y en Tablada, así como el Parque Tecnológico Aeroespacial de Andalucía Aerópolis, situado en el municipio de La Rinconada, junto a la autovía A4 y al aeropuerto de Sevilla-San Pablo donde se asientan más de treinta empresas auxiliares del sector aeronáutico.

En el año 2008 comenzaron a desarrollarse los trabajos de implantación del tercer parque tecnológico de la ciudad en la zona denominada Villanueva del Pítamo, junto a la UPO (Universidad Pablo de Olavide), Alcalá de Guadaira y la propia ciudad de Sevilla y del cuarto Parque Tecnológico en Dos Hermanas, en la zona del Arco Norte promovido por el ayuntamiento de Dos Hermanas, la Universidad Pablo Olavide, el ayuntamiento de Sevilla y la Junta de Andalucía.

La industria de fabricación de componentes de automóviles está representada por la factoría que FASA-Renault tiene en la barriada de San Jerónimo, donde se ubica una de las mayores y más moderna factoría de cajas de cambio de Europa.

También tiene una importante fábrica de producción el mayor grupo cervecero español y entre los tres mayores de Europa, Heineken, matriz y propietario de la marca Cruzcampo. También es destacable la producción de productos metalúrgicos a través de la factoría de Siderúrgica Sevillana situada en Alcalá de Guadaira, y las factorías del grupo Ros Casares en el puerto.

Después de un largo periodo de crisis se han redimensionado los astilleros y una empresa privada (Astihuelva, S.A) ha asumido su gestión y se ha iniciado de nuevo la construcción de barcos adecuados a las posibilidades técnicas de las instalaciones.

La configuración actual del paso del Río Guadalquivir por Sevilla tuvo una gran transformación con la infraestructura que se desarrolló con motivo de la Exposición Universal de 1992; estas obras supusieron la construcción de

varios puentes que descongestionaron significativamente el tráfico de mercancías en camiones por la ciudad, con la construcción de los puentes del Alamillo y del V Centenario. Asimismo, se recuperó para la ciudad la calle Torneo al eliminar la infraestructura ferroviaria que había en la zona.

La actividad industrial relacionada con el Río Guadalquivir la constituyen los astilleros, donde se construyen barcos de acuerdo a las limitaciones de navegabilidad del río, y que dan trabajo a un buen número de empresas auxiliares.

### ➤ **Pesca y acuicultura**

La zona de Marismas del Guadalquivir y las antiguas salineras constituyen un medio idóneo para el desarrollo de la acuicultura marina, aunque su desarrollo se va condicionado por restricciones de distinto carácter.

Según datos de la Consejería de Agricultura y Pesca, en estos momentos existen 3 empresas instaladas en las Marismas del Guadalquivir dedicadas a la cría de dorada, lubina, lenguado, anguila, lisa, corvina, camarón y langostino en una superficie total de 3.365 hectáreas.

En el año 2007 la producción alcanzó 861.500 kilos, con un valor de 7,47 millones de euros. La producción acuícola del Bajo Guadalquivir aporta el 11% de toda la producción acuícola andaluza.

La acuicultura en la zona se encuentra sometida a diversas afecciones relacionadas con la existencia en ese territorio de diversas figuras de protección y de planeamiento, en las que intervienen un gran número de administraciones.

En la Figura I.24 se muestra una vista aérea de la actividad acuícola en el Estuario del Guadalquivir.



**Figura I.24.** Actividad acuícola en el Estuario del Guadalquivir

➤ **La economía del Estuario del Guadalquivir en cifras**

Basándonos en el anuario<sup>177</sup> estadístico de la Provincia de Sevilla del año 2009, podemos conocer los datos económicos correspondientes a nuestra zona objeto de estudio. Asimismo, podemos realizar también una comparativa general entre los municipios englobados dentro de la demarcación “Bajo Guadalquivir” y Sevilla capital.

**Tabla I.13.** Datos estadísticos del Estuario del Guadalquivir

<b>ACTIVIDAD</b>	<b>BAJO GUADALQUIVIR</b>	<b>SEVILLA</b>
<b>ACTIVIDAD ECONÓMICA. Agricultura</b>		
Superficie de Cultivos Herbáceos (has, 2007)	106.052	2.440
Superficie de secano (2007)	54.720	119
Superficie de regadío (2007)	51.332	2.321
Superficie de Cultivos Leñosos (has, 2007)	9.908	900
Superficie de secano (2007)	4.407	0
Superficie de regadío (2007)	5.501	900

<b>ACTIVIDAD</b>	<b>BAJO GUADALQUIVIR</b>	<b>SEVILLA</b>
Nº de industrias agrarias inscritas en el Registro (2008)	87	60
Superficie declarada de ayudas PAC (has), año 2008	115.331	2.156
Ayudas FAGA concedidas, año 2008 (euros)	78.936.207,09	132.102.773,84
<b>ACTIVIDAD ECONÓMICA. Comercio e Industria</b>		
Nº de establecimientos según nivel de empleo (2008)		
Sin empleo conocido	0	14
Menos de 5 trabajadores	7.578	52.743
De 6 a 19 trabajadores	637	5.310
De 20 a 49 trabajadores	234	1.552
De 50 a 99 trabajadores	55	420
De 100 y más trabajadores	15	309
Inversiones en industria inscritas en el Registro Industrial (euros), 2008	26.722.418	32.765.402
Sociedades mercantiles creadas por tipo (2008)		
Nº de sociedades de Agricultura	13	30
Nº de sociedades de Industria y Energía	23	448
Nº de sociedades de Construcción	84	295
Nº de sociedades de Servicios	91	1.268

Las principales actividades empresariales de la ciudad de Sevilla según CNAE 93 (Clasificación Nacional de Actividades Económicas, año 2005) son las siguientes:

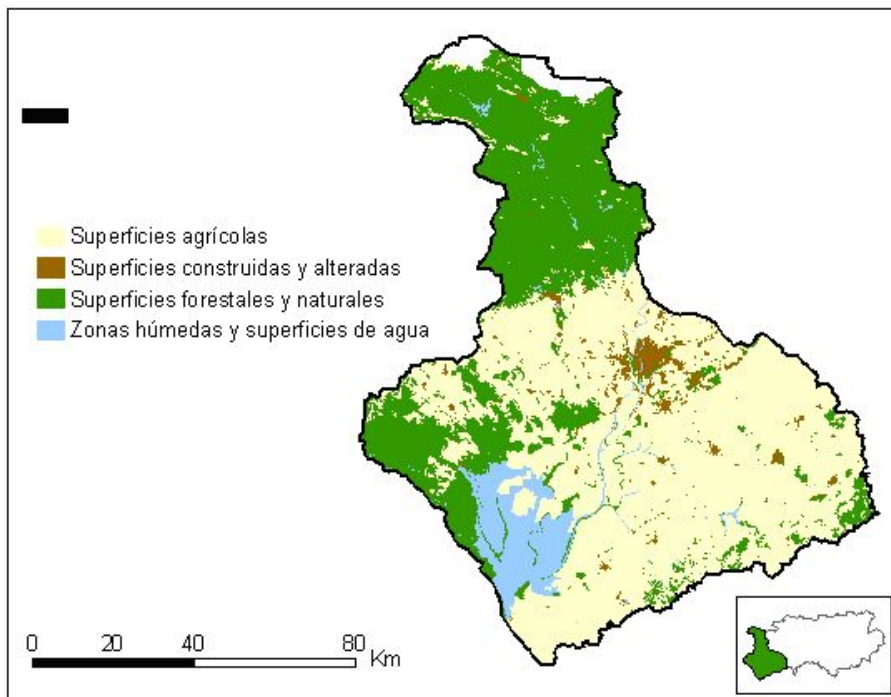


- Actividades Inmobiliarias y de alquiler; servicios empresariales.
- Comercio, reparación de vehículos de motor, artículos personales y de uso doméstico.
- Hostelería.

➤ **Usos del suelo**

La agricultura es el uso preponderante del suelo en el área de influencia del Estuario del Guadalquivir. Las superficies construidas y alteradas corresponden a los núcleos de población, zonas ocupadas por actividades industriales y otros usos relacionados con el asentamiento y desarrollo de las poblaciones en el área del estuario<sup>178</sup>.

En la Figura I.25 se muestran los distintos tipos de superficies que encontramos en el Estuario del Guadalquivir.



**Figura I.25.** Superficies en el Estuario del Guadalquivir.

Los cultivos predominantes en el estuario son, en su mayoría, cultivos herbáceos de secano, seguidos del olivar y los cultivos de regadío. Existen numerosas canalizaciones y acequias que transportan el agua desde el Guadalquivir y sus afluentes hasta las parcelas cultivadas.

- **Cultivos de regadío**

Las parcelas ocupadas por la agricultura de regadío han registrado un notable incremento a lo largo de los años. La mayor superficie (97.900 hectáreas) es la ocupada por los cultivos extensivos de invierno (cereales, girasol, remolacha), situados mayoritariamente en la margen izquierda del Río Guadalquivir. Les sigue el arroz, con 38.000 hectáreas, el olivar con cerca de 15.000 hectáreas, los cítricos y la fresa. Podemos observar esta distribución de las superficies de cultivo en la Tabla I.14.

**Tabla I.14.** Superficie de los cultivos de regadío.

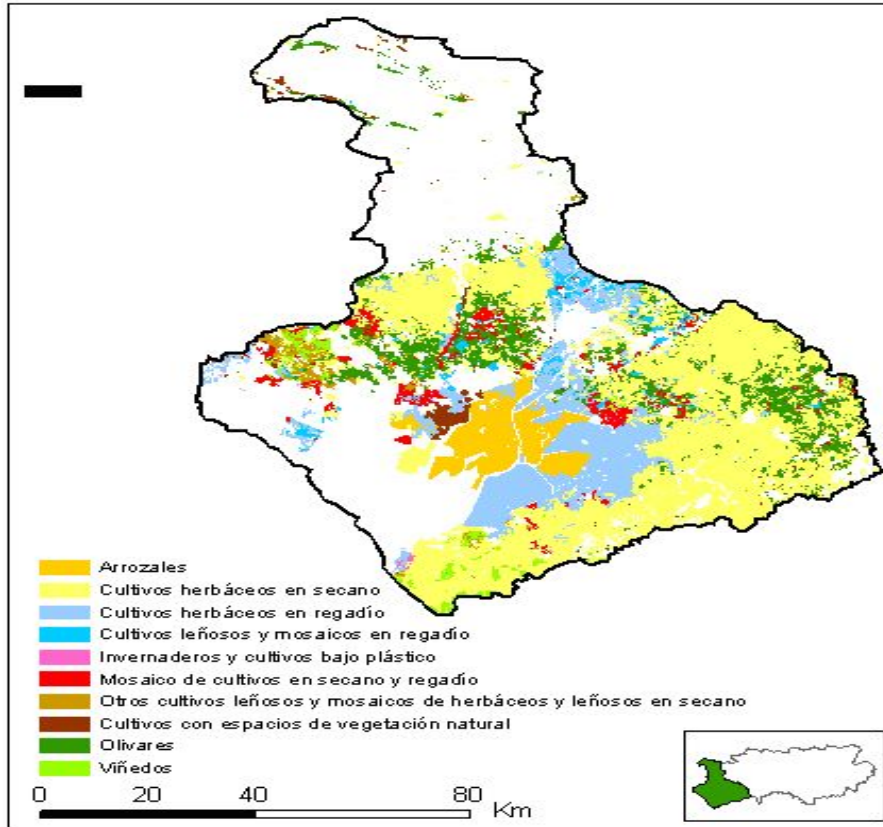
<b>Cultivos en regadío</b>	<b>Superficie (hectáreas)</b>
Arroz	38.200
Cítricos	13.200
Cultivos extensivos de invierno	97.900
Cultivos extensivos de verano	7.500
Fresa	10.700
Frutales	7.800
Hortícolas al aire libre	4.800
Olivar	14.900

El cultivo del arroz se introdujo en las Marismas del Guadalquivir a mediados del siglo XX, a medida que avanzaba el proceso de transformación de las marismas para su uso agrario. El arroz es el cultivo que mejor se adapta a las condiciones de salinidad existentes en las marismas y la principal alternativa agronómica para esos suelos.

La superficie arroceras se reparte entre nueve términos municipales. La campaña de riego del arroz se concentra entre abril y octubre. Durante ese periodo, se utiliza un elevado volumen de agua procedente de los embalses del Río Guadalquivir para contener el tapón salino y mantener concentraciones salinas próximas a  $1,5 \text{ g l}^{-1}$ , por encima de las cuales el cultivo se ve afectado en su desarrollo. La mejora del sistema de abastecimiento de aguas para el

riego de los arrozales, a fin de reducir el consumo de agua y los problemas recurrentes de excesiva salinidad, está actualmente en fase de proyecto.

En la Figura I.26 podemos observar la localización de los principales cultivos, tanto de regadío como de secano.



**Figura I.26.** Localización de los cultivos de regadío y de secano.

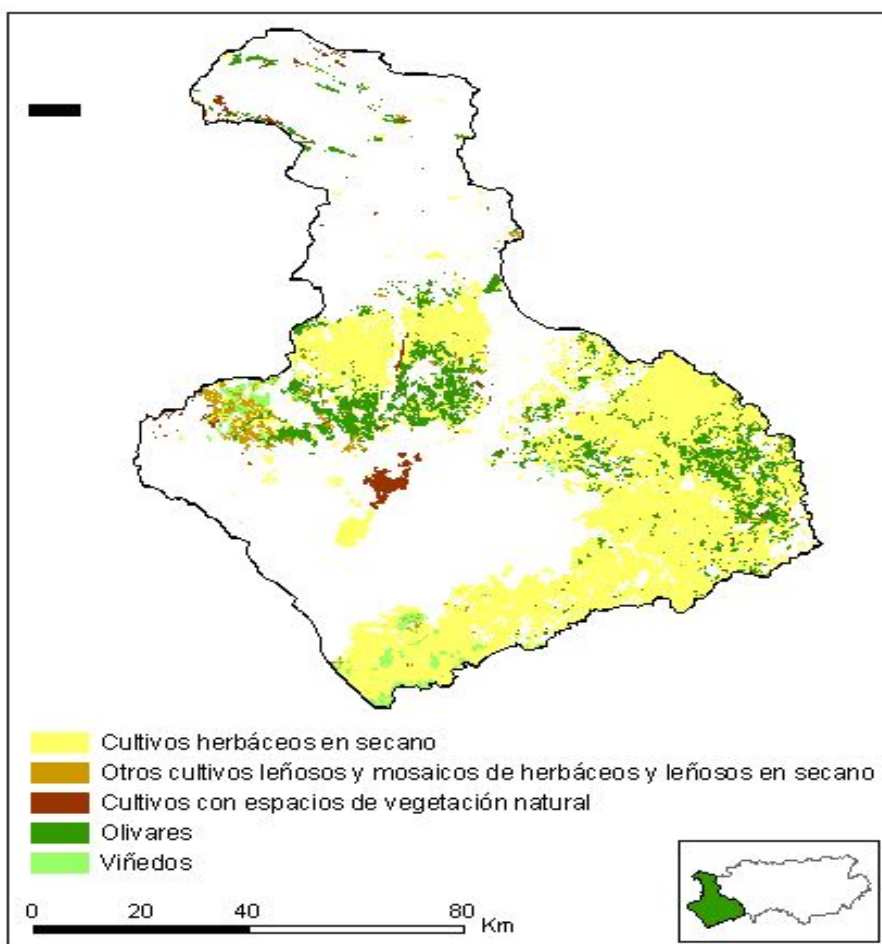
- **Cultivos de secano**

Entre los cultivos de secano, destaca la extensión de los cultivos herbáceos, seguidos de los olivares, otros cultivos leñosos, viñedos y, por último, los cultivos con espacio de vegetación natural.

En la Tabla I.15 se muestra la distribución de los cultivos de secano, mientras que en la Figura I.27 podemos observar su localización geográfica.

**Tabla I.15.** Superficie de los cultivos de secano.

<b>Cultivos en secano</b>	<b>Superficie (Hectáreas)</b>
Olivares	65.600
Viñedos	11.300
Herbáceos en secano	274.800
Otros leñosos y mosaicos en secano	11.500
Cultivos con espacio de vegetación natural	9.600



**Figura I.27.** Localización de los cultivos de secano.

#### **4.6. Situación medioambiental. Contaminación atmosférica**

Para finalizar con la descripción de la zona objeto de estudio, la zona de influencia mareal del Río Guadalquivir, realizaremos una evaluación general de la calidad del aire en dicha zona.

##### **4.6.1. Aspectos generales**

La contaminación de la atmósfera<sup>179</sup> asociada a las actividades industriales y energéticas es un fenómeno relativamente significativo en Andalucía, siendo los complejos industriales más importantes de la región (Polos químicos de Huelva y Bahía de Algeciras) los que mayores presiones ambientales generan sobre el aire ambiente. En el resto de la región los principales problemas ambientales están relacionados con el tráfico urbano y la contaminación por ozono y partículas, asociados en ocasiones a las particularidades climatológicas y geográficas de la región.

De ahí que la Red de vigilancia y control de la calidad del aire, sin haber sufrido cambios significativos, si ha sido adaptada paulatinamente a los requerimientos de las características socioproductivas y urbanas de Andalucía, y sobre todo en los últimos años, a los resultados de la Evaluación de la calidad del aire ambiente y las exigencias contempladas en la normativa en vigor.

La normativa básica para el desarrollo de estas tareas es la Ley 7/1994, de 18 de mayo, de Protección Ambiental que establece el marco general para la mejora de la calidad del aire y el Decreto 74/1996 de 26 de febrero, por el que se aprueba el Reglamento de calidad del aire.

Las principales funciones de la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de Andalucía<sup>180</sup> son las siguientes:

- Determinación del estado de la calidad del aire y el grado de cumplimiento de límites con respecto a los valores que establezca la legislación vigente.
- Observación de la evolución de contaminantes en el tiempo.
- Detección rápida de posibles situaciones de alerta o emergencia, así como seguimiento de la evolución de la concentración de contaminantes.

- Informar a la población sobre la calidad del aire.
- Aportar información para el desarrollo de modelos de predicción.
- Proporcionar datos para la formulación, en su caso, de Planes de Prevención y Corrección de la contaminación atmosférica.
- Intercambio de información de la Administración Autonómica con la Estatal y Comunitaria.

Los parámetros evaluados en las estaciones de control son los que se enumeran a continuación, si bien en cada una de ellas no se realiza la medición de todos los parámetros a considerar.

- |   |                                    |
|---|------------------------------------|
| - O <sub>3</sub> : Ozono  | - TOL: Tolueno                     |
| - SO <sub>2</sub> : Dióxido de azufre                           | - PXY: p-xileno                    |
| - NO: Monóxido de nitrógeno                                     | - EBCN: etil-benceno               |
| - NO <sub>2</sub> : Dióxido de nitrógeno                        | - HC: Hidrocarburos.               |
| - NO <sub>x</sub> : Óxidos de nitrógeno                         | - CH <sub>4</sub> : Metano         |
| - CO: Monóxido de carbono                                       | - NMH: Hidrocarburos no metánicos. |
| - PM <sub>10</sub> : Partículas de tamaño inferior a 10 micras. | - DD: Dirección de viento.         |
| - PM <sub>2,5</sub> : Partículas de tamaño inferior a 2,5μ      | - TMP: Temperatura                 |
| - PM <sub>1</sub> : Partículas de tamaño inferior a 1μ          | - RS: Radiación Solar              |
| - SH <sub>2</sub> : Ácido sulfhídrico                           | - HR: Humedad Relativa             |
| - TRS: Compuestos reducidos de azufre                           | - PRB: Presión Barométrica         |
| - BCN: Benceno  |                                    |
| - VV: Velocidad del viento                                      |                                    |
| - LL: Precipitaciones   |                                    |

En la Tabla I.16 se exponen los valores límite para los distintos contaminantes, así como los umbrales de alerta y de información a la población de calidad del aire ambiente en la legislación vigente:

**Tabla I.16.** Valores límite, umbrales de alerta y de información de los contaminantes.

COMPUESTO Y UNIDAD	PERIODO PROMEDIO	VALORES LÍMITE. UMBRALES DE ALERTA Y DE INFORMACIÓN	VALOR GUÍA Y OBJETIVO
<b>Dióxido de azufre</b> (SO <sub>2</sub> ) (1) (µg m <sup>-3</sup> )	horario	350 (no podrá superarse en más de 24 ocasiones año civil)	
	diario	125 (no podrá superarse en más de 3 ocasiones año civil)	
	3 horas	<b>Umbral de alerta:</b> 500 (Media horaria durante tres horas consecutivas)	
<b>Partículas en suspensión</b> (PM <sub>10</sub> ) (1) (µg m <sup>-3</sup> )	diario	50 (no podrá superarse en más de 35 ocasiones año civil)	
	anual	40	
<b>Dióxido de Nitrógeno</b> (NO <sub>2</sub> ) (µg m <sup>-3</sup> ) (2)	anual	200 (Percentil 98 de las medias horarias o periodos inferiores a la hora)	50 (Percentil 50 de las medias horarias o inferiores a la hora)  135 (Percentil 98 de las medias horarias o inferiores a la hora)
	3 horas (2)	<b>Umbral de alerta:</b> 400 (Media horaria durante tres horas consecutivas)	
<b>Monóxido de Carbono</b> (CO) (µg m <sup>-3</sup> ) (1)	8 horas (máxima en un día)	10.000	
<b>Ozono</b> (O <sub>3</sub> ) (µg m <sup>-3</sup> ) (3)	8 horas	120 no más de 25 días/año (promedio 3 años)	120 no más de 25 días/año (promedio 3 años) (5)
	1 hora	<b>Umbral Información Población:</b> 180	
	1 hora	<b>Umbral alerta Población:</b> 240	

**Tabla I.16.** (Cont.) Valores límite, umbrales de alerta y de información de los contaminantes.

COMPUESTO Y UNIDAD	PERIODO PROMEDIO	VALORES LÍMITE. UMBRALES DE ALERTA Y DE INFORMACIÓN	VALOR GUÍA Y OBJETIVO
<b>Benceno</b> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) (µg m <sup>-3</sup> ) (1)	anual	5 (6)	
<b>Sulfuro de Hidrógeno</b> (SH <sub>2</sub> ) (µg m <sup>-3</sup> ) (4)	30 minutos 24 horas	Situación admisible : 100 Situación admisible : 40	

(1) Según el R.D. 1073/2002 sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas. plomo. benceno y monóxido de carbono.

(2) Según R.D. 717/1987 por el que se establecen nuevas normas de calidad del aire en lo referente a contaminación por dióxido de nitrógeno y plomo.

(3) Según el R.D.1796/2003 relativo al ozono en el aire ambiente.

(4) Según el Decreto 833/1975 por el que se desarrolla la Ley 38/1972 de protección del ambiente atmosférico.

(5) El cumplimiento de este valor objetivo se verificará a partir del año 2010

(6) El cumplimiento de este valor límite se verificará a partir del año 2010

### ➤ Índice de calidad del aire

Para poder establecer una evaluación global de la calidad del aire, teniendo en cuenta todos los parámetros determinados, en cada estación se calculará un índice individual para cada contaminante, conocido como índice parcial. A partir de ellos se obtendrá el índice global que coincidirá con el índice parcial del contaminante que presente el peor comportamiento. De este modo existirá un índice global para cada estación.

- **Rango cualitativo:** el índice estará dividido en cuatro tramos, que definirán los principales estados de calidad de aire; estos serán buena,



admisible, mala o muy mala. A cada uno de los tramos se le asignará un color:

**Tabla I.17.** Valores de los índices globales de Calidad del Aire.

Valor del índice	Calidad del aire	Color
0-50	Buena	Verde
51-100	Admisible	Amarillo
101-150	Mala	Rojo
>150	Muy mala	Marrón

**- Rango cuantitativo:**

**Tabla I.18.** Valores de los índices parciales de Calidad del Aire.

ÍNDICE PARCIAL PARA CADA CONTAMINANTE. AÑO 2009					
INDICE	SO <sub>2</sub> (24H)	PARTICULAS (24 H)	NO <sub>2</sub> (1H MÁX)	CO (8H MÓVIL MÁX)	O <sub>3</sub> (8H MÓVIL MÁX)
0-50	63	25	120	5000	60
51-100	125	50	240	10000	120
101-150	187	75	360	15000	180
>150	>187	>75	>360	>15000	>180

\* En el caso del **SO<sub>2</sub>** siempre que se supere el valor límite horario ( $350 \mu\text{g m}^{-3}$ ) fijado en el R.D. 1073/2002. la calidad del aire será considerada “mala” y siempre que se supere el umbral de alerta ( $500 \mu\text{g m}^{-3}$ ) registrados durante tres horas consecutivas la calidad del aire será considerada “muy mala”.

\*\* En el caso del **NO<sub>2</sub>** se tiene en cuenta para el cálculo del índice. el valor límite medido en 1 hora que establece el R.D. 1073/2002. Sin embargo,

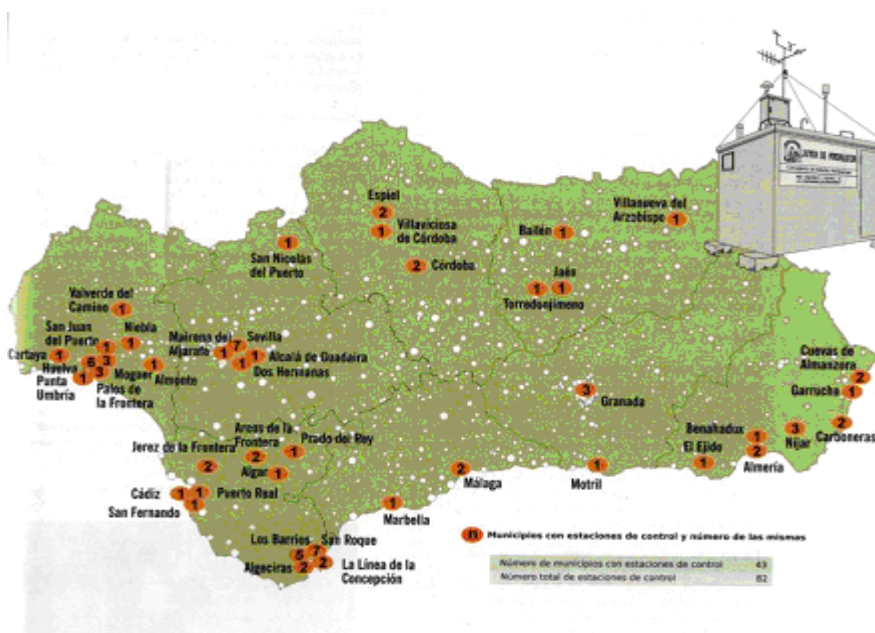
siempre que se supere el umbral de alerta ( $400 \mu\text{g m}^{-3}$ ) registrados durante tres horas consecutivas la calidad del aire será considerada “muy mala”.

\*\*\* En el caso del  $\text{O}_3$  siempre que se supere el valor de información a la población. valor horario ( $180 \mu\text{g m}^{-3}$ ) fijado en el R.D.1796/2003. la calidad del aire será considerada “mala” y si se supera el umbral de alerta para la población. valor horario ( $240 \mu\text{g m}^{-3}$ ) la calidad del aire se considerará “muy mala”.

#### 4.6.2. Calidad del aire en la zona de estudio

Una vez conocidas las consideraciones necesarias sobre Calidad del Aire, en este apartado realizaremos la evaluación de la misma en la zona de estudio. Para ello, se han seleccionado las estaciones de la Red de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica de Andalucía situadas en los municipios que se consideran dentro de la zona de influencia mareal del Río Guadalquivir, enumerados en el apartado 4.1.

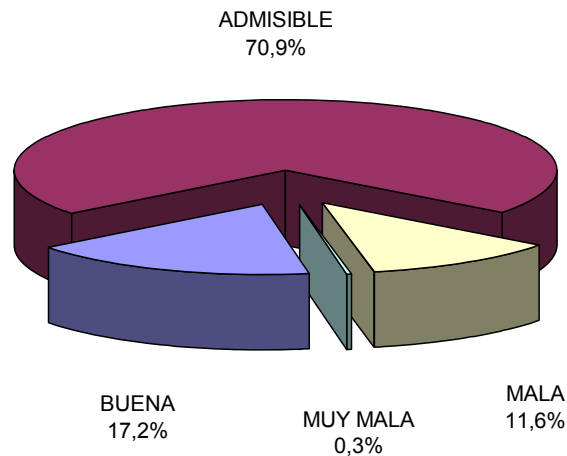
En la Figura I.28 podemos observar la situación de la Red de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica de Andalucía:



**Figura I.28.** Red de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica de Andalucía.

Las estaciones seleccionadas son las siguientes:

- Estación de Almonte, en provincia de Huelva
- Estaciones de Dos Hermanas, Alcalá de Guadaíra y Sevilla Torneo, en la provincia de Sevilla. En Sevilla capital nos encontramos con la disponibilidad de datos de 7 estaciones de vigilancia, eligiéndose la de Torneo debido a ser la más próxima al río Guadalquivir a su paso por la capital hispalense.
- Estaciones de Jerez-Chapin y Cartuja (situadas en Jerez de la Frontera) y Arcos y Jedula (situada en el municipio de Arcos de la Frontera), encontrándose ambos municipios en la provincia de Cádiz. Ninguna de estas estaciones se encuentran dentro de la zona del estuario del Guadalquivir, pero se han elegido por ser las más próximas a la zona de estudio. Así, como referencia podemos tomar la distancia de Jerez de la Frontera a Sanlúcar de Barrameda (26 km), y la distancia de Arcos de la Frontera a Lebrija (30 km).

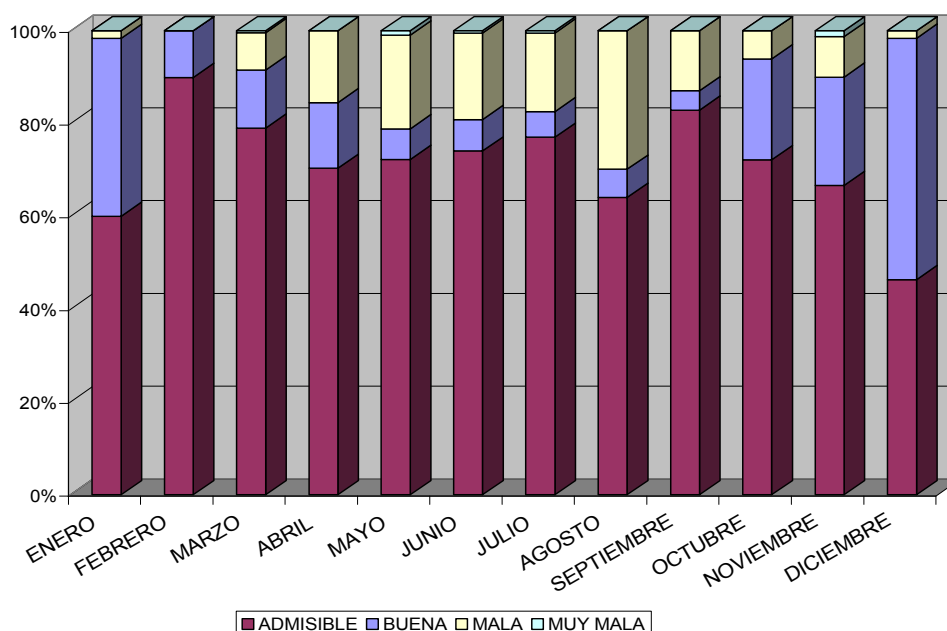


**Figura I.29.** Calidad del aire en la zona estudiada.

Realizando una evaluación global de todas las estaciones en conjunto (Figura I.29), llegamos a la conclusión de que la calidad del aire en la zona objeto de estudio es admisible en un 71% de los casos, a lo largo de todo el año estudiado. Las situaciones de buena calidad las encontramos en un 17% y mala calidad en un 12%. Las ocasiones en las que la calidad del aire es calificada como muy mala, aparecen sólo en un 0,3% de los casos.

➤ **Evolución temporal**

Si comparamos los datos obtenidos sobre calidad del aire en función de los distintos meses del año, obtenemos el gráfico que muestra la Figura I.30:

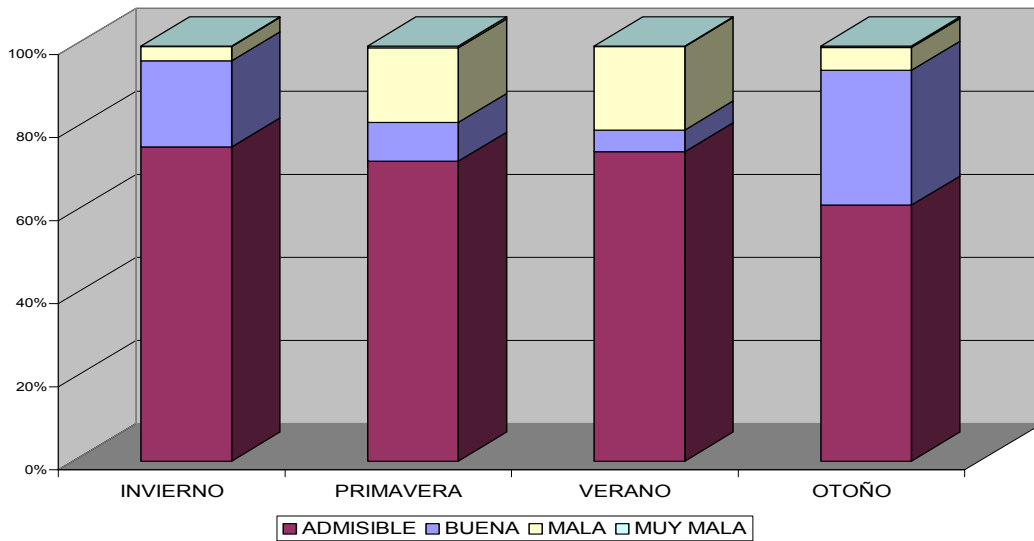


**Figura I.30.** Evolución temporal de la calidad del aire en la zona estudiada.

Podemos observar que los días con mejor calidad del aire los encontramos en los meses de enero y de diciembre, mientras que el mes que presenta la peor calidad es el mes de agosto, con bastante diferencia del resto.

Por otro lado, si realizamos esta comparación en función de las estaciones climatológicas, mostrada en la Figura I.31, podemos apreciar que la estación en la que encontramos una mejor calidad ambiental es el otoño, seguida del invierno, siendo el verano la estación en la que el aire presenta la

peor calidad de todas, aunque con una distribución bastante parecida a la de la primavera.



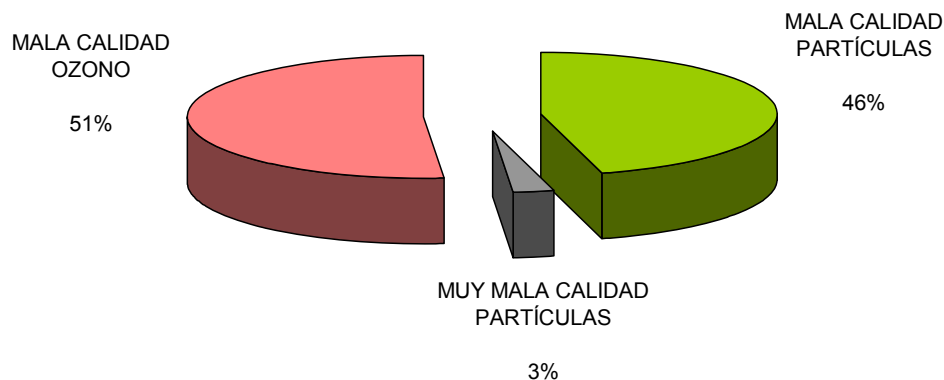
**Figura I.31.** Calidad del aire por estaciones climatológicas.

➤ **Causas de las situaciones de calidad no admisible**

Una vez conocidas la frecuencia y evolución de los distintos tipos de calidad del aire en la zona evaluada, podemos conocer cuáles son los causantes de las situaciones de calidad no admisible, es decir, las ocasiones en que la calidad del aire es calificada como mala o muy mala.

Como podemos ver en la Figura I.32, el 51% de las situaciones no admisibles fueron causadas por una elevada concentración de ozono, calificando la calidad del aire como mala. El 46% de estas situaciones fueron debidas a la elevada concentración de partículas en suspensión, originando de este modo una mala calidad del aire. En el 3% restante, la calidad del aire fue calificada como muy mala, debiéndose en este caso a la elevadísima concentración de partículas en suspensión.

En el caso de las partículas (PM<sub>10</sub>) se dan muchas situaciones malas y muy malas debido a que el índice se calcula en base al valor límite diario, que es muy bajo (50 µg m<sup>-3</sup>). Además, hay que señalar que, en varios días a lo largo del año, se registran valores altos de partículas cuyo origen es el transporte de las mismas desde los desiertos del norte del continente africano, es decir, proceden de fuentes naturales.



**Figura I.32.** Causas de las situaciones de calidad del aire no admisible.

Una vez evaluada la calidad del aire de manera global en la zona objeto de estudio, en términos generales podría ser calificada como positiva, aunque no debemos olvidar que el 12% del año se han producido niveles no admisibles de calidad. Sin embargo, también es importante señalar que las estaciones de las cuales hemos obtenido los datos se encuentran localizadas en zonas urbanas, ya que es en estas zonas en las que cobra más importancia la contaminación atmosférica y la necesidad de conocer la calidad del aire que nos rodea. No disponemos de los datos correspondientes a las zonas rurales del Estuario del Guadalquivir, donde la densidad de población es mucho menor y las zonas industriales son prácticamente inexistentes, y en las cuales podemos suponer que la calidad ambiental será bastante mejor.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

1. Orozco, C., Pérez, A., González, M.N., Contaminación ambiental. Una visión desde la Química. Thomson. 2004. ISBN: 84-9732-178-2.
2. López Bonillo, D., 1994. El medio ambiente. Ediciones Cátedra. ISBN 84-376-1244-6.
3. Manahan S. E. Introducción a la química ambiental. Universidad de Mexico, 2007. Editorial Reverté. ISBN: 84-291-7907-0.
4. Real Decreto 102/2011, del Ministerio de la Presidencia, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. Boletín Oficial del Estado núm. 25, 9574 del 29/01/2011.
5. Ternero, M. La Calidad del aire en el medio ambiente urbano. Conferencia sobre la Química y el Medio Ambiente. Químicos del Sur. 1997. nº 51, 15.
6. Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. Diario Oficial de la Unión Europea, L152 del 11/06/2008.
7. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía. (2011) [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0/?vgnnextoid=c12693fdea595010VgnVCM1000000624e50aRCRD&vgnnextchannel=3d86f388aaa7f010VgnVCM1000000624e50aRCRD&lr=lang\\_es](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0/?vgnnextoid=c12693fdea595010VgnVCM1000000624e50aRCRD&vgnnextchannel=3d86f388aaa7f010VgnVCM1000000624e50aRCRD&lr=lang_es)
8. IPCC, 2007: Resumen para Responsables de Políticas. En, Cambio Climático 2007: Impactos y Vulnerabilidad. Contribución del Grupo de Trabajo II al Cuarto Informe de Evaluación del IPCC, M.L. Parry, O.F. Canziani, J.P. Palutikof, P.J. van der Linden y C.E. Hanson, Eds., Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido
9. Bueno, J.L., Sastre, H., Lavin A.G. Contaminación e Ingeniería Ambiental. Contaminación Atmosférica. FICYT. 1997, II. Oviedo.
10. Ambient air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons. Position Paper, 2001. Office for official publications of the European Communities, L-2985 Luxembourg I.S.B.N. 92-894-2057-X.
11. Glosario de la contaminación del aire. Ediciones del MOPT. 1991.
12. Fernández Espinosa, A.J., 2001. Especiación Química y física de metales en la materia particulada atmosférica: aplicación al estudio de la contaminación ambiental de la ciudad de Sevilla. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla. ISBN: 84-472-0629-7.
13. Umbría, A., Gervilla, J., Galán, M., Valdés, R. 1999. Caracterización de partículas. Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía. Dep. Legal Se-2664-99.
14. Kleiman, M.T., Pasternack, B.S., Eisenbud, M., Kneip, T.J., 1980. Identifying and estimating the relative importance of sources of airborne particulates. Environmental Science and Technology 14, 62-65.
15. Warner, P.O. Análisis de los Contaminantes del aire. Paraninfo. Madrid. 1980.
16. Duffus, J.H. Toxicología Ambiental. Omega. Barcelona. 1983.
17. Cañadas, V. Medicina Legal. Omega. Barcelona. 1995.

18. Usero, J. Estudio de la contaminación atmosférica de la ciudad de Sevilla por partículas sedimentables. Proyecto de Fin de Carrera. E.T.S. Ingenieros Industriales. Universidad de Sevilla. 1983.
19. Lopez, P. Estudio de la contaminación atmosférica de la ciudad de Sevilla por partículas de plomo. Proyecto de Fin de Carrera. E.T.S. Ingenieros Industriales. Universidad de Sevilla. 1984.
20. Salomons, W., Förstner, U. Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag. 1984.
21. Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, cadmio, mercurio, níquel e hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente
22. Phalen, R.F, Cuddihy, R.G., Fisher, G.I., Moss, O.R., Schlessinger, R.B., Switt, D.L., Yeh. H.C. Main Features of the proposed NCRP respiratory tract model. Radiat. Protect. Dosim. 1991, 38, 179.
23. Heyder, J., Gebhart, J., Rudolf, G., Schiller, C.F., Stahlhoten, W. Deposition of particles in the human respiratory tract in the size range 0.005-15  $\mu\text{m}$ . J. Aerosol. Sci. 1986, 17, 811.
24. ISO/TR-7708. Air quality - particle size fraction definitions for health-related sampling. 1995.
25. Swift, D.L., Proctor, D.F. Human respiratory deposition of particles during breathing. Atmos. Environ. 1982, 16, 2279.
26. Critical Review. J. Air & Manage. Assoc. 1995, 45, 325.
27. Ferron, G.A., Kreyling, W.G., Haider, B. Inhalation of salt aerosol particles-II. Growth and deposition in the human respiratory tract. J. Aerosol. Sci. 1988, 19, 611.
28. Goyer, R.A. Toxic effects of metals. in Toxicology, C.D. Klaassen, M.O. Amdur, L. Doull Eds. Nueva York. 1986, 582.
29. Friedlander, S.K. The Characterization of aerosols distributed with respect to size and chemical composition-I. Aerosol Sci. 1970, 1, 295.
30. Friedlander, S.K. The Characterization of aerosols distributed with respect to size and chemical composition-II. Aerosol Sci. 1971, 2, 331.
31. Whittby, K.T., Liu, B.Y.H. Advances in instrumentation and techniques for aerosol generation and measurement. Particle Lab. Pub. 216, 1983.
32. Critical Review. J. Air & Manage. Assoc. 1995, 45, 324
33. Contaminación e Ingeniería Ambiental (I). Oviedo. 1997
34. Contaminación e Ingeniería Ambiental. (I). Oviedo. 1997
35. Umbría, A., Gervilla, J., Galán, M., Valdés, R., 1999. Caracterización de partículas. Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía. Dep Legal Se-2664-99.
36. Fernández Espinosa, A.J., 2001. Especiación Química y Física de metales en la materia particulada atmosférica: aplicación al estudio de la contaminación ambiental de la ciudad de Sevilla. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla. ISBN:84-472-0629-7.
37. López Bonillo, D., 1994. El medio ambiente. Ediciones Cátedra. ISBN: 84-376-1244-6.
38. Kiely, G., 2001. Ingeniería ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión. Editorial McGraw\_Hill. ISBN: 84-481-2039-6.



- 
39. Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., Kakaliagou, O., 2001. Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment* 35, 2433-2447.
40. Wark, K., Warner, C.F. *Contaminación del aire. Origen y control*. Limusa. 2000.
42. Grantz, D.A., Garner, J.H.B., Jonson, D.W., 2003. Ecological effects of particulate matter. *Environment International* 1006, 1-27.
43. HARRISON, R.M. *El medio ambiente. Introducción a la Química Medioambiental y a la Contaminación*. Acribia. 2003.
44. Comisión Ospar (2011) <http://www.ospar.org/>
45. Red ICA. Informe anual 2007 Confederación Hidrográfica del Guadalquivir.
46. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2011) [http://www.mma.es/portal/secciones/aguas\\_marinas\\_litoral/prot\\_medio\\_marino/conv\\_internacionales/convenio\\_bcn.htm](http://www.mma.es/portal/secciones/aguas_marinas_litoral/prot_medio_marino/conv_internacionales/convenio_bcn.htm)
47. Likens, G. E., Wright, R. F., Galloway, J. N., Butler, T. J., 1979. Acid rain. *Scientific American* 241, 4, 43-51.
48. Tamm, C. O., Cowling, E. B., 1977. Acidic precipitation and forest vegetation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 7, 4, 503-11
49. Junge, C. E.; Werby, R. T., 1958. Concentration of chloride, sodium, potassium, calcium, and sulfate in rain water over the United States. *Journal of Meteorology*, 15, 417-25
50. Eriksson, E., 1952. Composition of atmospheric precipitation. I. Nitrogen compounds. *Tellus*, 4, 215-32.
51. Eriksson, E., 1952. Composition of atmospheric precipitation. II. Sulfur, chloride, iodine compounds. *Tellus* 4, 280-303.
52. Camuffo, D., Bernardi, A., Bacci, P., 1991. Transboundary transport of atmospheric pollutants through the eastern Alps. *Atmospheric Environment, Part A: General Topics*, 25A, 12, 2863-71.
53. Morselli, L., Olivieri, P., Brusori, B., Passarini, F., 2003. Soluble and insoluble fractions of heavy metals in wet and dry atmospheric depositions in Bologna, Italy. *Environmental Pollution*, 124, 3, 457-469.
54. Avila, A., Alarcon, M., 1999. Relationship between precipitation chemistry and meteorological situations at a rural site in NE Spain. *Atmospheric Environment*, 33, 11, 1663-1677.
55. Encinas, D., Casado, H., 1999. Rain-aerosol coupling in a rural area in the Basque Country (Spain): scavenging ratios. *Aerosol Science and Technology*, 30, 5, 411-419.
56. Carratala, A., Bellot, J., Gomez, A., Millan, M., 1996. African dust influence on rainwater on the eastern coast of Spain. *Environmental Science and Technology Library*, 11, 323-332.
57. Codina, B., Lorente, J., 1996. Rainwater composition in the Barcelona area, Spain. *Fresenius Environmental Bulletin*, 5, 7/8, 412-417.

58. Semb, A., Hanssen, J. E., Francois, F., Maenhaut, W., Pacyna, J. M., 1995. Long range transport and deposition of mineral matter as a source for base cations. *Water, Air, and Soil Pollution*, 85, 4, 1933-40.
59. Chester, R., Nimmo, M., Keyse, S., 1996. The influence of Saharan and Middle Eastern desert-derived dust on the trace metal composition of Mediterranean aerosols and rainwaters: an overview. *Environmental Science and Technology Library*, 11, 253-273
60. Prospero, J. M., 1996. Saharan dust transport over the North Atlantic Ocean and Mediterranean: an overview. *Environmental Science and Technology Library*, 11, 133-151
61. Prospero, J. M., Nees, R. T., Uematsu, M., 1987. Deposition rate of particulate and dissolved aluminum derived from Saharan dust in precipitation at Miami, Florida. *Journal of Geophysical Research, [Atmospheres]*, 92, D12, 14723-a31.
62. Swap, R., Garstang, M., Greco, S., Talbot, R., Kaallberg, P., 1992. Saharan dust in the Amazon Basin. *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*, 44B, 2, 133-49.
63. Zheng, Yan-ming; Zhong, Wei; Peng, Xiao-ying; Xue, Ji-bin; Ma, Qiao-hong; Cai, Ying, 2009. Chemical characteristics of rainwater at Yunfu city guangdong province. *Huanan Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 1, 111-115.
64. Salve, P. R., Maurya, A., Wate, S. R., Devotta, S., 2008. Chemical Composition of Major Ions in Rainwater. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 80, 3, 242-246.
65. Arsene, C., Olariu, R. J., Mihalopoulos, N., 2007. Chemical composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003-2006). *Atmospheric Environment*, 41, 40, 9452-9467.
66. Flues, M., et al. 2002/5. Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to a coal-fired power plant in Brazil. *Atmospheric Environment* 36, 14, 2397-2404.
67. Demirak, A., 2007. The influence of a coal-fired power plant in Turkey on the chemical composition of rain water in a certain region. *Environmental Monitoring and Assessment*, 129, 1-3, 189-196.
68. Sanchez, L., Morales, J., Velasquez, H., Portillo, D., Cano, Y., Montilla, B., Iriarte, N., Mesa, J., 2009. Ion composition and acidity levels of the Maracaibo rains, Venezuela, between 1989 and 2001. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 25, 3, 169-179.
69. Pelicho, Aléscio F., Leila D. Martins, Sonia N. Nomi, and Maria C. Solci. 2006/11. Integrated and sequential bulk and wet-only samplings of atmospheric precipitation in Londrina, South Brazil (1998–2002). *Atmospheric Environment* 40, 35, 6827-6835.
70. Al-Khashman, Omar A., 2009. Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of Jordan. *Atmospheric Research*, 91, 1, 53-61.
71. Le Bolloch, O., Guerzoni, S., 1995. Acid and alkaline deposition in precipitation on the western coast of Sardinia, central Mediterranean (40° N, 8° E). *Water, Air, and Soil Pollution*, 85, 4, 2155-60.
72. Herut, B., Starinsky, A., Katz, A., Rosenfeld, D., 2000. Relationship between the acidity and chemical composition of rainwater and climatological conditions along a transition zone between large deserts and Mediterranean climate, Israel. *Atmospheric Environment*, 34, 8, 1281-1292.

73. Mouli, P. C., Mohan, S. V., Reddy, S., 2005. Jayarama Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition. *Atmospheric Environment*, 39, 6, 999-1008.
74. Baez, A., Torres, M. C., Garcia, R., Belmont, R., Padilla, H., 2007. Measurement of trace heavy metals and inorganic ions in rains from Rancho Viejo, a rural wooded area and from southwest site of Mexico city. *Progress in Environmental Science and Technology*, 1, 639-647.
75. Staelens, J., De Schrijver, A., Van Avermaet, P., Genouw, G., Verhoest, N., 2005. A comparison of bulk and wet-only deposition at two adjacent sites in Melle (Belgium). *Atmospheric Environment*, 39, 1, 7-15.
76. Kaya, G., Tuncel, G., 1997. Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey. *Atmospheric Environment*, 31, 23, 3985-3998.
77. Tanner, P. A., Wong, A. Y. S., 2000. Soluble trace metals and major ionic species in the bulk deposition and atmosphere of Hong Kong. *Water, Air, and Soil Pollution*, 122, 3-4, 261-279.
78. Lara, L. B. L. S., Artaxo, P., Martinelli, L. A., Victoria, R. L., Camargo, P. B., Krusche, A., Ayers, G. P., Ferraz, E. S. B., Ballester, M. V., 2001. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. *Atmospheric Environment*, 35, 29, 4937-4945.
79. Vázquez, A., Costoya, M., Peña, R.M., García, S., Herrero, C., 2003. A rainwater quality monitoring network: a preliminary study of the composition of rainwater in Galicia (NW Spain). *Chemosphere* 51, 375-386.
80. Panyakapo, M., Onchang, R., 2008. A four-year investigation on wet deposition in western Thailand. *Journal of Environmental Sciences (Beijing, China)*, 20, 4, 441-448.
81. Cerón, R. M. B., et al. 2002/5. Rainwater chemical composition at the end of the mid-summer drought in the Caribbean shore of the Yucatan Peninsula. *Atmospheric Environment* 36, 14, 2367-2374.
82. Polkowska, Z., Astel, A., Walna, B., Malek, S., Medrzycka, K., Gorecki, T., Siepak, J., Namiesnik, J., 2005. Chemometric analysis of rainwater and throughfall at several sites in Poland. *Atmospheric Environment*, 39, 5, 837-855.
83. Kelepertsis, A. E., Alexakis, D. E., Nastos, P. T., Kanellopoulou, E. A., 2003. The presence of volcanic ash in Western Greece and its association with the eruption of the Etna volcano, Italy. Consequences on the environment. *Proceedings of the International Conference on Environmental Science and Technology*, 8th, Myrina, Lemnos Island, Greece. B408-B415.
84. Baez, A. P., Belmont, R.D., Padilla, H.G., 1997. Chemical composition of precipitation at two sampling sites in Mexico: a 7-year study. *Atmospheric Environment* 31, 6, 915-925.
85. Momin, G. A., Ali, K., Rao, P. S. P., Safai, P. D., Chate, D. M., Praveen, P. S., Rodhe, H., Granat, L., 2005. Study of chemical composition of rainwater at an urban (Pune) and a rural (Sinhagad) location in India. *Journal of Geophysical Research*, [Atmospheres], 110, D8, D08302/1-D08302/10.
86. Khoder, M. I., Abdel Hameed, A. A., 2007. Chemical characterization of rainwater at urban and suburban areas in greater Cairo. *Journal of Environmental Sciences (Mansoura, Egypt)*, 33, 153-178.
87. Huang, Qin, 2009. Characteristics of acid rain pollution for recent 10 years in an industrial area. *Huanjing Kexue Yu Guanli*, 34, 7, 42-46.

88. Pasha, G. S. M., Prasad, B. C. N., Shivashankara, G. P., 2008. Chemical composition of bulk precipitation during 2005 Southwest monsoon in Bangalore City, India. *Pollution Research*, 27, 1, 83-86.
89. Topçu, Sema, Selahattin Incecik, and Aysel T. Atimtay. 2002/0. Chemical composition of rainwater at EMEP station in Ankara, Turkey. *Atmospheric Research* 65 (1-2) 77-92.
90. Hontoria, C., Saa, A., Almorox, J., Cuadra, L., Sánchez, A., Gasco, J.M. , 2003. The Chemical Composition of Precipitation in Madrid. *Water, Air, and Soil Pollution*, 146, 1-4, 35-54.
91. Ejelonu, B.C., Oladimeji, Y. B., Oderinde, R. A. and Adeleke, B. B. 2005. Major ion composition of rainwater collected within Ughelli-east community. *Internacional Journal of Chemistry* 15, 1, 63-70.
92. Akkoyunlu, B.O., Tayanc, M., 2008. Four storms with sub-events: Sampling and analysis. *Environment International*, 34, 606-612.
93. Ames, D.L., Roberts, L.E., Webb, A.H., 1987. An automatic rain gauge for continuous, real time determination of rainwater chemistry. *Atmospheric Environment* 21, 1947-1955.
94. Galloway, J.N., Thornton, J.D., Norton, S.A. et al, 1982. Trace metals in atmospheric deposition: A review and assessment. *Atmospheric Environment* 16, 1677-1700.
95. Barrie, L. A., Lindberg, S. E., Chan, W. H., Ross, H. B., Arimoto, R., Church, T. M., 1987. On the concentration of trace metals in precipitation. *Atmospheric Environment* (1967-1989), 21, 1133-5.
96. Halstead, M.J.R., Cunninghame, R.G., Hunter, K.A., 2000. Wet deposition of trace metals to a remote site in Fiordland, New Zealand. *Atmospheric Environment* 34, 665-676
97. García, R., del Torres, C., Padilla, H., Belmont, R., Azpra, E., Arcega-Cabrera, F., Báez, A., 2006. Measurement of chemical elements in rain from Rancho Viejo, a rural wooded area in the State of Mexico, Mexico. *Atmospheric Environment* 40, 6088-6100.
98. Hou, H., Takamatsu, T., Koshikawa M. K., Hosomi, M., 2005. Trace metals in bulk precipitation and throughfall in a suburban area of Japan. *Atmospheric Environment* 39, 3583-3595.
99. Al-Momani, I.F., 2003. Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources. *Atmospheric Environment* 37, 4507-4515
100. Chester, R., Stoner, J. H., 1974. Distribution of zinc, nickel, manganese, cadmium, copper, and iron in some surface waters from the world ocean. *Marine Chemistry*, 2, 17-32.
101. Lantzy, R. J., Mackenzie, F. T., 1979. Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 511-25.
102. Garnaud, S., Mouchel, J.M., Chebbo, G., Thevenot, D. R., 1999. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *Science of the Total Environment*, 235, 235-245.
103. Petty, W. H., Lindberg, S. E., 1990. An intensive 1-month investigation of trace metal deposition and throughfall at a mountain spruce forest. *Water, Air, and Soil Pollution*, 53, 213-26.

104. Injuk, J., Van Grieken, R., 1995. Atmospheric concentrations and deposition of heavy metals over the North Sea: a literature review. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 20, 179-212.
105. Avila, A., Rodrigo, A., 2004. Trace metal fluxes in bulk deposition, throughfall and stemflow at two evergreen oak stands in NE Spain subject to different exposure to the industrial environment. *Atmospheric Environment*, 38, 171-180.
106. Skrivan, P., Rusek, J., Fottova, D., Burian, M., Minarik, L., 1995. Factors affecting the content of heavy metals in bulk atmospheric precipitation, throughfall and stemflow in central Bohemia, Czech Republic. *Water, Air, and Soil Pollution*, 85, 841-6.
107. Journel, B., Sandroni, V., Migon, C., Nicolas, E., 1997. Evaluation of particulate and dissolved trace metal atmospheric inputs over the Ligurian Sea. *Journal de Recherche Oceanographique*, 22, 25-29.
108. Uygur, N., Karaca, F., Alagha, O., 2010. Prediction of sources of metal pollution in rainwater in Istanbul, Turkey using factor analysis and long-range transport models. *Atmospheric Research* 95, 55-64.
109. Pacyna, J. M., Bartonova, A., Cornille, P., Maenhaut, W., 1989. Modelling of long-range transport of trace elements. A case study. *Atmospheric Environment (1967-1989)*, 23, 107-14.
110. Scudlark, J. R., Conko, K. M., Church, T. M., 1994. Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake Bay: CBAD study year 1 results. *Atmospheric Environment*, 28, 1487-98.
111. Szefer, P., Szefer, K., 1986. Some metals and their possible sources in rainwater of the southern Baltic coast, 1976 and 1978-1980. *Science of the Total Environment*, 57, 79-89.
112. Kitchens, D. L., Dawson, K., Reuss, L., 1990. Zinc blocks apical membrane anion exchange in gallbladder epithelium. *American Journal of Physiology*, 258, G745-G752.
113. Patriarca, M., Menditto, A., Rossi, B., Lyon, T. D. B., Fell, G. S., 2000. Environmental exposure to metals of newborns, infants and young children. *Microchemical Journal*, 67, 351-361.
114. Vega, E., Mugica, V., Reyes, E., Sanchez, G., Chow, J. C., Watson, J. G., 2001. Chemical composition of fugitive dust emitters in Mexico City. *Atmospheric Environment*, 35, 4033-4039.
115. Linak, W.P., Wendt, J. O. L., 1993. Toxic metal emissions from incineration: mechanisms and control. *Progress in Energy and Combustion Science*, 19, 145-85.
116. Losno, R., Bergametti, G., Buat-Menard, P., 1988. Zinc partitioning in Mediterranean rainwater. *Geophysical Research Letters*, 15, 1389-92.
117. Williams, P.T., Radojevic, M., Clarke, A.G., 1988. Dissolution of trace metals from particles of industrial origin and its influence on the composition of rainwater. *Atmospheric Environment* 22, 1433-1442.
118. Cimino, G., Toscano, G., 1998. Dissolution of trace metals from lava ash: influence on the composition of rainwater in the Mount Etna volcanic area. *Environmental Pollution* 99, 389-393
119. Spokes, L. J., Jickells, T. D., 1995. Speciation of metals in the atmosphere. *Chemical Speciation in the Environment*, 137-68

120. Witt, M., Skrabal, S., Kieber, R., Willey, J., 2007. Copper complexation in coastal rainwater, southeastern USA. *Atmospheric Environment* 41, 3619–3630
121. Nimmo, M., Chester, R., 1993. The chemical speciation of dissolved nickel and cobalt in Mediterranean rainwaters. *The Science of the Total Environment* 135, 153-160.
122. Cheng, J., Chakrabarti, C.L., Back, M.H., Schroeder, W.H., 1994. Chemical speciation of Cu, Zn, Pb and Cd in rain water. *Analytica Chimica Acta* 288, 141-156
123. Kieber, R. J., Williams, K., Willey, J.D., Skrabal, S. Iron speciation in coastal rainwater: concentration and deposition to seawater. *Marine Chemistry* 73, 83–95.
124. Ebdon, L., Hill, S.J., Rivas, C., 1998. Lead speciation in rainwater by isotope dilution-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53 (2), 289-297
125. Conaway, C.H., Black, F.J., Weiss-Penzias, P., Gault-Ringold, M., Flegal, A.R., 2010. Mercury speciation in Pacific coastal rainwater, Monterey Bay, California. *Atmospheric Environment*, 44, 1788-1797.
126. Sakugawa, H., Kaplan, I. R., Shepard, L. S., 1993. Measurements of hydrogen peroxide, aldehydes and organic acids in Los Angeles rainwater: their sources and deposition rates. *Atmospheric Environment, Part B: Urban Atmosphere*, 27B, 2, 203-19.
127. Chameides, W. L., Davis, D. D., 1983. Aqueous-phase source of formic acid in clouds. *Nature*, 304, 5925, 427-9.
128. Avery, G., Brooks, Jr., Willey, J. D., Wilson, C. A., 1991. Formic and acetic acids in coastal North Carolina rainwater. *Environmental Science and Technology*, 25, 11, 1875-80.
129. Talbot, R. W., Beecher, K. M., Harriss, R. C., 1988. Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site. *Journal of Geophysical Research, [Atmospheres]*, 93, D2, 1638-52.
130. Sanhueza, E., Santana, M., Hermoso, M., 1992. Gas- and aqueous-phase formic and acetic acids at a tropical cloud forest site. *Atmospheric Environment, Part A: General Topics*, 26A, 8, 1421-6.
131. Peña, R.M. García, S., Herrero, C. et al, 2002. Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain. *Atmospheric Environment* 36, 5277-5288.
132. Brooks Avery Jr, G., Kieber, R.J., Witt, M., Willey, J.D., 2006. Rainwater monocarboxylic and dicarboxylic acid concentrations in southeastern North Carolina, USA, as a function of air-mass back-trajectory. *Atmospheric Environment* 40, 1683–1693
133. Morales, J.A., de Graterol, L.S., Velasquez, H., de Nava, M.G., de Borrego., B.S., 1998. Determination by ion chromatography of selected organic and inorganic acids in rainwater at Maracaibo, Venezuela. *Journal of Chromatography A*, 804, 289–294.
134. Kawamura, K., Kaplan, I.R., 1990. Stabilities of carboxylic acids and phenols in Los Angeles rainwaters during storage. *Wat. Res.* 24, 1419-1423
135. Kieber, R., Rhines, M.F., Willey, J.D., Brooks Avery Jr, G., 1999. Rainwater formaldehyde: concentration, deposition and photochemical formation. *Atmospheric Environment* 33, 3659-3667.
136. Economou, C., Mihalopoulos, N., 2002. Formaldehyde in the rainwater in the eastern Mediterranean: occurrence, deposition and contribution to organic carbon budget. *Atmospheric Environment* 36, 1337–1347.

137. He, J., Balasubramanian, R., 2010. Semi-volatile organic compounds (SVOCs) in ambient air and rainwater in a tropical environment: Concentrations and temporal and seasonal trends. *Chemosphere* 78, 742–751.
138. Masclat, P., Jaffrezo, J. L., Wortham, H., 1993. Long range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons; evaluation of background concentrations in Arctic regions (Greenland). *Polycyclic Aromatic Compounds*, 3(SUPPL.), 535-42.
139. Basheer, C., Balasubramanian, R., Lee, H. K., 2003. Determination of organic micropollutants in rainwater using hollow fiber membrane/liquid-phase microextraction combined with gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1016, 11–20.
140. Kiss, G., Varga-Puchony, Z., Hlavay, J., 1996. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation using solid-phase extraction and column liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 725, 261-272.
141. Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M., 2007. Pesticides analysed in rainwater in Alsace region (Eastern France): Comparison between urban and rural sites. *Atmospheric Environment* 41, 7241–7252.
142. Evans, C.A., Coombes, P.J., Dunstan, R.H., 2006. Wind, rain and bacteria: The effect of weather on the microbial composition of roof-harvested rainwater. *Water Research*, 40, 37-44.
143. Simmons, G., Hope, V., Lewis, G., Whitmore, J., Gao, W., 2001. Contamination of potable roof-collected rainwater in Auckland, New Zealand. *Water Research* 35, 1518–1524.
144. Zhu, K., Zhang, L., Hart, W., Liud, M., Chene, H., 2004. Quality issues in harvested rainwater in arid and semi-arid Loess Plateau of northern China. *Journal of Arid Environments* 57, 487–505.
145. Amin, M.T., Han, M.Y., 2009. Roof-harvested rainwater for potable purposes: Application of solar collector disinfection (SOCO-DIS). *Water Research* 43, 5225 – 5235.
146. Cawse, P.A., Peirson, D.H. An analytical study of trace elements in the atmospheric environment. A.E.R.E. Herwell. 1972.
147. Deuber, A., Waibel, M. Experiencie of five years dust precipitation measurements in Zurich. Part I Saub Reinhaltung der luft in English. 1973, 5, 33.
148. Lundgren, D.A., Paulus, H.J. The mass distribution of large atmospheric particles. *J. Air Pol. Con. Assoc.* 1979, 25, 12.
149. Lundgren, P.A., Determination of particulate composition, concentration and size distribution changes with time. *Atmos. Environ.* 1971, 5, 645.
150. Usero, J., Ternero, M., Gracia, I., 1983. Estudio de la contaminación atmosférica de la ciudad de Sevilla por partículas sedimentables. Parte II: Fracción soluble. *Ingeniería Química (Diciembre 1983)*, 113-117.
151. Gracia, I., Elejalde, C., I Congreso Nacional de Química 1/3 (1977)
152. Yi, S.M., Totten, L.A., Thota, S. et al., 2006. Atmospheric dry deposition of trace elements measured around the urban and industrially impacted NY–NJ harbor. *Atmospheric Environment* 40, 6626–6637.

153. Tasdemir, Y., Kural, C., 2005. Atmospheric dry deposition fluxes of trace elements measured in Bursa, Turkey. *Environmental Pollution* 138, 462-472.
154. Lang, Q., Zhang, Q., Jaff, R., 2002. Organic aerosols in the Miami area, USA: temporal variability of atmospheric particles and wet/dry deposition. *Chemosphere* 47, 427-441.
155. Tasdemir, Y., Odabasi, M., Vardar, N. et al., 2004. Dry deposition fluxes and velocities of polychlorinated biphenyls (PCBs) associated with particles. *Atmospheric Environment* 38, 2447-2456.
156. Tasdemir, Y., Esen, F., 2007. Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey. *Atmospheric Environment* 41, 1288-1301.
157. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (2011). [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0/?vgnnextoid=e803eb1ca8174210VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchannel=bd81558aad474210VgnVCM1000001325e50aRCRD&lr=lang\\_es](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0/?vgnnextoid=e803eb1ca8174210VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchannel=bd81558aad474210VgnVCM1000001325e50aRCRD&lr=lang_es)
158. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (2011). [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0/?vgnnextoid=e803eb1ca8174210VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchannel=bd81558aad474210VgnVCM1000001325e50aRCRD&lr=lang\\_es&vgnsecondoid=d803eb1ca8174210VgnVCM1000001325e50a\\_\\_\\_\\_\\_](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0/?vgnnextoid=e803eb1ca8174210VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchannel=bd81558aad474210VgnVCM1000001325e50aRCRD&lr=lang_es&vgnsecondoid=d803eb1ca8174210VgnVCM1000001325e50a_____)
159. Estudio de Soluciones, Estudio de Impacto Ambiental y Proyecto de Construcción de la Mejora del Abastecimiento a la zona arrocera de las Marismas del Guadalquivir (Sevilla). Ministerio de Medio Ambiente. Dirección General del Agua. Confederación Hidrográfica del Guadalquivir. 2008.
160. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (2011). [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0/?vgnnextoid=e803eb1ca8174210VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchannel=bd81558aad474210VgnVCM1000001325e50aRCRD&lr=lang\\_es&vgnsecondoid=d6b808360d174210VgnVCM1000001325e50a\\_\\_\\_\\_\\_](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0/?vgnnextoid=e803eb1ca8174210VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchannel=bd81558aad474210VgnVCM1000001325e50aRCRD&lr=lang_es&vgnsecondoid=d6b808360d174210VgnVCM1000001325e50a_____)
161. "Evolución geológica del Estuario del Guadalquivir y su ocupación humana". Juan Antonio Barragan (Universidad de Sevilla). Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (2011). [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0/?vgnnextoid=e803eb1ca8174210VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchannel=bd81558aad474210VgnVCM1000001325e50aRCRD&lr=lang\\_es&vgnsecondoid=d6b808360d174210VgnVCM1000001325e50a\\_\\_\\_\\_\\_](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0/?vgnnextoid=e803eb1ca8174210VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchannel=bd81558aad474210VgnVCM1000001325e50aRCRD&lr=lang_es&vgnsecondoid=d6b808360d174210VgnVCM1000001325e50a_____)
162. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (2011). [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0/?vgnnextoid=ad53b44325234010VgnVCM1000000624e50aRCRD&vgnnextchannel=8359185968f04010VgnVCM1000001625e50aRCRD&lr=lang\\_es](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0/?vgnnextoid=ad53b44325234010VgnVCM1000000624e50aRCRD&vgnnextchannel=8359185968f04010VgnVCM1000001625e50aRCRD&lr=lang_es)
163. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (2011). [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0/?vgnnextoid=ad53b44325234010VgnVCM1000000624e50aRCRD&vgnnextchannel=8359185968f04010VgnVCM1000001625e50aRCRD&lr=lang\\_es&vgnsecondoid=7d53b44325234010VgnVCM1000000624e50a\\_\\_\\_\\_\\_](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0/?vgnnextoid=ad53b44325234010VgnVCM1000000624e50aRCRD&vgnnextchannel=8359185968f04010VgnVCM1000001625e50aRCRD&lr=lang_es&vgnsecondoid=7d53b44325234010VgnVCM1000000624e50a_____)
164. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (2011). [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/clima\\_atmosfera/inngen/imagenes/cordoba.jpg](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/clima_atmosfera/inngen/imagenes/cordoba.jpg)



165. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (2011). [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/clima\\_atmosfera/infgen/imagenes/leyendagrifico.jpg](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/clima_atmosfera/infgen/imagenes/leyendagrifico.jpg)
166. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (2011). [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0?vgnextoid=ad53b44325234010VgnVCM1000000624e50aRCRD&vgnnextchannel=8359185968f04010VgnVCM1000001625e50aRCRD&lr=lang\\_es&vgnsecondoid=4d53b44325234010VgnVCM1000000624e50a\\_\\_\\_\\_\\_](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0?vgnextoid=ad53b44325234010VgnVCM1000000624e50aRCRD&vgnnextchannel=8359185968f04010VgnVCM1000001625e50aRCRD&lr=lang_es&vgnsecondoid=4d53b44325234010VgnVCM1000000624e50a_____)
167. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (2011). [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/clima\\_atmosfera/infgen/imagenes/huelva.jpg](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/clima_atmosfera/infgen/imagenes/huelva.jpg)
168. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (2011). [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/clima\\_atmosfera/infgen/imagenes/leyendagrifico.jpg](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/clima_atmosfera/infgen/imagenes/leyendagrifico.jpg)
169. Guadalquivires. 50 Aniversario de la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir. 1977.
170. Confederación Hidrográfica del Guadalquivir. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. (2011) <http://www.chguadalquivir.es/opencms/portalchg/laDemarcacion/guadalquivir/recursosHidraulicos/carMasAguSuperficiales/#apartado5>
171. Salat, J. Panel científico-técnico de seguimiento de la política del agua Fundación Nueva Cultura del Agua. Aguas costeras y de transición. Convenio Universidad de Sevilla-Ministerio de Medio Ambiente.
172. Plan hidrológico de la demarcación hidrográfica del Guadalquivir. Documento inicial de evaluación ambiental estratégica (2008). Confederación Hidrográfica del Guadalquivir. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino
173. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (2011). [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0?vgnextoid=d6da46aca0674210VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchannel=bd81558aad474210VgnVCM1000001325e50aRCRD&lr=lang\\_es](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0?vgnextoid=d6da46aca0674210VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchannel=bd81558aad474210VgnVCM1000001325e50aRCRD&lr=lang_es)
174. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (2011). Riego o navegación: la cuestión de la reserva del caudal en el río Guadalquivir. Leandro del Moral Ituarte
175. Ficha 12 del Esquema de Temas Importantes (ETI). Usos del agua. Confederación Hidrográfica del Guadalquivir.
176. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (2011). [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0?vgnextoid=d6da46aca0674210VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchannel=bd81558aad474210VgnVCM1000001325e50aRCRD&lr=lang\\_es&vgnsecondoid=b6da46aca0674210VgnVCM1000001325e50a\\_\\_\\_\\_\\_](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0?vgnextoid=d6da46aca0674210VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchannel=bd81558aad474210VgnVCM1000001325e50aRCRD&lr=lang_es&vgnsecondoid=b6da46aca0674210VgnVCM1000001325e50a_____)
177. Anuario Estadístico de la Provincia de Sevilla. 2009. Diputación de Sevilla.
178. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (2011). [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0?vgnextoid=d6da46aca0674210VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchannel=bd81558aad474210VgnVCM1000001325e50aRCRD&lr=lang\\_es&vgnsecondoid=64537aaf2a674210VgnVCM1000001325e50a\\_\\_\\_\\_\\_](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/menuitem.a5664a214f73c3df81d8899661525ea0?vgnextoid=d6da46aca0674210VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchannel=bd81558aad474210VgnVCM1000001325e50aRCRD&lr=lang_es&vgnsecondoid=64537aaf2a674210VgnVCM1000001325e50a_____)

- 
179. Moreira, J.M., Bueno, J.L., Sánchez, P. Hitos y tendencias del medio ambiente de Andalucía. Dirección General de Participación e Información Ambiental. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía. 2007. ISBN: 978-84-96776-45-6.
180. Informe de Calidad del Aire Ambiente. Dirección General de Prevención y Calidad Ambiental. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía. 2009.

## **Capítulo II**

# **MÉTODOS EXPERIMENTALES**



## **1. INTRODUCCIÓN**

En el presente capítulo se describen los procedimientos experimentales realizados con los que se han llegado a obtener todos los resultados del presente trabajo de investigación.

En primer lugar, se describe el diseño experimental de la toma de muestras. Se describe cuál ha sido la red de muestreo seleccionada, el tipo de muestras que han sido recogidas y los muestreadores o captadores utilizados para ello.

A continuación se detallan cuáles han sido los métodos de determinación analítica utilizados y las técnicas estadísticas de tratamiento de resultados empleadas para extraer toda la información necesaria para los distintos estudios llevados a cabo.

En último lugar, se describen cuáles han sido las herramientas empleadas para obtener los datos meteorológicos necesarios para los estudios realizados.

## **2. DISEÑO EXPERIMENTAL DE LA TOMA DE MUESTRAS**

En este apartado se describirán todos los aspectos relacionados con la recogida de las diferentes muestras atmosféricas en las distintas zonas geográficas.

### **2.1. Tipos de muestras recogidas. Descripción y terminología**

El hecho de poseer varios tipos de muestras diferentes, así como varias estaciones de muestreo, hace necesario el uso de una nomenclatura o terminología definida, con objeto de facilitar la identificación y clasificación de las numerosas muestras recogidas.

En primer lugar, se seguirá el criterio de escribir las dos primeras letras de la estación de muestreo de la que proviene cada muestra. Así, las estaciones y sus respectivas iniciales se muestran en la Tabla II.1.

**Tabla II.1.** Terminología de las muestras recogidas.

ESTACIÓN DE MUESTREO	SIGLAS
Alcalá del Río	AL
Sevilla	SE
Palomares del Río	PA
Lebrija	LE
Trebujena	TR
Chipiona	CH

El uso de estas siglas al comienzo del nombre de la muestra es el único criterio que tienen en común todos los conjuntos de las mismas. A continuación de la estación de muestreo se indican una serie de datos que proporcionan diferente información sobre el tipo de muestra. Estos se especifican en los siguientes apartados:

#### 2.1.1. Muestras de agua de lluvia (Deposición húmeda)

Una vez definida la estación de muestreo, el siguiente dato muestra el episodio de lluvia al que pertenece. Es decir, la primera muestra recogida corresponde al episodio 1, la siguiente corresponderá con el episodio 2, etc.

A continuación se expresa con una letra el mes al que corresponde dicho episodio. De este modo nos facilita la situación temporal aproximada (mensual) sin necesidad de tener que consultar continuamente la fecha en la que se produjo cada evento. A continuación se detallan las letras elegidas para identificar cada mes:

Enero (E), Febrero (F), Marzo (Z), Abril (B), Mayo (Y), Junio (J), Julio (L), Agosto (G), Septiembre (S), Octubre (O), Noviembre (N) y Diciembre (D)

Para finalizar, se indica información sobre el tipo de captador con que se ha recogido la muestra. Ésta se detalla a continuación:

##### ➤ **Muestreador total o acumulativo**

Para este tipo de muestreador no añadimos nada más. Como ejemplo podemos considerar la muestra nombrada como AL12Z:

- AL: Estación de Alcalá del Río
- 12: Episodio número 12
- Z: Mes de Marzo

En este tipo de muestreador el agua de lluvia se acumula, pudiendo mezclarse varios episodios de lluvia si la muestra no se recoge entre unos y otros, Por tanto, se considerará cada episodio como cada recogida de la muestra, independientemente del número de eventos ocurridos.

➤ **Muestreador secuencial**

Dado que este tipo de muestreador recoge las muestras de manera secuencial en diferentes tubos, el último dato necesario para identificar cada muestra consiste en indicar el número de tubo al que corresponde.

Así, por ejemplo, el nombre de la muestra denominada SE06S09 aporta la siguiente información:

- SE: Corresponde a la estación de Sevilla
- 06: Episodio número 6
- S: Mes de Septiembre
- 09: Tubo número 9

➤ **Pluviómetros o muestreadores manuales**

En este caso debemos expresar que se trata del muestreador manual. Se expresa añadiendo en último lugar la letra M (manual). Consideraremos como ejemplo la muestra SE21NM:

- SE: Estación de Sevilla
- 21: Episodio 21
- N: Mes de Noviembre
- M: Muestreador manual

### **2.1.2. Partículas sedimentables (Deposición seca)**

Tras indicar la estación de muestreo, incluimos las letras PS para expresar que se trata de partículas sedimentables. Finalmente se escribe el número que indica el episodio considerado. Por ejemplo, la muestra PAPS03 indica lo siguiente:

- PA: Estación de Palomares del Río
- PS: Partículas sedimentables
- 03: Episodio número 03

### **2.1.3. Partículas en suspensión totales (TSP)**

Se sigue el mismo criterio que en caso anterior, indicando con la letra T que se trata de las partículas en suspensión totales. Así, la información correspondiente a la muestra TRT04 es la siguiente:

- TR: Estación de Trebujena
- T: Partículas en suspensión totales
- 04: Filtro número 04

## **2.2. Red de toma de muestras**

En este apartado se describen la situación y características de cada una de las estaciones de la red de toma de muestras, así como los criterios seguidos para el diseño de la misma.

### **2.2.1. Aspectos generales**

Se diseñó en primer lugar una red de toma de muestras que abarca toda la zona de influencia mareal del Río Guadalquivir, desde Alcalá del Río (frontera de la influencia de las mareas) hasta su desembocadura en Sanlúcar de Barrameda (Cádiz). Se estudiaron todas las posibilidades de ubicación dentro de las dos márgenes del río (en ambas orillas) desde la presa de Alcalá



del Río en la provincia de Sevilla hasta la desembocadura en la provincia de Cádiz.

Para ello, en una primera fase, se usaron programas cartográficos de visualización del territorio por satélite, como han sido el visor SIGPAC<sup>1</sup> y la Ortofotografía Digital de Andalucía<sup>2</sup>, fundamentalmente. Se midieron las distancias entre puntos de muestreo y las distancias a la orilla del río y se buscaron edificaciones para ubicar los captadores de muestras.

En una segunda fase, se visitaron directamente las zonas más probables, gestionando con las distintas administraciones (Confederación Hidrográfica del Guadalquivir, Federaciones de Regantes, Consejería de Agricultura y Pesca, etc.) la posibilidad de ubicación y permisos pertinentes.

Los puntos de muestreo seleccionados finalmente fueron, de Norte a Sur, el IFAPA Las Torres (Alcalá del Río, Sevilla), como zona de fondo, Sevilla ciudad (Facultad de Química), como zona urbana, EDAR Aljarafesa (Palomares del Río, Sevilla), como zona cercana a la urbana que se encuentra tras la dársena del Guadalquivir, Estación de Bombeo y control de Presión del Sector BXII de la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir (Lebrija, Sevilla), como zona agrícola y de marismas y la Piscifactoría Rianchero (Trebujena, Cádiz), como zona más próxima a la desembocadura sin influencia urbana. En la fase final de muestreo, se añadió un punto de muestreo situado en el edificio de la Delegación de Asuntos Sociales del Ayuntamiento de Chipiona (Chipiona, Cádiz), con el objetivo principal de realizar el muestreo en una zona plenamente marina, aunque con mayor influencia urbana.

De todos los puntos de muestreo, el de la ciudad de Sevilla se tomó como estación piloto experimental para la realización de las primeras pruebas de estudio de partículas y agua de lluvia, así como para estudios con el muestreador secuencial y otros estudios comparativos.

La situación geográfica de las diferentes estaciones de muestreo seleccionadas puede observarse en la Figura II.1.

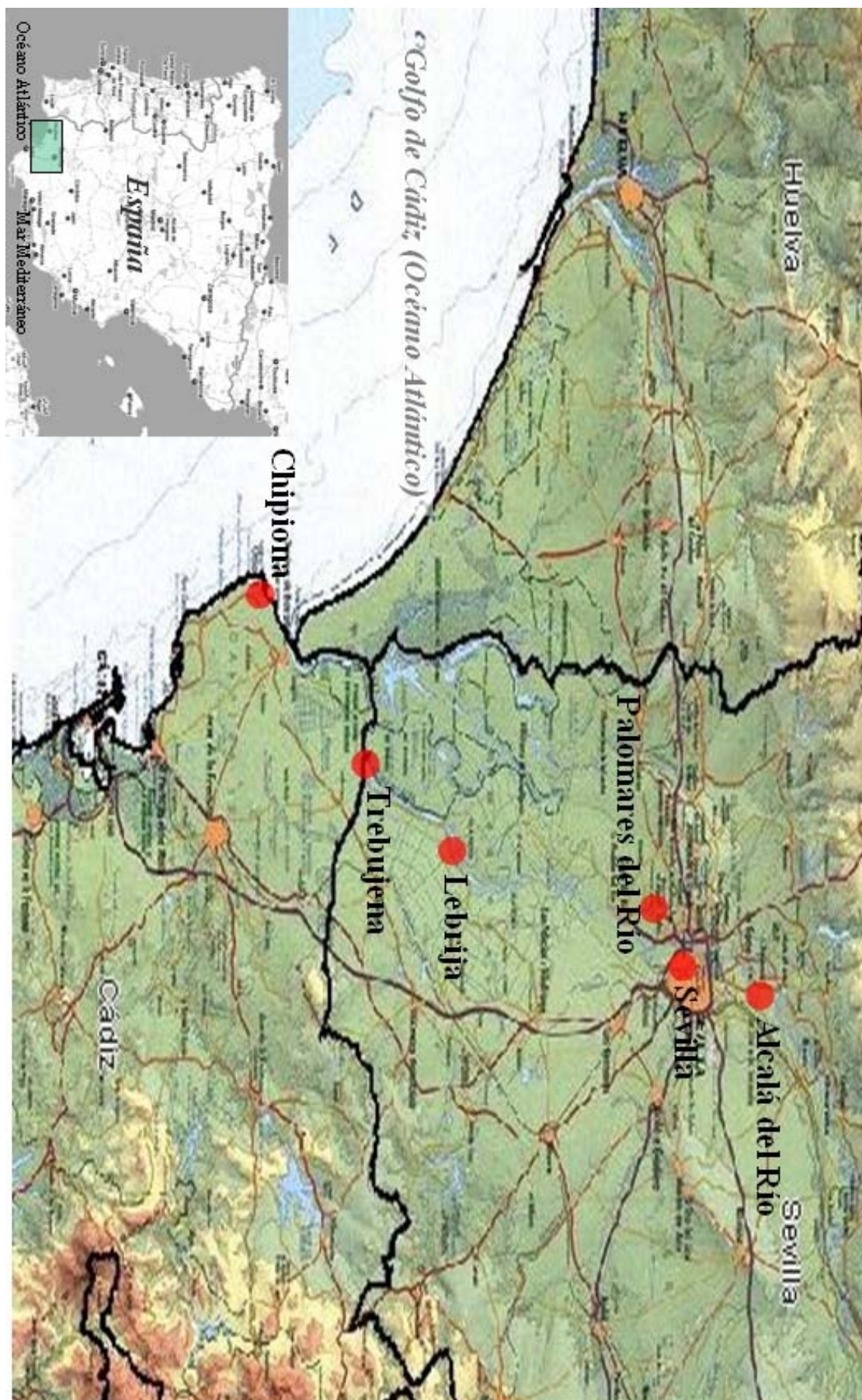


Figura II.1. Situación geográfica de la red de toma de muestras.

### 2.2.2. Descripción de las estaciones de toma de muestras

Se describen a continuación la situación y las características de cada una de las estaciones de muestreo seleccionadas, así como sus coordenadas UTM. Seguiremos siempre el criterio de referirnos a dichas estaciones de Norte a Sur, por lo que la primera de ellas es la estación de Alcalá del Río (Sevilla), mientras que la última es la estación de Chipiona (Cádiz).

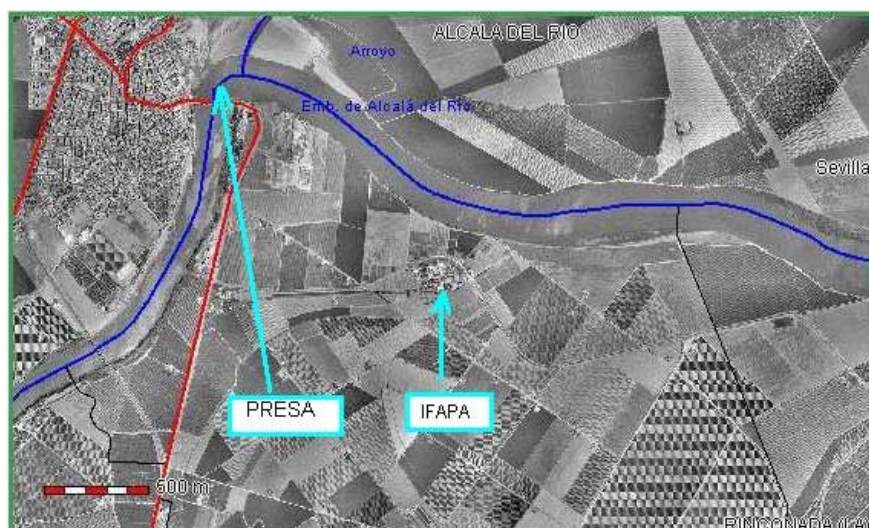
➤ **Estación I: IFAPA Las Torres, Alcalá del Río (Sevilla)**

Es la primera estación que encontramos si recorremos la zona de muestreo de Norte a Sur. Se trata del Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera Las Torres, situado a 200 metros del río y a aproximadamente 2 km de la Presa de Alcalá del Río. Esta estación es considerada como blanco, es decir, zona no urbana, entrada a la Sierra Norte de Sevilla. Sus coordenadas UTM son las siguientes: X: 238204.35 Y: 4155999.41.

En los siguientes mapas podemos observar la situación de la localidad de Alcalá del Río (Figura II.2) y del IFAPA Las Torres y la presa (Figura II.3):



**Figura II.2.** Situación geográfica de Alcalá del Río.



**Figura II.3.** Situación del IFAPA Las Torres y la presa de Alcalá del Río.

En las Figuras II.4 y II.5 podemos observar una parte del IFAPA Las Torres y la azotea en la cual están situados los muestreadores, respectivamente.



**Figura II.4.** IFAPA Las Torres.

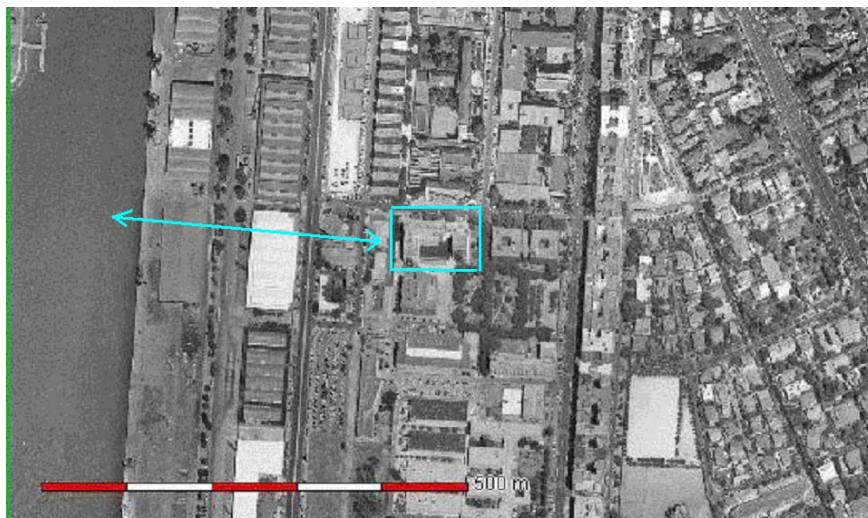


**Figura II.5.** Azotea del IFAPA Las Torres.

➤ **Estación II: Facultad de Química, Sevilla.**

Es la estación que encontramos a continuación si nos dirigimos hacia el sur en el transcurso del río. Se trata de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla, situada en el sur de la ciudad, a 3 km del río y a 400 metros de la dársena. Se trata de una estación especial debido a su localización, ya que es la única estación urbana, fuente de la mayoría de contaminantes atmosféricos. Sus coordenadas UTM son las siguientes:

X: 235475.18 Y: 413948.52. En la Figura II.6. podemos observar la situación de la Facultad de Química y la distancia existente hasta la dársena:



**Figura II.6.** Situación de la Facultad de Química y distancia a la dársena.

En las Figuras II.7 y II.8 se muestran la Facultad de Química y la azotea en la cual se encuentran situados los muestreadores, respectivamente.



**Figura II.7.** Facultad de Química. **Figura II.8.** Azotea de la Facultad de Química.

➤ **Estación III: EDAR Aljarafesa, Palomares del Río (Sevilla)**

Estación de Depuración de Aguas Residuales de Aljarafesa, situada en el municipio de Palomares del Río, a una distancia de 1 km del río. Es considerada como la estación más cercana a la zona urbana. Esta estación tiene la peculiaridad de encontrarse justo después de la dársena de la ciudad

de Sevilla, recogiendo por tanto la influencia urbana de esta ciudad. Sus coordenadas UTM son las siguientes: X: 231072.28 Y:4133940.56.

En los siguientes mapas podemos observar la situación del municipio de Palomares del Río y la distancia de la EDAR Aljarafesa al río:



**Figura II.9.** Situación geográfica de Palomares del Río.



**Figura II.10.** Distancia entre la EDAR Aljarafesa y el río.

En la Figura II.11 se muestra el edificio de la EDAR Aljarafesa en el cual se encuentran los muestreadores, mientras que en la Figura II.12 podemos observar la azotea de dicho edificio.



**Figura II.11.** EDAR Aljarafesa.



**Figura II.12.** Azotea EDAR Aljarafesa.

➤ **Estación IV: Estación de Bombeo y control de presión del sector BXII (Lebrija, Sevilla)**

Dicha estación se encuentra en una zona de marismas conocida como El Brazo del Este, en el municipio de Lebrija (Sevilla). Se trata de una Estación de Bombeo y control de la presión perteneciente a la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir. La estación se encuentra a 1 km de la orilla del río y a 40 km del mar. Las coordenadas UTM son las siguientes: X: 226467.48 Y: 4105896.77.

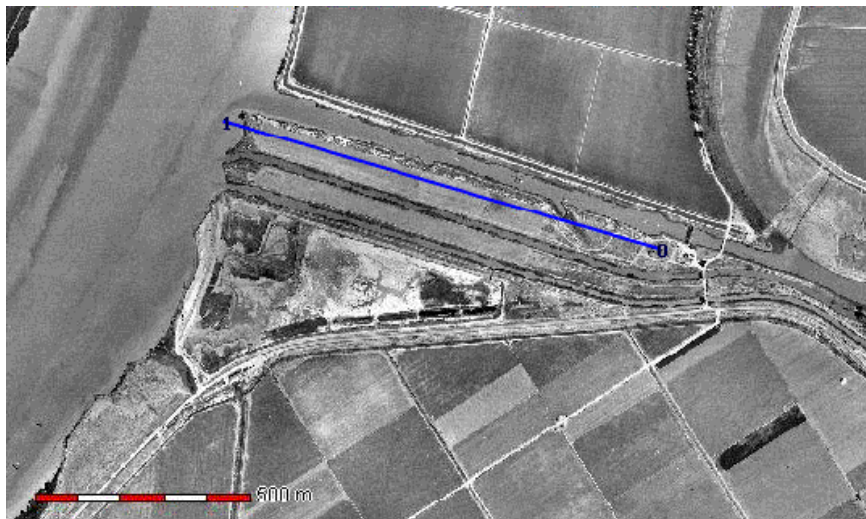
La Figura II.13 nos muestra la situación geográfica de Lebrija:



**Figura II.13.** Situación geográfica de Lebrija.

En la Figura II.14 podemos observar la distancia que existe entre la Estación de Bombeo y el río. Por otro lado, en las Figuras II.15 y II.16 observamos

imágenes de la Estación de Bombeo y control de la presión del Sector BXII de la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir, y la situación de los muestreadores en esta estación, respectivamente.



**Figura II.14.** Distancia entre la Estación de Bombeo y el río.



**Figura II.15.** Estación de Bombeo Sector BXII.



**Figura II.16.** Muestreadores en la Estación de Bombeo.

➤ **Estación V: Piscifactoría Rianchero, Trebujena (Cádiz)**

En este caso se trata de una piscifactoría situada en una zona conocida como El Puntal, en el municipio de Trebujena (Cádiz). Se encuentra a 500 metros del río y la distancia a la desembocadura del río en Sanlúcar de Barrameda es de 15 km. Es la estación más cercana a la desembocadura del río sin influencia urbana. Las coordenadas UTM son las siguientes: X: 206600.54 Y: 408914.61.



En la anterior Figura II.13. podemos conocer la situación geográfica de Trebujena, ya que limita con el término de Lebrija. En la Figura II.17 observamos la distancia de la estación de muestreo a la desembocadura, mientras que en la Figura II.18 visualizamos la distancia hasta el río.



**Figura II.17.** Distancia de la estación a la desembocadura del río.



**Figura II.18.** Distancia de la estación al río.

En las Figuras II.19 y II.20 se muestran imágenes de la piscifactoría Rianchero y de los muestreadores que se encuentra en dicha piscifactoría, respectivamente.



**Figura II.19.** Piscifactoría Rianchero.



**Figura II.20.** Muestreadores en la Piscifactoría Rianchero.

➤ **Estación VI: Edificio de Asuntos Sociales, Chipiona (Cádiz)**

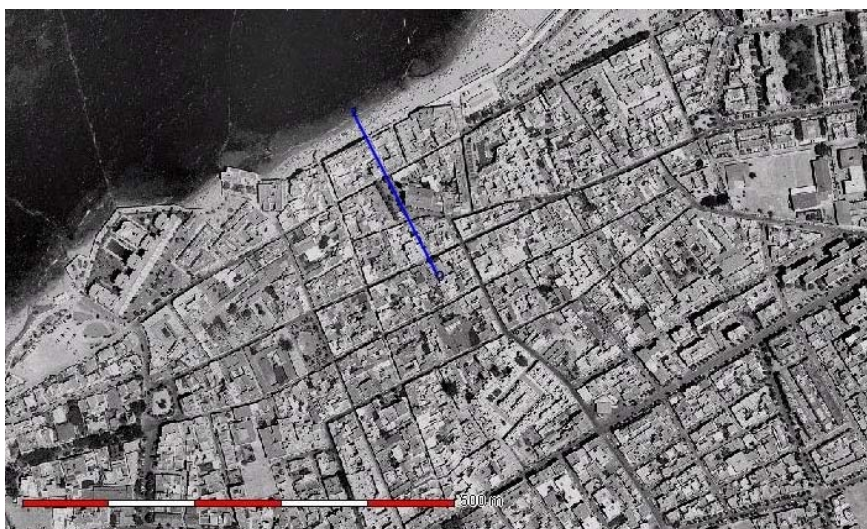
La última estación de muestreo se encuentra en la localidad de Chipiona (Cádiz). Los muestreadores están situados en la azotea del edificio de la Delegación de Asuntos Sociales del ayuntamiento, en la zona urbana de la localidad.

Se trata de la estación que está más cerca de la desembocadura del Río, y la distancia al mar es de 150 m. La situación del término municipal de Chipiona la podemos observar en la Figura II.21:



**Figura II.21.** Situación geográfica de Chipiona.

La distancia entre la estación de muestreo y el mar (150 m) puede observarse en la Figura II.22. En la Figura II.23 se muestra el edificio de la Delegación de Asuntos Sociales de Chipiona, mientras que en la Figura II.24 puede observarse la azotea de dicho edificio, en la cual se encuentran los muestreadores utilizados.



**Figura II.22.** Distancia entre la estación de muestreo y el mar.



**Figura II.23.** Edificio de la Delegación de A.A.S.S. de Chipiona



**Figura II.24.** Azotea del edificio de la Delegación de A.A.S.S. de Chipiona

### 2.3. Dispositivos de toma de muestras

Los distintos tipos de muestras atmosféricas que se recogieron fueron el agua de lluvia, las partículas en suspensión totales o TSP y las partículas

sedimentables. A continuación se describen cada uno de los muestreadores o captadores utilizados.

### **2.3.1. Agua de lluvia**

La recogida de muestras de agua de lluvia se ha realizado con muestreadores o captadores automáticos. Se trata de instrumentos que poseen un sensor que detecta el inicio y final de los episodios de lluvia, permitiendo de este modo recolectar únicamente las deposiciones producidas durante este período.

#### **2.3.1.1. Muestreadores automáticos. Captadores secuencial y total**

##### **➤ Muestreador secuencial**

El muestreador utilizado para el muestreo secuencial de agua de lluvia es el modelo CLA-001 de la marca MCV (Figura II.25). Posee una cúpula semiesférica que protege el colector de lluvia durante los momentos de ausencia de la misma, evitando cualquier interferencia por deposición seca.

El captador fue programado para que, una vez detectada la lluvia mediante el sensor eléctrico, se abra la cúpula, recogándose en el cuerpo del sistema, dejando al descubierto el embudo colector, durante el tiempo que dure la lluvia, volviendo a cerrar automáticamente después de 20 minutos tras finalizar la misma (Figura II.25).

Dicho muestreador posee un carrusel con 100 tubos de plástico de 13 ml de capacidad con sus correspondientes tapones de caucho. Una vez que comienza a recogerse la lluvia, ésta se va almacenando de manera secuencial en cada uno de los tubos, inyectándose un máximo de 10 ml por tubo.

Por tanto, el volumen recogido en total puede ascender a un total de un litro. El captador posee un depósito que almacena el agua una vez superado este volumen y permite recuperarla, pero en este caso no se almacena secuencialmente, sino mezclada. El equipo consta de un sistema de impresión de datos que nos informa del día y hora del comienzo y final del episodio de lluvia, así como del volumen inyectado en cada uno de los tubos.



**Figura II.25.** Muestreador secuencial de agua de lluvia.

El captador se debe colocar en un espacio abierto alejado de muros verticales, edificios, árboles, etc. que puedan interferir en la determinación. Como criterio de alejamiento se puede considerar la distancia doble de la altura del objeto que interfiere. Este criterio será considerado en el caso de todos los muestreadores. Este muestreador secuencial fue utilizado únicamente en la estación de muestreo de Sevilla.

#### ➤ **Muestreador total o acumulativo**

Se trata del modelo TE-78-100-APS de la marca TISCH ENVIRONMENTAL (Figura II.26).

Este tipo de muestreador está diseñado para recolectar las precipitaciones en dos recipientes distintos: uno de ellos se abre únicamente durante los episodios de lluvia y el otro permanece abierto entre unos y otros episodios, es decir, durante los períodos secos.

De este modo nos permite recoger tanto las deposiciones húmedas (agua de lluvia) como las secas (partículas sedimentables), ya que cada una de ellas se almacena en contenedores diferentes.



**Figura II.26.** Muestreador automático acumulativo.

Un sensor eléctrico detecta la presencia de las primeras gotas de lluvia y activa un motor que hace que se mueva el tejadillo desde el contenedor de las deposiciones húmedas hasta el contenedor de deposiciones secas, evitando así que se mojen las partículas sedimentables que se han recogido durante el período seco.

Una vez que finaliza el episodio de lluvia, el tejadillo vuelve al contenedor donde se encontraba inicialmente, es decir, tapando la entrada de agua de lluvia para que no entren partículas sedimentables.

La recogida de muestras de agua de lluvia se ha realizado en botellas de polietileno de baja densidad de medio litro de capacidad situado en el interior de un frigorífico, la potencia del cual se fue optimizando hasta conseguir una temperatura media de entre 4° C y 8° C.

Este tipo de muestreador fue utilizado en las estaciones de Alcalá del Río, Palomares del Río, Lebrija, Trebujena y Chipiona en el caso del estudio sistemático, y en la estación de Sevilla únicamente en la fase de intercomparación de los dispositivos de muestreo.

### **2.3.1.2. Muestreadores manuales. Gauger**

Estos muestreadores están compuestos únicamente por un recipiente abierto que nos indica el número de litros m<sup>-2</sup> que caen en cada episodio de

lluvia. Los pluviómetros utilizados son de tipo Gauger, marca TFA, con un diámetro de la boca de 85 mm (Figura II.27).

La muestra recogida con este tipo de captador está compuesta tanto por el agua de lluvia como por las partículas sedimentables, ya que no posee ningún dispositivo automatizado y permanece abierto en todo momento.

En la estación de muestreo de Sevilla fue necesario el uso de este tipo de muestreador durante el estudio sistemático, para tener muestras acumulativas de agua de lluvia, ya que el muestreador automático que poseíamos en esta estación era el secuencial descrito anteriormente. Para asegurarnos de recoger únicamente el agua de lluvia, y que no entraran las partículas sedimentables durante los períodos secos, se tomó la precaución de lavar cuidadosamente los pluviómetros siempre antes de un episodio de lluvia, así como de recogerlo lo antes posible una vez finalizado éste.



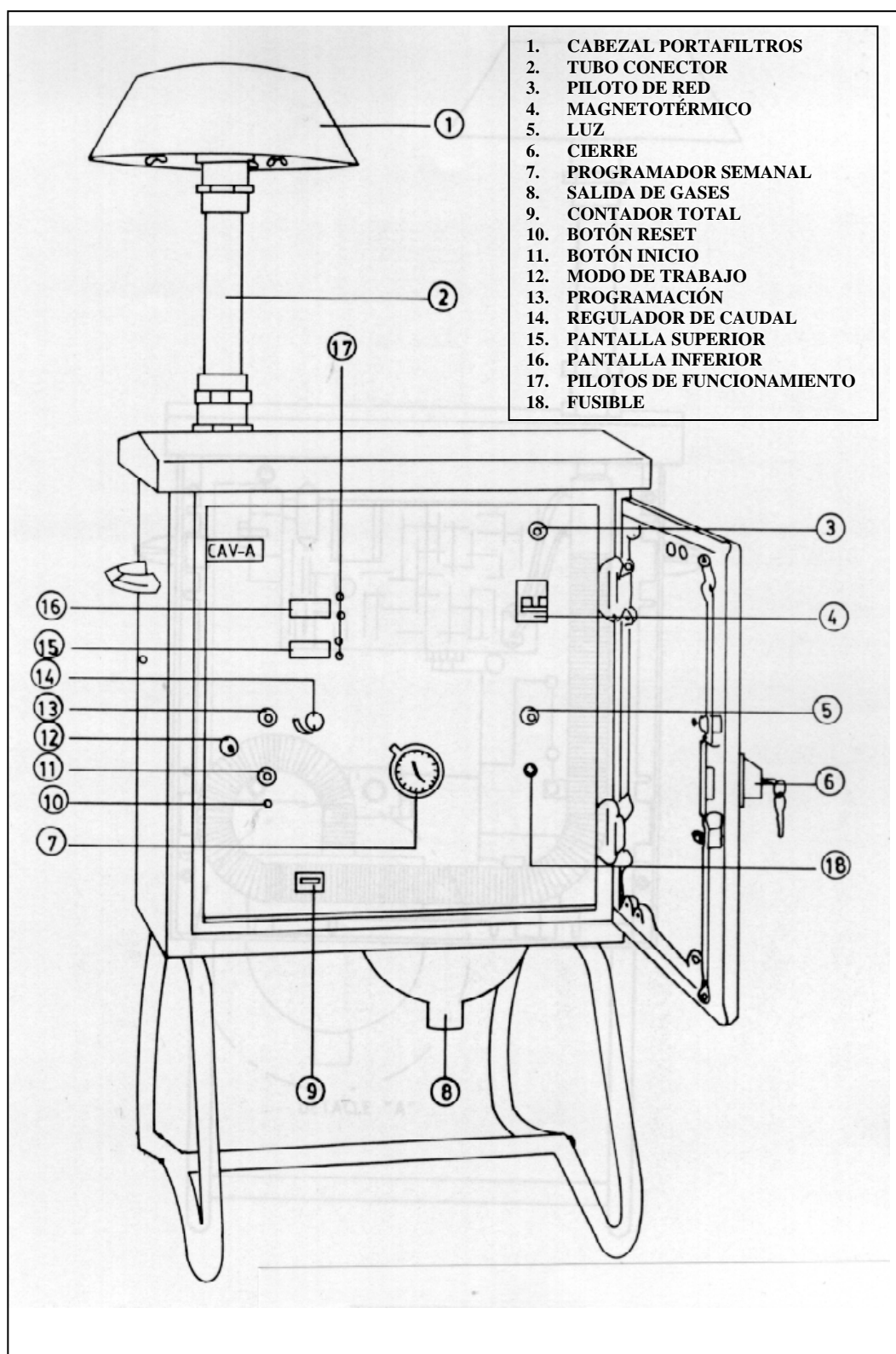
**Figura II.27.** Pluviómetro manual tipo Gauger

En el resto de estaciones, este tipo de pluviómetro se utilizó únicamente para medir la pluviometría correspondiente a cada uno de los episodios de lluvia.

### **2.3.2. Partículas atmosféricas**

#### **2.3.2.1. Partículas en suspensión. Captador de alto volumen (CAV)**

Para recoger las partículas del aire de tamaño inferior a  $10\ \mu\text{m}$  se han empleado captadores de partículas. Estos instrumentos de recogida de muestras se basan en la aspiración del aire para hacerlo pasar a través de un filtro que retiene las partículas. Cuando los caudales de aspiración son grandes ( $40\text{-}90\ \text{m}^3\ \text{h}^{-1}$ ) estos se denominan captadores de alto volumen. Las muestras de partículas en suspensión totales (TSP) fueron recogidas tanto sobre filtros



**Figura II.28.** Esquema del muestreador de partículas en suspensión TSP.

de microfibra de vidrio como de cuarzo ultrapuros utilizando captadores de alto volumen modelo CAV-A/HF, de la marca MCV (Figuras II.28 y II.29). Los



períodos de toma de muestra fueron de 24 horas y el caudal de aspiración fue de  $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , recogiendo un total de unos  $960 \text{ m}^3$ . Estos captadores son sometidos a un plan de calibración anual por el L.A.R.C.A. (Laboratorio Andaluz de Referencia de la Calidad del Aire) perteneciente a la empresa E.G.M.A.S.A. (Empresa de Gestión Medioambiental Sociedad Anónima). En este proceso se calibraron los captadores para asegurar que la velocidad de aspiración era la correcta en el muestreo. Después del proceso de calibración se emitió por parte de la empresa el certificado correspondiente.

Este tipo de muestreador se empleó en todas las estaciones de muestreo, si bien no pudo hacerse de manera simultánea debido al hecho de no poseer tantos equipos (4) como estaciones (5), por que fue necesario alternar el muestreo de TSP en las zonas de Trebujena y Lebrija.



**Figura II.29.** Muestreador de partículas en suspensión TSP.

Los filtros utilizados para el muestreo fueron los de cuarzo Whatman QM-A y los de fibra de vidrio Whatman GF/A. Generalmente, los filtros de fibra de vidrio fueron utilizados para los muestreos anteriores a las lluvias y en períodos secos (en los cuales encontramos concentraciones de contaminantes superiores), mientras que los filtros de cuarzo se emplearon en los muestreos de partículas posteriores a los episodios de lluvia (en los cuales los contaminantes suelen encontrarse en concentraciones inferiores).

### **2.3.2.2. Partículas sedimentables. Captador “dry only” y “dry & wet”**

#### **➤ Deposición seca “dry only”**

La recogida de las partículas sedimentables se realiza con el captador que hemos descrito anteriormente, el modelo TE-78-100-APS de la marca TISCH ENVIRONMENTAL (Figura II.26).

Las partículas sedimentables se almacenan en un recipiente de unos 15 litros de capacidad, cuyo diámetro es de 28 cm aproximadamente.

El período de toma de muestras es habitualmente de 28 días (pudiendo admitirse variaciones de 2 días).

#### **➤ Deposición total “dry & wet”**

La recogida de este tipo de muestras se realiza con muestreadores o captadores que no poseen ningún tipo de mecanismo automático, por lo que permanecen abiertos en todo momento, recogiendo tanto el agua de lluvia durante la precipitación como las partículas sedimentables de los periodos secos. El muestreador empleado se denomina “muestreador estándar de partículas sedimentables<sup>3</sup>”.

El método consiste en recoger y determinar por sedimentación las partículas existentes en el aire, que son depositadas por gravedad (en períodos secos) o son arrastradas por la lluvia (en períodos húmedos).

La muestra se recoge mediante un equipo colector consistente en un embudo de unos 30 cm de diámetro interior unido a un recipiente de polietileno de 10 litros de capacidad y de una estructura metálica en forma de trípode.

(Figura II.30) Se trata del modelo para partículas sedimentables de la marca MCV.

Una vez que transcurren los 28 días de cada muestreo, las partículas que han sedimentado en el embudo colector, son arrastradas con un poco de agua ultrapura. A continuación se retira el frasco colector con el líquido y se sustituye por otro limpio.

Este tipo de muestreador se empleó únicamente en la estación de Sevilla, ya que en el resto de estaciones se emplearon los muestreadores automáticos para recoger la deposición seca.

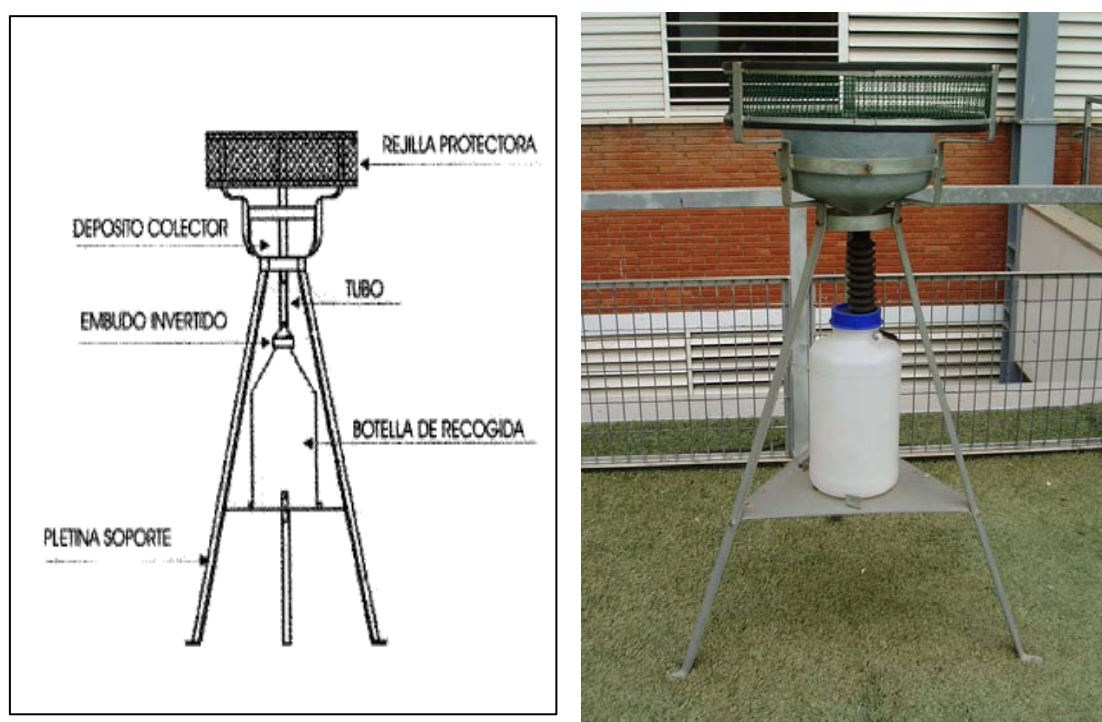


Figura II.30. Muestreador de partículas sedimentables.

#### 2.4. Descripción del plan de muestreo

A continuación se describe la temporalidad o frecuencia con que se realizó el muestreo de las distintas unidades ambientales.

Las muestras de agua de lluvia se recolectaron después de cada uno de los episodios de lluvia, lo antes posible, siempre que lo permitieron las condiciones climatológicas. En algunas ocasiones, sobre todo en las estaciones más lejanas, se optó por dejar que se mezclaran los volúmenes

correspondientes a episodios diferentes, obteniendo de este modo muestras correspondientes a episodios de lluvia semanales, tal y como se describe en el protocolo CAMP del tratado de la OSPAR<sup>4</sup>.

El período de muestreo de las partículas sedimentables o deposición seca fue de 28 días, admitiéndose variaciones de 2 días. En el caso de la estación de Sevilla, como se ha comentado anteriormente, se realizó el muestreo de la deposición total con el muestreador estándar de partículas sedimentables, siendo el período de muestreo idéntico al de la deposición seca.

El muestreo de partículas en suspensión totales se realizó justo antes y después de cada episodio de lluvia, siempre que las previsiones meteorológicas se cumplieron. En el caso de períodos secos, la frecuencia fue de un muestreo al mes.

#### **2.4.1. Estudio preliminar**

A continuación se describen cronológicamente las distintas etapas de optimización hasta llegar al plan de muestreo sistemático en la estación piloto. Antes de comenzar el estudio sistemático, se tomaron muestras de prueba en la estación de la Facultad de Química, en el periodo Julio-Septiembre 2006.

En el caso del agua de lluvia, se recogieron muestras tanto con el muestreador secuencial como con el muestreador total o acumulativo, para conocer el rango de concentraciones de metales obtenido. A partir de la información obtenida, decidimos realizar la determinación de metales minoritarios y traza por la técnica ICP-MS, ya que los niveles eran muy bajos para permitir determinarlos por otras técnicas. Asimismo, comprobamos la necesidad de realizar modificaciones en los equipos automatizados de recogida de muestras, las cuales se describen en el siguiente subapartado.

En el caso de las muestras de TSP, se usaron filtros de fibra de vidrio y filtros de cuarzo y se determinaron las concentraciones de metales en los mismos, optándose finalmente por el uso de los filtros de fibra de vidrio en los muestreos de períodos secos, por el mayor nivel de metales en el aire, y por el uso de filtros de cuarzo en muestreos en períodos húmedos, por el menor nivel de metales en el aire tras la lluvia. Los filtros de fibra de vidrio son más

económicos pero tienen mayor contenido en metales, por lo que su uso es más recomendable en períodos secos, con la atmósfera más contaminada de metales. Los filtros de cuarzo tienen un contenido metálico menor, por lo que son más recomendables en períodos húmedos, en los que la atmósfera posee un contenido metálico menor.

#### **2.4.1.1. Optimización de los dispositivos de muestreo**

A continuación se describen las características originales de los equipos automáticos, así como las modificaciones que se realizaron a los mismos, con el fin de optimizar la recogida de muestras.

##### **➤ Características originales de los equipos de muestreo**

En la estación de Sevilla, se instaló en el mes de Julio de 2006 un captador automático para la recogida secuencial de agua de lluvia. Este captador de agua de lluvia recoge las muestras de agua de lluvia secuencialmente hasta en 100 tubos de 10 ml de capacidad.

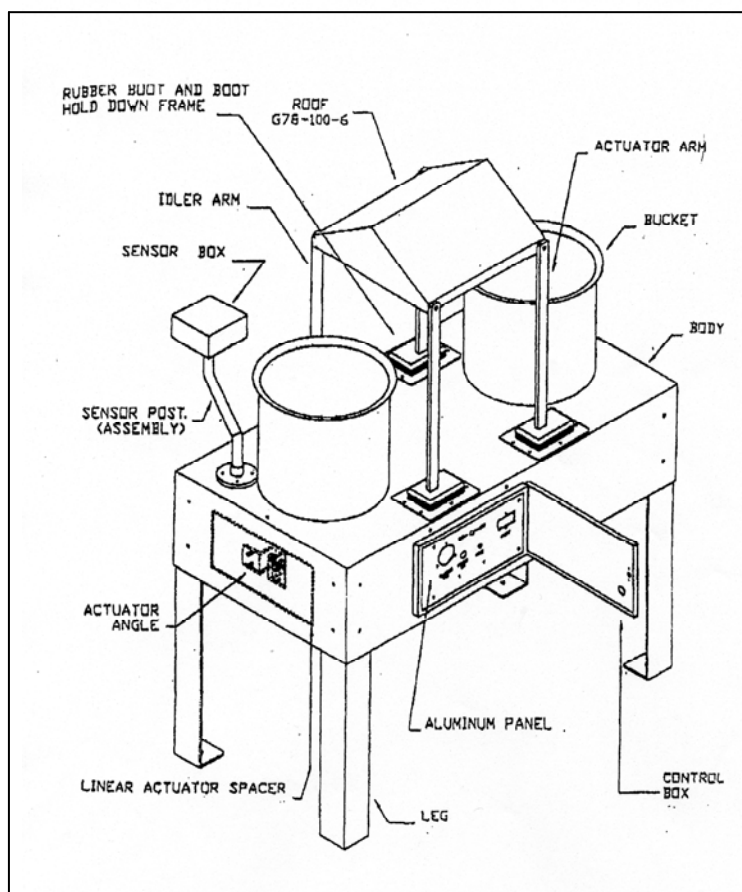
En las cuatro estaciones restantes, durante el mes de Octubre de 2006, se instalaron los cuatro captadores automáticos para la recogida de partículas sedimentables y del total de agua de lluvia en cada evento. Se trataba de muestreadores acumulativos compuestos por dos cubos de polietileno de 15 litros de capacidad, en uno de los cuales se recogía el agua de lluvia y en otro las partículas sedimentables, todo ello a temperatura ambiente.

Las características originales de este muestreador acumulativo se pueden observar en la Figura II.31.

##### **➤ Modificación y optimización del sistema de recogida de muestras**

###### *a) Sistema de recogida en frío para conservación en largas distancias*

Para asegurar la conservación óptima de las muestras, teniendo en cuenta las altas temperaturas que se producen en gran parte del año en



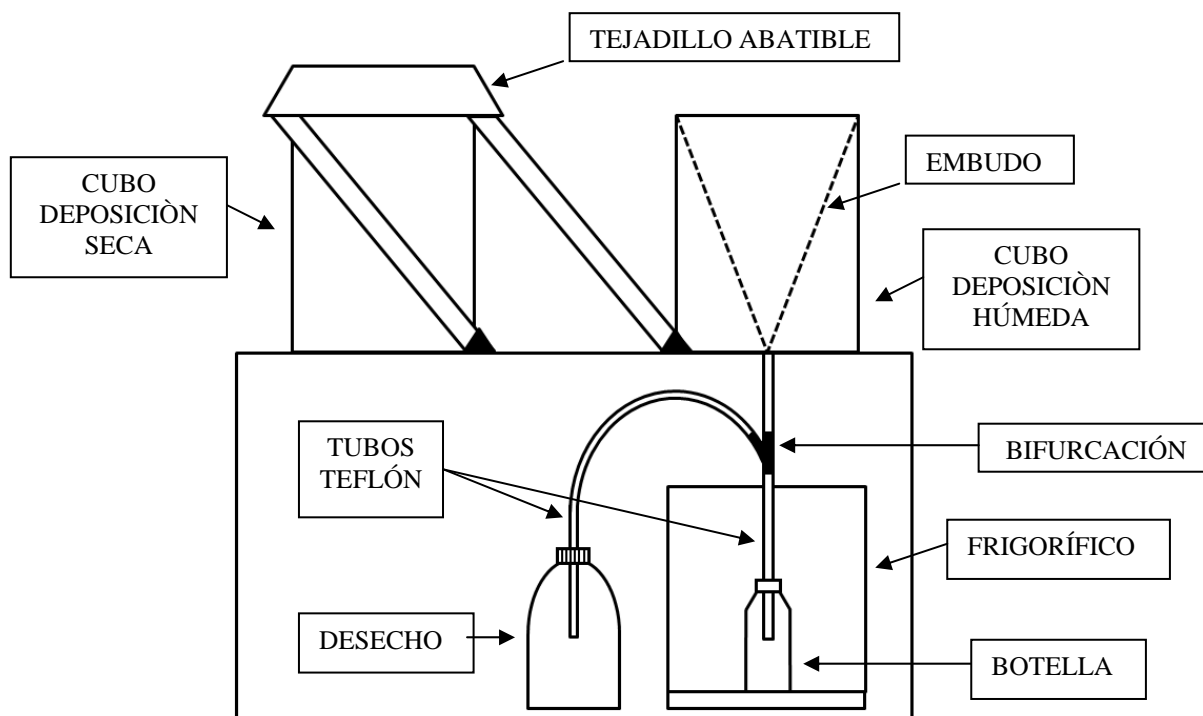
**Figura II.31.** Esquema de captador automático acumulativo original.

Andalucía, realizamos el siguiente montaje en los muestreadores automáticos acumulativos para modificar el sistema de recogida del agua:

En primer lugar, se realizó el cambio y colocación de un embudo recubierto de teflón en lugar del cubo para recoger el agua en cada captador; a continuación el embudo se conectó mediante un tubo de teflón a una botella de dos litros de capacidad; después se situó la botella en el interior de un frigorífico pequeño situado en el suelo, debajo del captador, tras hacer un pequeño agujero en la parte superior del frigorífico para hacer pasar el tubo de teflón.

*b) Sistema de seguridad para evitar inundaciones en el frigorífico*

Para evitar que la botella pudiera rebosar con lluvias muy abundantes en el interior del frigorífico, lo cual provocaría una avería del mismo, instalamos una bifurcación con una pieza en forma de “Y” a la entrada del frigorífico, con



**Figura II.32.** Modificaciones realizadas en los muestreadores automáticos acumulativos.

otro tubo que desemboca en un recipiente exterior, fuera del frigorífico, de manera que, una vez llena la botella del frigorífico, el agua se desviara al recipiente exterior a modo de desecho. De este modo evitamos posibles averías en el frigorífico debido a la posible inundación de agua.

*c) Ajuste de la temperatura óptima del frigorífico*

Durante el periodo de muestreo la temperatura del frigorífico se fue optimizando, ajustando el termostato periódicamente, controlándola con un termómetro de temperatura máxima y mínima instalado en su interior hasta lograr una temperatura media interior de entre 4 y 5° C, aproximadamente.

*d) Adecuación del volumen máximo de muestra recogida*

Durante el periodo de muestreo se evaluó la posibilidad de disminuir el volumen de capacidad de la botella en función de los niveles de los analitos del

agua de lluvia encontrados, optando por recolectar las muestras en una botella de un litro de capacidad y posteriormente en una de medio litro.

En la Figura II.32. se muestran de manera esquemática estas modificaciones realizadas en los muestreadores automáticos acumulativos.

#### **2.4.1.2. Intercomparación de los dispositivos de muestreo**

Otro de los procedimientos llevados a cabo en el estudio preliminar fue la realización de una intercomparación de los distintos dispositivos de muestreo, con el fin de conocer si las muestras recogidas en el mismo momento y mismo lugar, con los distintos muestreadores o captadores, podían considerarse iguales, haciendo uso de las herramientas estadísticas adecuadas.

Para ello, se situaron los diferentes muestreadores lo más cerca posible, respetando siempre una distancia mínima para que no hubiera apantallamiento ni interferencias de unos muestreadores con otros.

A continuación, se describen los procedimientos experimentales que se han realizado, todos ellos en la estación de muestreo de Sevilla (Facultad de Química).

##### **➤ Muestreadores de deposición húmeda secuencial y acumulativos**

Para realizar la intercomparación de los muestreadores de lluvia secuencial y total, se recogieron todos los episodios de lluvia que se produjeron durante esta etapa en la estación de muestreo de Sevilla. Dichos episodios se recogieron siempre al mismo tiempo en todos los captadores (secuencial automático, acumulativo automático y acumulativo manual) para que las muestras correspondieran al mismo período de precipitación.

Tras el muestreo, las muestras obtenidas con el muestreador secuencial, repartidas en series de tubos de 10 ml de capacidad, en este caso se mezclaron, para tener de este modo una única muestra correspondiente a cada uno de los episodios de lluvia. Así, en cada episodio de lluvia obtenemos



tres muestras, una recogida con el muestreador secuencial, otra con el muestreador acumulativo automático, y otra con el muestreador manual.

Finalmente, se aplicaron las herramientas estadísticas adecuadas para tratar los resultados analíticos obtenidos en las distintas muestras. La herramienta estadística aplicada en este caso fue el ensayo de Wilcoxon<sup>5</sup> para valores emparejados, el cual nos permite conocer si las distintas muestras pueden considerarse estadísticamente equivalentes. Los resultados correspondientes a este estudio se presentan en el ANEXO I.

#### ➤ **Muestreadores de deposición seca “dry only” y “dry & wet”**

En el caso de las partículas sedimentables, realizamos la intercomparación entre el muestreador automático (“dry only”), que recoge por separado las partículas de deposición seca, y el muestreador manual estándar de partículas sedimentables (“dry & wet”), el cual recoge tanto las partículas de deposición seca, como el agua de lluvia, en el caso de los períodos húmedos.

Se situaron ambos muestreadores lo más cerca posible, evitando que pudiera haber apantallamiento e interferencias, de igual modo que se ha explicado en el apartado anterior. Las muestras correspondientes a los dos tipos de captadores, se recogieron cada 28 días, haciendo coincidir los días de recogida de cada una de ellas, teniendo así dos muestras para cada período de 28 días.

A continuación se realizó la determinación de los niveles de inmisión. Por último, se aplicó el ensayo de Wilcoxon, para conocer si ambas muestras podían considerarse estadísticamente iguales, cuyos resultados se muestran en el ANEXO I.

#### **2.4.2. Etapas de muestreo sistemático**

El estudio sistemático se realizó durante tres años climatológicos completos, los comprendidos entre Octubre 2006 y Octubre 2009, si bien podemos dividir estos tres años en dos fases bien diferenciadas.

En una primera fase, comprendida entre Octubre 2006 y Octubre 2008, se realizó el estudio sistemático en las estaciones I, II, III, IV y V, es decir, las correspondientes a las localidades de Alcalá del Río, Sevilla, Palomares del Río y Lebrija en el caso del municipio sevillano, y Trebujena en el caso del municipio de Cádiz.

En esta fase, la periodicidad del muestreo fue el descrito anteriormente. Así, las muestras de agua de lluvia se transportaron al laboratorio después de cada uno de los episodios de lluvia, lo antes posible, siempre que lo permitieron las condiciones climatológicas. En algunas ocasiones, sobre todo en las estaciones más lejanas, se optó por dejar que se mezclaran los volúmenes correspondientes a episodios diferentes, obteniendo de este modo muestras correspondientes a episodios de lluvia semanales.

El muestreo de partículas en suspensión totales (TSP) se realizó justo antes y después de cada episodio de lluvia, siempre que las previsiones meteorológicas lo permitieron. En el caso de períodos secos, la frecuencia fue de un muestreo al mes.

El período de muestreo de las partículas sedimentables o deposición seca fue de 28 días, admitiéndose variaciones de 2 días. En el caso de la estación de Sevilla, como se ha comentado anteriormente, se realizó el muestreo de la deposición total con el muestreador estándar de partículas sedimentables, siendo el período de muestreo idéntico al de la deposición seca.

En una segunda fase, comprendida entre Octubre 2008 y Octubre 2009, se optó por realizar el muestreo en la estación de Chipiona, con el objeto de acercar más el estudio a la desembocadura del río Guadalquivir, y realizarlo además en una zona plenamente marina, para poder evaluar así la influencia que ejercen los aerosoles marinos en las distintas muestras atmosféricas.

En esta fase, el muestreo no fue realizado con la misma periodicidad que en el caso de la fase anterior. En esta fase se decidió tomar muestras mensuales en todos los casos. Es decir, se recolectó una muestra de agua de lluvia (dejando en algunas ocasiones que se mezclaran las lluvias correspondientes a distintos episodios), una muestra de partículas

sedimentables (al igual que en la fase anterior) y una muestra de partículas en suspensión totales al mes.

Este es el motivo por el cual podemos observar que en algunos de los estudios realizados, la estación de muestreo de Chipiona ha sido tratada de un modo especial. Es decir, en algunos estudios, sobre todo los temporales, que se basan en el estudio sistemático entre los años 2006 y 2008, la estación de Chipiona no ha sido incluida.

Finalmente, siguiendo estos criterios, el número total de muestras recogidas durante todo el periodo de muestreo ha sido el que se muestra en la Tabla II.2.

**Tabla II.2.** Número de muestras recogidas.

<i>Estación</i> Tipo muestra	<i>ALCALÁ DEL RÍO</i>	<i>SEVILLA</i>	<i>PALOMARES DEL RÍO</i>	<i>LEBRIJA</i>	<i>TREBUJENA</i>	<i>CHIPIONA</i>	<i>TOTAL</i>
Lluvia autom. acumulativo	32	10	33	20	15	9	<b>119</b>
Lluvia manual acumulativo		68					<b>68</b>
Lluvia secuencial		54					<b>54</b>
Partículas sedimentables	25	31	22	20	20	12	<b>130</b>
TSP	22	43	21	9	6	9	<b>110</b>
<b>TOTAL</b>	<b>79</b>	<b>206</b>	<b>76</b>	<b>49</b>	<b>41</b>	<b>30</b>	<b>481</b>

En esta tabla podemos observar que se han recogido un total de 481 muestras, de las cuales 241 han sido de agua de lluvia, 130 de partículas sedimentables y 110 de partículas en suspensión totales. En el caso de las muestras de agua de lluvia, 119 fueron recogidas con el muestreador automático acumulativo, 54 con el muestreador secuencial y 68 con el pluviómetro, éstas dos últimas en la estación de muestreo de Sevilla.

Podemos observar que Sevilla es la estación de muestreo en la cual ha sido recogido un mayor número de muestras (206), mientras que Chipiona es la estación en la cual poseemos un conjunto menor (30). La estación de muestreo

de Sevilla (Facultad de Química) fue tomada como estación piloto, por lo que se realizaron más muestreos que en el resto de puntos, además de realizar los estudios preliminares de optimización e intercomparación de los dispositivos de muestreo. Además, el hecho de encontrarse este punto de muestreo en el mismo centro de trabajo facilitó la recolección de episodios de lluvia cada vez que estos tuvieron lugar. En cambio, en el caso de la estación de muestreo de Chipiona, debemos recordar que el muestreo se realizó en una segunda fase de un año de muestreo, en la cual se tomó un número bastante menor de muestras, debido a que se trataba de muestras mensuales en todos los casos.

## **2.5. Transporte y conservación de las muestras**

A continuación se describen las precauciones que han sido tomadas para transportar y conservar las muestras recogidas en las condiciones más óptimas posibles.

### **2.5.1. Muestras de agua de lluvia**

Las muestras de agua de lluvia, una vez recogidas, fueron transportadas hasta el laboratorio en una nevera de plástico, para mantener así su refrigeración, manteniendo la temperatura entre 4 y 5 °C que tenían originalmente dentro del frigorífico en cual fueron recolectadas.

Una vez en el laboratorio, se midieron inmediatamente pH, conductividad eléctrica y potencial redox, y a continuación fueron filtradas a vacío a través de filtros de cuarzo Whatman QM-A de tamaño de retención en líquido de 2,2 µm.

En algunos casos pudieron realizarse a continuación las determinaciones analíticas necesarias, mediante técnicas como la cromatografía iónica o ICP-MS. En otros casos, no fue posible realizar dichas determinaciones inmediatamente, sino que las muestras fueron conservadas hasta análisis posteriores. Para ello, fueron congeladas a una temperatura aproximada de -18 ° C.

### **2.5.2. Muestras de partículas en suspensión**

Las muestras de partículas en suspensión se transportaron hasta el laboratorio en una carpeta de cartón, entre dos folios, de manera que todas las partículas que pudieran desprenderse quedaran en el interior del filtro, para evitar pérdidas de las mismas debido al contacto con la carpeta. Para ello, el filtro se dobla por la mitad ayudándonos de unas pinzas perfectamente limpias con un disolvente orgánico. Las carpetas utilizadas fueron de color oscuro, para minimizar todo lo posible la influencia de la luz.

Tras llegar al laboratorio, se determinaron los niveles de inmisión (por gravimetría) y se prepararon los filtros para realizar las operaciones posteriores, digestión ácida y lixiviación.

Para conservar las muestras de filtros de TSP, estas fueron envasadas al vacío con el envasador Saeco Mini Magic Vac. Al igual que en el caso del transporte, se envasaron doblados por la mitad, y posteriormente fueron congeladas a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### **2.5.3. Muestras de partículas sedimentables**

Las partículas sedimentables se transportaron en los mismos cubos en los cuales se había realizado la recogida de las mismas. En este caso únicamente fue necesario tomar la precaución de tapar los recipientes antes del transporte.

Una vez en el laboratorio, las partículas fueron arrastradas con agua y luego filtradas, determinándose los niveles de inmisión, por gravimetría. A continuación se prepararon las muestras para realizar la operación posterior, la digestión ácida.

En el caso de necesitar conservar las muestras durante un tiempo, éstas fueron congeladas, siguiendo el mismo procedimiento que en el caso de las partículas en suspensión totales.

### **3. MÉTODOS DE DETERMINACIÓN ANALÍTICA**

En este apartado describiremos todos los métodos de determinación analítica empleados, así como la preparación o acondicionamiento de las muestras que ha sido precisa en cada una de las determinaciones.

#### **3.1. Muestras de agua de lluvia**

A continuación se describen las determinaciones realizadas en las muestras de agua de lluvia o deposiciones húmedas.

##### **3.1.1. Determinación de pH, conductividad eléctrica y potencial redox**

Para realizar la medida de pH, conductividad eléctrica y potencial redox no es necesaria ninguna operación previa, únicamente se debe homogeneizar la muestra.

En este caso, teniendo en cuenta que tras llevar a cabo estas medidas, se realizarán otro tipo de análisis como el contenido metálico o la composición iónica, y que la introducción de los electrodos pueden contaminar las muestras de ciertos elementos como el potasio, se tomó la precaución de medir estos parámetros en una alícuota de la muestra, previamente homogeneizada. Se procedió de este modo en el caso de las muestras recogidas con los muestreadores acumulativos. En el caso del muestreador secuencial, se midieron únicamente ciertos tubos alternados de algunos episodios, reservando el resto de tubos para otros análisis.

Para la determinación de estos parámetros físico-químicos (pH, conductividad eléctrica y potencial redox), al igual que para todos los demás, se tomaron todas las precauciones necesarias para asegurar la limpieza del material empleado, reactivos, etc. y de este modo evitar la contaminación de las muestras.

Para ello, todas las operaciones se llevaron a cabo en una cabina de flujo laminar IDL-48V de la marca Indelab, la cual permite trabajar en unas condiciones de atmósfera limpia mediante un barrido del aire filtrado impulsado

en régimen laminar sobre la zona de trabajo de  $0,45 \text{ m s}^{-1}$ . De este modo se previene la contaminación de las muestras.

Una vez determinados pH, conductividad eléctrica y potencial redox, las muestras fueron filtradas a vacío con filtros de cuarzo de  $2,2 \mu\text{m}$  Whatman QM-A y, las que no se determinaron el mismo día, fueron congeladas para conservarlas hasta la realización de análisis posteriores de metales pesados y metaloides, cationes y aniones.

### ➤ **Determinación de la acidez (pH)**

El pH se determina potenciométricamente mediante medida del potencial eléctrico que se crea en la membrana del electrodo de vidrio. Este potencial es función de la actividad de los iones hidrógeno a ambos lados de dicha membrana<sup>6</sup>.

Para determinar el pH, se utiliza un pH-metro modelo Basic 20, marca Crison. Para calibrar dicho pH-metro se utilizan los patrones de pH 4,01 y pH 7,00 de la misma marca. En el primer caso, se trata de una disolución de ftalato ácido de potasio, mientras que el segundo está compuesto por fosfato potásico y fosfato di-sódico.

### ➤ **Determinación de la conductividad eléctrica (CE)**

La conductividad eléctrica de una muestra de agua da la medida de la concentración total de cationes y aniones existentes. Esta medida depende de la constante de la celda empleada. Por ello, las medidas se expresan como conductividad específica, que es la conductividad de una columna de agua comprendida entre 2 electrodos metálicos de  $1 \text{ cm}^2$  de superficie cada uno y separados el uno del otro por 1 cm.

Las medidas se realizan con el conductímetro modelo GLP 32, marca Crison. Los patrones utilizados para calibrar el conductímetro son los de conductividades  $1413 \mu\text{S cm}^{-1}$  y  $147 \mu\text{S cm}^{-1}$ , de la misma marca. El primero de ellos está compuesto por una disolución de KCl en una concentración 0,01M, mientras que en el caso del segundo se trata de una disolución de KCl en una concentración de 0,001M.

### ➤ **Determinación del potencial redox (E)**

Teóricamente el potencial redox de un agua es el potencial alcanzado por el equilibrio de todos los pares redox reversibles presentes. La medida se realiza potenciométricamente con un electrodo de metal inerte como es el platino frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Las medidas se realizaron con el pH-metro anterior (modelo Basic 20, Crison), utilizando un electrodo de platino.

Se mide el potencial redox de la solución patrón de Zobell (3mM de  $K_4[Fe(CN)_6]$  y 0,1 M de KCl) en el mismo frasco. El valor experimental frente al electrodo de Ag/AgCl debe coincidir con el teórico obtenido según la expresión:

$$E_{teórico} = \left[ 430.28 - 2.5137(T - 25) - 3.7979 \times 10^{-3}(T - 25)^2 \right] \times 10^{-3} - E_{Ag/AgCl}$$

donde T es la temperatura de trabajo y  $E_{Ag/AgCl}$  el potencial del electrodo de Ag/AgCl (0,197 V). En caso de no coincidir, se calcula la diferencia *c* entre el potencial teórico y el experimental.

### ➤ **Cálculo del rH**

Se define rH como el logaritmo decimal cambiado de signo de la presión P (en atmósferas) del hidrógeno gaseoso en equilibrio con el hidrógeno molecular disuelto en la disolución. El valor del rH nos da información sobre el carácter oxidante o reductor del medio.

Partimos de la siguiente ecuación:

$$E_h = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{\sqrt{P}} = 0.058 \log [H^+] - 0.029 \log P = 0.029 rH - 0.058 pH$$

Despejando rH, obtenemos la siguiente fórmula:

$$rH = \frac{E_h}{0.029} + 2pH = \frac{E_{exp} + c + 0.197}{0.029} + 2pH$$



Por tanto, una vez conocidos los valores de  $E_{\text{exp}}$ ,  $c$  y  $\text{pH}$ , podemos calcular el  $rH$  aplicando esta ecuación.

### 3.1.2. Filtración

La filtración es una operación básica necesaria en el caso de las muestras de agua de lluvia. Los captadores automáticos recogen sólo agua de lluvia, no partículas atmosféricas en los periodos secos; sin embargo, las gotas de lluvia arrastran partículas al inicio de cada episodio. Con esta operación conseguimos separar los sólidos en suspensión de la fracción líquida. Se eliminan así los sólidos que se encuentran en suspensión en dichas muestras y se acondicionan de este modo para la realización de determinaciones posteriores.

El procedimiento llevado a cabo es el siguiente<sup>7</sup>:

- 1) Se colocan los filtros de cuarzo Whatman QM-A previamente cortados, en el equipo de filtración a vacío, situando la cara lisa (sobre la que se depositan las partículas) hacia abajo.
- 2) Se lavan los filtros con varias porciones de agua ultrapura (Milli-Q Plus de Millipore), realizando vacío.
- 3) Se retiran los filtros lavados con cuidado con unas pinzas y se colocan sobre un vidrio de reloj.
- 4) Se introducen en la estufa (marca Selecta) durante una hora a una temperatura de 105 °C.
- 5) Una vez que se sacan de la estufa, se dejan enfriar unos minutos en una cámara de secado (Figura II.33), hasta que adquieren la temperatura ambiente.



**Figura II.33.** Cámara de secado para filtros.

- 6) Se realiza la filtración de la muestra de agua de lluvia, controlando y anotando el volumen de muestra filtrado.
- 7) Se repiten los pasos 3), 4) y 5), aunque sólo se introducen los filtros en la estufa durante unos 20 minutos, con la finalidad de evitar la pérdida de metales volátiles. Estos filtros son conservados ante la previsión de posibles análisis posteriores sobre los sólidos retenidos.

Los filtros utilizados para realizar la filtración son de cuarzo del tipo Whatman QM-A, con tamaño de poro de  $2,2\ \mu\text{m}$ . Sin embargo, aunque este es el tamaño de poro del filtro, estos son bastante gruesos y, por colmatación, resultan tener un tamaño de poro efectivo bastante menor, pudiendo retener las partículas más pequeñas.

Se realizaron pruebas en el laboratorio, comprobando que la fracción de partículas que no quedaban retenidas en los filtros de cuarzo y lo hacían en los filtros de nylon de  $0,45\ \mu\text{m}$ , no alcanzaba el 2% de las mismas, por lo que el tamaño efectivo de retención puede considerarse muy próximo a las  $0,45\ \mu\text{m}$ .

Se utilizaron los filtros de cuarzo y no de nylon debido a que los primeros resultaban más apropiados para la realización de una digestión ácida, en el caso de posibles determinaciones posteriores de metales en los sólidos retenidos.

### 3.1.3. Determinación de sólidos disueltos

La expresión de la concentración en masa de solutos puede calcularse a partir de medidas de pH y conductividad<sup>8</sup>. A continuación se describe el método de cálculo llevado a cabo para la determinación de los sólidos disueltos, a partir de las medidas experimentales de estos dos parámetros físico-químicos.

Para cualquier solución acuosa, la conductividad eléctrica total  $\sigma$  viene dada por la siguiente ecuación:

$$\sigma = [H^+] \Lambda_{eq_{H^+}} + \sum_i [Ion]_{eq_i} \Lambda_{eq_i}$$

donde  $[H^+]$  es la concentración de protones,  $\Lambda_{eq_{H^+}}$  es la conductividad equivalente de los protones,  $[Ion]_{eq_i}$  es la concentración equivalente del ión  $i$ , y  $\Lambda_{eq_i}$  es la conductividad equivalente del ión  $i$ .

Usando  $[Ion]_{eq_i} = [Ion]_{masa_i} / M_{eq_i}$ , donde  $[Ion]_{masa_i}$  es la concentración másica del ión  $i$ , y  $M_{eq_i}$  es el peso equivalente, se obtiene:

$$\sigma = [H^+] \Lambda_{eq_{H^+}} + \sum_i [Ion]_{masa_i} \left( \frac{\Lambda_{eq}}{M_{eq}} \right)_i$$

Introduciendo  $\bar{\Lambda}_{masa} = \sum_i w_{masa_i} \left( \frac{\Lambda_{eq}}{M_{eq}} \right)_i$  como la concentración ponderada

en masa de la conductividad de todos los iones (excepto los  $H^+$ ), y

$[Ion]_{masa} = \sum_i [Ion]_{masa_i}$  como la concentración másica de solutos de todos los

iones, llegamos a la siguiente ecuación:

$$[Ion]_{masa} = (\sigma - [H^+] \Lambda_{eq_{H^+}}) / \bar{\Lambda}_{masa}$$

De este modo, únicamente es necesario conocer los valores de pH y conductividad de la muestra, ya que  $\Lambda_{eq_{H^+}}$  es conocido y  $\bar{\Lambda}_{masa}$  está calculado para una serie de lugares con diferentes características.

En 6 de las muestras de agua de lluvia recogidas se realizó la determinación de los sólidos disueltos de manera experimental. Para ello se realizó la evaporación de un volumen considerable de muestra (entre 1 y 2 litros), para minimizar los errores cometidos. Se realizó una gravimetría, pesando el recipiente en el que se había evaporado la muestra antes y después de la evaporación. De este modo se comprobó que los resultados obtenidos por ambos métodos resultaban ser similares, comprobando mediante el test de Wilcoxon que no existen diferencias significativas en los resultados obtenidos por ambos.

La determinación de los sólidos disueltos de manera experimental se realizó únicamente en 6 muestras debido a la necesidad de un gran volumen de agua para llevarla a cabo. Por este motivo, en el resto de las muestras, los sólidos disueltos se calcularon a partir de los valores de pH y conductividad, utilizando el método descrito anteriormente.

#### **3.1.4. Determinación de aniones y cationes mayoritarios**

El análisis de los aniones y cationes mayoritarios se realizó mediante Cromatografía Iónica con detector de Conductividad Eléctrica (IC-EC).

Los cationes mayoritarios determinados mediante esta técnica fueron  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  y  $\text{NH}_4^+$ . La determinación de las concentraciones de los aniones inorgánicos  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , así como de los aniones orgánicos acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), formiato ( $\text{CHOO}^-$ ) y oxalato ( $^-\text{OOC-COO}^-$ ) también se realizó por cromatografía iónica. Los aniones se midieron usando la supresión química.

En el caso del agua de lluvia, las únicas operaciones previas necesarias son la filtración a vacío a través de filtros de cuarzo, y posteriormente la filtración a través de microfiltros de nylon de 0,45  $\mu\text{m}$  durante la inyección en el cromatógrafo, como protección de la columna cromatográfica.

### 3.1.5. Determinación de metales y metaloides traza

La determinación de los metales minoritarios y traza se realizó mediante Espectroscopía de emisión atómica de plasma inducido acoplado con espectrometría de masas (ICP-MS).

Mediante esta técnica se determinaron las concentraciones de los metales y metaloides Be, B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, Tl, Pb, Th, U, Sn, Hg, Rb y Si.

En el caso de la determinación de metales, es necesario tomar una precaución adicional respecto a la limpieza del material. Ésta consiste en que todo el material empleado debe lavarse previamente con ácido nítrico 2M. Esta limpieza consistió en llenar cada uno de los recipientes completamente con esta disolución durante 24 horas, tras las cuales se enjuagaron varias veces con agua ultrapura. Adicionalmente se confirmó la correcta limpieza midiendo blancos en todos los lotes de medida.

Para realizar la determinación de las concentraciones de estos elementos por la técnica ICP-MS, es necesario filtrar previamente las muestras a vacío, por filtros de cuarzo y añadir posteriormente ácido nítrico del 65%, calidad Suprapur (Merck) en una concentración del 1%.

### 3.1.6. Determinación de compuestos orgánicos traza

La determinación de los parámetros orgánicos requiere un tratamiento previo de la muestra más laborioso que el descrito para los parámetros físico-químicos e inorgánicos, ya que es necesario preconcentrar los dos litros de muestra recogida sobre cartuchos de preconcentración en fase sólida. El procedimiento realizado es el siguiente:

- 1) Se filtran 2 litros de muestra a través de un filtro de fibra de vidrio Whatman GF/F de tamaño de poro 0,7  $\mu\text{m}$ , controlando el volumen filtrado y recogiendo en una botella de vidrio. Estos filtros deben ser acondicionados previamente en una mufla a 400 °C durante una noche para evitar posibles trazas de orgánicos. Después estos filtros deben

guardarse en papel de aluminio hasta su uso. También es importante manipularlos siempre con pinzas de metal, ya que el plástico favorece la contaminación por compuestos orgánicos.

- 2) Se dopa el agua filtrada con 100  $\mu\text{l}$  de terbutilazina y 2  $\mu\text{l}$  de 2,3,5,6-tetraclorobifenilo y 2,3,4,4,5,6-hexaclorobifenilo, todos ellos de la marca Dr. Ehrenstorfer. En el segundo caso, previamente se realiza una dilución intermedia de la cual se toman 100  $\mu\text{l}$ , utilizando para ello una jeringuilla de vidrio Hamilton de 250  $\mu\text{l}$ .
- 3) Se acondiciona el cartucho con disolvente de elución (acetato de etilo, metanol, y agua milliQ). El acondicionamiento se realiza eluyendo los disolventes por gravedad, no con bomba de vacío.
- 4) Se preconcentra la muestra en un cartucho de preconcentración antes de que transcurran 24 horas desde el muestreo. Para ello es necesario hacer pasar la muestra a presión reducida por el cartucho intentando que el nivel de agua en el cartucho permanezca constante y, finalmente, seguir haciendo vacío hasta que el cartucho esté seco. Los cartuchos utilizados son Strata-X de la marca Phenomenex. Están constituidos por fase polimérica reversa, de tamaño de poro 33  $\mu\text{m}$ , de 100 mg de masa y 6 ml de volumen.
- 5) Para la conservación del cartucho, éste se envuelve en papel de aluminio y una bolsa de cierre hermético y se congela hasta su elución.

Para realizar la determinación de compuestos orgánicos traza debe realizarse una limpieza más exhaustiva y laboriosa que en el caso de la determinación de los parámetros inorgánicos, la cual se describe a continuación:

Los envases y material empleados se limpiaron previamente siguiendo la secuencia: agua del grifo + dextrano, agua destilada, acetona, agua milliQ, acetona y secado en estufa. El tratamiento y manipulación de estas muestras

también se realizó en la cabina de flujo laminar mencionada anteriormente, la cual podemos observar en la Figura II.34.



**Figura II.34.** Equipo de filtración en cabina de flujo laminar.

Una vez realizada la preconcentración en fase sólida, los analitos se eluyeron con 10 ml de acetato de etilo/n-hexano (1:1). El extracto fue evaporado bajo una suave corriente de nitrógeno, reconstituido en 250  $\mu$ l de acetato de etilo y mezclado con 25  $\mu$ l de trifenilamina (10 ppm en acetato de etilo) como estándar interno, ya que este compuesto no se detecta en las aguas objeto de estudio. Los extractos resultantes fueron analizados usando un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS). Los compuestos determinados mediante esta técnica fueron los siguientes: simazina, atrazina, terbutrin, metalcloro, alacloro, lindano, dimetoato, cafeína, metilhidrojasmonato, triclosan, tris-cloroetilfosfato y terbutilazina.

### 3.2. Partículas sedimentables

A continuación se describen las determinaciones realizadas en las muestras de partículas sedimentables o deposición seca.

### 3.2.1. Determinación de los niveles de inmisión

El parámetro que nos da información general sobre la concentración de partículas sedimentables en el aire es el nivel de inmisión, el cual se define como la masa de partículas que ha sedimentado por día y por unidad de área.

Una vez transcurrido el período de muestreo de las partículas sedimentables (28-30 días), se recogen las partículas que han sedimentado por su propio peso en un cubo de 15 litros de capacidad. Para recoger la muestra, deben arrastrarse las partículas adheridas en el fondo del recipiente, mediante una varilla u otro objeto apropiado, auxiliándose para el lavado con agua desionizada (1000 ml como máximo).

Para la determinación de los niveles de inmisión se sigue un procedimiento similar al descrito en el apartado 3.1.2, en el cual se describía la filtración de las muestras de agua de lluvia:

- 1) Se coloca un filtro de cuarzo en el aparato de filtración. Se lava el filtro, haciendo pasar varias porciones de agua ultrapura.
- 2) Se seca el filtro en una estufa a 105 °C durante una hora.
- 3) Se enfría en la cámara de secado (Figura II.33) y se pesa inmediatamente antes de usar. Se utiliza para ello la balanza analítica especial para pesar filtros, modelo LA 130 S-F de la marca Sartorius (Figura II.35).
- 4) Se filtra la totalidad de la muestra a vacío, separando previamente las partículas más gruesas con un tamiz de 2 mm.
- 5) Se seca el filtro en la estufa durante 20 minutos a 105°C. Se enfría en la cámara de secado y se pesa. Se repite el proceso de secado hasta peso constante.

Una vez pesado el filtro antes y después de realizar la filtración de la muestra, la diferencia de peso obtenida serán los mg de materia sedimentable



insoluble. A partir de esta masa y conociendo el área del recipiente utilizado para el muestreo y el número exacto de días de cada uno de los muestreos, se calculan los niveles de inmisión, que se expresan en  $\text{mg m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ .

$$\text{Nivel de inmisión } (\text{mg m}^{-2} \text{ día}^{-1}) = \frac{M_{\text{partículas}}}{\text{Área} * \text{días de muestreo}}$$



**Figura II.35.** Balanza analítica especial para filtros.

### 3.2.2. Determinación de metales y metaloides totales

Una vez que las partículas han sido retenidas sobre el filtro de cuarzo, es necesario realizar una digestión con ácidos para de este modo obtener finalmente una disolución en la que medir los contenidos totales de metales mediante la técnica de Espectroscopía de emisión atómica de plasma inducido acoplado con espectrometría de masas (ICP-MS).

El método<sup>9</sup> llevado a cabo para realizar dicho ataque se describe a continuación:

- 1) En primer lugar se cortan los bordes del filtro, dejando únicamente la zona que posee partículas, se pesa y se coloca en un reactor de teflón de 60 ml Savillex.
- 2) Se añaden 2,5 ml de ácido nítrico y 5 ml de ácido fluorhídrico (para disolver aluminosilicatos, carbonatos, sulfuros, etc).
- 3) Se cierran los reactores y se ponen en la estufa durante una noche a una temperatura de 105 °C.
- 4) Al día siguiente, se sacan los reactores, se dejan enfriar y se enciende la placa calefactora Recisplac, de Selecta, y se calienta a 230-240° C.
- 5) Se destapan los reactores, se añaden 2,5 ml de ácido perclórico (para disolver la materia orgánica resistente al ácido nítrico), se ponen sobre la placa y se deja evaporar (Figura II.36).
- 6) Una vez seco, se añade 1 ml de ácido nítrico y se espera de nuevo a que se evapore.
- 7) Cuando se forma la perla (residuo totalmente sólido), se recupera del siguiente modo: se añaden 2,5 ml de ácido nítrico en el reactor, se añade un poco de agua ultrapura limpiando las paredes, se espera a que el reactor esté frío y entonces se vierte el líquido en un matraz de 50 ml. Se obtiene de este modo una concentración final de ácido nítrico del 5%.

Todos los ácidos utilizados son concentrados, de calidad analítica, de Merck. Al introducir los reactores en la estufa, utilizamos un borboteador Aspivap, de Prolabo, el cual contiene varias disoluciones captadoras básicas, las cuales permiten retener los vapores ácidos y evitan la salida de los mismos a la atmósfera del laboratorio.



**Figura II.36.** Placa calefactora y reactores de teflón.

Una vez realizada esta digestión ácida, la disolución resultante se analiza mediante la técnica de ICP-MS.

En el caso de la mayoría de las muestras, fue necesario realizar una dilución para determinar los elementos Al, Ti, Fe, Zn y Ba, ya que la concentración en dichos elementos resultaba bastante elevada para el rango de medida del detector del ICP-MS.

### **3.3. Muestras de partículas en suspensión totales (TSP)**

En el caso de los filtros de partículas en suspensión totales, se realizan varios procedimientos, ya que en este tipo de partículas es importante determinar tanto los contenidos totales de metales y metaloides (digestión ácida), como los contenidos de metales y metaloides traza solubles (lixiviación). En la fracción acuosa también se determinan aniones y cationes mayoritarios.

#### **3.3.1. Determinación de los niveles de inmisión**

La determinación de la concentración de partículas en suspensión en el aire o niveles de inmisión se hace por método gravimétrico de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- 1) Antes del muestreo se secan los filtros en la cámara de secado (Figura II.33) durante 48 horas. Los productos que se utilizan como desecante son la sílica gel y el pentóxido de fósforo de calidad analítica que se renuevan en cada tanda de filtros que se seca, con ello se garantiza que la humedad dentro de la urna de secado es inferior al 5-10%. Los filtros se introducen uno a uno, con ayuda de unas pinzas, para no tocar los filtros con los dedos. Los filtros se sitúan en la cámara de pie y separados unos de otros, para que su superficie esté por completo expuesta al aire seco del interior (máxima eficacia de secado). La cámara tiene una válvula conectada a un sistema de vacío.
- 2) Tras el secado de 48 horas, los filtros se sacan de la cámara de secado durante 30 minutos para que adquiera la humedad natural de la habitación. La humedad de la habitación debe controlarse alrededor de un 50% por medio del higrómetro, no debiendo variar la misma antes y después del secado y la pesada en más de un 5%. La temperatura debe controlarse a 20 °C por medio de un termómetro de mercurio de 1 °C de precisión y no debiendo variar la misma antes y después del secado y la pesada más de 1 °C. También se usa un termómetro de máxima y mínima. El ajuste de temperatura y humedad se puede conseguir con un calefactor de aire caliente y un pulverizador de agua destilada.
- 3) Transcurridos los 30 minutos se pesan en la balanza analítica preparada para pesar filtros atmosféricos (Figura II.35). Siempre con ayuda de las pinzas. Los filtros se sitúan sobre el platillo.
- 4) Se divide la diferencia de masas del filtro cargado con el filtro vacío, expresada en microgramos por el volumen de aire muestreado en metros cúbicos, obteniéndose la relación masa-volumen expresada en microgramos de partículas por metro cúbico de aire. Esto constituye el nivel de inmisión.

$$\text{Nivel de inmisión}(\mu\text{g m}^{-3}) = \frac{M_{\text{partículas}}}{V_{\text{aire muestreado}}}$$

Todas las operaciones se realizan dentro de una habitación cerrada, sin ventanas, con la puerta sellada que se encuentra en el centro justo del departamento y permite que se mantengan casi constantes la temperatura y humedad de forma natural durante todo el año.

### **3.3.2. Determinación de metales y metaloides totales**

Se lleva a cabo siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente en el caso de las partículas sedimentables, con el fin de determinar posteriormente los contenidos en metales totales.

En el caso de los filtros de TSP, que son mucho más grandes que los de partículas sedimentables ( $\phi=4,7$  cm), se corta una determinada porción de filtro y se coloca en el reactor de teflón doblado. Cuando se trata de filtros de TSP redondos ( $\phi=15$  cm), se corta medio filtro, y en el caso de los filtros rectangulares (20,3 cm\*25,4 cm) se corta una porción de aproximadamente 150 cm<sup>2</sup> (10 cm\*15 cm), pesando posteriormente los trozos cortados en la balanza analítica.

Tras realizar la digestión ácida descrita en el apartado 3.2.2, la disolución resultante se analiza mediante la técnica de ICP-MS.

También en este caso fue necesario realizar diluciones de las muestras para poder efectuar la determinación de Al, Ti, Fe, Zn y Ba.

### **3.3.3. Determinación de metales solubles y sustancias iónicas**

Se realiza una extracción en agua o lixiviación de los filtros de partículas en suspensión totales para la posterior determinación del contenido metálico en la fracción acuosa mediante ICP-MS, así como la determinación de sustancias aniónicas y catiónicas mediante cromatografía iónica.

El procedimiento<sup>10</sup> seguido es el que se describe a continuación:

- 1) En primer lugar se corta alrededor de un cuarto de filtro y se pesa (se corta la cuarta parte del filtro, tanto en los filtros redondos como en los rectangulares).

- 2) A continuación se corta la porción de filtro en tiras de aproximadamente un centímetro de ancho.
- 3) Las tiras de filtros se introducen en tubos de polipropileno de 50 ml de capacidad y se añaden 25 ml de agua ultrapura a pH cercano a 7.
- 4) Se colocan los tubos en un volteador Agitaser, operando a 52 r.p.m. durante 3 horas a temperatura ambiente.
- 5) Tras finalizar el volteo, se centrifugan (centrífuga Sigma Laborzentrifugen 3-15) los tubos a 5.000 r.p.m. durante 15 minutos.
- 6) Finalmente, se trasvasa el extracto con una micropipeta a dos tubos diferentes para posteriormente realizar la analítica correspondiente. (Un tubo con aproximadamente 10 ml para analizar por ICP-MS y otro con aproximadamente 2 ml para analizar por cromatografía iónica).

Una vez realizada esta extracción en agua o lixiviación, se procedió al análisis de los cationes y aniones mayoritarios mediante cromatografía iónica y al de metales y metaloides minoritarios y traza mediante ICP-MS.

Una etapa previa al análisis de los lixiviados de las partículas por ICP-MS consistió en la acidificación de los mismos con ácido nítrico Suprapur hasta conseguir una concentración de ácido del 1%, de igual modo que se acidificaron las muestras de agua de lluvia. (En el caso de la digestión ácida de las partículas, la concentración final de ácido nítrico era del 5%, por lo que no era necesaria ninguna acidificación).

Para realizar las determinaciones analíticas en las muestras de TSP no fue necesario realizar ninguna dilución, ya que las concentraciones de estos metales y metaloides en los lixiviados eran todas suficientemente bajas como para permitir realizar las determinaciones directamente.

### **3.4. Condiciones experimentales de las técnicas instrumentales empleadas**

En este apartado se describen las condiciones experimentales de las técnicas instrumentales empleadas, especificando en cada caso las características técnicas de cada uno de los instrumentos utilizados.

#### **3.4.1. Cromatografía iónica con detección de conductividad eléctrica (IC-EC)**

Los reactivos utilizados y procedimientos llevados a cabo para la determinación de los cationes y aniones mayoritarios por cromatografía iónica están basados en las norma<sup>11</sup> UNE-EN ISO 14911:2000 en el caso de los cationes litio, sodio, amonio, potasio, manganeso, calcio, estroncio y bario, y en la norma<sup>12</sup> UNE-EN ISO 10304-1:2009 en el caso de los aniones bromuro, cloruro, fluoruro, nitrato, nitrito, fosfato y sulfato.

El equipo y detector utilizados en la determinación de aniones y de cationes son los mismos en ambas determinaciones, si bien es necesario realizar el cambio de la columna y la fase móvil en cada caso. Asimismo, se deben conectar los componentes necesarios para realizar la supresión química al realizar la determinación de los aniones, mientras que para la determinación de cationes permanecen desconectados.

Las características del equipo de cromatografía iónica empleado son las siguientes:

#### **INSTRUMENTACIÓN COMÚN A ANIONES Y CATIONES**

- \* Equipo de cromatografía iónica Metrohm 792 Basic IC
- \* Detector de conductividad eléctrica (rango lineal de 0 a 1000  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ).
- \* Software "792 PC Software 1.0" de Metrohm

## CATIONES

- \* Columna Metrosep C 2 150 de gel de sílice esférico con grupos ácido maleico y polibutadieno. Longitud de la columna de 15 cm. Diámetro de partícula de 7  $\mu\text{m}$ .
- \* Fase móvil 4,0 mM de ácido tartárico y 0,75 mM de ácido dipicolínico.
- \* Flujo de la fase móvil 1,0 ml  $\text{min}^{-1}$ .

## ANIONES

- \* Columna Metrosep A Supp5-250 de polivinilalcohol con grupos amino cuaternarios. Longitud de la columna de 25 cm. Diámetro de partícula de 5  $\mu\text{m}$ .
- \* Supresor químico de 3 canales ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  y agua ultrapura)
- \* Fase móvil 1,0 mM de  $\text{NaHCO}_3$  y 3,2 mM de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- \* Flujo de la fase móvil 0,7 ml  $\text{min}^{-1}$ .

En el caso de la Cromatografía Iónica se realizó el procedimiento de validación para los cationes y aniones estudiados. Dicho procedimiento, así como los resultados obtenidos, se detallan en el ANEXO II.

**Tabla II.3.** Límites de detección, cuantificación y recuperaciones obtenidos.

Catión	LOD ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Recuperación (%)	Anión	LOD ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Recuperación (%)
$\text{Li}^+$	1,6	5,5	92,2	$\text{F}^-$	2,5	8,3	103,3
$\text{Na}^+$	13,6	45,5	97,7	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	10,9	36,4	101,8
$\text{NH}_4^+$	36,6	122	117,5	$\text{CHO}_2^-$	10,5	35,1	104,9
$\text{K}^+$	54,5	181,8	111,2	$\text{Cl}^-$	228	761	99,3
$\text{Ca}^{2+}$	10,9	36,3	90,1	$\text{NO}_2^-$	2,4	8,2	103,4
$\text{Mg}^{2+}$	4,7	15,7	102,4	$\text{Br}^-$	3,8	12,6	93,7
				$\text{NO}_3^-$	46,8	156	100,5
				$\text{PO}_4^{3-}$	8,4	28	88,8
				$\text{SO}_4^{2-}$	2,34	7,8	99,7
				$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	9,9	32,9	89,6



Dado que los resultados obtenidos en el caso de las distintas calibraciones suelen ser bastante similares, en la Tabla II.3 se muestran los límites de detección y cuantificación obtenidos para una de ellas, así como las recuperaciones medias obtenidas. Podemos observar que los límites de detección y cuantificación obtenidos son lo suficientemente bajos como para permitir realizar la determinación de estos cationes y aniones en el agua de lluvia por cromatografía iónica. Asimismo, las recuperaciones obtenidas son aceptables según el criterio de la AOAC<sup>13</sup>.

### **3.4.2. Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente con detección por espectrometría de masas (ICP-MS)**

El procedimiento llevado a cabo para la determinación de los metales y metaloides mediante ICP-MS se realizó basándose en dos métodos de la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (Environmental Protection Agency, EPA). Estos métodos<sup>14,15</sup> son EPA 6020 y EPA 200.8. Dichas determinaciones fueron realizadas en el Servicio de Investigación Agraria de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica de la Universidad de Sevilla.

Las características técnicas del equipo empleado son las siguientes:

- \* Equipo ICP-MS Thermo Elemental X-7 con interfase de alta sensibilidad y otra de baja selectividad para aplicaciones medioambientales.
- \* Cámara de nebulización con refrigeración Peltier.
- \* Antorcha PlasmaScreen Plus ICP, con posicionamiento automático, y con modo de operación de plasma frío.
- \* Sistema de focalización Unique.
- \* Espectrómetro de masas por cuadrupolo
- \* Célula de colisión CCTED
- \* Detector AutoRange Plus (rango dinámico > 108)
- \* Xi interface.

\* Automuestreador Cetac ASX510

\* Software PlasmalabTM

Los patrones elementales de Li, Sc, In, Tb y Bi se utilizan como patrones de control, para conocer en todo momento el porcentaje de recuperación del análisis, por lo que no se pueden determinar en las muestras reales.

De manera análoga al caso de la cromatografía iónica, los resultados obtenidos en las distintas calibraciones suelen ser bastante similares. En la Tabla II.4 se muestran los límites de detección y cuantificación obtenidos para una de ellas, así como las recuperaciones medias obtenidas:

**Tabla II.4.** Límites de detección, cuantificación y recuperaciones obtenidos.

Elemento	LOD ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Recup (%)	Elemento	LOD ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Recup (%)
<sup>9</sup> Be	0,035	0,117	96,0	<sup>82</sup> Se	0,463	1,543	95,0
<sup>11</sup> B	0,825	2,750	99,3	<sup>88</sup> Sr	0,035	0,117	105,6
<sup>27</sup> Al	0,409	1,363	100,5	<sup>95</sup> Mo	0,062	0,207	96,8
<sup>47</sup> Ti	0,426	1,420	97,8	<sup>107</sup> Ag	0,052	0,173	100,0
<sup>51</sup> V	0,086	0,287	101,4	<sup>114</sup> Cd	0,053	0,177	103,0
<sup>52</sup> Cr	0,042	0,140	96,5	<sup>121</sup> Sb	0,048	0,160	104,0
<sup>55</sup> Mn	0,035	0,117	96,3	<sup>133</sup> Cs	0,045	0,150	99,8
<sup>56</sup> Fe	2,872	9,573	113,1	<sup>137</sup> Ba	0,083	0,277	100,0
<sup>59</sup> Co	0,04	0,133	98,4	<sup>205</sup> Tl	0,045	0,150	100,0
<sup>60</sup> Ni	0,126	0,420	89,7	<sup>208</sup> Pb	0,135	0,450	90,5
<sup>65</sup> Cu	0,071	0,237	92,5	<sup>232</sup> Th	0,067	0,223	95,7
<sup>68</sup> Zn	0,696	2,320	103,7	<sup>238</sup> U	0,053	0,177	101,0
<sup>75</sup> As	0,125	0,417	100,8				

De igual modo que en el caso de la Cromatografía Iónica, podemos observar que los límites de detección y cuantificación obtenidos son lo suficientemente bajos como para permitir realizar la determinación de estos cationes y aniones en el agua de lluvia por ICP-MS. Asimismo, las recuperaciones obtenidas también son aceptables.

### 3.4.3. Cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas (GS-MS)

Este tipo de análisis fue realizado en el Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), situado en Barcelona.

Las características del equipo empleado son las siguientes:

- \* Cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas: Trace-GC-MS (Thermo-Finnigan)
- \* Columna TRB-5MS de 20 m x 0,18 mm d.i. x 0,18  $\mu\text{m}$  de grosor de fase DB-5 (Teknokroma)
- \* Gas portador: Helio (99.9995% de pureza) a una velocidad lineal constante de 40  $\text{cm s}^{-1}$ .
- \* Programa de temperatura: 65  $^{\circ}\text{C}$  durante 1 minuto, 15  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  hasta 120  $^{\circ}\text{C}$ , 6  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  hasta 160  $^{\circ}\text{C}$ , 9  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  hasta 220  $^{\circ}\text{C}$  y 8  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  hasta 300  $^{\circ}\text{C}$  manteniéndose durante 2 minutos.
- \* Inyección: Modo splitless. Temperatura de inyección de 270  $^{\circ}\text{C}$ . Tiempo de splitless de 0,5 min.
- \* Fuente de ionización de impacto electrónico (70 eV).
- \* Adquisición en modo full scan (50 - 500  $m/z$  a 2 scans  $\text{s}^{-1}$ )
- \* Software Xcalibur

La cuantificación de los compuestos orgánicos se llevó a cabo mediante calibrado externo. Los siguientes iones diagnóstico fueron usados para cuantificación (en negrita) e identificación de los analitos: simazina, **201**/186/173; atrazina, **200**/215/173; terbutrin, **226**/185/241; terbutilazina, **214**/229/173; metalacloro, **162**/238/240; alacloro, **188**/160/146; lindano, **181**/219/109; dimetoato, **87**/93/125; cafeína, **194**/109/165; metildihidrojasmonato, **153**/156/83; bisfenol A, **213**/228/119; triclosán, **288**/290/218; tris-cloroetilfosfato, **249**/63/143; atrazina D5, **205**/220/178 y trifenilamina, **245**/167/142

La metodología utilizada fue optimizada y validada, presentándose en la Tabla II.5 algunos de los parámetros de calidad más interesantes. Al igual que en el caso de las otras técnicas utilizadas, los límites de detección y cuantificación y las recuperaciones obtenidas son válidas para la determinación de la mayoría de estos compuestos en el agua de lluvia.

**Tabla II.5.** Límites de detección, cuantificación y recuperaciones obtenidos.

Compuesto	LOD ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Recuperación (%)
Simazina	6,3	7,1	106,5
Atrazina	2,5	2,8	98,5
Terbutrin	3,6	3,9	102,0
Metalacoloro	2,4	2,5	90,5
Alacloro	0,1	0,7	87,0
Lindano	3,0	5,8	87,5
Dimetoato	98,9	99,9	79,0
Cafeína	2,8	3,5	20,5
Metildihidrojasmonato	3,3	3,9	80,5
Triclosan	5,3	5,6	136,5
Tris-cloroetilfosfato	6,4	8,8	108,0
Terbutilazina	2,6	3,0	100,5

#### 4. TÉCNICAS ESTADÍSTICAS DE TRATAMIENTO DE RESULTADOS

Dado el gran número de determinaciones realizadas y criterios aplicados en el estudio de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se hace necesario el empleo de herramientas matemáticas que simplifican el análisis de resultados y establecen criterios de aceptación de los mismos. Se han empleado tanto la estadística simple para el establecimiento de criterios de evaluación de los distintos ensayos realizados como **Técnicas de Análisis Multivariante** o **Método de Reconocimiento de Patrones** en la interpretación y análisis de los resultados obtenidos<sup>16</sup>.

Estas técnicas forman parte de la **Quimiometría**, que es la disciplina química que emplea los métodos matemáticos y estadísticos para diseñar o seleccionar procedimientos óptimos y experimentos, así como proporcionar un máximo de información química a partir de los datos químicos.

A lo largo del presente apartado se describe la metodología estadística empleada para la realización de los distintos estudios, comenzando con las herramientas más básicas utilizadas para obtener un conocimiento general del sistema objeto del estudio, para describir posteriormente las herramientas correspondientes a la estadística multivariante.

#### 4.1. Técnicas de normalización

En el caso de las muestras de agua de lluvia, la concentración de los distintos analitos estudiados es dependiente del volumen de muestra recogido, de manera que al aumentar el volumen de muestra, disminuyen las concentraciones, tal y como se detalla en el ANEXO III. Para eliminar este posible efecto de influencia del volumen recogido, emplearemos dos tipos de correcciones.

En primer lugar, encontramos un parámetro<sup>17</sup> muy utilizado que nos permite corregir cada dato analítico mediante la siguiente ecuación:

$$C_{i,NORM} = \frac{C_i V_i}{V_m}$$

donde  $C_i$  es la concentración de cada una de las muestras,  $V_i$  su volumen y  $V_m$  el volumen medio de todas las muestras estudiadas.

De este modo podemos comparar distintas concentraciones independientemente del volumen de muestra recogido, ya que este parámetro permite corregir valores individuales.

Asimismo, encontramos otro tipo de normalización. Se trata de un parámetro llamado “Volume weighted mean” (V.W.M.)<sup>18</sup>, o “Volume weighted average” (V.M.A.), traducido como “media ponderada del volumen”, que también relativiza las concentraciones obtenidas en función del volumen, pero

en este caso se aplica para conjuntos de varias muestras. Dicho parámetro se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$V.W.M. = \frac{\sum C_i V_i}{\sum V_i}$$

siendo  $C_i$  la concentración de cada una de las muestras y  $V_i$  su volumen.

$\sum V_i = V_T$  es el volumen total de las muestras.

Este parámetro se usa cuando se comparan distintas estaciones de muestreo o distintos conjuntos de datos, como diferentes épocas del año, etc.

#### 4.2. Análisis estadístico descriptivo

El análisis estadístico simple<sup>19</sup> se ha empleado como herramienta tanto descriptiva como para evaluar resultados y evaluar distintos tipos de ensayos empleados en todo el desarrollo de la metodología que se presenta en esta memoria.

A partir de la matriz de datos seleccionada, se ha realizado un estudio estadístico básico con objeto de resumir y racionalizar esta matriz de datos analíticos. Este estudio ha sido realizado utilizando el programa comercial Excel de Microsoft Office (versión 2003) y el programa Statistica de Statsoft (versión 6).

##### ➤ **Tablas de descriptiva**

El estudio estadístico básico consistió en el cálculo, para cada uno de los parámetros, del número de casos útiles, media, mediana, valor máximo, valor mínimo, desviación estándar, desviación estándar relativa, primer y tercer cuartil, percentiles 98, 95, 90 y 80, Skewness y Kurtosis. A continuación se describen cada uno de estos parámetros:

- El **número útil de casos** (n) se define simplemente como el número de muestras en el cual ha sido determinada cada variable.

- La **media aritmética o media** ( $\bar{x}$ ) es una medida informativa de la “tendencia central” de una variable ( $x$ ) con  $n$  casos, definida matemáticamente mediante la siguiente expresión:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

- La **mediana** también es una medida informativa de la “tendencia central”. Para calcular la mediana de  $n$  observaciones, primero las ordenamos en sentido creciente. Entonces la mediana es:

- el término central,  $\frac{1}{2}(n+1)$ , si  $n$  es impar

- la media de los dos términos centrales,  $\frac{1}{2}n$  y  $\frac{1}{2}n+1$ , cuando  $n$  es par.

- Los parámetros **máximo** y **mínimo** se definen como el mayor y menor valor, respectivamente, alcanzados por la variable en un conjunto de datos.
- Una medida de la dispersión de los datos analíticos en torno a la media es la **desviación estándar** (DE), y que matemáticamente se define como:

$$DE = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

- A partir del valor medio la desviación estándar se obtiene la **desviación estándar relativa** (DER), siendo esta una medida relativa de la dispersión del conjunto de valores estudiados.

$$DER = \frac{DE}{\bar{x}} 100$$

- Reciben el nombre de **cuantiles o percentiles** los valores de las observaciones que dividen la distribución de éstas en  $k$  partes iguales. Hay pues  $r$  percentiles, desde  $r=1$  a  $k-1$ . Al valor del percentil se le representa por  $\tilde{x}_{r/k}$ . Si  $k=4$  los tres percentiles reciben el nombre de cuantiles.

En las tablas de descriptiva se presentan los valores correspondientes al primer cuartil ( $Q1 = \tilde{x}_{1/4} = \tilde{x}_{0.25}$ ), tercer cuartil ( $Q3 = \tilde{x}_{3/4} = \tilde{x}_{0.75}$ ), percentil 98 ( $P98 = \tilde{x}_{98/100} = \tilde{x}_{0.98}$ ), percentil 95 ( $P95 = \tilde{x}_{95/100} = \tilde{x}_{0.95}$ ), percentil 90 ( $P90 = \tilde{x}_{90/100} = \tilde{x}_{0.9}$ ) y percentil 80 ( $P80 = \tilde{x}_{80/100} = \tilde{x}_{0.8}$ ).

- El parámetro Skewness (SK) mide la desviación de la distribución en lo que a simetría se refiere. En el caso de que el Skewness sea claramente diferente de cero, la distribución se considera asimétrica, mientras que las distribuciones normales son perfectamente simétricas.

$$Skewness = n * M_3 / [(n-1) * (n-2) * \sigma^3]$$

donde:

$$M_3 = \sum (x_i - media_x)^3$$

$$\sigma^3 = (DE)^3$$

$n$  es el número útil de casos

- El parámetro Kurtosis (KT) mide el “apuntamiento” de la distribución. En el caso de que el Kurtosis sea claramente diferente de cero, la distribución será más plana o más puntiaguda que la distribución normal; el Kurtosis de la distribución normal es cero. Este parámetro se calcula del siguiente modo:

$$Kurtosis = [n * (n+1) * M_4 - 3 * M_2 * M_2 * (n-1)] / [(n-1) * (n-2) * (n-3) * \sigma^4]$$

donde:

$$M_j = \sum (x_i - media_x)^j$$

$n$  es el número útil de casos

$$\sigma^4 = (DE)^4$$



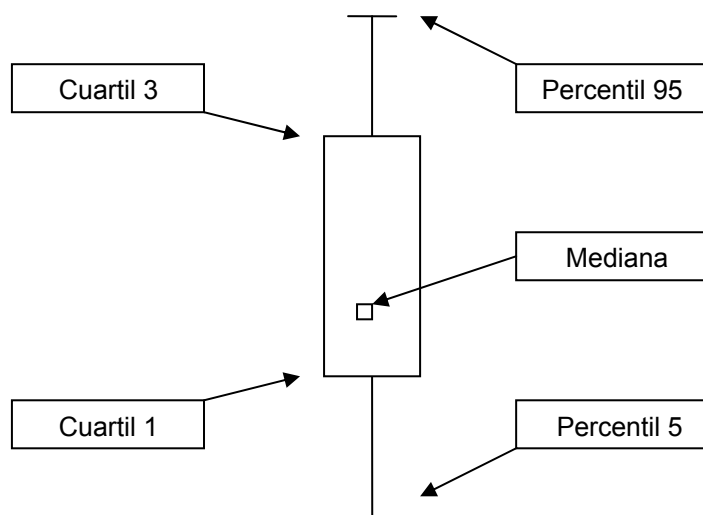
### ➤ Representaciones gráficas Box & Whisker

La mediana, el primer y tercer cuartil y los valores extremos de la serie de datos es lo que en Análisis Exploratorio de Datos (Exploratory Data Analysis) recibe el nombre de “resumen de cinco números” (five-number summary) y su representación gráfica típica es el llamado Box and Whisker plot<sup>20</sup>, cuya traducción al español resulta un poco peregrina: “diagrama de caja y bigotes”. En su forma normal, este diagrama consiste en un rectángulo (la caja) con dos líneas (los bigotes) que se extienden desde los lados opuestos de la caja, y una línea además en la caja que la cruza paralelamente a los lados opuestos.

Generalmente, los extremos de los bigotes corresponden al valor mínimo y máximo de los datos. Sin embargo, al realizar la representación se ha optado por la posibilidad de representar los percentiles 5 y 95 en lugar del mínimo y máximo, respectivamente. El motivo por el cual se ha decidido representar los percentiles 5 y 95 ha sido facilitar la visualización de los resultados obtenidos, excluyendo de la representación los valores extremos que pueden deberse a emisiones puntuales o condiciones muy específicas. Dichos valores extremos serán evaluados y caracterizados posteriormente al realizar el Análisis en Componentes Principales Secuencial (SPCA), y eliminados en los casos en que corresponda. Por este motivo, al realizar los estudios previos al SPCA se han realizado las representaciones excluyendo los valores extremos mencionados.

Los lados de la caja desde donde salen los bigotes corresponden al primer y tercer cuartil y la línea (o punto en nuestro caso) que cruza la caja representa la mediana.

Se han realizado estas representaciones gráficas con objeto de poder visualizar e interpretar mejor los resultados. La Figura II.37 muestra un esquema de las representaciones de Box Plot realizadas.



**Figura II.37.** Diagrama explicativo de las representaciones Box & Whisker.

#### 4.3. Tests no paramétricos

La mayor parte de los ensayos de significación suponen que los datos que se están examinando siguen la distribución normal<sup>21</sup>. Esto es admisible en ciertas ocasiones teniendo en cuenta el teorema del límite central que muestra cómo una variable que se compone de otras muchas (que no tienen por qué estar normalmente distribuidas) presenta un comportamiento normal. Esta aproximación es tanto más cierta cuanto mayor es el tamaño de la muestra. En algunos casos, las distribuciones son esencialmente no normales, pudiendo expresarse aproximadamente por una distribución log-normal.

Cuando los datos a tratar son las concentraciones de los distintos analitos en la naturaleza, se observa en la mayoría de los casos que la distribución de estos es no normal. En este caso necesitamos aplicar ensayos estadísticos para tratar datos que pueden no estar normalmente distribuidos, se trata de métodos que no hacen suposiciones sobre la forma de distribución de los datos, los métodos no paramétricos<sup>22</sup>. En la estadística no paramétrica la medida de la tendencia central de un conjunto de datos es la mediana. Estos ensayos serán utilizados en distintos estudios, en los cuales el objetivo sea determinar la existencia de diferencias significativas para unas variables determinadas en dos conjuntos de datos.

Vamos a considerar a continuación algunos ensayos de significación no paramétricos, pero antes hemos de introducir el concepto de rango<sup>23</sup> de una muestra aleatoria de datos. Sean  $x_1, x_2, \dots, x_n$  una serie de datos cuya escala de medida es al menos ordinal. El rango  $r_i$  de la observación  $x_i$  es el número que ocupa esta observación en la muestra ordenada por orden creciente:

$$x_{(1)} \leq x_{(2)} \leq \dots \leq x_{(n)} \quad x_{(r_i)} = x_i$$

A veces, cuando dos o más observaciones de una muestra se repiten, se les asigna como rango, la media aritmética de los rangos que les corresponderían si difiriesen ligeramente.

➤ **Ensayo de los Rangos Signados de Wilcoxon**

Este ensayo requiere que la distribución sea simétrica y se emplea para contrastar valores centrales de dos series de muestras, así como datos emparejados<sup>24,25</sup>. La hipótesis nula es que las medianas de los dos conjuntos de datos  $\{x_i\}, \{y_i\}$  del mismo tamaño son iguales ( $H_0 : \tilde{x}_{0,50} = \tilde{y}_{0,50}$ ) o que las diferencias entre valores apareados  $D_i = x_i - y_i$  no son significativas ( $H_0 : x_i \equiv y_i$ ).

Se procede definiendo dos variables aleatorias auxiliares:

$$D_i = |x_i - y_i| \text{ y } S_i = \text{signo de}(x_i - y_i) \quad \forall i = 1 \quad (S_i \text{ puede ser } +1 \text{ ó } -1)$$

Llamando  $r_i$  al rango de  $D_i$  una vez que el conjunto  $\{D_i\}$  ha sido ordenado, los estadísticos que se utilizan son  $W^+$  ó  $W^-$ , el valor de la suma de los rangos de las diferencias positivas o negativas respectivamente. Por este motivo se llama ensayo de los rangos signados.

$$W^+ = \sum_{\forall S_i=1} S_i r_i \quad \text{ó} \quad W^- = \sum_{\forall S_i=-1} S_i r_i$$

$W^+ - W^- =$  número total de diferencias (positivas y negativas) = suma de todas las diferencias =  $n(n+1)/2$

Basta emplear uno de ellos, generalmente se usa  $W^+$ . La regla de decisión en el caso de ensayos de dos colas (hipótesis alternativa  $H_1 \ x_i \neq y_i$ ) es de aceptar la hipótesis nula si  $W^+$  pertenece al intervalo  $(W_{1-\alpha/2}, W_{\alpha/2})$ . Para ensayos de una cola ( $H_1 \ x_i > y_i$  ó  $x_i < y_i$ ), se acepta la hipótesis nula si  $W^+$  entra dentro del intervalo  $(0, W_\alpha)$ . En resumen:

Se acepta  $H_0$  si

$$W^+ \in (W_{1-\alpha/2}, W_{\alpha/2}) \quad (\text{dos colas})$$

$$W^+ \in (0, W_{\alpha/2}) \quad (\text{una cola})$$

$W_\alpha$  es el valor tabulado del estadístico de Wilcoxon para el número de observaciones requerido.

[Nota:  $W_\alpha = n(n+1)/2 - W_{1-\alpha}$ ]

Este ensayo también puede aplicarse a un conjunto de datos  $\{x_i\}$  para contrastar si proceden de una población con mediana  $\tilde{x}$ . Lo que se hace es calcular  $D_i = x_i - \tilde{x}$  y  $S_i = \text{signo}(x_i - \tilde{x})$

$$H_0: \tilde{x}_{0,50} = \tilde{x}$$

Este es el fundamento teórico en el cual se basa el test de Wilcoxon. No obstante, al realizar este test con alguno de los programas estadísticos preparados para ello (Statística versión 6, en nuestro caso), la interpretación práctica de los resultados debemos hacerla en función del parámetro denominado “p-level”, ya que este es el resultado que nos proporciona el programa.

El p-level es la probabilidad de observar diferencias mayores o iguales a las observadas en la muestra admitiendo que la hipótesis nula fuera cierta. Se

trata, por tanto, de una probabilidad condicionada. Cuanto menor sea esta probabilidad, mayores argumentos tendremos para rechazar la hipótesis nula. Habitualmente, y aunque no puede tomarse como consideración estricta, muchos autores establecen el límite de aceptabilidad del p-level en 0,05. Así si  $p\text{-level} < 0,05$ , se rechaza la hipótesis nula y se dice que las diferencias observadas son estadísticamente significativas.

➤ **Ensayo de Wilcoxon-Mann-Whitney**

Este contraste, introducido primero por Wilcoxon en 1945, resultó ser equivalente al propuesto por Mann y Whitney dos años más tarde. La hipótesis nula es que las medianas de los dos conjuntos de datos independientes son iguales ( $H_0 : \tilde{x}_{0,50} = \tilde{y}_{0,50}$ ).

Sea  $\{x_1, x_2, \dots, x_m\}$  y  $\{y_1, y_2, \dots, y_n\}$  dos muestras aleatorias simples. La idea del contraste consiste en medir las magnitudes de los valores  $y_i$  en relación con los  $x_i$  en la muestra conjunta  $\{y_i\} \cup \{x_i\}$ . En concreto, llamaremos

$$D_{ij} = \begin{cases} 1 & y_j < x_i & \forall i = 1, \dots, m \\ 0 & y_j > x_i & \forall j = 1, \dots, n \end{cases}$$

El estadístico U de este ensayo se define:

$$U = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n D_{ij}$$

como el número de  $y_j$  que preceden a cada  $x_i$  (si hay valores iguales se cuentan como 0,5). La regla de decisión par un nivel de significación  $\alpha$  prefijado será la siguiente:

$H_0$  se acepta si  $U \in (mn - U_{\alpha/2}, U_{\alpha/2})$  (dos colas)

$H_0$  se acepta si  $U \in (0, U_\alpha)$  (una cola)

El estadístico  $U_\alpha$  puede estimarse fácilmente cuando  $m$  y  $n$  no son muy distintos ( $m \approx n$ ) y ambos son mayores de 5 ( $m, n > 5$ ), como

$$U_\alpha = \frac{mn}{2} + Z_\alpha \sqrt{\frac{mn(n+m+1)}{12}}$$

$$Z_{0,05} = 1,645$$

$$Z_{0,025} = 1,96$$

➤ **Ensayo de Kolmogorov-Smirnov**

Este contraste se emplea para ensayar la igualdad de dos poblaciones. En este caso la hipótesis nula es la igualdad de las funciones de distribución para los dos conjuntos de datos  $f_x(x) = f_y(y)$ .

Sean  $\{x_1, x_2, \dots, x_m\}$  y  $\{y_1, y_2, \dots, y_n\}$  dos muestras aleatorias extraídas de las poblaciones anteriores. Representemos por  $\hat{f}_x(x)$  y  $\hat{f}_y(y)$  las funciones de distribución estimadas empíricas:

$$\hat{f}_x(z) = \frac{n^\circ \text{ de } x_i \leq z}{m} \qquad \hat{f}_y(z) = \frac{n^\circ \text{ de } y_i \leq z}{n}$$

Puesto que  $\hat{f}_x$  y  $\hat{f}_y$  son buenos estimadores de las funciones poblacionales  $f_x$ ,  $f_y$ , utilizaremos para el contraste estadístico  $\hat{D}_{m,n} = \max|\hat{f}_x - \hat{f}_y|$ , rechazando la hipótesis nula cuando éste toma valores significativamente altos.

$H_0 : f_x = f_y$  y  $H_1 : f_x \neq f_y$  para al menos un valor. Sólo se usa un ensayo de dos colas:

Se acepta  $H_0$  si  $\hat{D}_{m,n} < D_{m,n,\alpha}$

El método más eficaz para aplicar este ensayo es formar la muestra ordenada conjunta que englobe  $\{x_i\}, \{y_j\}$ , representada por  $\{z_k\}$ . La mayor diferencia  $|\hat{f}_x(z_k) - \hat{f}_y(z_k)|$  será el valor de  $\hat{D}_{m,n}$ .

#### 4.4. Análisis en Componentes Principales

Los datos que se han obtenido en nuestro estudio corresponden a muestras de agua de lluvia y de partículas sedimentables. Las muestras se denominan “casos” en el análisis multivariante, mientras que los parámetros determinados en las mismas se denominan “variables”. Por tanto, cada muestra o caso viene caracterizada por una serie de variables, formando cada fila de la matriz de datos, llamadas también vectores. Esta matriz de datos constituye el espacio dimensional sobre el que se trabaja.

El Análisis en Componentes Principales (Principal Component Analysis, PCA), es un método de visualización de datos que tiene como principal objetivo reducir el tamaño de la matriz de datos, manteniendo la mayor parte de la información contenida en las variables originales y eliminando la información redundante o sin relevancia. Supongamos una matriz de datos multivariante en la que se tienen  $c$  variables medidas para el conjunto total de muestras (casos). En muchas ocasiones, estas variables se presentan correlacionadas, con lo que ofrecen una información redundante. El PCA transforma las  $c$  variables originales en otros  $c$  nuevos ejes llamados Componentes Principales o PCs mediante un giro en el espacio de  $r$  dimensiones. Los nuevos ejes son ortogonales entre sí, con lo cual no están correlacionados entre sí, y son combinaciones lineales de las variables originales. Estos PCs se van a generar sucesivamente, de forma que el primero explica la mayor parte de la varianza de los datos y los siguientes explican cantidades decrecientes de la varianza residual. De esta forma, si sólo usamos los primeros Componentes Principales, podremos explicar la mayor parte de la varianza de los datos, reduciendo el número de variables necesarias para representar al conjunto de muestras<sup>26</sup>.

Matemáticamente, se parte de una matriz de datos  $X_{r,c}$ , que se somete a un preprocesado. La matriz de covarianzas viene dada por  $C=X^T X$ . El PCA busca una matriz de similaridad (transformación ortogonal)  $U_{c,c}$  que actúe sobre la matriz de datos  $X_{r,c}$  para originar otra matriz  $Y_{r,c}$ , llamada matriz de scores, en la que los datos están referidos a los nuevos ejes o PCs:

$$Y_{r,c} = X_{r,c} U_{c,c}$$

La matriz  $Y_{r,c}$  debe cumplir :

$$Y_{r,c} Y_{r,c}^T = \Lambda_{c,c}$$

Donde  $\Lambda_{c,c}$  es la nueva matriz de covarianzas, que es una matriz diagonal. Por tanto se tiene que:

$$Y^T Y = (XU)^T (XU) = U^T C U = \Lambda$$

De donde obtenemos la expresión final  $\Lambda=U^T C U$  que se conoce como Transformación de Karhunen-Loewe.

Las coordenadas de los datos en los nuevos ejes,  $Y$ , reciben el nombre de “**scores**”. Las variables se pueden expresar linealmente en función de los PCs y viceversa. Así:

$$x_{ij} = a_{i1} P_{c_{i1}} + a_{i2} P_{c_{i2}} + a_{i3} P_{c_{i3}} + \dots + a_{ik} P_{c_{i3}}$$

Los coeficientes  $a_{ik}$  se denominan “**loadings**” e indican la contribución del Componente Principal  $PC_k$  a la variable original. Por tanto, los PCs calculados son combinaciones lineales de las variables originales y pueden no tener sentido físico. Debido a que los primeros PCs contienen la mayor información sobre la variabilidad de los datos, siempre es posible descartar aquellos PCs que no contengan información significativa sobre los mismos mediante ensayos adecuados.

Algunos de los criterios utilizados para seleccionar el número adecuado de Componentes Principales son el Criterio de Kaiser, el Criterio de la proporción de la varianza explicada, el Criterio de las comunalidades, el Criterio de la función indicador de Malinowski, el Criterio de la función F y el Criterio de



la validación cruzada. Los criterios que emplearemos en este trabajo son los siguientes:

- Criterio de Kaiser<sup>27</sup>

Es uno de los más sencillos y más aplicados. Admite que los datos están autoescalados y considera componentes principales explicativos aquellos cuyos autovalores correspondientes son mayores que la unidad.

- Criterio de las comunalidades<sup>28</sup>

Según este método, nos quedamos con aquellos Componentes Principales cuyas comunalidades sean  $\approx 0,8$ , no escogiéndose nunca aquellos PCs que tengan menos de 0,6 de comunalidad.

Como las variables originales suelen estar autoescaladas,  $\text{var}(x_j)=1$ . La fracción de varianza de la variable explicada por los  $f$  componentes principales se denomina **comunalidad** y su expresión es:

$$\text{COMUNALIDAD} = \sum_{k=1}^f a_{jk}^2$$

Cuanto más se aproxime a 1 la comunalidad, mejor vendrá descrito el sistema por los PCs escogidos.

La aplicación del Análisis en Componentes Principales a nuestra matriz de datos, tanto de agua de lluvia, por un lado, como de partículas sedimentables por otro, tiene como finalidad estudiar las agrupaciones que se producen de las distintas variables estudiadas, con el objeto de identificar las fuentes de emisión de los diferentes contaminantes a la atmósfera.

➤ **Desarrollo de la nueva técnica quimiométrica:**

**Análisis en Componentes Principales Secuencial (SPCA)**

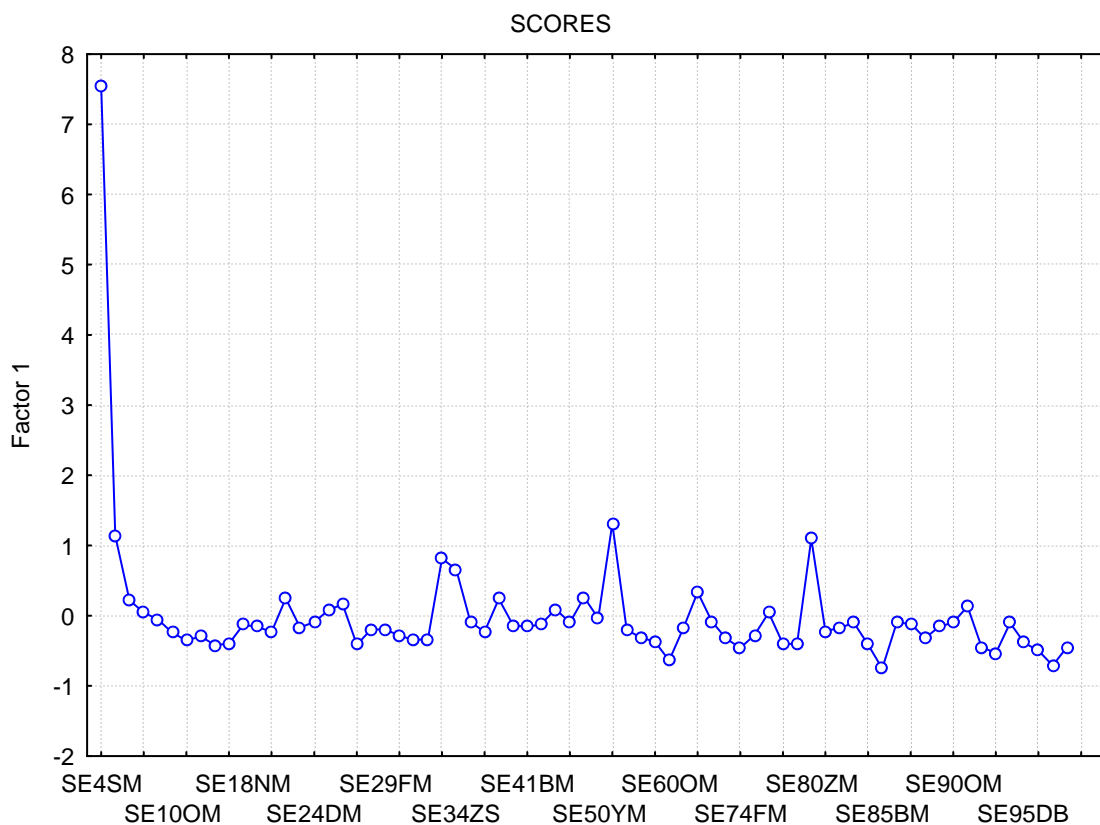
Una vez conocida la metodología y los criterios correspondientes al Análisis en Componentes Principales (Principal Component Analysis, PCA), expondremos a continuación la nueva metodología estadística desarrollada, el Análisis en Componentes Principales Secuencial (Sequential Principal

Component Analysis, SPCA)<sup>29</sup>. El fundamento de esta metodología se expone a continuación:

Existen muestras llamadas “outlier” o “caso interferente”, las cuales tienen altas concentraciones de varios elementos. Esto provoca un efecto de distorsión en el resultado del PCA debido a su característica de mínimos cuadrados. En este caso, la muestra se distancia de los otros puntos de medición en el espacio y puede tirar del PC hacia él mismo y lejos hacia la dirección de la máxima varianza, que contiene los metales altamente concentrados que no suelen aparecer en cualquier otro PC. De este modo, sólo un caso interferente puede crear esta distorsión en el PCA.

Asimismo, si observamos el gráfico de scores para un determinado PC en el cual aparece un outlier, podemos comprobar que la mayor parte del peso de este PC se debe a una sola muestra, dicho outlier. En la figura II.38 podemos observar el gráfico de scores correspondiente al PC1 del PCA realizado para el conjunto de muestras de la estación de muestreo de Sevilla. En este caso podemos observar que la primera muestra (SE04SM) adquiere un valor de score de 7,5, mientras que el resto de muestras presentan unos scores comprendidos en el intervalo (-1, 1). Se comprueba de este modo la gran influencia que ejerce una sola muestra en este PC.

Normalmente, la solución encontrada por muchos autores consiste simplemente en deshacerse de estos casos y repetir el PCA sin ellos<sup>30,31</sup>. Por regla general, suponen que estas muestras constituyen una contaminación o error sistemático. Sin embargo, cuando estos datos son veraces, porque han sido observados directamente, no se pueden eliminar antes de hacer una interpretación sobre sus fuentes. Por ejemplo, las altas concentraciones pueden ser fuentes de emisión en las inmediaciones. Así, el PCA aplicado a los datos se utilizó con una modificación. La modificación consistió en realizar de forma secuencial el PCA de manera iterativa. Este tipo de PCA consiste en interpretar las muestras que constituyen los outliers antes de su eliminación.

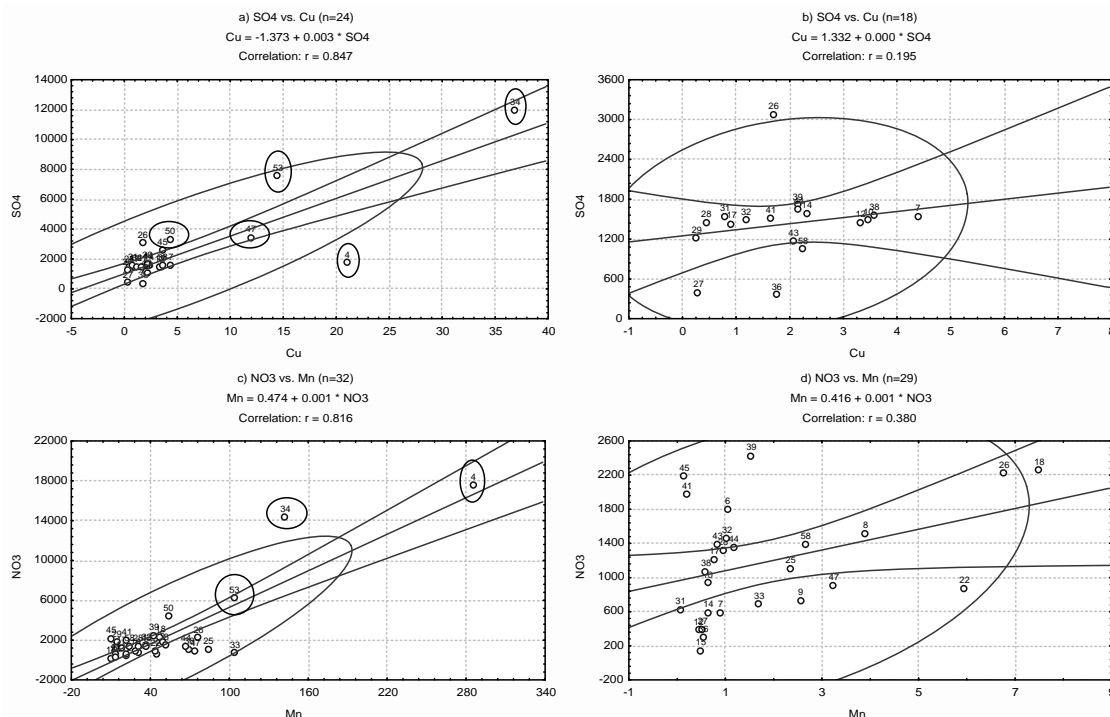


**Figura II.38.** Gráfico de scores para las muestras de Sevilla.

Por lo tanto, este método de Análisis en Componentes Principales Secuencial (SPCA) interpreta inicialmente sólo las variables agrupadas en el PC donde ha aparecido el valor extremo (SPCA1). Del mismo modo, sólo se interpretan las concentraciones de los elementos agrupados en el PC donde aparecen los outliers, asignando y caracterizando el primer tipo de fuente. Entonces, después de eliminar una a una las variables que presentan altas cargas en dicho PC, se realiza un segundo PCA de concentraciones totales en la nueva matriz (SPCA2). El mismo procedimiento se repite si otro outlier aparece de nuevo, hasta que no se encuentren más outliers. En este momento, todos los PCs obtenidos en el último PCA pueden ser interpretados. Por lo tanto, este método caracteriza al conjunto de fuentes en el último PCA, más las fuentes individuales de los outliers.

La detección de los casos interferentes se llevó a cabo mediante la aplicación de la técnica de regresión lineal simple (SLR), además de la observación del gráfico de scores. Cuando realizamos la representación en 2

dimensiones de las concentraciones de varios pares de variables, y en ella aparece un outlier, podemos observar que se induce una falsa correlación (Figura II.39), generada por una situación similar al hecho de considerar únicamente dos puntos. De este modo, un punto correspondería a la nube de puntos de valores cercanos, y el otro punto correspondería al outlier, con un valor mucho mayor, por lo que se encuentra muy alejado en el espacio.



**Figura II.39.** Gráfico de correlaciones para las muestras de Sevilla.

Generalmente, los casos interferentes en los sistemas ambientales muestran altas concentraciones en muchas de las variables determinadas, por lo que no hay necesidad de evaluar todas y cada una de ellas para detectar un punto discrepante común. Otras herramientas gráficas proporcionan esta capacidad de detección, tales como los diagramas de caja y bigotes, en los cuales se representan los outliers y los valores extremos.

El procedimiento ha consistido en verificar la linealidad mediante la observación del perfil lineal de los puntos, es decir, los pares de datos XY. Cuando un alto coeficiente de correlación no da una linealidad real, la línea de regresión está formada por una acumulación de puntos en un extremo y un

punto único en el otro extremo. En estos casos, los coeficientes de correlación se deben únicamente a una muestra, el outlier.

La Figura II.39. presenta altos coeficientes de regresión de 0,847 (Figura II.39a) y 0,816 (Figura II.39.c), respectivamente, al considerar todas las muestras para los pares de  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{NO}_3^-$ . Sin embargo, podemos comprobar gráficamente que se deben a una aglomeración de datos que dan una falsa linealidad con un caso discrepante. Después de la eliminación de estos casos, la correlación cae drásticamente, tendiendo a cero; 0,195 (Figura II.39b) y 0,380 (Figura II.39d), respectivamente.

Podemos ver que estos ejemplos de altas correlaciones se deben a los casos anómalos. Por lo tanto, la herramienta SLR es útil para confirmar la presencia de valores discrepantes antes de su eliminación en el procedimiento de SPCA.

Usando esta técnica multivariante es posible simplificar la interpretación de los sistemas complejos, tales como los relacionados con la composición química de las aguas pluviales. Además, la técnica SPCA reduce el gran número de variables en unos pocos componentes principales.

#### 4.5. Análisis Cluster

El Análisis Cluster o Análisis de Conglomerados (Cluster Analysis, CA) es un método de reconocimiento de patrones cuyo objetivo es, básicamente, encontrar agrupamientos de muestras a partir de las variables medidas. Esta técnica pertenece a las denominadas no supervisadas, pues no se conoce a priori las categorías o clases en las que se pueden agrupar las muestras<sup>32,33</sup>. Existen, básicamente, dos tipos de métodos de Análisis Cluster: métodos jerárquicos y métodos no jerárquicos, según se conozcan a priori, o no, los clusters a formar.

Para realizar un Análisis Cluster, cada muestra se trata como un punto en un espacio n-dimensional, donde cada uno de los ejes queda definido por las n variables medidas para caracterizar las muestras. El Análisis Cluster evalúa la similitud entre las muestras midiendo la distancia entre los puntos en

el espacio creado por las  $n$  variables. Las muestras que pertenezcan a una misma categoría, es decir, que sean similares, aparecerán próximas en el espacio  $n$ -dimensional, mientras que las que sean distintas aparecerán separadas. Los agrupamientos naturales encontrados pueden servir para seleccionar las variables que permitan diseñar las reglas necesarias para clasificar futuros casos de categoría desconocida.

Se suele usar la distancia de Mahalanobis, o bien la distancia Euclídea si los datos han sido previamente autoescalados. En nuestro caso, utilizaremos esta última.

En el presente trabajo de investigación, la utilidad del Análisis Cluster reside en la posibilidad de evaluar si las muestras correspondientes a distintas estaciones de muestreo se clasifican en distintos grupos, lo que nos permitirá tener más información sobre las diferencias y similitudes de las distintas estaciones de muestreo estudiadas.

## **5. DATOS METEOROLÓGICOS**

Los datos meteorológicos adquieren gran importancia en el estudio de las precipitaciones atmosféricas, y sobre todo, en el estudio del transporte y la dispersión de contaminantes.

Por un lado, necesitamos conocer los datos oficiales de pluviometría, es decir, la cantidad de agua de lluvia que cae en un determinado área, ya que es fundamental poder relacionar las concentraciones obtenidas en las muestras de agua objeto de estudio con las cantidades totales depositadas como balances de deposición, según las recomendaciones OSPAR.

Por otro lado, otros parámetros meteorológicos, como son dirección y velocidad del viento, temperatura, etc., influyen directa o indirectamente sobre el transporte que se produce de los contaminantes en la atmósfera, y son vitales para conocer la frecuencia con la que las emisiones urbanas de la ciudad de Sevilla llegan a la zona litoral.

Para la obtención de los datos meteorológicos se han empleado una serie de fuentes, las cuales se detallan a continuación:

➤ **Medidas experimentales en los captadores de lluvia**

Para conocer la cantidad de agua de lluvia que cae en un determinado lugar utilizamos los pluviómetros tipo Gauger, descritos en el apartado 2.3.1.2. La medición se expresa en milímetros de agua y equivale a la altura alcanzada por el agua que se acumularía en una superficie horizontal e impermeable de 1 metro cuadrado durante el tiempo que dure la precipitación.

Otro de los datos obtenidos experimentalmente ha sido la temperatura. Para ello se han utilizados termómetros de temperatura mínima y máxima, con lo cual hemos podido registrar tanto la temperatura en el momento del muestreo, como las temperaturas extremas alcanzadas durante todo el episodio de precipitación.

El resto de datos meteorológicos han sido suministrados a través de diferentes vías, las cuales se detallan a continuación.

➤ **Datos suministrados por la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET)**

Con objeto de realizar una correcta interpretación de los resultados, se han solicitado datos meteorológicos a la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) para las estaciones de Aeropuerto y Tablada, situadas en Sevilla capital. Se eligió la estación de Tablada por ser la más cercana a nuestra estación de muestreo en Sevilla, es decir, la Facultad de Química. La estación meteorológica del Aeropuerto fue elegida por el hecho de ser la única estación de la capital en recoger todos los datos meteorológicos disponibles. Los datos de los que se dispone son los siguientes:

- \* ALTITUD
- \* LONGITUD
- \* LATITUD

- \* PRECIPITACIÓN (total diaria, acumulada en cada hora, acumulada de 00 a 07 horas, acumulada de 07 a 13 horas, acumulada de 13 a 18 horas y acumulada de 18 a 24 horas)
- \* TEMPERATURA (temperatura a cada hora, temperatura del húmedo a las 00, 07, 13 y 18 horas, temperatura mínima junto al suelo, temperatura máxima, hora de la temperatura máxima, temperatura mínima y hora de la temperatura mínima)
- \* HUMEDAD (humedad a cada hora, humedad máxima, hora de la humedad máxima, humedad mínima y hora de la humedad mínima)
- \* PRESIÓN (presión a las 00, 07, 13 y 18 horas, presión máxima, hora de la presión máxima, presión mínima y hora de la presión mínima)
- \* VIENTO (dirección y velocidad a todas las horas, dirección, velocidad y hora de la racha máxima, dirección, velocidad y hora de la velocidad máxima media en 10 minutos, recorrido del viento en 24 horas, frecuencia del viento en cada cuadrante, frecuencia en cada octante y frecuencia de calmas)
- \* EVAPORACIÓN (diaria)

➤ **Datos suministrados por la Junta de Andalucía**

En el caso del resto de estaciones de la red de muestreo, los datos meteorológicos han sido suministrados por la web de la Consejería de Agricultura y Pesca de la Junta de Andalucía<sup>34</sup>. Los datos disponibles son los siguientes:

- \* PRECIPITACIÓN (total diaria y acumulada)
- \* TEMPERATURA (temperatura media diaria, temperatura máxima, hora de la temperatura máxima, temperatura mínima y hora de la temperatura mínima)
- \* HUMEDAD (humedad media, humedad máxima y humedad mínima diarias)
- \* VIENTO (dirección media diaria y velocidad media diaria)
- \* EVAPOTRANSPIRACIÓN (diaria y acumulada)
- \* RADIACIÓN



## 6. BIBLIOGRAFÍA

---

1. Visor SIGPAC. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2011). <http://sigpac.mapa.es/fega/visor/>
2. Ortofotografía Digital de Andalucía. Junta de Andalucía (2011) <http://desdeelcielo.andaluciajunta.es/desdeelcielo/pages/visorWMS/inicio.vm>
3. Decreto 151/2006 de la Junta de Andalucía de 25 de julio, por el que se establecen los valores límite y la metodología a aplicar en el control de las emisiones no canalizadas de partículas por las actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera.
4. Oskar Commission, 2007. Comprehensive Atmospheric Monitoring Programme. Pollutant deposits and air quality around the North Sea and The North-East Atlantic in 2005. ISBN 978-1-905859-68-9.
5. Basic Statistics and Pharmaceutical Statistical Applications. James E. De Muth. 2006
6. Ternero, M., Jiménez, J.C., Barragán, F.J., Callejón, M., Guiráum, A., de Pablos, F., González, A.G., Bello, M.A., Enguix, A., Santos, C. Técnicas de Control Analítico de la Calidad de las Aguas. ISBN: 84-604-9201-X.
7. UNE-EN 872:2006. Calidad del agua. Determinación de los sólidos en suspensión. Método de filtración por filtro de fibra de vidrio.
8. Krämer, M., Schüle, M., Schütz, L., 1996. A method to determine rainwater solutes from pH and conductivity measurements. Atmospheric Environment 30, 3291-3300.
9. Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Mantilla, E., Plana, F., 1996. Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. Atmospheric Environment 30, 3557-3572.
10. Fernández, A.J., Ternero, M., Fernández, F., Gutiérrez, A., Trigo, D., 2006. Chemical speciation of trace metals in fine airborne particles: advances in operational performance of a new sequential extraction scheme. International Journal Environmental Analytical Chemistry 86, 641-651.
11. UNE-EN ISO 14911:2000. Calidad del agua. Determinación de los iones  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  disueltos por cromatografía iónica.
12. UNE-EN ISO 10304-1:2009. Calidad del agua. Determinación de aniones disueltos por cromatografía de iones en fase líquida. Parte 1: Determinación de bromuro, cloruro, fluoruro, nitrato, nitrito, fosfato y sulfato.
13. AOAC International. Method Validation Program (OMA/PVM Department), including Appendix D: Guidance for collaborative study procedures to validate characteristics of a method of analysis, 2000
14. USEPA, US Environmental Protection Agency, 1994. Method 6020. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry.
15. USEPA, US Environmental Protection Agency, 1994. Method 200.8. Determination of trace elements in waters and wastes by Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry. Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development.

16. Miller, J.N., Miller, J.C., Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Prentice Hall. ISBN:0-13-022888-5.
17. Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M., 2007. Pesticidas analysed in rainwater in Alsace region (Eastern France). Comparison between urban and rural sites. Atmospheric Environment.
18. Baez, A. P., Belmont, R.D., Padilla, H.G., 1997. Chemical composition of precipitation at two sampling sites in Mexico: a 7-year study. Atmospheric Environment 31, 915-925.
19. Quimiometría. Ramis G., García M.C. 2001. Editorial Síntesis, Madrid. ISBN 84-7738-904-7
20. Tukey, J. W. (1972). Some graphic and semigraphic displays. In Statistical Papers in Honor of George W. Snedecor; ed. T. A. Bancroft, Arnes, IA: Iowa State University Press, 293-316.
21. Estadística aplicada: Conceptos básicos. Alfonso García Pérez, UNED, Madrid, 1992.
22. Nonparametric statistics for non-statisticians: a step-by step approach / Gregory W. Corder, Dale I. Foreman. ISBN:978-0-470-45461-9.
23. Técnicas estadísticas aplicadas. M<sup>a</sup> José del Moral Ávila, Juan Miguel Tapia García. Grupo Editorial Universitario, 2006.
24. Basic Statistics and Pharmaceutical Statistical Applications. James E. De Muth. 2006.
25. Basic Statistics. A Primer for the Biomedical Sciences. Olive Jean Dunn, Virginia A. Clark. ISBN 978-0-470-24879-9 . 2009. Fourth Edition.
26. B. K. Lavine. Clustering and Clasification of Analytical Data. Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.
27. H. F. Kaiser. The application of electronic computers in factor analysis. Educational and Psychological Measurement, 1960, 20, 141-151.
28. J. R. Piggott (Ed.). Statistical Procedures in Food Research. Elsevier Applied Science, Londres, 1986.
29. Montoya-Mayor, R., Fernández-Espinosa, A.J., Ternero-Rodríguez, M., 2011. Assessment of the Sequential Principal Component Analysis (SPCA) chemometric tool to identify the soluble atmospheric pollutants in rainwater. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 399, 2031-2041.
30. Lavine, B. K., Moores, A. J., Mayfield, H., Faruque, A., 1999. Genetic Algorithms Applied to Pattern Recognition Analysis of High-Speed Gas Chromatograms of Aviation Turbine Fuels Using an Integrated Jet-A/JP-8. Microchemical Journal, 61, 69-78.
31. Prendes, P., Andrade, J.M., López-Mahía, P., Prada, D., 1999. Source apportionment of inorganic ions in airborne urban particles from Coruña city (N.W. of Spain) using positive matrix factorization. Talanta, 49, 165-178.
32. H.C. Romesburg, Cluster Analysis for Researchers, Lifetime Learning Publications, Belmont, California, 1984.
33. D.L. Massart y L. Kaufmann, The interpretation of analytical chemical data by the use of Cluster Analysis, J. Wiley, Londres, 1983.

34. Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera (IFAPA). Consejería de Agricultura y Pesca. Junta de Andalucía (2011). <http://www.juntadeandalucia.es/agriculturaypesca/ifapa/ria/servlet/FrontController>



## **Capítulo III**

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## 1. INTRODUCCIÓN

Una vez puesta a punto la metodología analítica para la caracterización físico-química de las precipitaciones atmosféricas, se ha realizado un estudio completo en puntos representativos de la zona de influencia mareal del Río Guadalquivir con objeto de establecer la distribución espacial y temporal de los distintos contaminantes, así como su distribución en los distintos tipos de muestras atmosféricas y sus fuentes.

En primer lugar, se estudia la evolución espacial de los parámetros analizados. Para estudiar dicha evolución, se representarán los resultados obtenidos divididos por estaciones de muestreo, con objeto de visualizar si se produce variación a lo largo de la zona de estudio.

Tras el estudio de la evolución espacial, llevaremos a cabo el estudio de la evolución temporal durante un episodio de lluvia y en cada una de las estaciones de muestreo, con el fin de conocer si existen diferencias en las distintas épocas del año, y si esta evolución se repite de igual modo en los distintos años climatológicos estudiados.

Un tercer apartado importante a tener en cuenta será el estudio quimiométrico de la contaminación de las precipitaciones atmosféricas, realizado con la finalidad de identificar y agrupar las distintas fuentes de contaminantes que afectan a la calidad del agua de lluvia y las partículas sedimentables en la zona de influencia mareal del Río Guadalquivir.

Por último, llevaremos a cabo el estudio de la interacción entre el agua de lluvia y las partículas en suspensión, en el que evaluaremos si se produce una disminución apreciable de los niveles de inmisión de las partículas en suspensión tras los episodios de lluvia. Asimismo, podremos determinar la proporción en la que los distintos contaminantes de las partículas pasan a formar parte del agua de lluvia, en función de las distintas solubilidades de los analitos objeto de estudio.

Los resultados individuales obtenidos para las distintas muestras se han incluido en los Anexos de la presente memoria.

## 2. ESTUDIO DESCRIPTIVO Y ESTADÍSTICO DE LA EVOLUCIÓN ESPACIAL DE LAS PRECIPITACIONES ATMOSFÉRICAS

En este apartado se presenta en primer lugar una estadística descriptiva del conjunto completo de resultados obtenidos en el caso de cada uno de los parámetros estudiados. Los parámetros estadísticos que se presentan son el número de muestras analizadas para cada variable analítica ( $n$ ), media aritmética, mediana, mínimo, máximo, desviación estándar (DE), desviación estándar relativa (DER), cuartil 25 y cuartil 75 (Q1 y Q3 respectivamente), y los percentiles 98, 95, 90 y 5 (P98, P95, P90 y P5 respectivamente), Skewness (SK) y Kurtosis (KT), para el conjunto de todas las muestras recogidas en todo el periodo de muestreo y en todo el área mareal del Río Guadalquivir. Nótese que los denominados cuartil 25 y cuartil 75 (Q1 y Q3 respectivamente), pueden denominarse también como percentil 25 y percentil 75 (P25 y P75 respectivamente), mientras que la mediana coincide con el percentil 50 (P50).

El conjunto total de datos se ha representado en un diagrama de cajas y bigotes o *box plot*, con el objeto de visualizar la distribución de estos valores. Estos diagramas se han realizado tomando como valores de la caja el primer y tercer cuartil, como bigotes los percentiles 5% y 95% y como punto central la mediana. En caso de querer consultar los valores individuales de cada uno de los parámetros, estos se muestran en el Anexo V, en el CD que se presenta adjunto a la memoria.

A continuación, tras la descriptiva general, se describen los resultados obtenidos al realizar el estudio espacial de las distintas variables. Para ello, se ha tomado el conjunto de datos generado para la totalidad del estudio, dividido por estaciones de muestreo.

Se han utilizado diagramas de cajas y bigotes o *box plot* con el fin de mostrar las zonas de máxima influencia de cada contaminante para el periodo durante el que se han tomado las muestras, pudiendo establecerse además perfiles en la distribución de los contaminantes. Los diagramas *box plot* se han realizado tomando como valores de la caja el primer y tercer cuartil, como



bigotes los percentiles 5% y 95% y como punto central la mediana, de igual modo que en el caso de la descriptiva global.

Para poder realizar la descripción de los resultados obtenidos se ha realizado la representación de los perfiles de concentración de las variables frente a la distancia para cada muestreo, tomando como origen la estación de Alcalá del Río. En todas las representaciones gráficas tomaremos como criterio representar las estaciones de muestreo de Norte a Sur, por lo que la primera estación será Alcalá del Río (AL), seguida de Sevilla (SE), Palomares del Río (PA), Lebrija (LE), Trebujena (TR), y por último Chipiona (CH).

## **2.1. Agua de lluvia**

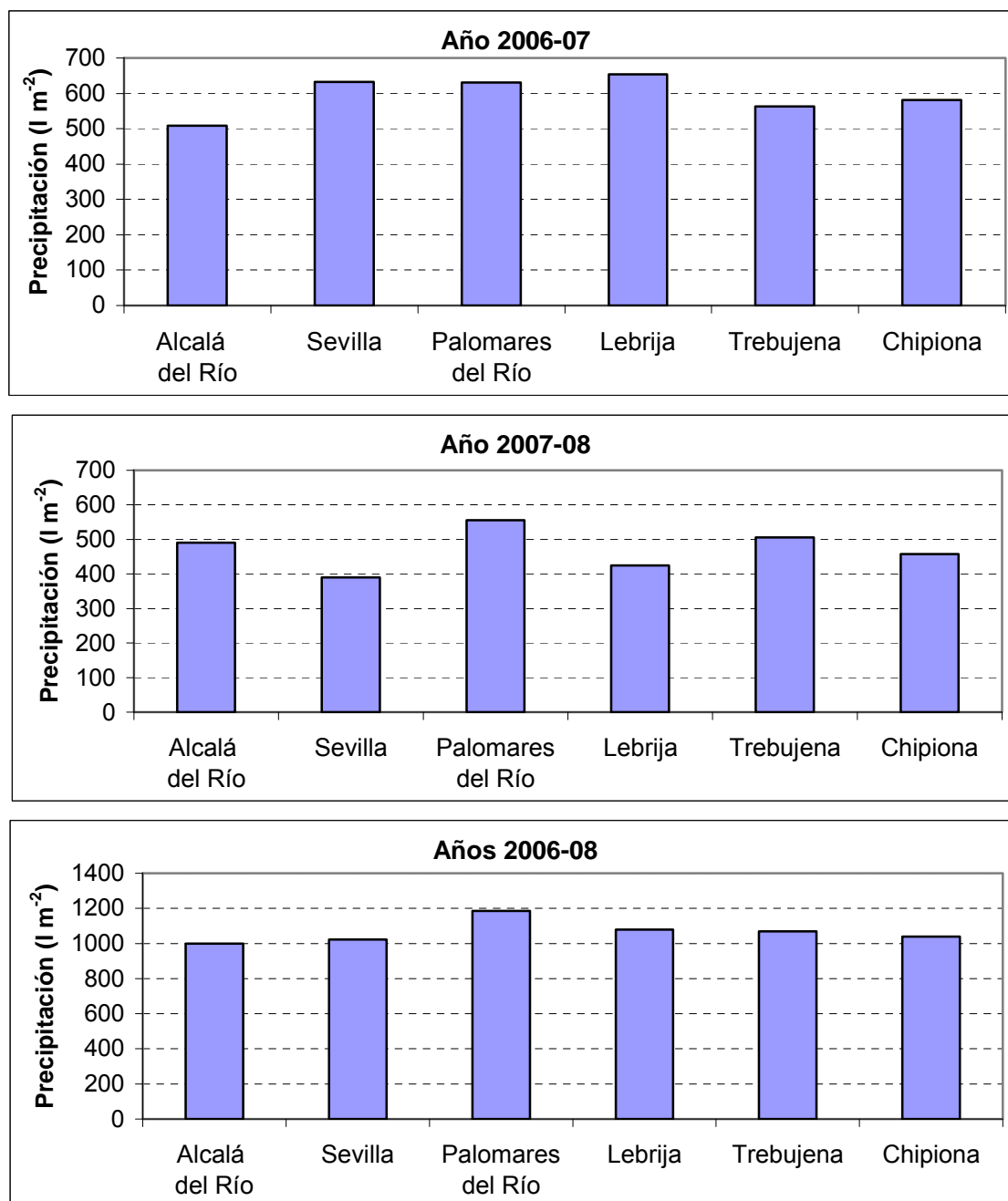
Se presentan en este apartado los resultados obtenidos en las muestras de agua de lluvia recogidas con los muestreadores acumulativos. En el caso especial de la estación de muestreo de Sevilla se ha empleado un muestreador manual acumulativo o pluviómetro, mientras que en el resto de estaciones se han empleado los muestreadores automáticos acumulativos.

En primer lugar, llevaremos a cabo el estudio de la evolución espacial de los valores de precipitación. A continuación, se mostrará la estadística descriptiva global y la evolución espacial de cada una de las variables analíticas determinadas en el agua de lluvia.

### **2.1.1. Precipitación**

Antes de comenzar el estudio de la evolución espacial de las distintas variables en las muestras de agua de lluvia, evaluaremos en primer lugar los valores de precipitación, para conocer de este modo los valores de precipitación acumulada que se registran en las diferentes estaciones de muestreo.

En la Figura III.1 se muestran los valores anuales de precipitación acumulada para los dos años de muestreo sistemático, correspondientes al período comprendido entre septiembre de 2006 y agosto de 2008.



**Figura III. 1.** Evolución espacial de la precipitación acumulada.

Podemos apreciar que no existen diferencias muy acusadas en los valores de precipitación acumulada en las distintas estaciones de muestreo. En el primer año de muestreo sistemático (septiembre 2006 a agosto 2007), la precipitación acumulada anual varía entre los 509 l m<sup>-2</sup> registrados en Alcalá del Río y los 654 l m<sup>-2</sup> registrados en Lebrija.

Por el contrario, en el segundo año de muestreo sistemático (septiembre 2007 a agosto 2008), el menor valor de precipitación acumulada anual fue

registrado en Sevilla ( $390 \text{ l m}^{-2}$ ), mientras que la mayor precipitación acumulada fue registrada en Palomares del Río ( $555 \text{ l m}^{-2}$ ). Podemos observar que la precipitación acumulada registrada en el segundo año fue menor que en el primero en todas las estaciones de muestreo.

Por otro lado, si consideramos la precipitación total acumulada en cada uno de los puntos de muestreo, correspondiente al periodo comprendido entre septiembre 2006 y agosto 2008, podemos observar que el menor valor de precipitación acumulada bianual corresponde a la localidad de Alcalá del Río ( $1000 \text{ l m}^{-2}$ ), mientras que la precipitación más abundante corresponde a Palomares del Río ( $1186 \text{ l m}^{-2}$ ).

### 2.1.2. Parámetros generales

Los parámetros generales presentados en este apartado son el pH, conductividad eléctrica (CE), potencial rédox (E), rH y sólidos disueltos (SD).

Es importante señalar que en el presente trabajo se han considerado siempre las concentraciones normalizadas respecto al volumen de muestra recogido, en el caso del agua de lluvia. Esta normalización resulta muy importante debido a la gran influencia que ejerce el volumen de muestra recogido sobre la concentración de los analitos determinados, sobre todo cuando pretendemos comparar varias muestras con volúmenes muy diferentes, tal y como se detalla en el Anexo III. Por consiguiente, en el caso de la conductividad eléctrica y sólidos disueltos, así como en el resto de concentraciones estudiadas más adelante, se han normalizado las concentraciones obtenidas respecto al volumen de muestra recogido. Sin embargo, en el caso del pH y del potencial rédox, los valores considerados han sido los valores experimentales que se ha obtenido directamente al determinarlos en las muestras, sin normalizarlos. El pH no se ha normalizado por considerar que se trata que un parámetro de gran importancia que aporta una valiosa información por sí mismo, resultando fundamental conocer el valor del pH real de las aguas de lluvia que llegan a nuestro entorno, sin realizar ningún tipo de cálculo matemático. Por otro lado, el potencial rédox tampoco se ha normalizado debido a que no se trata de una concentración química, y

porque al normalizarlo obtendríamos en muchos casos valores nada coherentes con los valores típicos para las aguas naturales. Por último, para calcular el rH se ha considerado el potencial rédox experimental (sin normalizar) y el pH calculado a partir de la concentración de protones normalizada.

A continuación evaluaremos la estadística descriptiva global, así como la evolución espacial de los distintos parámetros generales estudiados en el agua de lluvia.

### 2.1.2.1. pH

PARÁMETRO	pH
<b>n</b>	176
<b>MEDIA</b>	6,48
<b>MEDIANA</b>	6,47
<b>MINIMO</b>	4,00
<b>MAXIMO</b>	8,90
<b>DE</b>	0,69
<b>DER (%)</b>	10,61
<b>Q 1</b>	5,99
<b>Q 3</b>	6,92
<b>P 98</b>	7,78
<b>P 95</b>	7,58
<b>P 90</b>	7,38
<b>P 5</b>	5,57
<b>SK</b>	13,6
<b>KT</b>	187,0

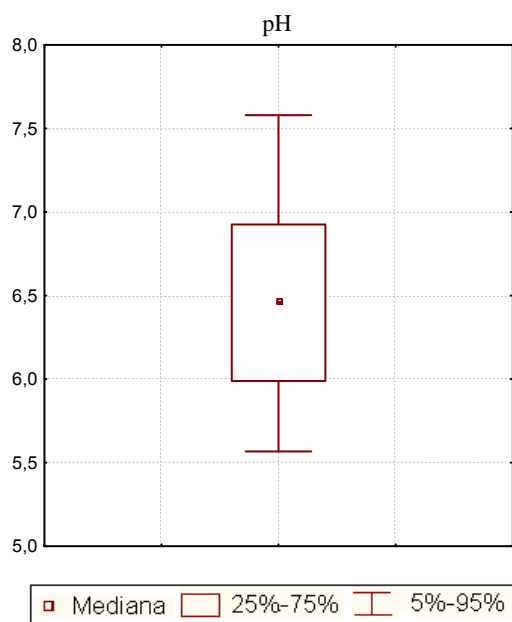
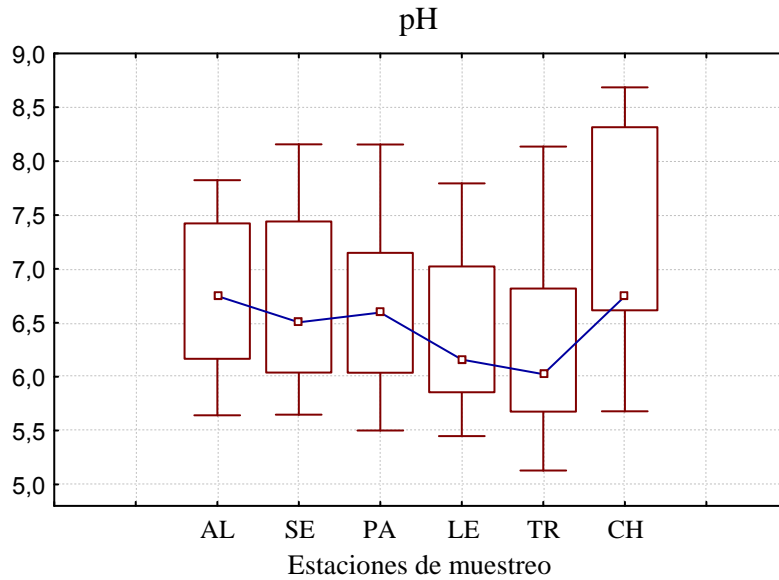


Figura III. 2. Estudio descriptivo global del pH.

Podemos observar que el agua de lluvia presenta, en general, un pH ligeramente ácido. La distribución de la caja es muy uniforme, situándose la mediana aproximadamente en el punto central de la misma, presentando una desviación estándar relativa pequeña. Los valores de Skewness y Kurtosis no se encuentran próximos a 0, lo que indica que no se trata de una distribución normal, ya que esta es menos simétrica y más puntiaguda.

A continuación consideraremos el estudio de la evolución espacial del pH, mostrado en la Figura III.3. Lo primero que puede llamarnos la atención es

la diferencia entre los valores representados con los bigotes del estudio descriptivo global y los representados en el estudio espacial, por lo que ambas representaciones se presentan en distintas escalas. Nótese que esto se debe a que se ha optado por representar con los bigotes los valores de los percentiles P5 y P95, por lo que estos son algo diferentes en ambos estudios.



**Figura III. 3.** Evolución espacial del pH.

Podemos observar que, aunque los valores individuales obtenidos en el caso del pH presentan una variabilidad entre 4,0 y 8,9 unidades de pH, la mediana de dichos valores en cada una de las estaciones de muestreo se encuentra entre 6,0 y 6,7, por lo que las diferencias entre ellas no son muy acusadas. Se puede apreciar cómo el pH disminuye ligeramente a medida que nos acercamos a la desembocadura, presentando el valor máximo en la cabecera, la zona agrícola de Alcalá del Río y los valores más bajos en la estación agrícola de Lebrija y en la zona de Trebujena, cercana a la desembocadura. A continuación, en el tramo final de la desembocadura, el pH aumenta de manera bastante acusada, presentando otro máximo en la estación de muestreo de Chipiona, en la cual se produce la mayor dispersión de valores de pH. Este máximo (pH superior a 7) puede ser debido a la presencia de mayor cantidad de sustancias alcalinas (aerosoles marinos) que provienen del agua del mar.

Puede sorprendernos que los valores de pH obtenidos en la zona urbana no hayan sido los menores, como cabía esperar. Es decir, no hemos

encontrado las lluvias más ácidas en la estación de muestreo de Sevilla, zona plenamente urbana, ni en la de Palomares del Río, zona muy cercana y de gran influencia urbana, que recoge las aguas de la dársena del Guadalquivir.

Generalmente, esperamos un pH más bajo en las zonas urbanas debido a que las emisiones de gases como son los óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_x$  y el dióxido de azufre  $\text{SO}_2$ , predominantes en las zonas urbanas e industriales, dan lugar a la formación de los ácidos nítrico y sulfúrico, respectivamente, originando la lluvia ácida. Sin embargo, es importante tener en cuenta que estas zonas también se caracterizan por la presencia de partículas en suspensión en concentraciones relativamente más altas que en otras zonas. Estas partículas se caracterizan por poseer un pH básico debido a la combustión no controlada de materiales<sup>1</sup> y, por otro lado, debido a un origen predominantemente terrígeno (partículas alcalinas). El agua de lluvia incorpora estas partículas en su seno, con lo que aparecen agentes neutralizantes como son los cationes calcio<sup>2,3,4</sup>, y sodio<sup>5,6</sup>, observando en numerosos casos que el agua de lluvia presenta elevadas concentraciones de sulfatos y nitratos, pero poca acidez, debido al efecto de neutralización que realizan estos cationes.

### 2.1.2.2. Conductividad eléctrica

PARÁMETRO	CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )
n	176
MEDIA	24,9
MEDIANA	16,0
MINIMO	2,3
MAXIMO	147,3
DE	25,0
DER (%)	100,4
Q 1	10,1
Q 3	29,5
P 98	107,0
P 95	78,4
P 90	55,7
P 5	4,01
SK	2,4
KT	6,6

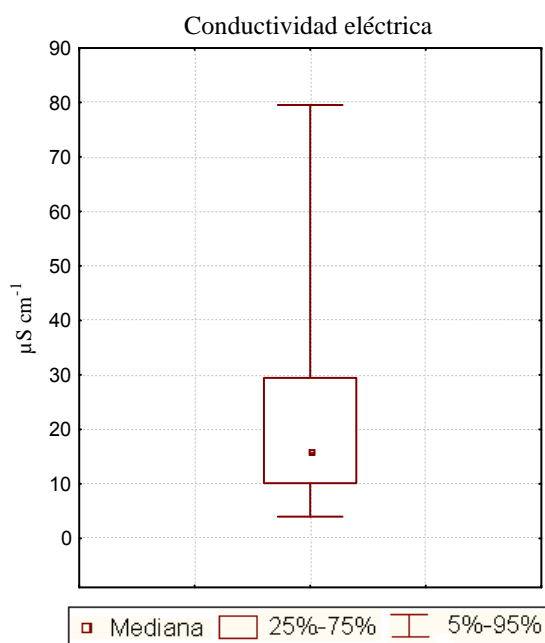
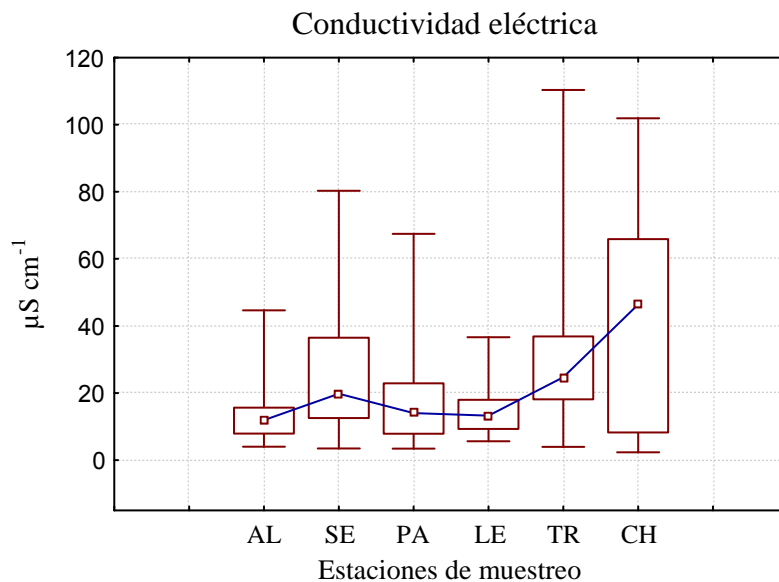


Figura III. 4. Estudio descriptivo global de la conductividad eléctrica.

Podemos observar que el agua de lluvia presenta una conductividad eléctrica baja, y que ésta presenta una variabilidad mucho más grande que el pH, superando el 100% de desviación estándar relativa. En este caso, la distribución de la caja es menos uniforme, apreciándose que el valor de la mediana se encuentra más próximo a los valores más bajos. Los parámetros Skewness y Kurtosis nos indican el alejamiento de la normalidad de la curva de distribución de los valores.

Una vez conocida la estadística descriptiva global correspondiente a la conductividad eléctrica, estudiaremos la evolución espacial de la misma a lo largo de la zona objeto de estudio.



**Figura III. 5.** Evolución espacial de la conductividad eléctrica.

En este caso podemos apreciar un leve aumento al acercarnos a la zona urbana y un descenso hasta la zona agrícola de Lebrija, observando a continuación una subida cada vez más pronunciada a medida que nos acercamos a la desembocadura, donde se encuentra el máximo, el cual debe estar influenciado por la presencia de las sales procedentes del mar.

El aumento que se aprecia en la zona urbana puede estar relacionado con la carga contaminante urbana soluble, procedente de las partículas y los gases. Las fuentes de emisión de estas partículas pueden ser móviles ó

estacionarias, destacando que un 77,9% de la cantidad total emitida de  $PM_{10}$  procede del polvo resuspendido existente en la atmósfera<sup>1</sup>.

En los puntos de muestreo de Trebujena y Chipiona el aumento es bastante más acusado, debido a la presencia de los aerosoles marinos, caracterizados sobre todo por las sustancias iónicas  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $Mg^{2+}$ . Podemos observar que la mayor dispersión de los valores de la caja se produce en Chipiona, mientras que el máximo y la máxima dispersión del valor del bigote se producen en Trebujena.

### 2.1.2.3. Potencial redox

PARÁMETRO	E (mV)
n	176
MEDIA	313
MEDIANA	315
MINIMO	204
MAXIMO	448
DE	39
DER (%)	12,5
Q 1	290
Q 3	335
P 98	383
P 95	366
P 90	360
P 5	244
SK	-1,8
KT	9,6

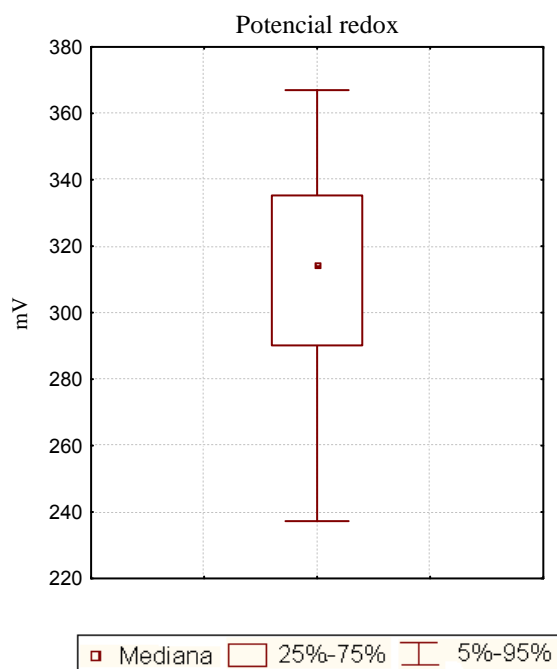
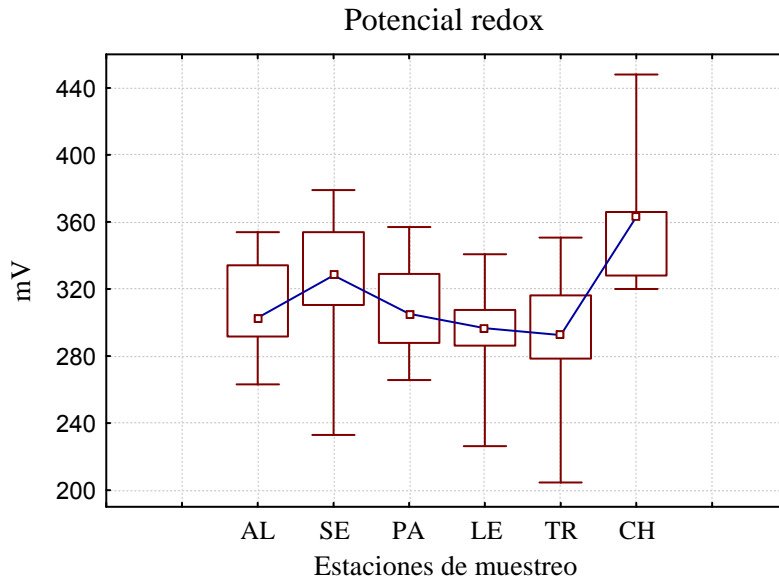


Figura III. 6. Estudio descriptivo global del potencial redox.

El agua de lluvia se caracteriza por presentar un potencial oxidante. La forma de la caja del potencial redox es más parecida a la del pH que a la de la conductividad eléctrica, ya que en este caso también es bastante uniforme, y la desviación estándar relativa es muy parecida a la del pH. De manera similar, encontramos que la distribución de los datos también se aleja de la normalidad en este caso.

A continuación estudiaremos la evolución espacial que se produce en el caso del potencial redox, representada en la Figura III. 7.





**Figura III. 7.** Evolución espacial del potencial redox.

En este caso se observa un aumento moderado en la zona urbana de Sevilla, tras la cual se produce una disminución con pendiente muy suave, y finalmente un máximo muy acusado en la zona de la desembocadura, en la estación de muestreo de Chipiona. Se trata, por tanto, de una evolución similar a la que presenta la conductividad eléctrica.

La presencia en la zona urbana de ciertos gases oxidantes, como son los óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre pueden contribuir a incrementar el potencial, de modo que aparezca el primer máximo. En el caso de la desembocadura, es importante tener en cuenta que el potencial redox del agua de mar es más elevado que el del resto de aguas naturales, presentando valores en torno a los 300-400mV.

#### 2.1.2.4. rH

El estudio descriptivo global se presenta en la Figura III. 8. Podemos apreciar que los valores de rH que presenta el agua de lluvia se corresponden con medios oxidantes, hecho que confirma lo que ya habíamos observado en el caso del potencial redox. Los valores de rH superiores a 25-27 caracterizan un medio oxidante, observando que en el agua de lluvia todos los valores de rH obtenidos son mayores de 25. En este caso, la distribución de la caja es también bastante uniforme, siendo el parámetro general que presenta la menor

desviación estándar relativa. Los valores de Skewness y Kurtosis indican de nuevo que se trata de una distribución menos simétrica y más puntiaguda que la distribución normal.

PARÁMETRO	rH
<b>n</b>	176
<b>MEDIA</b>	30,9
<b>MEDIANA</b>	30,5
<b>MINIMO</b>	25,4
<b>MAXIMO</b>	36,3
<b>DE</b>	2,2
<b>DER (%)</b>	7,0
<b>Q 1</b>	29,3
<b>Q 3</b>	32,5
<b>P 98</b>	35,5
<b>P 95</b>	34,6
<b>P 90</b>	33,7
<b>P 5</b>	27,8
<b>SK</b>	11,5
<b>KT</b>	153,1

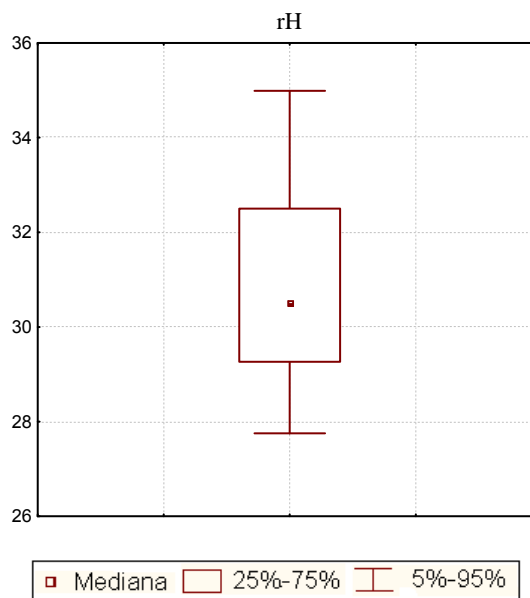


Figura III. 8. Estudio descriptivo global del rH.

Una vez conocida la descriptiva global, evaluaremos la evolución espacial del rH, presentada en la Figura III.9.

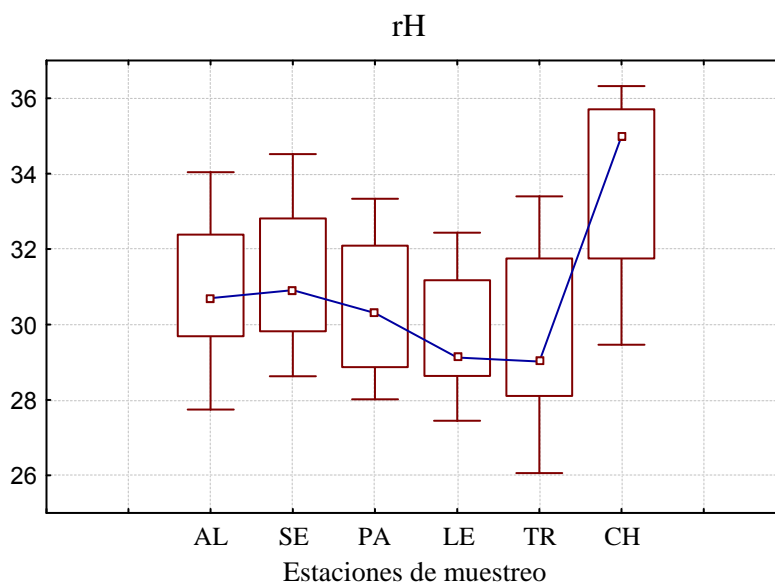


Figura III. 9. Evolución espacial del rH.

Al ser una combinación del pH y potencial redox, podemos observar que la evolución espacial del rH es similar a la de estas dos variables, si bien se parece más a la evolución del potencial que a la del pH. Se observa un ligero incremento en la zona urbana de Sevilla, seguido de una disminución continua a medida que nos desplazamos de norte a sur en las estaciones de muestreo, y una subida muy acusada en la desembocadura.

Los valores más bajos del rH se corresponden con medios menos oxidantes, y los más altos con los más oxidantes, aunque en todos los casos se trata de medios bastante oxidantes, ya que se supera el valor de 28, el cual corresponde a oxidantes fuertes.

### 2.1.2.5. Sólidos disueltos

PARÁMETRO	SD (mg l <sup>-1</sup> )
n	176
MEDIA	14,1
MEDIANA	8,8
MINIMO	1,2
MAXIMO	110,6
DE	16,3
DER (%)	116,0
Q 1	5,2
Q 3	15,0
P 98	64,6
P 95	40,3
P 90	29,6
P 5	3,36
SK	3,9
KT	19,1

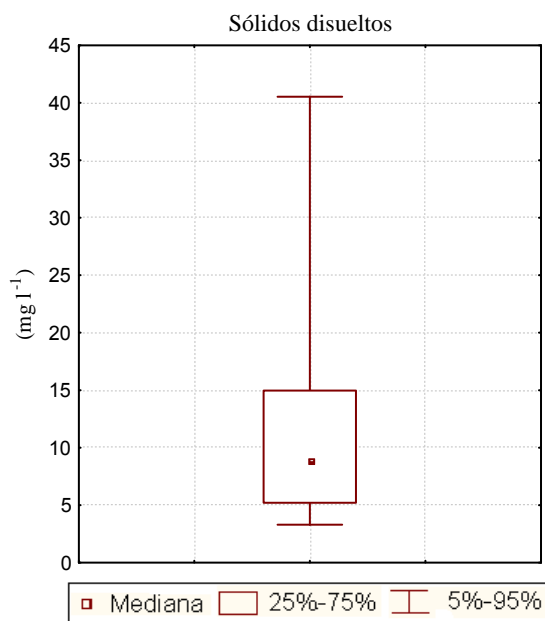
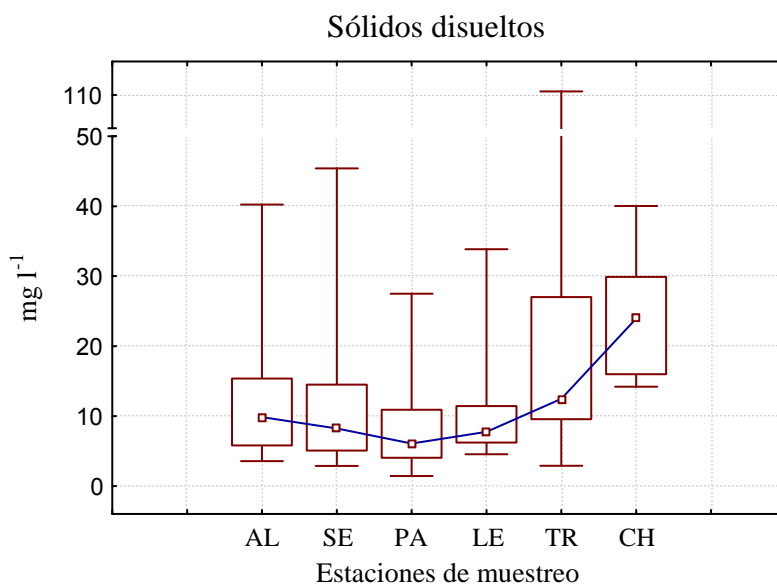


Figura III. 10. Estudio descriptivo global de los sólidos disueltos.

Podemos observar que el agua de lluvia presenta bajas concentraciones de sólidos disueltos. Los sólidos disueltos son una combinación del pH y la conductividad eléctrica. No obstante, puede comprobarse que las características de la estadística descriptiva de los sólidos disueltos es más parecida a la de la conductividad eléctrica que a la del pH. Por un lado, la forma de la caja es más parecida a la de la conductividad eléctrica, y por otro, la desviación estándar relativa de los sólidos disueltos también supera el 100%, al

igual que en el caso de la conductividad eléctrica, mientras que la del pH se encontraba alrededor del 10%. Los valores de Skewness y Kurtosis muestran de nuevo que se trata de una distribución de valores alejada de la normalidad.

A continuación consideraremos la evolución espacial de los sólidos disueltos:



**Figura III. 11.** Evolución espacial de los sólidos disueltos.

En el caso de los sólidos disueltos, pueden observarse unos valores muy similares en las cuatro primeras estaciones. En cambio, se observa un aumento conforme se produce la aproximación a la desembocadura, siendo el aumento bastante más acusado en la zona marina de Chipiona, debido a la presencia de sales de origen marino.

Esta evolución es similar a la obtenida en el caso de la conductividad eléctrica, en la que el máximo superior se encontraba en la misma zona. Sin embargo, observamos que en el caso de los sólidos disueltos, tanto la mayor dispersión de la caja como la mayor dispersión de los bigotes se producen en la estación de muestreo de Trebujena.

Una vez estudiados los distintos parámetros generales, podemos concluir que el agua de lluvia se caracteriza por tener bajos valores de conductividad eléctrica y sólidos disueltos, un pH ligeramente ácido y un

potencial oxidante. Observamos también que las variables que no son concentraciones, es decir, pH, potencial redox y rH son los que presentan la menor variabilidad, presentando valores de desviación estándar relativa en torno al 10%.

### **2.1.3. Sustancias iónicas. Aniones y cationes mayoritarios**

Los resultados obtenidos en el caso de los aniones y cationes se presentan a continuación. Podemos observar que no todas las sustancias incluidas en este apartado son estrictamente mayoritarias en el agua de lluvia, ya que algunas aparecen en concentraciones bajas. No obstante, se ha decidido agrupar junto con las sustancias mayoritarias a todas las sustancias iónicas que han sido determinadas por Cromatografía Iónica, para evitar de este modo realizar más subagrupaciones. Podemos observar que, dentro de cada uno de estos grupos, los distintos analitos se encuentran ordenados de mayor a menor en función de la mediana de las concentraciones obtenidas. De igual modo que en el caso de los parámetros generales, se presenta en primer lugar el estudio descriptivo global para cada uno de los aniones y cationes estudiados, seguido del estudio de la evolución espacial que presenta cada uno de ellos.

A partir de estos resultados podremos ver un nuevo parámetro calculado, se trata del porcentaje de las muestras que presenta valores superiores al límite de detección ( $\% > \text{LOD}$ ). Es importante tenerlo en cuenta debido a que en el caso de algunas variables estudiadas, este porcentaje es muy pequeño, presentando valores inferiores al límite de detección la mayoría de las muestras. Dichas variables serán consideradas en la estadística descriptiva, pero no en el resto de estudios estadísticos. Para realizar la estadística descriptiva, se ha tomado como criterio considerar el valor  $\text{LOD}/2$  en los casos en que obtenemos valores  $\leq \text{LOD}$ . Encontraremos estos valores expresados como “no detectado” (n.d.). En el caso de las variables cuyos resultados se encuentran por debajo del límite de detección en un porcentaje alto no se han mostrado los diagramas de box-plot correspondientes, ya que al no tener una distribución de datos, nos aporta muy poca información.

### 2.1.3.1. Aniones inorgánicos

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en el caso de la descriptiva global y la evolución espacial para los distintos aniones estudiados, ordenados de mayor a menor concentración. En primer lugar estudiaremos los resultados correspondientes a los aniones inorgánicos y a continuación los aniones orgánicos.

#### ➤ Sulfato

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	$\text{SO}_4^{2-}$
<b>n</b>	167
<b>MEDIA</b>	1718
<b>MEDIANA</b>	1189
<b>MINIMO</b>	109
<b>MAXIMO</b>	16006
<b>DE</b>	2010
<b>DER (%)</b>	117,1
<b>Q 1</b>	658
<b>Q 3</b>	2097
<b>P 98</b>	6299
<b>P 95</b>	4299
<b>P 90</b>	3415
<b>P 5</b>	237
<b>%&gt;LOD</b>	100
<b>SK</b>	4,1
<b>KT</b>	20,9

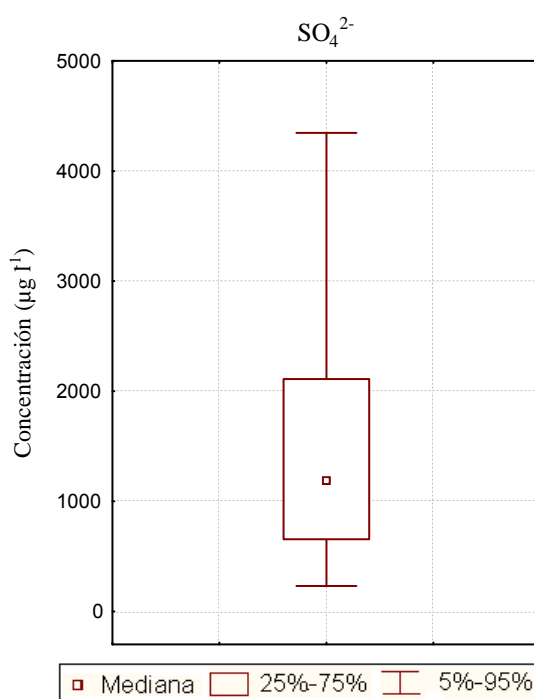
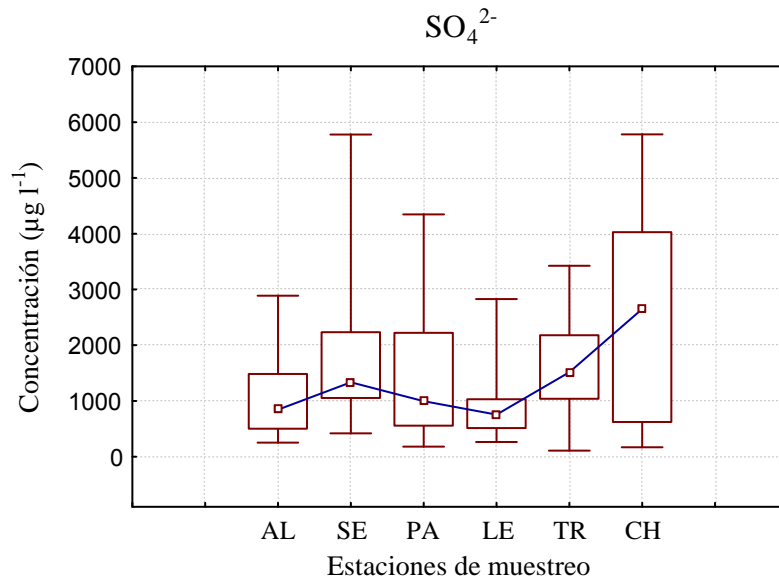


Figura III. 12. Estudio descriptivo global del sulfato.

Observamos que el sulfato es uno de los componentes mayoritarios del agua de lluvia, presentando una concentración media superior a  $1 \text{ mg l}^{-1}$ , y siendo de los pocos analitos que han sido detectados en el 100% de las muestras. Presenta una gran variabilidad, ya que la desviación estándar relativa es superior al 100%. Observamos que la distribución de los valores debe alejarse de la normalidad, de igual modo que ocurría en el caso de los parámetros generales.



**Figura III. 13.** Evolución espacial del sulfato.

En la Figura III.13 podemos observar la evolución espacial del anión sulfato. Este anión tiene un doble origen, tanto natural como antropogénico. En el primer caso, se trata del origen marino, ya se encuentra en el agua de mar en concentraciones muy elevadas (8%), pudiendo tener también un origen volcánico. En el segundo caso, se trata del resultado de la oxidación del dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) proveniente de combustiones de industrias y automóviles hasta sulfatos secundarios sólidos, que son finas partículas de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

En conjunto, más de la mitad de las emisiones de óxidos de azufre<sup>7</sup> que llegan a la atmósfera se producen por actividades humanas, sobre todo por la combustión de carbón, petróleo y por la industria metalúrgica, debido a que el azufre reacciona con el oxígeno en el proceso de combustión, formando  $\text{SO}_2$ . En los procesos metalúrgicos, se liberan grandes cantidades de este gas debido a que se emplean frecuentemente los metales en forma de sulfuros. La ciudad de Sevilla contiene numerosas industrias metalúrgicas, además de una mayor cantidad de tráfico que en el resto de estaciones de muestreo, lo que explica el ligero aumento observado en la zona urbana.

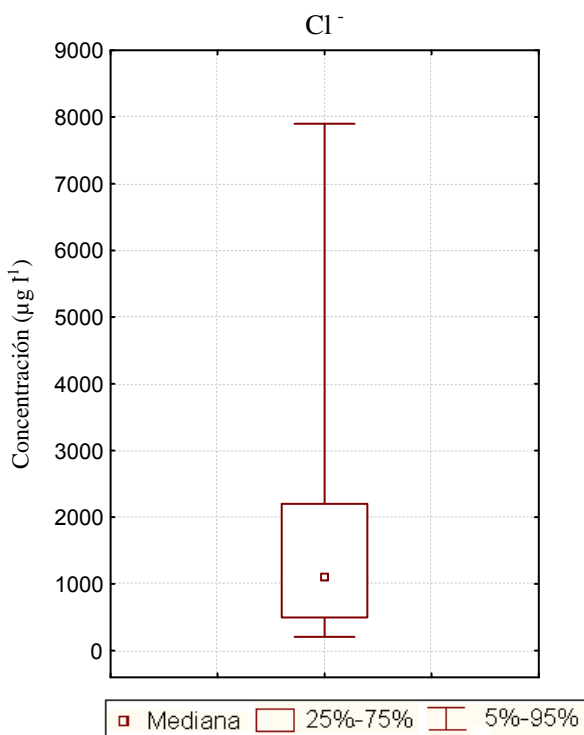
Por todo ello, no sorprende la evolución espacial obtenida para este anión, ya que observamos un leve incremento de concentración en la zona urbana, y posteriormente un aumento muy acusado en los dos puntos más cercanos a la desembocadura. La mayor dispersión la encontramos en las estaciones de muestreo de Chipiona y de Sevilla. El hecho de que los valores

medios más elevados correspondan a la zona de la desembocadura nos sugiere que la influencia que ejerce en el agua de lluvia el origen marino del sulfato debe cobrar más importancia que la influencia antropogénica.

➤ **Cloruro**

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	$\text{Cl}^-$
<b>n</b>	167
<b>MEDIA</b>	2309
<b>MEDIANA</b>	1111
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	31618
<b>DE</b>	3888
<b>DER (%)</b>	168,4
<b>Q 1</b>	500
<b>Q 3</b>	2186
<b>P 98</b>	15750
<b>P 95</b>	7863
<b>P 90</b>	4780
<b>P 5</b>	207
<b>%&gt;LOD</b>	99
<b>SK</b>	4,3
<b>KT</b>	21,7

n.d: no detectado

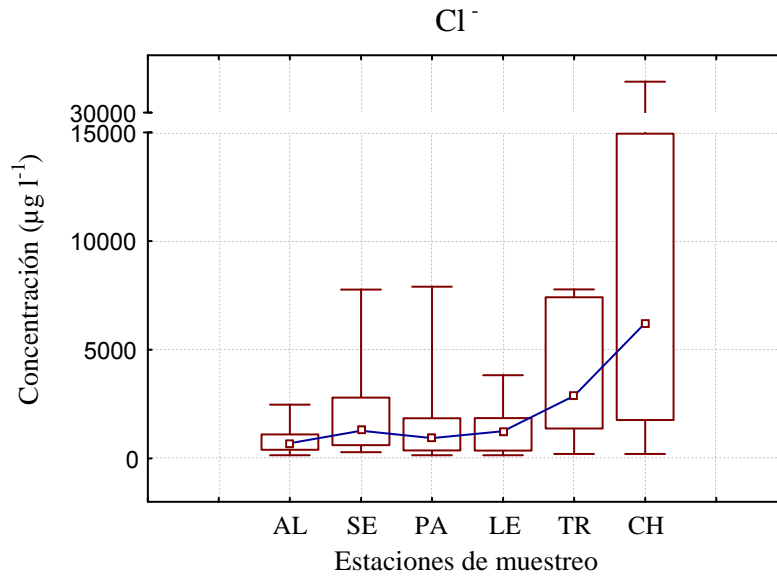


**Figura III. 14.** Estudio descriptivo global del cloruro.

El cloruro es otro de los componentes mayoritarios del agua de lluvia, presentando una concentración media ligeramente inferior a la del sulfato, por encima de  $1 \text{ mg l}^{-1}$ . Presenta una gran variabilidad, superior a la del sulfato, aunque ambas son del mismo orden de magnitud. De nuevo encontramos que los parámetros Skewness y Kurtosis se alejan de 0, por lo que presenta una distribución de valores alejada de la normalidad, presentando una curva de distribución menos simétrica y más puntiaguda que la curva de distribución normal.

A continuación se muestra la evolución espacial del cloruro, en la Figura III.15. Si observamos la evolución que muestra el anión cloruro a lo largo de las estaciones de muestreo, podemos apreciar que se produce un leve aumento de





**Figura III. 15.** Evolución espacial del cloruro.

la concentración en la zona urbana, tras la cual se produce un aumento progresivo a medida que nos acercamos a la desembocadura.

Esto es debido a que el cloro es el halógeno más abundante en el ecosistema marino, con una concentración de 18000 ppm, mientras que en la corteza terrestre se encuentra en menor proporción<sup>8</sup> (130 ppm). Es un elemento abundante en la naturaleza, pero no se encuentra en estado puro, ya que reacciona con rapidez con elementos y compuestos químicos, formando sales y ácidos. Los compuestos más habituales en la naturaleza son el cloruro sódico, el cloruro potásico y el cloruro cálcico.

El ligero aumento en la zona urbana debe ser consecuencia del empleo del cloro fundamentalmente en el proceso de desinfección de aguas de consumo humano, empleándose ácido hipocloroso, generado por la disolución de cloro en agua. Otros focos de emisión de esta sustancia tienen su origen en el blanqueo de papel y en la síntesis de numerosos compuestos orgánicos e inorgánicos, además de las emisiones de CFCs (clorofluorocarbonos), procedentes sobre todo de los sprays y fugas de aires acondicionados y frigoríficos. Uno de los cloruros más utilizados en síntesis es el cloruro de vinilo o cloroetileno, cuya principal aplicación es la fabricación del cloruro de polivinilo (PVC), el cual es usado para fabricar una variedad de productos plásticos,

incluyendo tuberías, revestimientos de alambres y cables y productos para empaquetar<sup>9</sup>.

El cloruro sódico<sup>10</sup> ó sal común se utiliza como producto comercial para sazonar las comidas, aunque también es usado como desincrustante. El ácido clorhídrico se utiliza como desincrustante, en la industria alimentaria, y en procesos metalúrgicos se utiliza para la disolución de la capa de óxido que recubre el metal. Todas estas actividades en su conjunto son más abundantes en la ciudad, por lo que podemos pensar que el ligero incremento observado en la zona urbana de Sevilla está influenciado por todas ellas.

Podemos observar que al acercarnos a la desembocadura, no sólo aumenta de manera muy acusada la mediana de los valores, sino que también aumenta la dispersión de los datos. Este aumento se corresponde con la presencia del cloruro en los aerosoles marinos, comprobando de este modo que el origen marino, origen natural, ejerce una influencia mucho más importante que la influencia antropogénica. Apreciamos que la evolución espacial que presenta el cloruro es bastante similar a la del sulfato, si bien el aumento que se produce en la zona marina en el caso del cloruro es bastante más acusado que el del sulfato, mientras que el aumento correspondiente a la zona urbana de Sevilla es más pequeño.

### ➤ **Nitrato**

En la Figura III.16 se muestra el estudio descriptivo global correspondiente al nitrato. Se trata del tercer anión mayoritario presente en el agua de lluvia, con una concentración media (mediana) ligeramente inferior a 1 mg l<sup>-1</sup>. Podemos observar que la variabilidad que presenta este anión es del mismo orden a las correspondientes al sulfato o el cloruro, superando el 100%. De nuevo nos encontramos con una distribución de datos que no se ajustan a la normalidad.

Por otro lado, en la Figura III.17 se muestra la evolución espacial que presenta este anión. Podemos observar que los valores medios de nitrato obtenidos presentan el máximo en la zona urbana de Sevilla y mínimo en la zona agrícola de Lebrija. En la zona urbana de Sevilla se produce la mayor

dispersión del percentil 95, mientras que la mayor dispersión de la caja se observa en Palomares del Río.

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	$\text{NO}_3^-$
<b>n</b>	167
<b>MEDIA</b>	1400
<b>MEDIANA</b>	906
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	15222
<b>DE</b>	1977
<b>DER (%)</b>	141,2
<b>Q 1</b>	494
<b>Q 3</b>	1648
<b>P 98</b>	6580
<b>P 95</b>	3427
<b>P 90</b>	2624
<b>P 5</b>	142
<b>%&gt;LOD</b>	99
<b>SK</b>	9,2
<b>KT</b>	25,1

n.d.: no detectado

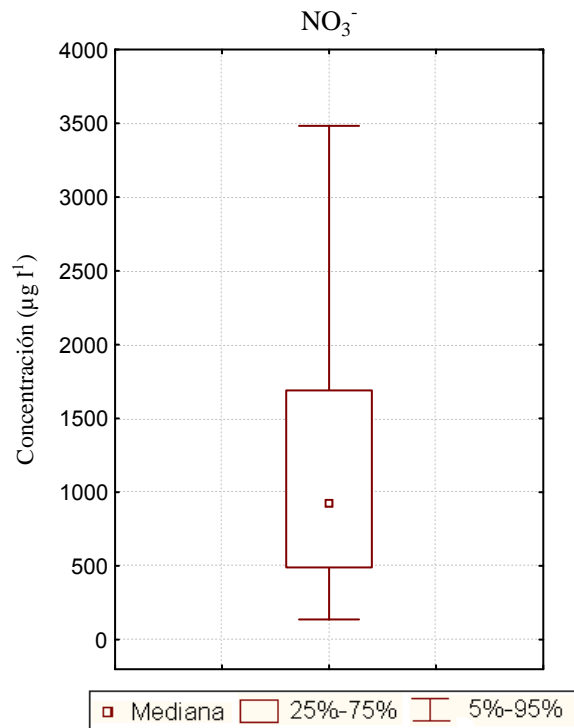


Figura III. 16. Estudio descriptivo global del nitrato.

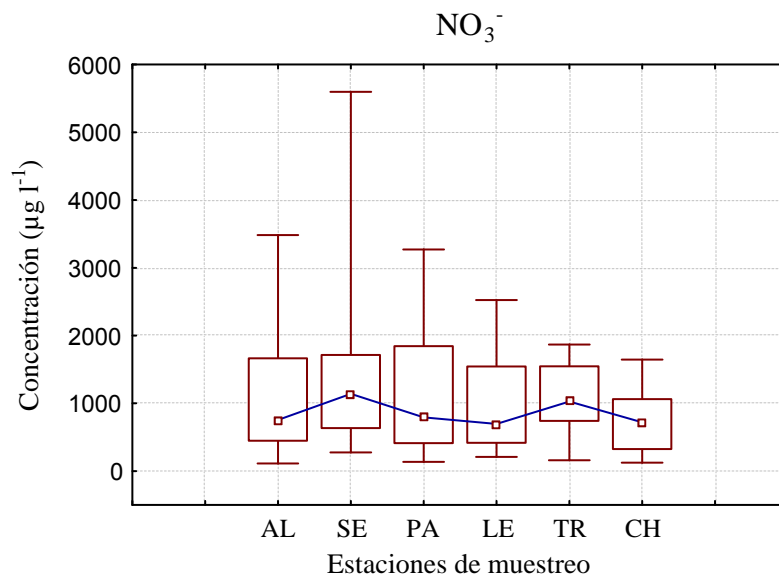


Figura III. 17. Evolución espacial del nitrato.

La concentración de nitrato en sistemas naturales es muy importante, ya que si bien es necesario para el crecimiento de la flora acuática y terrestre, su exceso puede ser peligroso, ya que puede llevar a procesos de eutrofización.

El máximo que aparece en la zona urbana debe ser consecuencia de la presencia de los óxidos de nitrógeno de origen antropogénico, ya que las principales fuentes antropogénicas de emisión se producen en los escapes de los vehículos motorizados y en la quema de combustibles fósiles.

El aumento observado en Trebujena puede deberse a las emisiones procedentes de la piscifactoría en la cual se encuentra situado el captador. Por otro lado, las fuentes más comunes de óxidos de nitrógeno en la naturaleza son la descomposición bacteriana de nitratos orgánicos, los incendios forestales, quema de rastrojos y la actividad volcánica. El aumento que se produce en la estación de muestreo de Trebujena puede deberse también al primer factor, además de otros focos de menor relevancia, que se llevan a cabo en los procesos biológicos de los suelos, en los que se produce la emisión de nitritos por parte de los microorganismos<sup>11</sup>. En el resto de estaciones de muestreo sin influencia urbana, la presencia de nitratos puede ser debida al contenido en nitratos de los suelos agrícolas con enmiendas de abonos.

### ➤ Nitrito

En la Figura III.18 se muestra el estudio descriptivo global para el nitrito. Este es el siguiente anión inorgánico en orden de abundancia, tras el nitrato. No obstante, podemos apreciar que las concentraciones obtenidas en el caso del nitrito son mucho menores (mediana=19,4  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) que las correspondientes a los aniones sulfato, cloruro y nitrato (medianas en torno a 1  $\text{mg l}^{-1}$ ), que son los aniones mayoritarios en el agua de lluvia. Sin embargo, la variabilidad que presenta este anión es similar a la de los aniones mayoritarios, ya que la desviación estándar relativa se sitúa de nuevo en torno al 100%. En este caso tampoco encontramos valores de Skeness y Kurtosis cercanos a cero, por lo que no se trata de una distribución normal de los valores.

Una vez conocidos los resultados del estudio estadístico descriptivo global, en la Figura III.19 se muestra la evolución espacial del nitrito.

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	$\text{NO}_2^-$
<b>n</b>	167
<b>MEDIA</b>	26,9
<b>MEDIANA</b>	19,4
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	152,6
<b>DE</b>	26,9
<b>DER (%)</b>	99,7
<b>Q 1</b>	7,7
<b>Q 3</b>	36,0
<b>P 98</b>	107,0
<b>P 95</b>	79,6
<b>P 90</b>	62,7
<b>P 5</b>	2,4
<b>%&gt;LOD</b>	91
<b>SK</b>	2,0
<b>KT</b>	4,3

n.d: no detectado

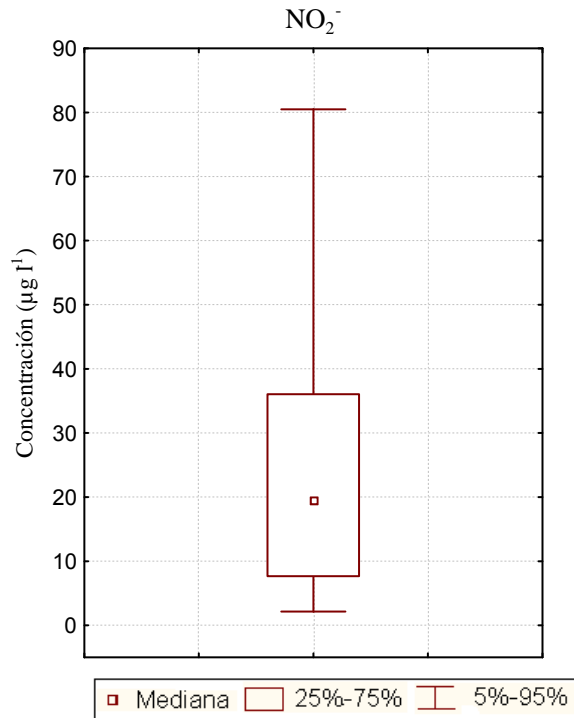


Figura III. 18. Estudio descriptivo global del nitrito.

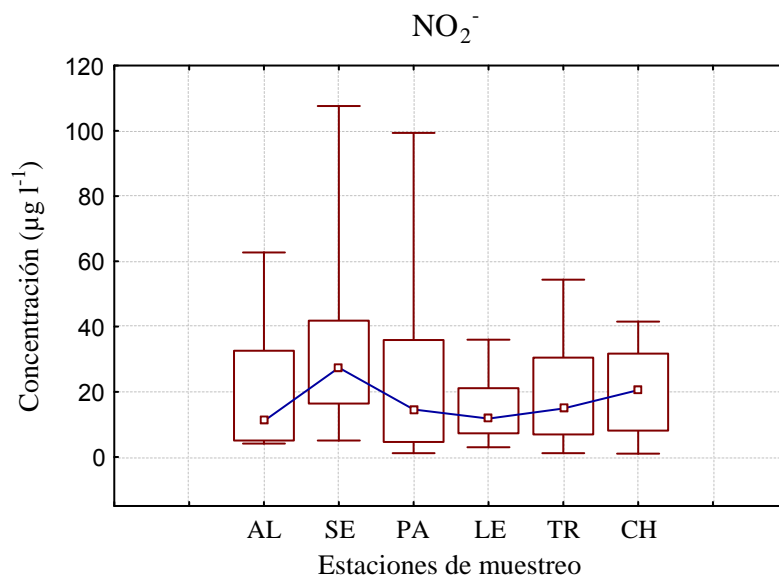


Figura III. 19. Evolución espacial del nitrito.

En este caso también observamos que el máximo aparece en la zona urbana de Sevilla, al igual que en la mayoría de aniones estudiados. Este perfil es bastante similar al del nitrato, con la salvedad de que el nitrato presentaba

un máximo en Trebujena, mientras que en el caso del nitrito aparece un aumento en la zona marina de Chipiona.

Este es un contaminante de gran importancia en aguas naturales ya que aparece como especie intermedia en los procesos de oxidación-reducción de amonio a nitrato y viceversa. Cuando un agua presenta una alta concentración de nitritos, indica que se ha producido una contaminación reciente, ya que estos se transforman rápidamente en nitratos.

Podemos observar que el máximo aparece en la zona urbana de Sevilla, como consecuencia fundamentalmente de las emisiones procedentes del tráfico, sobre todo por los gases  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}$  solubles. Por otro lado, uno de los nitritos más utilizados es el nitrito sódico, empleado como conservante alimentario, especialmente para las carnes curadas. No obstante, suponemos que la principal fuente de nitritos en la zona urbana de Sevilla debe ser las emisiones procedentes del tráfico.

Puede llamarnos la atención el aumento de concentración de nitritos que se produce en la zona marina de Chipiona, especialmente porque no se observaba un aumento similar en el caso de los nitratos, y más adelante veremos que tampoco se produce en el caso del amonio, ya que estas tres sustancias están estrechamente relacionadas, formando parte del ciclo del nitrógeno. El hecho de que no apareciera un máximo en el caso de los nitratos nos hace pensar que estos nitritos estén más relacionados con la oxidación del amonio que con las emisiones del tráfico, ya que el nitrito es la especie intermedia en el proceso de oxidación del amonio hasta nitrato<sup>12</sup>.

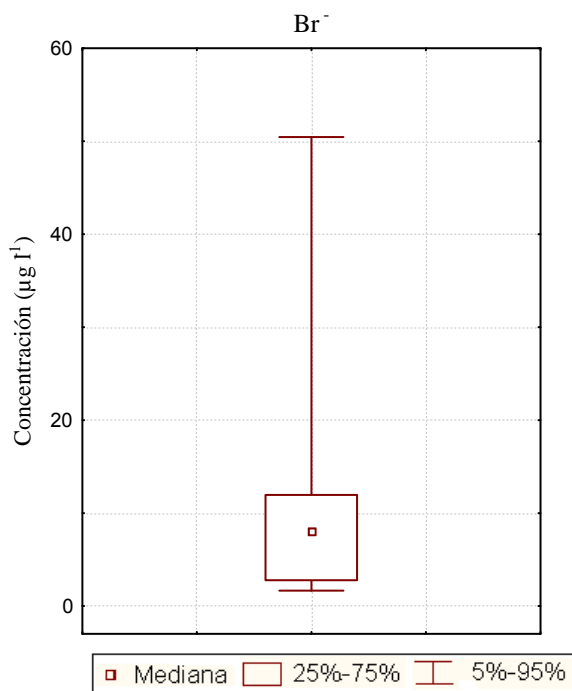
El amonio tiene un origen fundamentalmente agrícola, además de aparecer como consecuencia de la descomposición bacteriana de la materia orgánica. Los abonos suelen incorporar en su composición tanto amonio como nitrato. El nitrato es aprovechado directamente por las plantas mientras que el amonio es oxidado por los microorganismos presentes en el suelo a nitrito o nitrato, sirviendo de abono a más larga duración. Por este motivo, es normal encontrar las tres especies nitrogenadas en los suelos agrícolas, y por tanto, también en el agua de lluvia. El hecho de que predomine alguna de las especies sobre las otras en el agua de lluvia debe estar relacionado con las características oxidantes o reductoras de la misma. Si observamos la evolución espacial del potencial redox (Figura III.7), observamos que los mayores valores

de potencial se producen en Chipiona. Esto unido al hecho de que en esta estación también se dan los mayores valores de pH (Figura III.3), hace que obtengamos los valores de rH más elevados (Figura III.9). Es decir, el agua de lluvia de Chipiona es la más oxidante de las estudiadas. Por tanto, podemos pensar que en esta estación de muestreo se produce una mayor oxidación de especies como el amonio y el amoniaco a nitritos, y que estos no han llegado a oxidarse a nitratos en el momento de la recogida y análisis de las muestras.

➤ **Bromuro**

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	$\text{Br}^-$
<b>n</b>	167
<b>MEDIA</b>	11,5
<b>MEDIANA</b>	8,0
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	78,0
<b>DE</b>	14,9
<b>DER (%)</b>	130,3
<b>Q 1</b>	n.d.
<b>Q 3</b>	11,9
<b>P 98</b>	69,8
<b>P 95</b>	38,4
<b>P 90</b>	25,4
<b>P 5</b>	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	69
<b>SK</b>	8,3
<b>KT</b>	41,3

n.d: no detectado



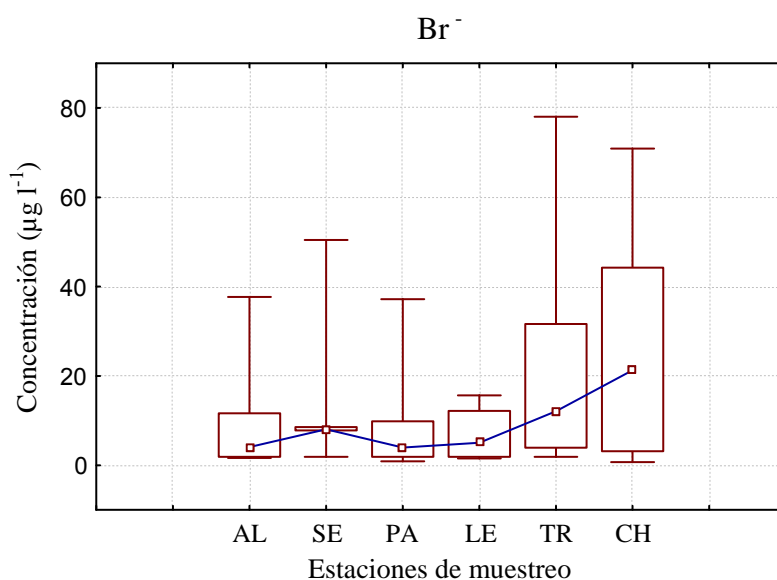
**Figura III. 20.** Estudio descriptivo global del bromuro.

La característica más importante que observamos en el caso del bromuro es la disminución que se produce en el porcentaje de muestras detectadas. Éste decae al 69%, mientras que en los aniones anteriores se detectaban entre el 91-100% de las muestras. Se trata de un hecho lógico, si tenemos en cuenta que a medida que estudiamos un nuevo anión, estamos considerando concentraciones más bajas, del orden de unas pocas ppb, por lo que a medida que disminuyen las concentraciones aumenta el porcentaje de muestras que presentan valores inferiores al límite de detección. Recordemos

que en el apartado 3.4. del Capítulo II están detallados los límites de detección y cuantificación de todos los analitos determinados.

En cuanto a la variabilidad que presenta este anión, observamos que es similar a todos los anteriores, superior al 100%. Por tanto, no se han observado hasta ahora diferencias apreciables en la variabilidad a medida que disminuye la concentración de los distintos aniones. Encontramos una vez más valores de Skeness y Kurtosis que se alejan de la distribución normal.

A continuación estudiaremos la evolución espacial que presenta el anión bromuro:



**Figura III. 21.** Evolución espacial del bromuro.

La evolución espacial obtenida para el bromuro es muy similar a la obtenida en el caso del sulfato, ya que se observa un ligero máximo en la zona urbana de Sevilla, mientras que el aumento más acusado se produce a medida que nos acercamos a la desembocadura, lo que podría indicar la procedencia marina.

Además del origen marino, también es importante tener en cuenta que el bromuro de metilo fue utilizado durante años como fumigante y nematicida<sup>13</sup> en vegetales, uso que también puede contribuir a que aumente la dispersión en los puntos de Trebujena (zona donde se realiza el cultivo de distintas especies agrícolas como la uva) y Chipiona (zona dedicada sobretudo al cultivo de



flores), pudiendo estar éste depositado en el suelo y siendo posteriormente resuspendido.

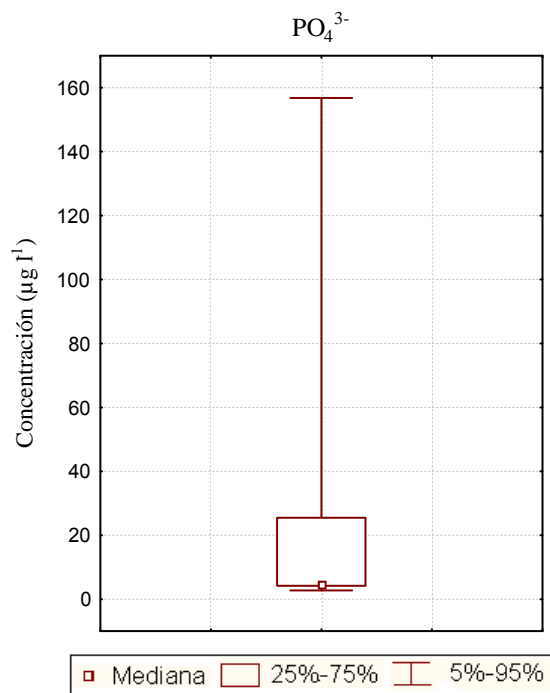
En cuanto a las aplicaciones industriales, encontramos que los compuestos de bromo más relevantes son los bromodifeniléteres (PBDE)<sup>14</sup>. En general, estos se aplican en espumas flexibles de poliuretano empleadas en la industria del mueble, y en la fabricación de plásticos y adhesivos rígidos. Son sustancias extremadamente tóxicas. No obstante, su degradación en la atmósfera es muy lenta, por lo que es un compuesto persistente.

Por otro lado, el bromo se usaba para producir el 1,2-dibromometano, aditivo de las gasolinas con tetraetilplomo para evitar la deposición del plomo en las válvulas del motor, por lo que en Sevilla puede estar depositado en el suelo.

➤ **Fosfato**

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	$\text{PO}_4^{3-}$
<b>n</b>	167
<b>MEDIA</b>	27,7
<b>MEDIANA</b>	n.d.
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	264,1
<b>DE</b>	50,1
<b>DER (%)</b>	181,1
<b>Q 1</b>	n.d.
<b>Q 3</b>	24,8
<b>P 98</b>	194,7
<b>P 95</b>	153,4
<b>P 90</b>	71,3
<b>P 5</b>	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	44
<b>SK</b>	2,5
<b>KT</b>	6,0

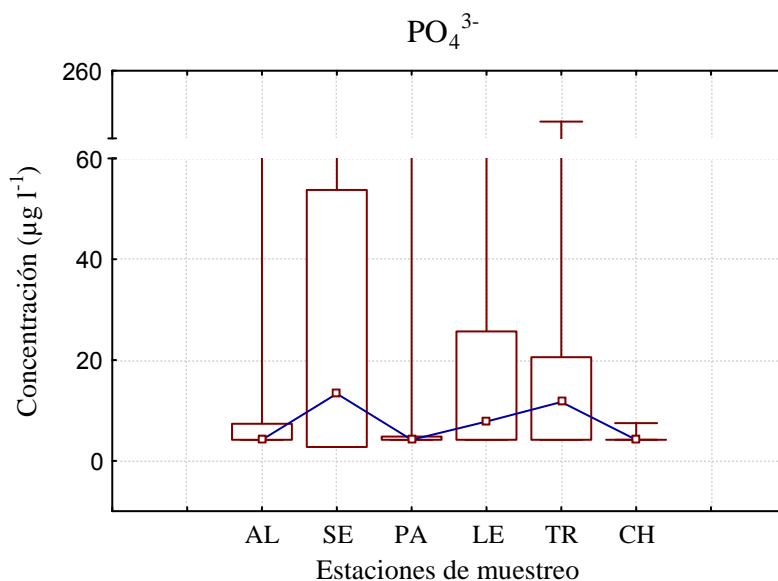
n.d: no detectado



**Figura III. 22.** Estudio descriptivo global del fosfato.

La característica que observamos en el caso del fosfato es la proximidad de la mediana a parte inferior de la caja y al bigote inferior, es decir, al cuartil 25 y al percentil 5, respectivamente. Esto se debe a que existe un gran número

de muestras que se encuentran por debajo del límite de detección, por lo que en la representación de cajas aparecen representadas en el mismo punto. La variabilidad de este anión es similar a todos los considerados hasta ahora, encontrándose por encima del 100%. Los valores de Skeness y Kurtosis indican que no se trata de una distribución normal, de igual modo en todos los casos considerados hasta ahora.



**Figura III. 23.** Evolución espacial del fosfato.

Al realizar el estudio de la evolución espacial, obtenemos dos máximos muy similares, uno de ellos en la zona urbana de Sevilla (el más elevado), y otro un poco inferior en la estación de muestreo de Trebujena, zona cercana a la desembocadura. Es importante recordar que los muestreadores de la estación de muestreo de Trebujena se encuentran en el recinto de una piscifactoría, por lo que este máximo puede deberse a que los fosfatos pueden provenir tanto de los nutrientes como de los excrementos de los peces. En el caso de Sevilla, podemos pensar que la mayor concentración de fosfatos puede provenir de la antigua fábrica de Fertiberia situada en el Puerto de Sevilla, tratándose de fosfatos que se han acumulado en el suelo durante años y que posteriormente son resuspendidos por el aire.

En cambio, en las estaciones de Alcalá del Río, Palomares y Chipiona, la mayoría de valores obtenidos se encuentran por debajo del límite de detección. No obstante, encontramos una gran dispersión de los bigotes en la

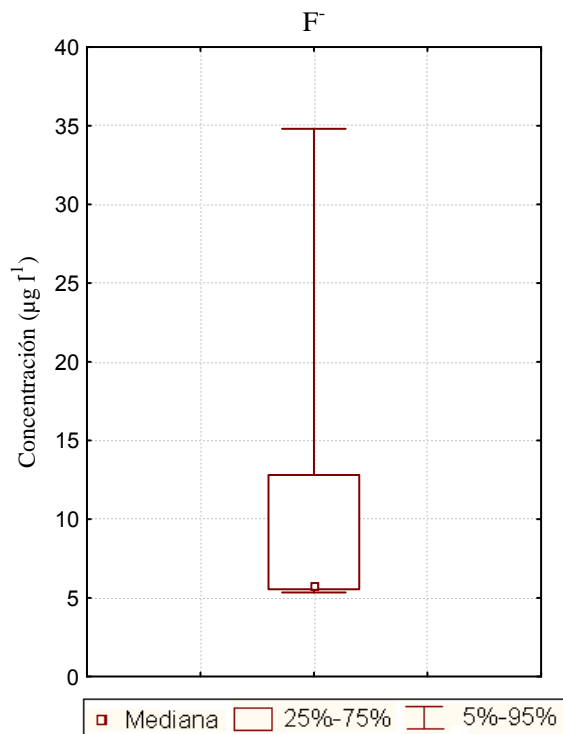
mayoría de puntos de muestreo, si bien la dispersión de la caja es mayor en Sevilla.

El fosfato presenta un interés similar al descrito para el nitrato, ya que el incremento de la concentración de fósforo en las aguas superficiales provoca el crecimiento de organismos dependientes del fósforo, como son las algas (Eutrofización). Estos organismos consumen grandes cantidades de oxígeno, provocando un déficit del mismo en los ríos, lagos y embalses<sup>15</sup>.

➤ **Fluoruro**

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	F <sup>-</sup>
n	167
MEDIA	12,8
MEDIANA	n.d.
MINIMO	n.d.
MAXIMO	170,6
DE	17,3
DER (%)	134,8
Q 1	n.d.
Q 3	12,7
P 98	52,1
P 95	34,8
P 90	26,8
P 5	n.d.
%>LOD	49
SK	4,6
KT	23,9

n.d.: no detectado

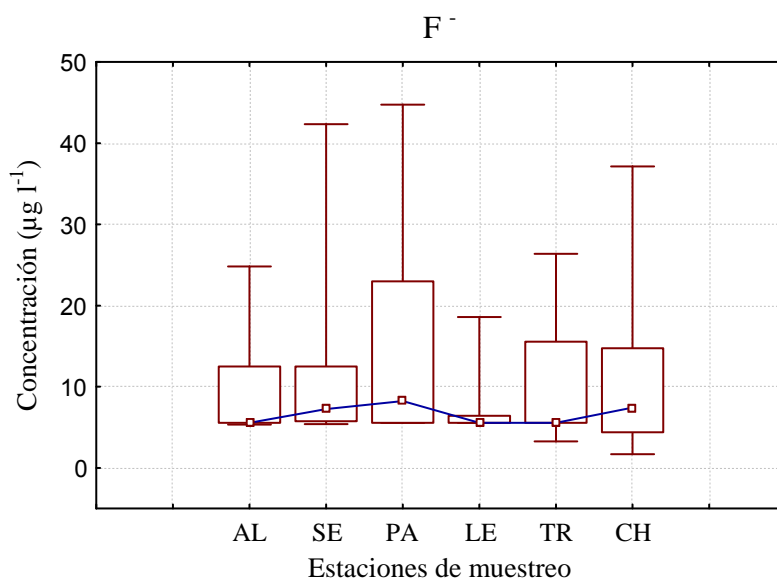


**Figura III. 24.** Estudio descriptivo global del fluoruro.

Podemos observar que el diagrama de box-plot del fluoruro presenta la misma forma que el fosfato. Es decir, encontramos de nuevo la mediana muy próxima al valor inferior de la caja, debido a que nos encontramos de nuevo ante un porcentaje elevado de muestras de muy baja concentración.

En el caso del estudio espacial (Figura III.24) se observa que aparece un máximo en la estación de muestreo de Palomares, zona de influencia urbana, si bien las concentraciones medias obtenidas en este punto, en la zona urbana

(Sevilla) y en la zona de la desembocadura (Chipiona) son muy similares. En el resto de estaciones, la mayoría de resultados obtenidos se encuentran por debajo del límite de detección.



**Figura III. 25.** Evolución espacial del fluoruro.

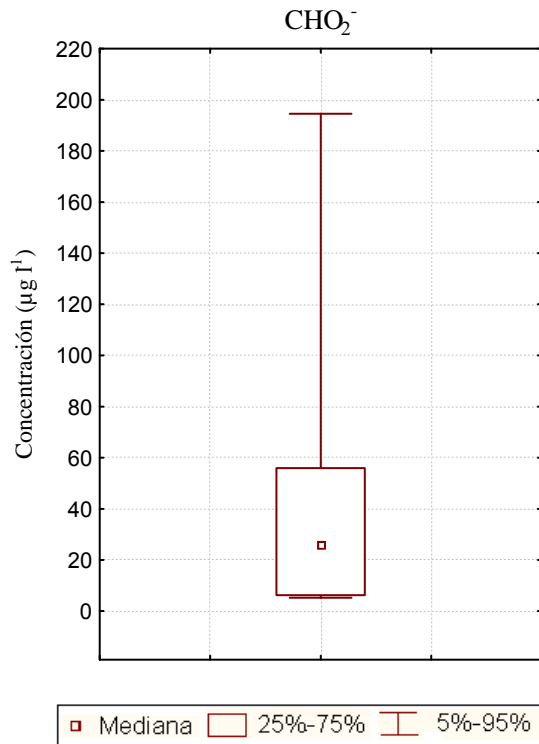
La presencia de fluoruros en la estación de muestreo de Chipiona debe ser consecuencia de la presencia de estos aniones en los aerosoles marinos<sup>16</sup>. Sin embargo, la mayor parte de las emisiones generadas tienen un origen antropogénico, como son los procesos de combustión de carbón y los desechos de varios procesos industriales, incluyendo la fabricación de acero, aluminio primario, cobre y níquel. Asimismo, otros focos focos de generación importantes se localizan en las industrias de fabricación de ladrillo y cerámica, y en la producción de fertilizantes. Estos focos de emisión antropogénicos deben ser los responsables de la presencia de fluoruros en Sevilla y Palomares, ya que son las estaciones de muestreo más cercanas a las zonas industriales.

### 2.1.3.2. Aniones orgánicos

Una vez finalizado el estudio de los aniones inorgánicos, a continuación se muestran el estudio descriptivo global y la evolución espacial obtenida en el caso de los aniones orgánicos en el agua de lluvia.

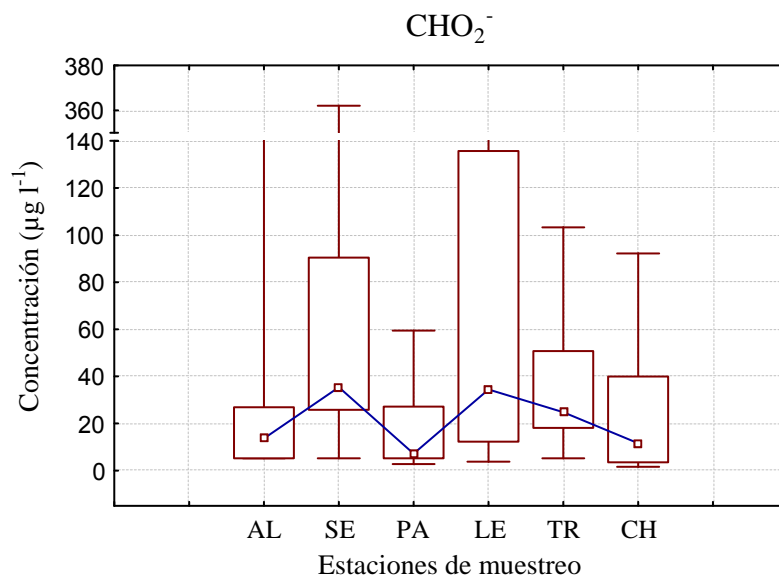
➤ **Formiato**

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	$\text{CHO}_2^-$
<b>n</b>	167
<b>MEDIA</b>	51,1
<b>MEDIANA</b>	25,8
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	461,9
<b>DE</b>	76,6
<b>DER (%)</b>	149,9
<b>Q 1</b>	n.d.
<b>Q 3</b>	54,6
<b>P 98</b>	327,0
<b>P 95</b>	191,9
<b>P 90</b>	135,1
<b>P 5</b>	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	74
<b>SK</b>	2,8
<b>KT</b>	9,1



n.d: no detectado

**Figura III. 26.** Estudio descriptivo global del formiato.



**Figura III. 27.** Evolución espacial del formiato.

El formiato es el anión orgánico estudiado que presenta una mayor concentración en el agua de lluvia, presentando en general concentraciones superiores a las de fosfato y fluoruro.

En lo que se refiere a la evolución espacial, los valores máximos aparecen en este caso en la zona urbana de Sevilla y en la zona agrícola de Lebrija.

El máximo de la zona urbana debe aparecer como consecuencia del uso industrial de distintos formiatos. Asimismo, encontramos en la bibliografía estudios en los cuales atribuyen a los ácidos fórmico y acético un origen antropogénico como el tráfico<sup>17</sup> o la combustión de biomasa. No obstante, en diversos estudios se comprueba que estos tienen también un origen natural<sup>18</sup>, relacionado con las emisiones que producen los vegetales.

En el caso del máximo que aparece en la zona agrícola puede ser debido al uso de formiatos de etilo y de metilo, que se utilizan como larvicidas e insecticidas para tabaco, frutas secas, cereales, etc, así como también podrían proceder de las emisiones procedentes de la vegetación, que citábamos anteriormente.

### ➤ **Acetato**

En la Figura III.28 se muestra el estudio descriptivo global del anión acetato. Podemos observar que en este caso, la forma del diagrama de box-plot es más extrema que en los casos anteriores, no llegando a obtenerse una caja muy bien definida, debido a que la mayoría de las muestras estudiadas presentan valores inferiores al límite de detección.

El estudio de la evolución espacial del acetato se presenta en la Figura III.29. Encontramos que sólo aparecen valores detectados en Sevilla, Trebujena y Chipiona, pudiendo observar que únicamente aparece una mediana superior al límite de detección en la estación urbana.

Al igual que en el caso del formiato, el acetato también puede tener un origen tanto natural como antropogénico, aunque en nuestra zona de estudio parece relacionarse más con un origen antropogénico, ya que las mayores

concentraciones medias aparecen en la zona urbana. Algunos de los orígenes del acetato son el tráfico y la combustión, de igual modo que el formiato. Asimismo, el acetato aparece también en la composición de barnices, pinturas y tintes, y los materiales de acetato se usan en productos como como medias, negativos de fotos, CDs, etc.

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$
<b>n</b>	167
<b>MEDIA</b>	39,3
<b>MEDIANA</b>	n.d.
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	3479
<b>DE</b>	271,5
<b>DER (%)</b>	691,0
<b>Q 1</b>	n.d.
<b>Q 3</b>	n.d.
<b>P 98</b>	234,1
<b>P 95</b>	117,0
<b>P 90</b>	24,5
<b>P 5</b>	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	21
<b>SK</b>	8,9
<b>KT</b>	81,3

n.d: no detectado

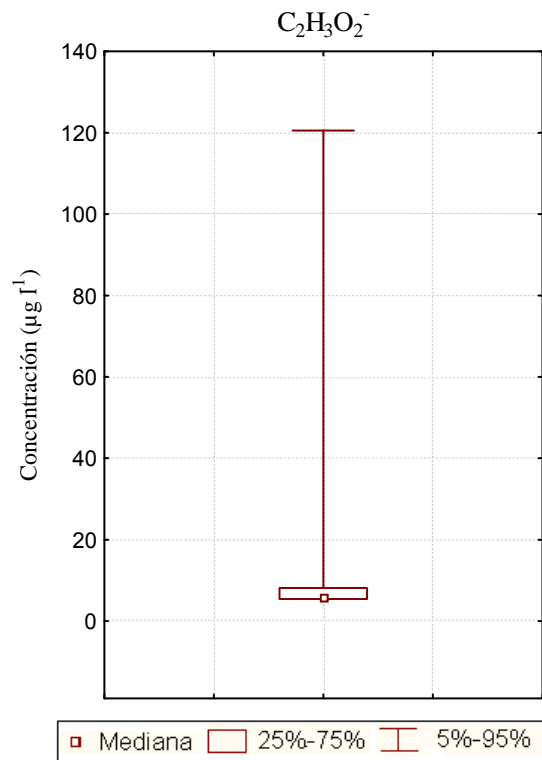


Figura III. 28. Estudio descriptivo global del acetato.

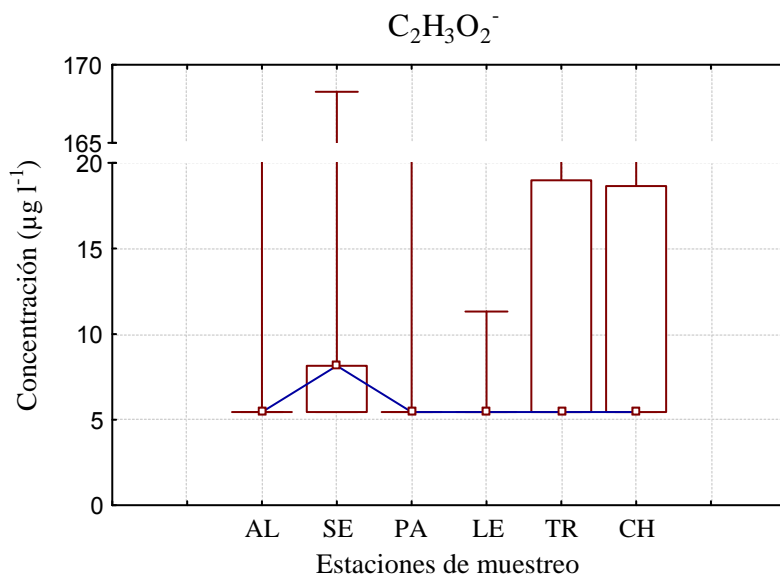


Figura III. 29. Evolución espacial del acetato.

➤ Oxalato

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
<b>n</b>	167
<b>MEDIA</b>	15,9
<b>MEDIANA</b>	n.d.
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	791,7
<b>DE</b>	67,7
<b>DER (%)</b>	426,0
<b>Q 1</b>	n.d.
<b>Q 3</b>	n.d.
<b>P 98</b>	96,7
<b>P 95</b>	40,2
<b>P 90</b>	n.d.
<b>P 5</b>	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	13
<b>SK</b>	7,1
<b>KT</b>	53,5

n.d: no detectado

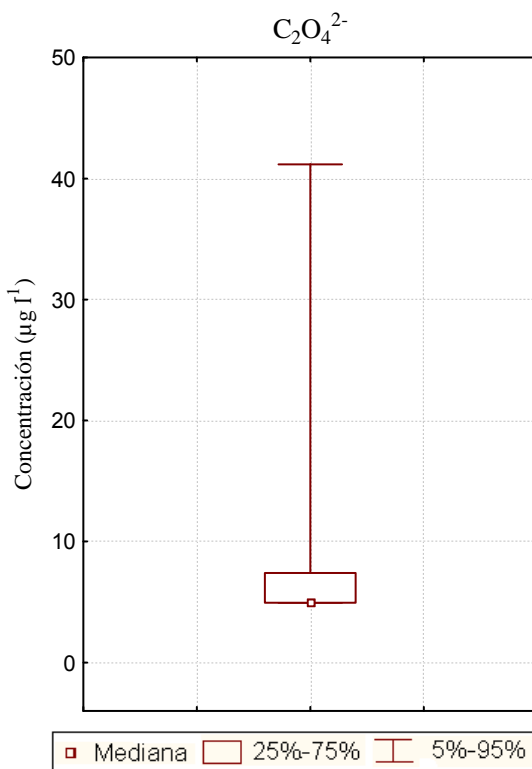


Figura III. 30. Estudio descriptivo global del oxalato.

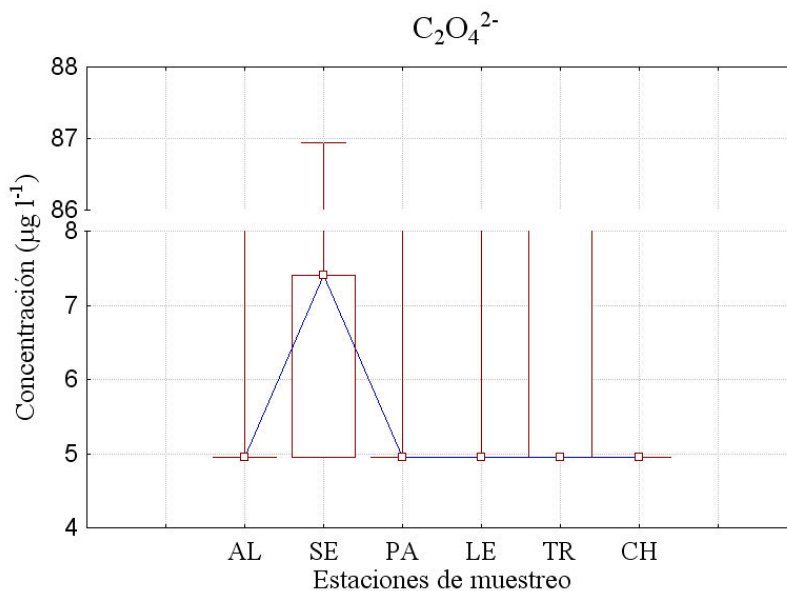


Figura III. 31. Evolución espacial del oxalato.



El perfil de distribución de concentraciones del oxalato es similar al del acetato, aunque en este caso sólo encontramos un perfil de distribución en la zona urbana. Los principales orígenes corresponden a los agentes de limpieza (detergentes, limpiasuelos, quitamanchas), ya que compleja el hierro que constituyen manchas de óxidos.

También se le atribuye un origen natural, ya que se encuentra en muchos vegetales, frutas y cereales.

### 2.1.3.3. Cationes

Tras el estudio de la evolución espacial de los aniones, tanto inorgánicos como orgánicos, a continuación estudiamos la misma evolución en el caso de los cationes analizados.

#### ➤ Calcio

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	$\text{Ca}^{2+}$
<b>n</b>	167
<b>MEDIA</b>	1952
<b>MEDIANA</b>	978
<b>MINIMO</b>	106
<b>MAXIMO</b>	22038
<b>DE</b>	3000
<b>DER (%)</b>	154,7
<b>Q 1</b>	526
<b>Q 3</b>	2185
<b>P 98</b>	12010
<b>P 95</b>	6032
<b>P 90</b>	3930
<b>P 5</b>	210
<b>%&gt;LOD</b>	100
<b>SK</b>	3,9
<b>KT</b>	17,5

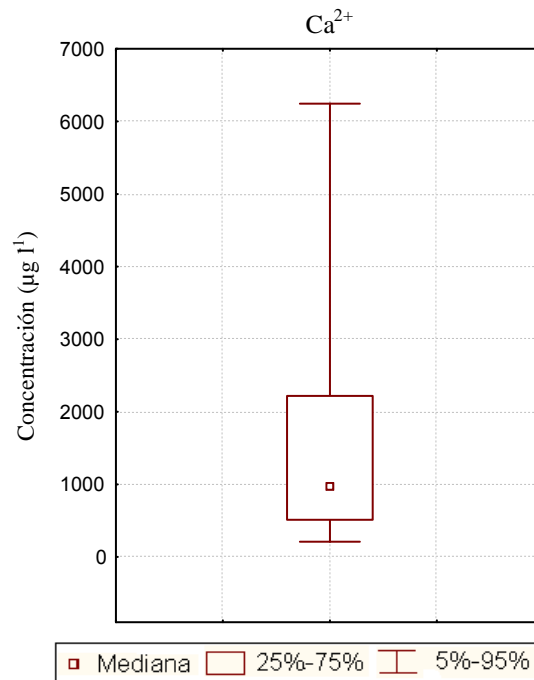
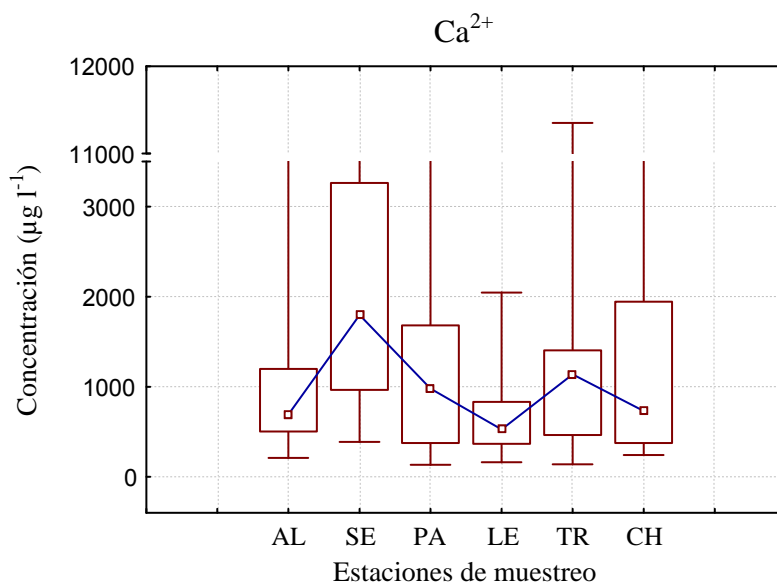


Figura III. 32. Estudio descriptivo global del calcio.



**Figura III. 33.** Evolución espacial del calcio.

En el caso del calcio, el máximo aparece en la zona urbana de Sevilla, mientras que las concentraciones más bajas se observan en las estaciones de Alcalá del Río, Lebrija y Chipiona.

Aunque se trata del quinto elemento en abundancia en la corteza terrestre (3,6% en peso), por lo que aparece en altas concentraciones en todas las muestras, los niveles más altos obtenidos en la zona urbana pueden deberse a que ciertos compuestos de calcio poseen gran interés industrial, como el carbonato y el sulfato, a partir de los cuales se obtienen la cal viva, la escayola, el cemento, etc, Es decir, materiales de construcción que, en Sevilla es donde mayor actividad existe.

El máximo de Trebujena puede ser debido al paso de camiones y consiguiente resuspensión de tierras con contenido en calcio.

### ➤ Sodio

La evolución espacial del sodio es bastante similar a la del cloruro, ya que se puede observar que aparece un pequeño máximo en la zona urbana, tras el cual aparecen concentraciones más bajas, que van aumentando a medida que nos acercamos a la desembocadura del río.

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Na <sup>+</sup>
<b>n</b>	167
<b>MEDIA</b>	1379
<b>MEDIANA</b>	672
<b>MINIMO</b>	52
<b>MAXIMO</b>	15767
<b>DE</b>	2026
<b>DER (%)</b>	147,9
<b>Q 1</b>	330
<b>Q 3</b>	1325
<b>P 98</b>	7548
<b>P 95</b>	5691
<b>P 90</b>	3095
<b>P 5</b>	142
<b>%&gt;LOD</b>	100
<b>SK</b>	3,7
<b>KT</b>	17,1

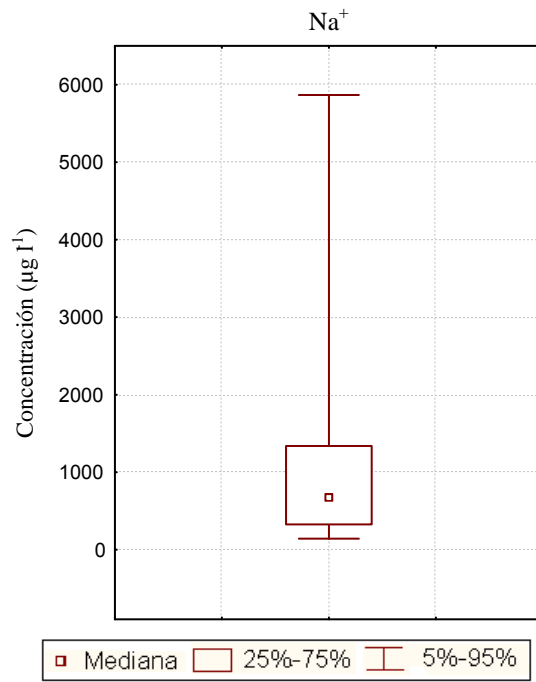


Figura III. 34. Estudio descriptivo global del sodio.

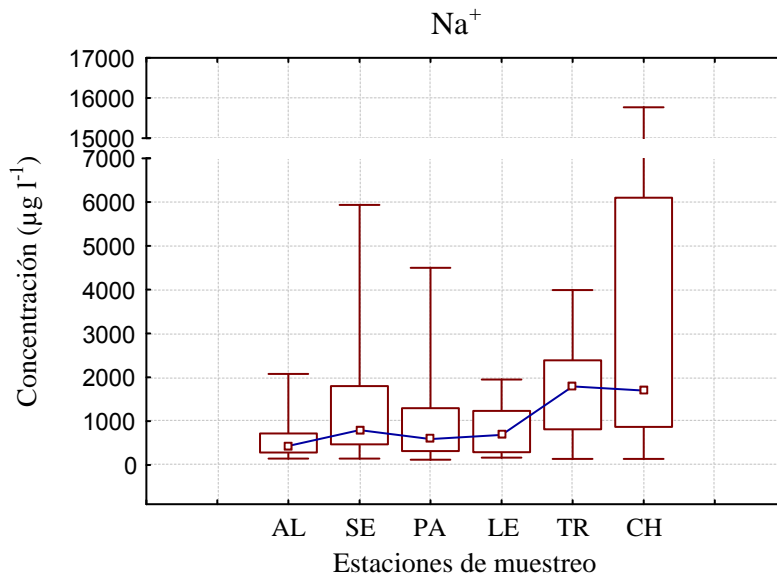


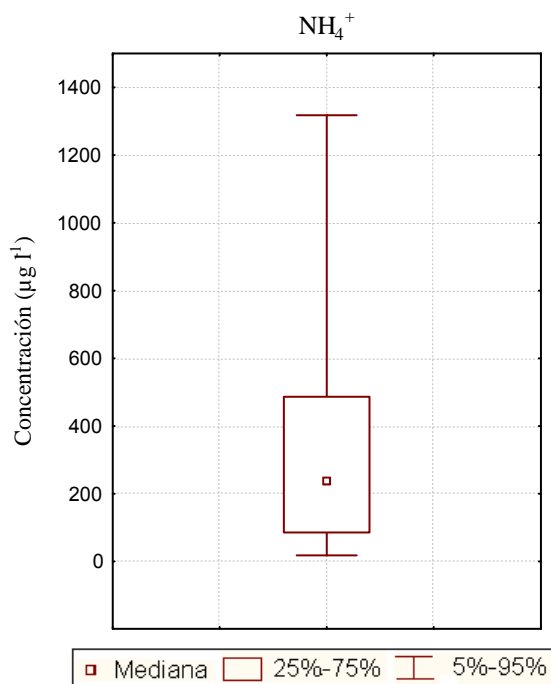
Figura III. 35. Evolución espacial del sodio.

Aunque es bien conocida la procedencia de origen marino de este catión, que forma sales presentes en el agua de mar, sobretudo el NaCl, éste también tiene usos industriales, como aleación con Pb en antidetonantes de gasolina y en refrigerantes, a lo que puede deberse el pequeño incremento que se produce en la zona urbana de Sevilla.

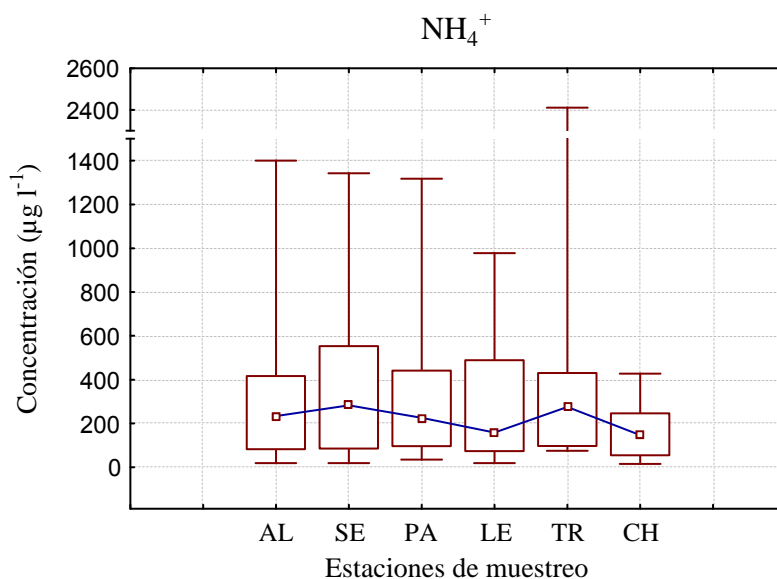
➤ **Amonio**

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	$\text{NH}_4^+$
<b>n</b>	167
<b>MEDIA</b>	393,4
<b>MEDIANA</b>	237,8
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	4153,2
<b>DE</b>	512,4
<b>DER (%)</b>	130,2
<b>Q 1</b>	88,1
<b>Q 3</b>	476,8
<b>P 98</b>	1810,6
<b>P 95</b>	1305,7
<b>P 90</b>	895,6
<b>P 5</b>	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	90
<b>SK</b>	3,7
<b>KT</b>	18,6

n.d.: no detectado



**Figura III. 36.** Estudio descriptivo global del amonio.



**Figura III. 37.** Evolución espacial del amonio.

Aunque en ocasiones se le atribuye al amonio un origen marino, en este caso no se observa ninguna relación con la distancia al mar, ya que aparecen máximos en la zona urbana de Sevilla y en Trebujena, cercana a la

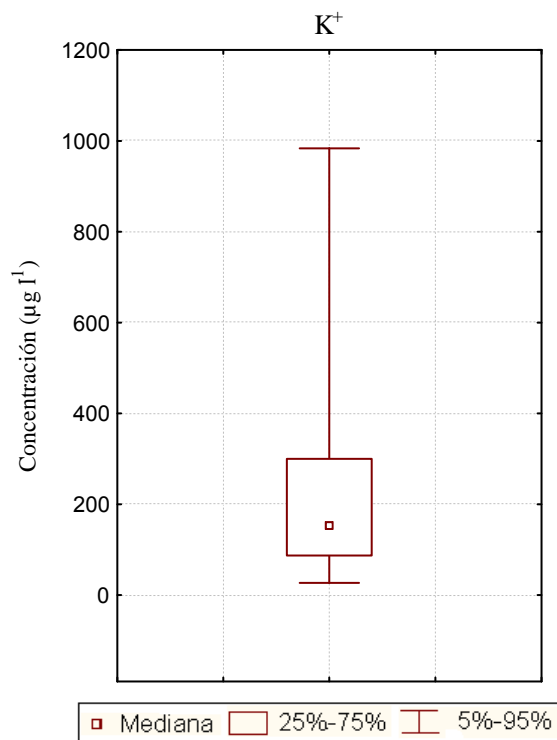
desembocadura, mientras que los mínimos aparecen en la zona agrícola de Lebrija y en la zona marina de Chipiona.

Este nutriente es un reconocido contaminante de carácter urbano asociado a procesos de degradación anaerobia de la materia orgánica, por lo que tiene gran relación con la presencia de efluentes de EDARs. También se producen emisiones de amonio en las ganaderías y fertilizantes, y en el uso de detergentes. De manera análoga, en la acuicultura se forma también amonio, lo que puede explicar el máximo que se produce en Trebujena, donde se encuentra la piscifactoría.

➤ **Potasio**

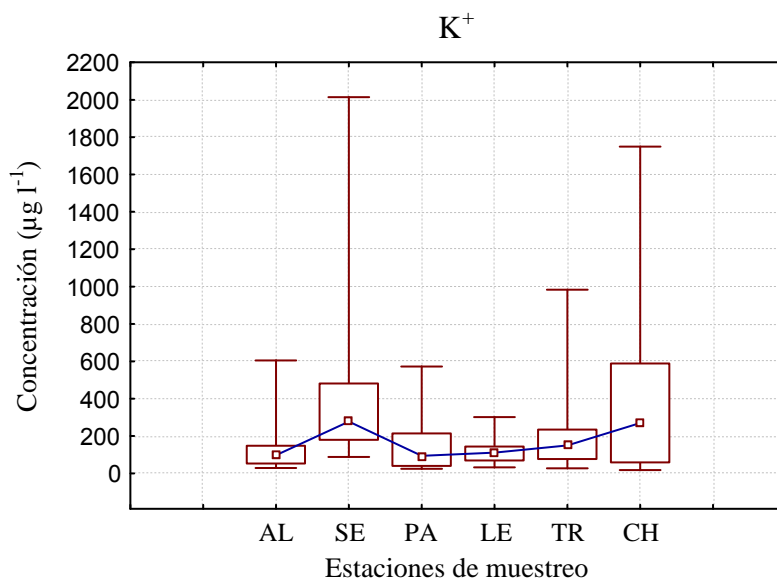
PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	<b>K<sup>+</sup></b>
<b>n</b>	167
<b>MEDIA</b>	323,5
<b>MEDIANA</b>	151,5
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	5294,6
<b>DE</b>	638,9
<b>DER (%)</b>	197,5
<b>Q 1</b>	87,5
<b>Q 3</b>	298,1
<b>P 98</b>	1960,1
<b>P 95</b>	943,2
<b>P 90</b>	588,9
<b>P 5</b>	27,8
<b>%&gt;LOD</b>	97
<b>SK</b>	5,0
<b>KT</b>	28,2

n.d: no detectado



**Figura III. 38.** Estudio descriptivo global del potasio.

En la Figura III.39 se muestra la evolución espacial del potasio. En el caso de este catión, el cual también se relaciona con una procedencia marina, sí que observamos que se produce un aumento progresivo hacia la desembocadura del río, después del máximo que se produce en la zona urbana de Sevilla.



**Figura III. 39.** Evolución espacial del potasio.

Podemos observar que la mayor dispersión se da en la zona marina de Chipiona, seguida por la dispersión en la zona urbana de Sevilla.

Los valores más elevados correspondientes a la zona urbana de Sevilla pueden deberse a los contaminantes emitidos durante años por la fábrica de Fertiberia, de igual modo que comentábamos en el caso de los fosfatos. También pueden proceder de las descargas de diferentes sustancias del Puerto de Sevilla, próximo al punto de muestreo.

### ➤ Magnesio

En la Figura III.40 se muestra el estudio descriptivo global del magnesio, mientras que en la Figura III.41 podemos observar su evolución espacial en nuestra zona de muestreo.

La evolución espacial del magnesio presenta un perfil de concentraciones muy similar al del potasio, con la diferencia de que en este caso, las concentraciones obtenidas en la zona urbana de Sevilla son inferiores a las obtenidas para el potasio.

En numerosos estudios se atribuye un origen marino al magnesio, así como un origen terrígeno. Podemos observar que la concentración de magnesio aumenta al acercarnos a la estación marina de Chipiona, de modo

que comprobamos la influencia que ejerce el mar sobre la composición del agua de lluvia. Asimismo, también observamos que la mayor dispersión se produce en el punto de muestreo de Chipiona, seguido por el de Sevilla, al igual que en muchos de los casos vistos hasta ahora.

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	$\text{Mg}^{2+}$
<b>n</b>	167
<b>MEDIA</b>	204,6
<b>MEDIANA</b>	128,3
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	1658,4
<b>DE</b>	246,1
<b>DER (%)</b>	120,3
<b>Q 1</b>	63,3
<b>Q 3</b>	229,0
<b>P 98</b>	909,9
<b>P 95</b>	679,4
<b>P 90</b>	475,0
<b>P 5</b>	25,8
<b>%&gt;LOD</b>	99
<b>SK</b>	3,0
<b>KT</b>	11,1

n.d.: no detectado

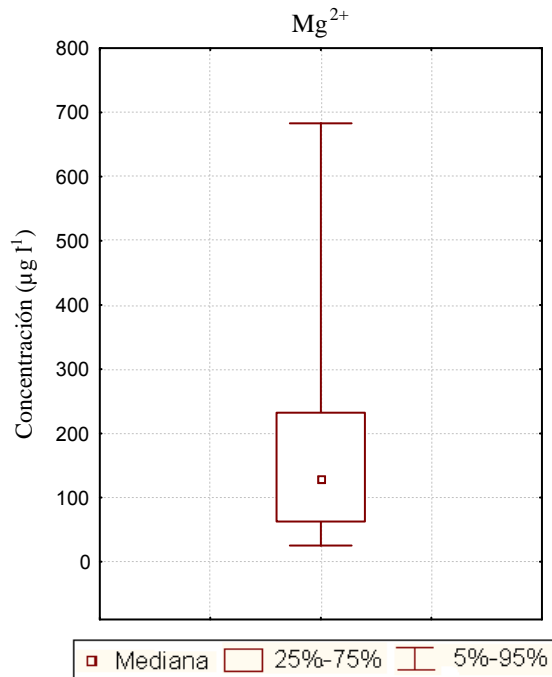


Figura III. 40. Estudio descriptivo global del magnesio.

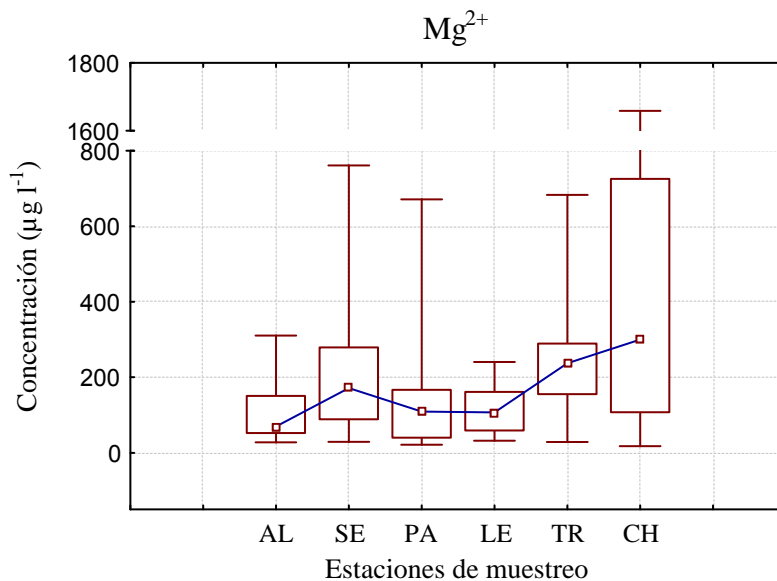


Figura III. 41. Evolución espacial del magnesio.

### 2.1.4. Metales y metaloides traza

Se han determinado los metales y metaloides Be, B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, Tl, Pb, Th, U, Sn, Hg, Rb y Si. En sentido estricto no todos son metales traza, ya que en este grupo se encuentran metales que aparecen en concentraciones moderadas en el agua de lluvia. Sin embargo, se ha optado por agrupar de este modo todos los metales y metaloides que han sido analizados mediante la técnica ICP-MS, con el fin de no realizar más subdivisiones. Los resultados correspondientes al estudio descriptivo global, así como la evolución espacial para cada uno de ellos se muestran a continuación.

#### ➤ Cinc

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Zn
<b>n</b>	165
<b>MEDIA</b>	20,6
<b>MEDIANA</b>	11,0
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	246,9
<b>DE</b>	31,4
<b>DER (%)</b>	152,0
<b>Q 1</b>	3,1
<b>Q 3</b>	25,7
<b>P 98</b>	96,2
<b>P 95</b>	71,3
<b>P 90</b>	48,0
<b>P 5</b>	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	90
<b>SK</b>	3,5
<b>KT</b>	14,7

n.d.: no detectado

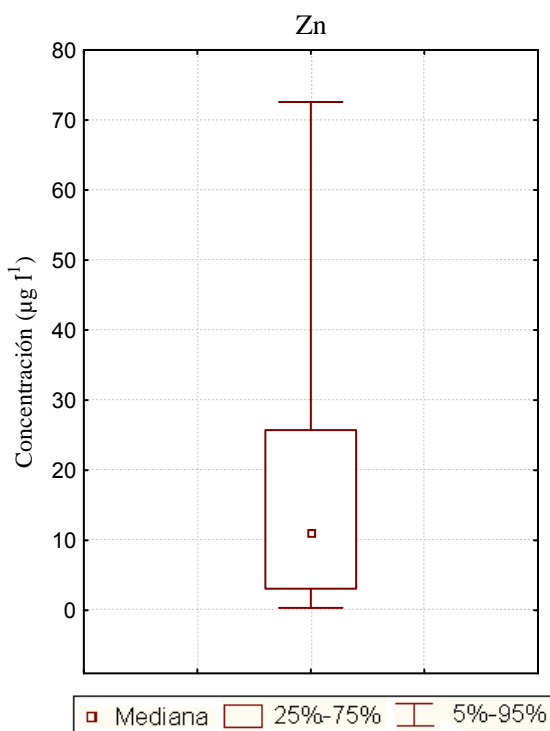
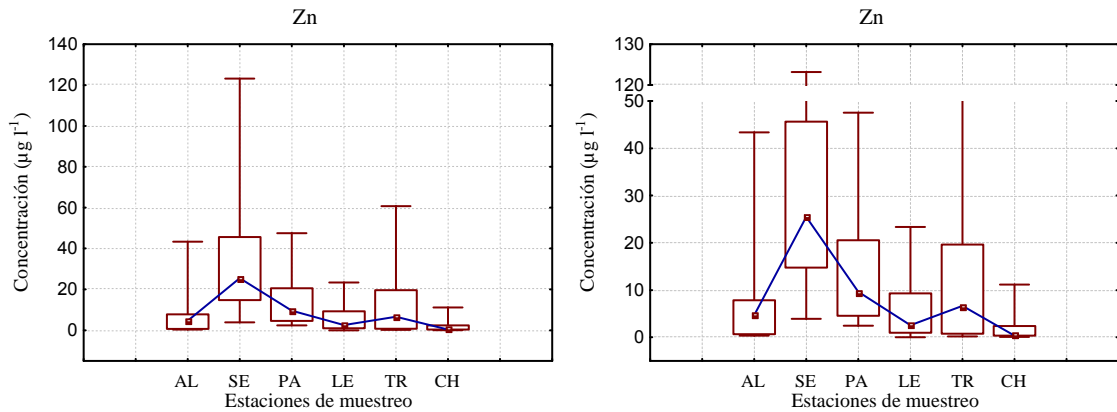


Figura III. 42. Estudio descriptivo global del cinc.





**Figura III. 43.** Evolución espacial del cinc.

La evolución espacial que presenta el cinc se caracteriza por la presencia de un máximo bastante acusado en la zona urbana de Sevilla, tras el cual se produce una disminución paulatina de la concentración a medida que vamos avanzando a lo largo del Río Guadalquivir, a excepción de un aumento que se produce en la zona de Trebujena. Podemos observar que la mayor dispersión se produce en el punto de muestreo de Sevilla, seguido por el de Trebujena.

El cinc es adicionado durante actividades industriales mineras, en la combustión de carbón y residuos, el procesado del acero y fundiciones, como las actividades de Sevilla y su provincia (Mina Las Cruces, fundiciones Caetano y Maceda, Siderúrgica Sevillana y otras menores). Una de las principales aplicaciones del cinc tiene lugar en el proceso de recubrimiento de otros metales, por ejemplo durante el galvanizado, en el cual el hierro o el acero se introducen en cinc fundido (proceso de hot-dip) que sirve como protector<sup>19</sup>.

Asimismo, encontramos también un uso agrícola. El sulfato de cinc heptahidratado ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) es un micronutriente agrícola que corrige la deficiencia de cinc en los cultivos, compatible con la mayoría de abonos foliares y fungicidas de uso común en la agricultura. El aumento observado en la zona de Trebujena puede tener como origen este uso agrícola.

### ➤ Bario

El perfil de concentración en el caso del bario es bastante similar al del cinc, con la salvedad de que no aparece el aumento en la estación de

Trebujena, es decir, a partir del máximo obtenido en la zona urbana, todas las concentraciones van decreciendo al aproximarnos a la desembocadura del Río. Este perfil de concentraciones puede indicarnos que el origen del Ba no es únicamente terrígeno, ya que este es el que se le atribuye principalmente. El aumento observado en la zona urbana debe ser consecuencia de emisiones procedentes del tráfico<sup>20</sup>, principalmente, ya que se utiliza para recubrir conductores eléctricos en aparatos electrónicos y en sistemas de encendido de automóviles. Otras de las aplicaciones más importantes se encuentran en la pirotecnia y en medicina.

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Ba
n	165
MEDIA	26,7
MEDIANA	7,0
MINIMO	n.d.
MAXIMO	954,7
DE	85,9
DER (%)	322,4
Q 1	3,5
Q 3	17,3
P 98	157,1
P 95	92,6
P 90	57,4
P 5	0,8
%>LOD	98
SK	6,8
KT	52,6

n.d: no detectado

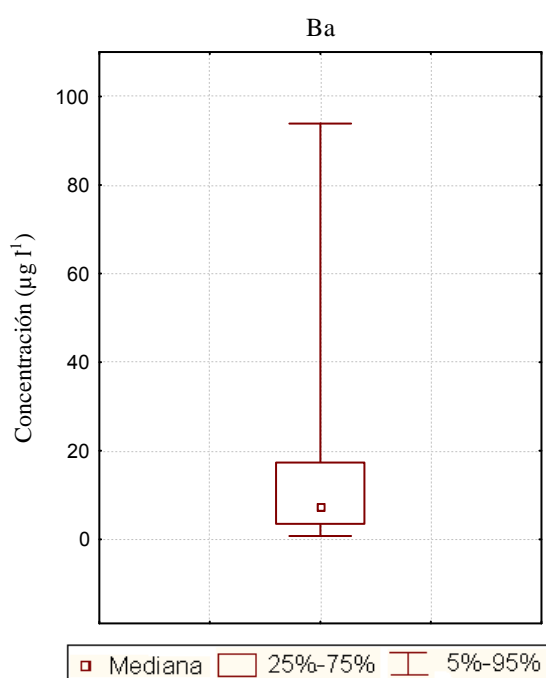


Figura III. 44. Estudio descriptivo global del bario.

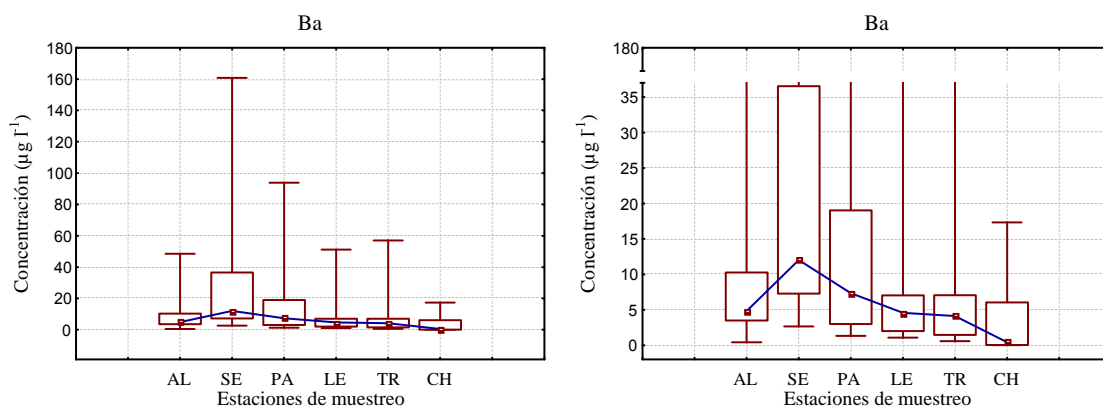
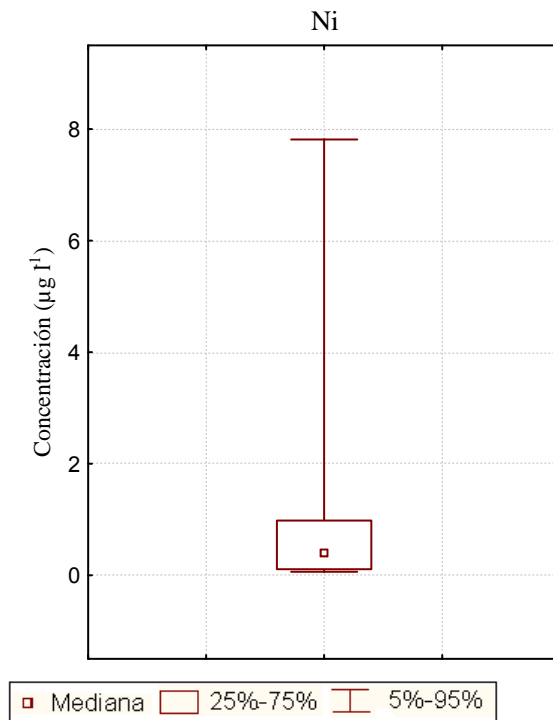


Figura III. 45. Evolución espacial del bario.

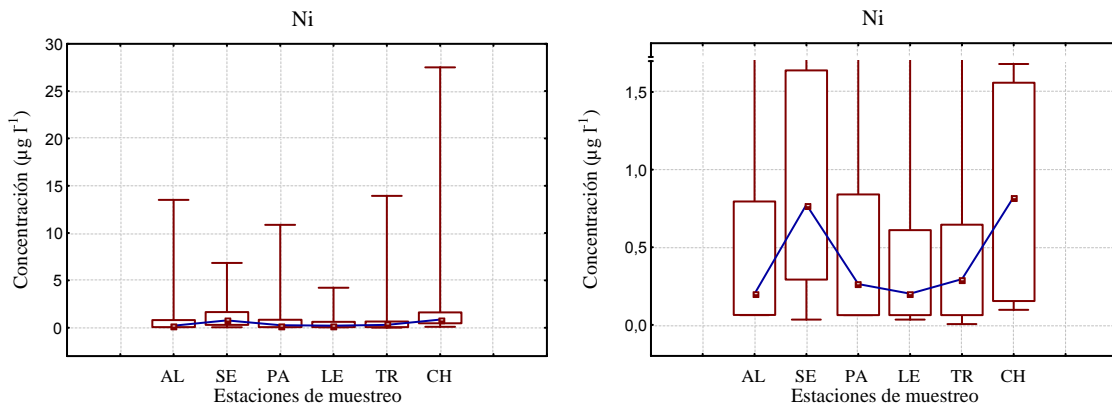
➤ **Níquel**

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Ni
<b>n</b>	165
<b>MEDIA</b>	1,8
<b>MEDIANA</b>	0,4
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	49,9
<b>DE</b>	5,3
<b>DER (%)</b>	290,5
<b>Q 1</b>	n.d.
<b>Q 3</b>	1,0
<b>P 98</b>	14,9
<b>P 95</b>	7,6
<b>P 90</b>	3,1
<b>P 5</b>	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	72
<b>SK</b>	9,0
<b>KT</b>	90,2

n.d.: no detectado



**Figura III. 46.** Estudio descriptivo global del níquel.



**Figura III. 47.** Evolución espacial del níquel.

En el caso del níquel, observamos que el perfil de concentraciones presenta forma de “U”, con dos máximos, uno en la estación de muestreo de Sevilla, zona urbana, y el otro en la estación de muestreo de Chipiona, la zona marina. Estos dos máximos son muy similares, si bien es un poco más elevado en la zona marina. En Sevilla el máximo puede ser debido a la quema de combustibles fósiles industriales y a actividades siderúrgicas.

Aproximadamente el 65% del níquel consumido se emplea en la fabricación de acero inoxidable y el 12% en superaleaciones de níquel. El restante 23% se reparte entre otras aleaciones como por ejemplo en la fabricación de baterías recargables, en procesos de acuñación de monedas y para recubrimientos metálicos<sup>21</sup>.

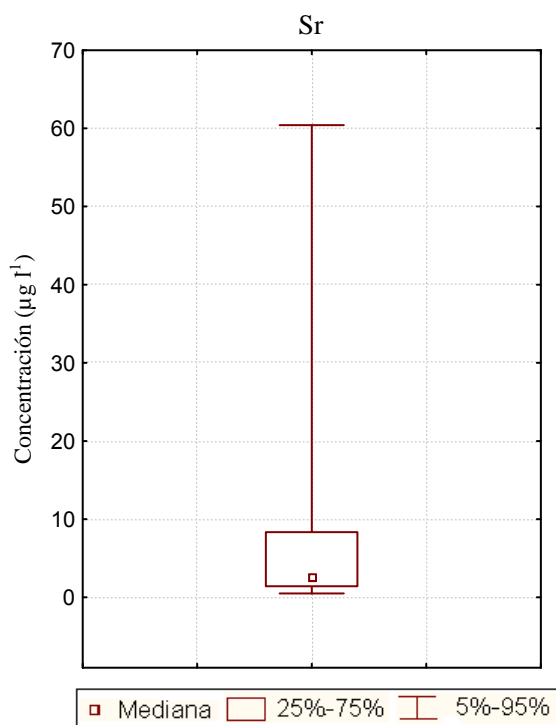
En Chipiona, el máximo puede deberse al empleo de NiSO<sub>4</sub> como fertilizante foliar, ya que en esta zona está muy extendido el cultivo de flores.

Es importante tener en cuenta que en algunas de las muestras de Alcalá del Río, Sevilla y Chipiona se ha rebasado el límite de concentración admitido por la DMA-2008 de 20 µg l<sup>-1</sup>, lo cual puede hacernos pensar que el aporte de níquel por medio del agua de lluvia no será despreciable en dichos casos. Se trata del único elemento en el cual se han superado los límites que establece la legislación.

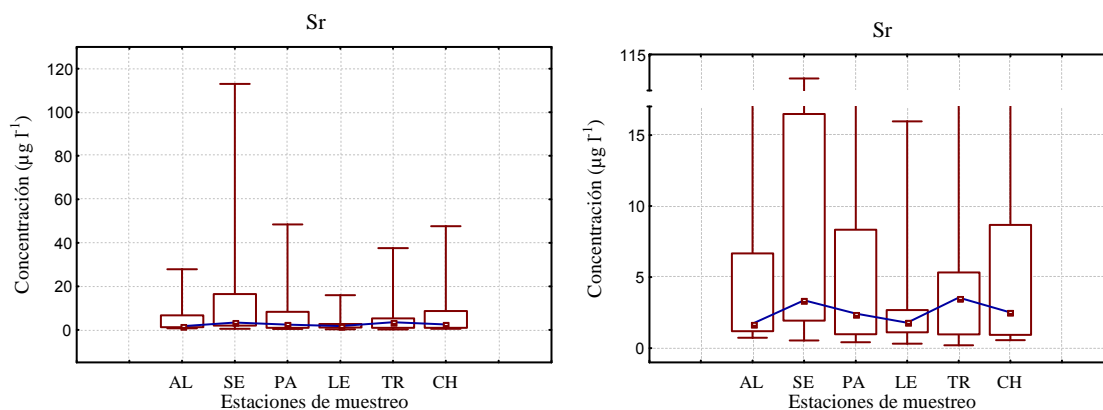
➤ **Estroncio**

PARÁMETRO (µg l <sup>-1</sup> )	Sr
<b>n</b>	165
<b>MEDIA</b>	11,8
<b>MEDIANA</b>	2,5
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	220,6
<b>DE</b>	26,4
<b>DER (%)</b>	224,0
<b>Q 1</b>	1,4
<b>Q 3</b>	8,3
<b>P 98</b>	96,7
<b>P 95</b>	60,3
<b>P 90</b>	28,4
<b>P 5</b>	0,5
<b>%&gt;LOD</b>	99
<b>SK</b>	3,9
<b>KT</b>	16,8

n.d: no detectado



**Figura III. 48.** Estudio descriptivo global del estroncio.



**Figura III. 49.** Evolución espacial del estroncio.

El estroncio presenta una evolución bastante similar a la del níquel, con la diferencia de que en este caso el segundo máximo no aparece en la estación de muestreo de Chipiona, sino en la de Trebujena. El estroncio, además de tener un uso industrial (sobre todo en la fabricación de rayos catódicos para televisores, además de en pirotecnia, imanes, radiología y metalurgia, entre otros), tiene un origen terrígeno, con el cual puede relacionarse el máximo obtenido en la zona de Trebujena, cercana a la desembocadura.

### ➤ Vanadio

En la Figura III.50 se muestra el estudio descriptivo global del vanadio, mientras que en la Figura III.51 podemos observar la evolución espacial que presenta a lo largo de toda la zona de estudio.

El vanadio, al igual que el estroncio, también presenta una evolución espacial similar a la del níquel, aunque en este caso el primer máximo no aparece en la estación de muestreo de Sevilla, sino en la de Palomares del Río, la cual es la zona más cercana a la urbana, por lo que también recoge su influencia.

En el caso del vanadio, se conoce que puede tener orígenes muy diversos, tanto naturales<sup>22</sup> como antropogénicos<sup>23</sup>. En lo referente a los orígenes antropogénicos, se relaciona principalmente con emisiones industriales y aparece también en la producción de ciertos fertilizantes. Entre

sus aplicaciones más importantes se encuentra el uso en la fabricación de plásticos y de aceros. En cuanto a sus orígenes naturales, algunos autores le asignan también un origen biogénico en zonas costeras, es decir, procedente de los aerosoles marinos<sup>24</sup>.

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	V
<b>n</b>	165
<b>MEDIA</b>	1,2
<b>MEDIANA</b>	0,7
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	11,4
<b>DE</b>	1,6
<b>DER (%)</b>	126,3
<b>Q 1</b>	0,3
<b>Q 3</b>	1,6
<b>P 98</b>	5,6
<b>P 95</b>	4,2
<b>P 90</b>	2,8
<b>P 5</b>	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	93
<b>SK</b>	8,1
<b>KT</b>	67,0

n.d.: no detectado

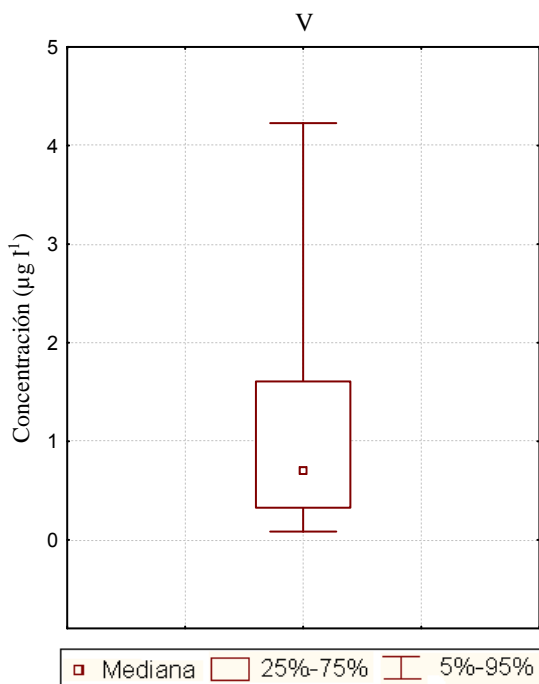


Figura III. 50. Estudio descriptivo global del vanadio.

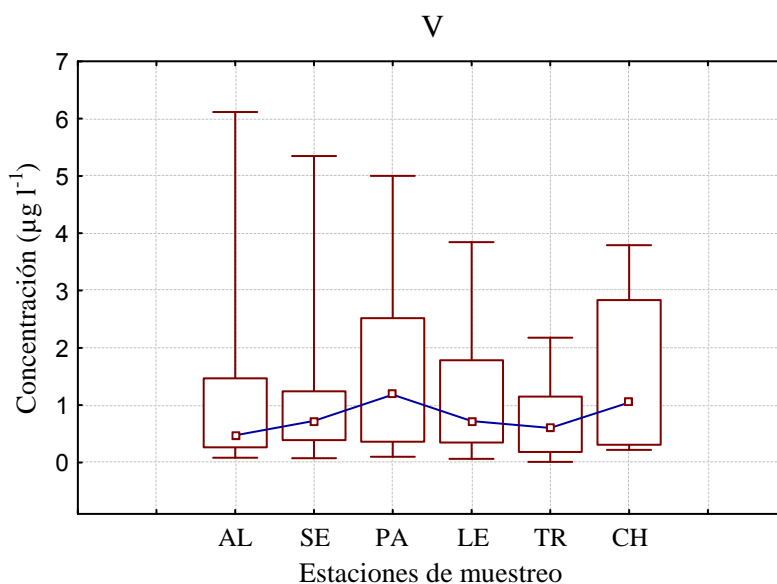
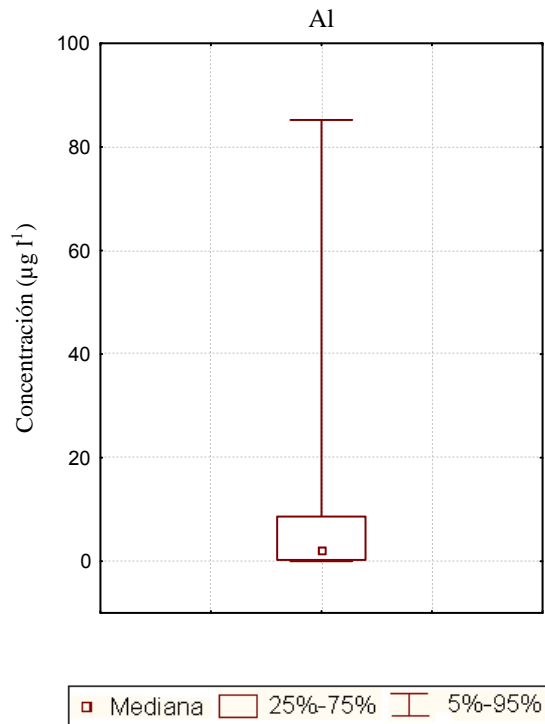


Figura III. 51. Evolución espacial del vanadio.

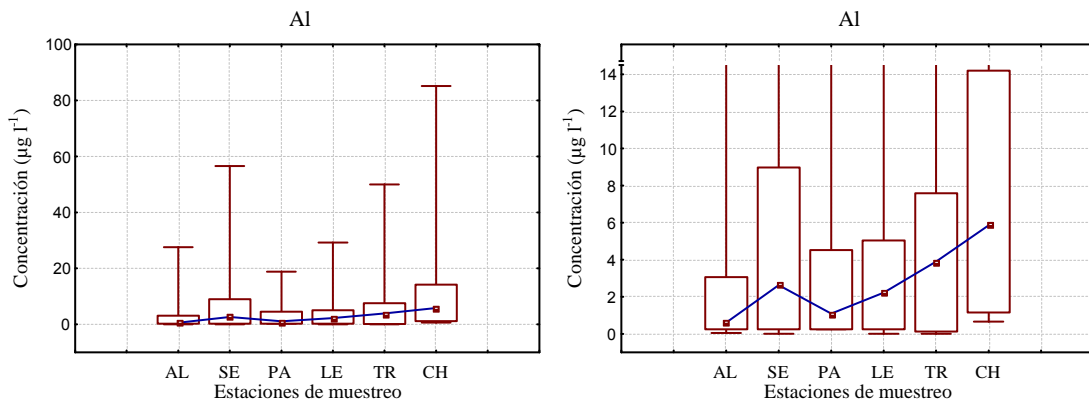
➤ **Aluminio**

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Al
<b>n</b>	132
<b>MEDIA</b>	7,5
<b>MEDIANA</b>	1,8
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	85,2
<b>DE</b>	14,5
<b>DER (%)</b>	194,4
<b>Q 1</b>	n.d.
<b>Q 3</b>	7,5
<b>P 98</b>	60,7
<b>P 95</b>	34,6
<b>P 90</b>	18,5
<b>P 5</b>	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	68
<b>SK</b>	3,1
<b>KT</b>	10,9

n.d.: no detectado



**Figura III. 52.** Estudio descriptivo global del aluminio.



**Figura III. 53.** Evolución espacial del aluminio.

Podríamos decir que la evolución espacial correspondiente al aluminio es opuesta a la del cinc o el bario, ya que las concentraciones de este metal en las distintas estaciones de muestreo aumentan cuando avanzamos de Norte a Sur en el recorrido del río. Sólo la estación de muestreo de la zona urbana de Sevilla presenta una concentración superior a la que correspondería a este

comportamiento de aumento regular, como consecuencia de los usos urbanos de este metal.

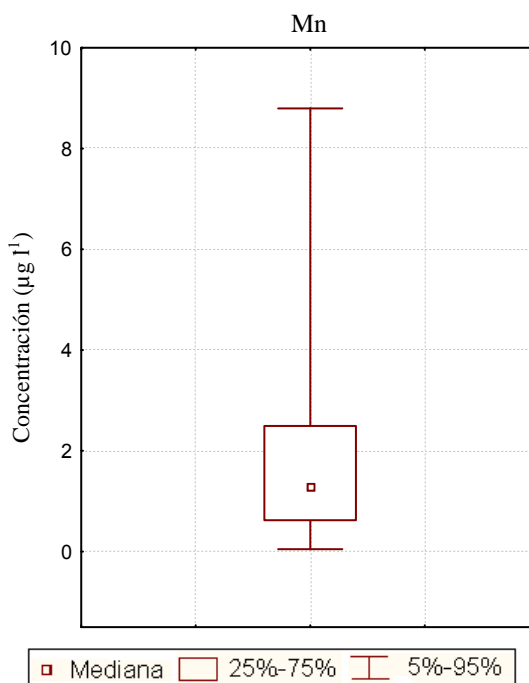
Diversos estudios atribuyen al aluminio un origen cortical o geológico, lo que puede indicarnos que a medida que avanzamos hacia la desembocadura los suelos están más enriquecidos en este metal, por lo que aumentan las concentraciones del mismo en el agua de lluvia. El aumento progresivo que se produce al acercarnos a la desembocadura nos indica que podría estar relacionado con la influencia que ejercen los aerosoles marinos.

Sin embargo, también es interesante considerar las fuentes antropogénicas, ya que en Sevilla aparece un máximo relativo. En la actualidad, la mayoría de los motores de los vehículos están hechos de aluminio. El desgaste de estos motores emite cantidades considerables de este metal a la atmósfera. Por otro lado, hay que considerar también la existencia de industrias que procesan el Al, por lo que se esperan emisiones de este metal provenientes de las mismas.

➤ **Manganeso**

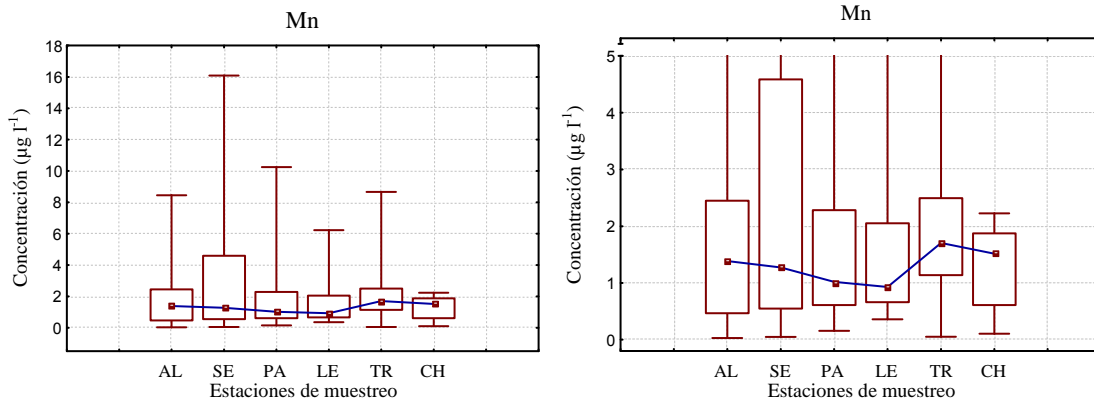
PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Mn
<b>n</b>	165
<b>MEDIA</b>	2,4
<b>MEDIANA</b>	1,3
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	24,7
<b>DE</b>	3,4
<b>DER (%)</b>	144,2
<b>Q 1</b>	0,6
<b>Q 3</b>	2,5
<b>P 98</b>	13,9
<b>P 95</b>	8,8
<b>P 90</b>	5,7
<b>P 5</b>	0,05
<b>%&gt;LOD</b>	98
<b>SK</b>	7,5
<b>KT</b>	59,4

n.d: no detectado



**Figura III. 54.** Estudio descriptivo global del manganeso.





**Figura III. 55.** Evolución espacial del manganeso.

Al estudiar la evolución espacial del manganeso podemos apreciar que se va produciendo una disminución al avanzar hacia el Sur, observándose un mínimo de concentración en la estación agrícola de Lebrija, presentando a continuación valores máximos en las zonas marinas de Trebujena y Chipiona.

Al manganeso se le suele atribuir un origen natural, ya que procede del polvo de la corteza terrestre. Aunque el perfil obtenido en el caso del aluminio era diferente al del manganeso, en ambos casos se observan máximos en las zonas de la desembocadura, en Trebujena y Chipiona. Se trata de estaciones de muestreo rodeadas de suelos, en las cuales la actividad agrícola es importante.

En lo referente a los usos antropogénicos, el manganeso es emitido principalmente por los hornos de gasoil y ferroaleaciones. No obstante, este origen debe adquirir una importancia mucho menor que el origen natural, ya que se trata de los pocos metales que no aparece con las concentraciones medias más altas en la zona urbana, si bien la dispersión si es máxima en esta zona.

### ➤ Cobre

En la Figura III.56 se muestran los resultados correspondientes al estudio descriptivo global, mientras que el estudio de la evolución espacial corresponde a la Figura III.57. Podemos observar que el perfil de concentraciones del cobre es bastante similar al del cinc, con la diferencia de

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Cu
<b>n</b>	165
<b>MEDIA</b>	1,6
<b>MEDIANA</b>	0,4
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	31,9
<b>DE</b>	3,5
<b>DER (%)</b>	224,4
<b>Q 1</b>	n.d.
<b>Q 3</b>	1,6
<b>P 98</b>	11,9
<b>P 95</b>	5,8
<b>P 90</b>	3,1
<b>P 5</b>	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	65
<b>SK</b>	8,6
<b>KT</b>	79,6

n.d.: no detectado

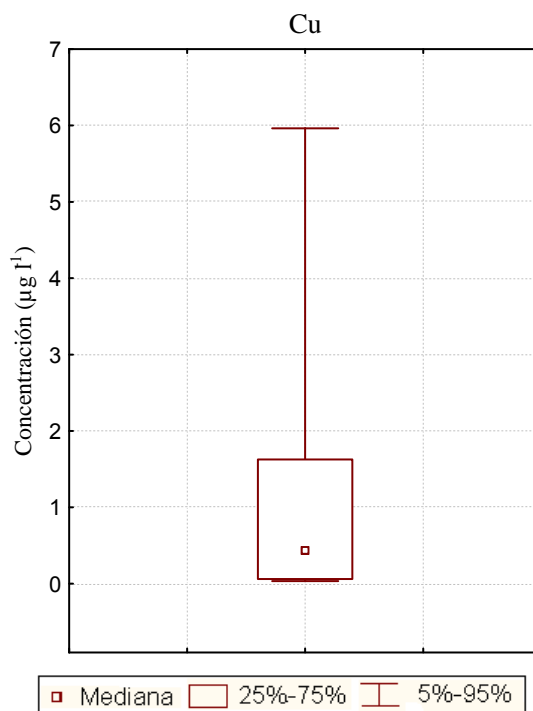


Figura III. 56. Estudio descriptivo global del cobre.

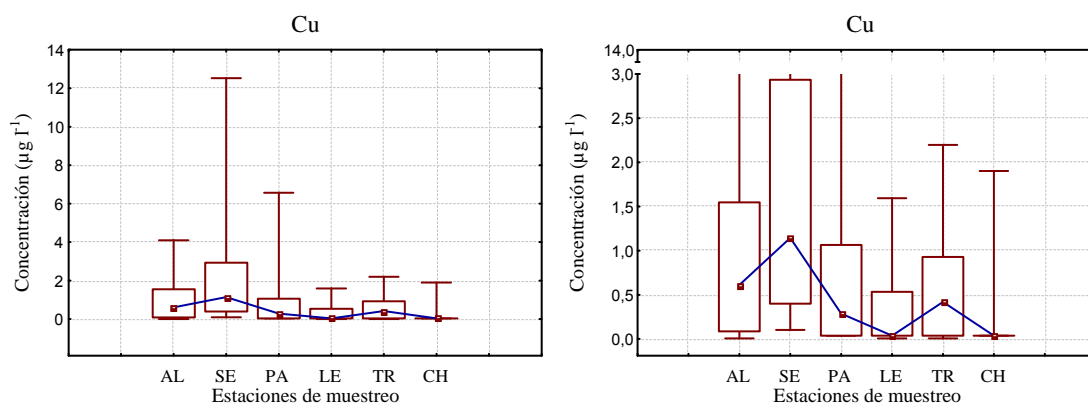


Figura III. 57. Evolución espacial del cobre.

que la concentración obtenida en la estación de fondo de Alcalá del Río es bastante más elevada en este caso.

El cobre puede ser liberado en el medio ambiente tanto por actividades humanas como por procesos naturales. A nivel antropogénico, los principales focos de contaminación se concentran en la industria minera y metalúrgica, en la producción de madera y en la producción de fertilizantes fosfatados<sup>25</sup>. También se conocen las emisiones de cobre que producen los frenos<sup>26</sup> de los

coches. Los compuestos de cobre son utilizados fundamentalmente como fungicidas e insecticidas para combatir las plagas en la agricultura, como pigmentos en determinadas pinturas y colorantes, y como catalizadores en soluciones galvanoplásticas.

Los diversos usos industriales, así como el tráfico, justificarían el aumento de concentración que se produce en la zona urbana de Sevilla, mientras que suponemos que las elevadas concentraciones observadas en las estaciones de muestreo de Alcalá del Río y, en menor medida, de Trebujena, pueden relacionarse con el uso de fungicidas e insecticidas como el sulfato de cobre pentahidratado o Cuprosol, y otros fungicidas de adición por aerosoles.

#### ➤ Elementos en muy baja concentración

Algunos de los metales y metaloides analizados aparecen en el agua de lluvia a niveles extremadamente bajos, por lo que la concentración de gran parte de las muestras se encuentra por debajo del límite de detección, no pudiendo visualizar en este caso un perfil de concentraciones. No obstante, indicaremos en primer lugar la estación de muestreo en la que aparecen las concentraciones más elevadas en el caso de cada uno de estos metales. En segundo lugar, se mostrarán los resultados correspondientes al estudio estadístico global de dichos elementos.

En primer lugar, podemos decir que molibdeno, arsénico, rubidio y cadmio presentan los valores más altos en la zona urbana de Sevilla, presentando en la mayoría de los casos valores inferiores al límite de detección en el resto de estaciones de muestreo. Es el perfil que más se repite entre los metales poco detectados. La distribución del estaño es similar, presentando también valores detectados en la estación de muestreo de Palomares del Río, de influencia urbana.

En metales como el titanio y el cesio, la mayoría de valores detectados aparecen en las zonas de influencia marina, es decir, en Trebujena y Chipiona. Suponemos que estos máximos se deben al origen terrígeno, de igual modo

que también obteníamos máximos en estas estaciones de muestreo en el caso del aluminio y el manganeso.

Algunos metales como son el hierro, antimonio, y cobalto presentan valores tanto en las zonas de influencia urbana (Sevilla y Palomares del Río en el caso del hierro, y Sevilla en el caso del antimonio y cobalto), como en la zona marina de Chipiona.

El cromo y el boro presentan concentraciones apreciables en la estación de fondo (Alcalá del Río), además de en la zona urbana (Sevilla) y la zona marina (Chipiona).

En segundo lugar, en la Tabla III.1 y la Figura III.58 se muestra el estudio descriptivo global de los metales y metaloides en los cuales no se ha podido visualizar la evolución espacial de los mismos, bien por presentar concentraciones no detectadas, o bien por tratarse de elementos que han sido analizados en pocas estaciones de muestreo, como es el caso del silicio.

**Tabla III.1.** Parámetros del estudio descriptivo global de algunos metales y metaloides.

<b>PARÁMETRO</b> ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>B</b>	<b>Mo</b>	<b>Se</b>	<b>Cr</b>	<b>Ti</b>
<b>n</b>	12	56	165	165	138	165	165
<b>MEDIA</b>	54,2	8,1	4,9	3,5	0,7	0,7	n.d.
<b>MEDIANA</b>	54,4	n.d.	1,5	n.d.	n.d.	0,06	n.d.
<b>MINIMO</b>	15,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>MAXIMO</b>	106,9	54,6	81,9	223,8	31,4	60,8	5,1
<b>DE</b>	28,9	12,9	10,1	19,1	3,2	4,8	0,7
<b>DER (%)</b>	53,3	158,9	207,0	541,8	442,4	700,8	197,3
<b>Q 1</b>	30,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Q 3</b>	70,2	9,2	5,0	n.d.	n.d.	0,3	n.d.
<b>P 98</b>	104,3	49,0	38,4	37,6	8,6	4,0	2,7
<b>P 95</b>	100,3	39,8	21,7	13,2	n.d.	1,5	1,3
<b>P 90</b>	92,9	25,1	10,0	4,5	n.d.	0,6	n.d.
<b>P 5</b>	19,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	100	47	69	37	10	52	16
<b>SK</b>	-0,3	2,2	6,2	8,6	10,8	12,2	9,0
<b>KT</b>	-1,4	4,7	44,9	85,4	124,0	154,8	81,9

n.d: No detectado

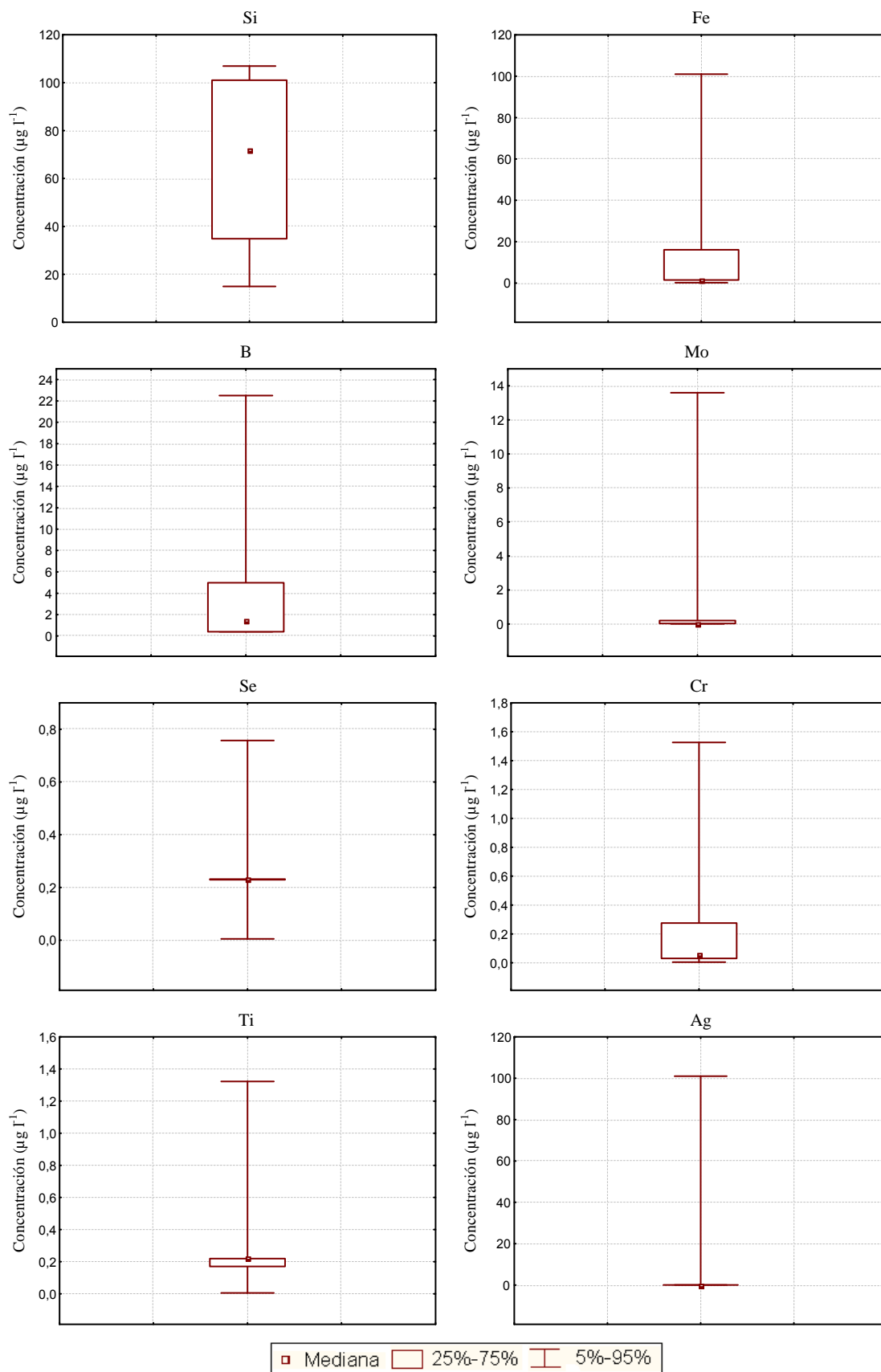
**Tabla III.1.** (Cont.) Parámetros del estudio descriptivo global de algunos metales y metaloides.

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Ag	Sb	Pb	As	Rb	Co	Sn
<b>n</b>	83	152	147	165	45	138	42
<b>MEDIA</b>	0,3	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	0,1	0,1
<b>MEDIANA</b>	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.
<b>MINIMO</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>MAXIMO</b>	20,5	10,9	3,31	10,13	0,60	7,76	2,27
<b>DE</b>	2,2	1,0	0,42	0,79	0,14	0,67	0,36
<b>DER (%)</b>	656,2	311,7	227,7	465,7	99,4	499,9	368,7
<b>Q 1</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Q 3</b>	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	0,08	0,02
<b>P 98</b>	0,7	2,1	1,57	0,63	0,57	0,70	1,01
<b>P 95</b>	0,6	1,2	0,58	0,41	0,49	n.d.	0,34
<b>P 90</b>	0,3	0,7	0,41	n.d.	n.d.	n.d.	0,10
<b>P 5</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	29	60	29	22	48	51	26
<b>SK</b>	8,3	10,0	9,3	11,6	5,2	11,1	7,3
<b>KT</b>	76,8	106,2	89,9	142,0	29,2	128,8	54,0

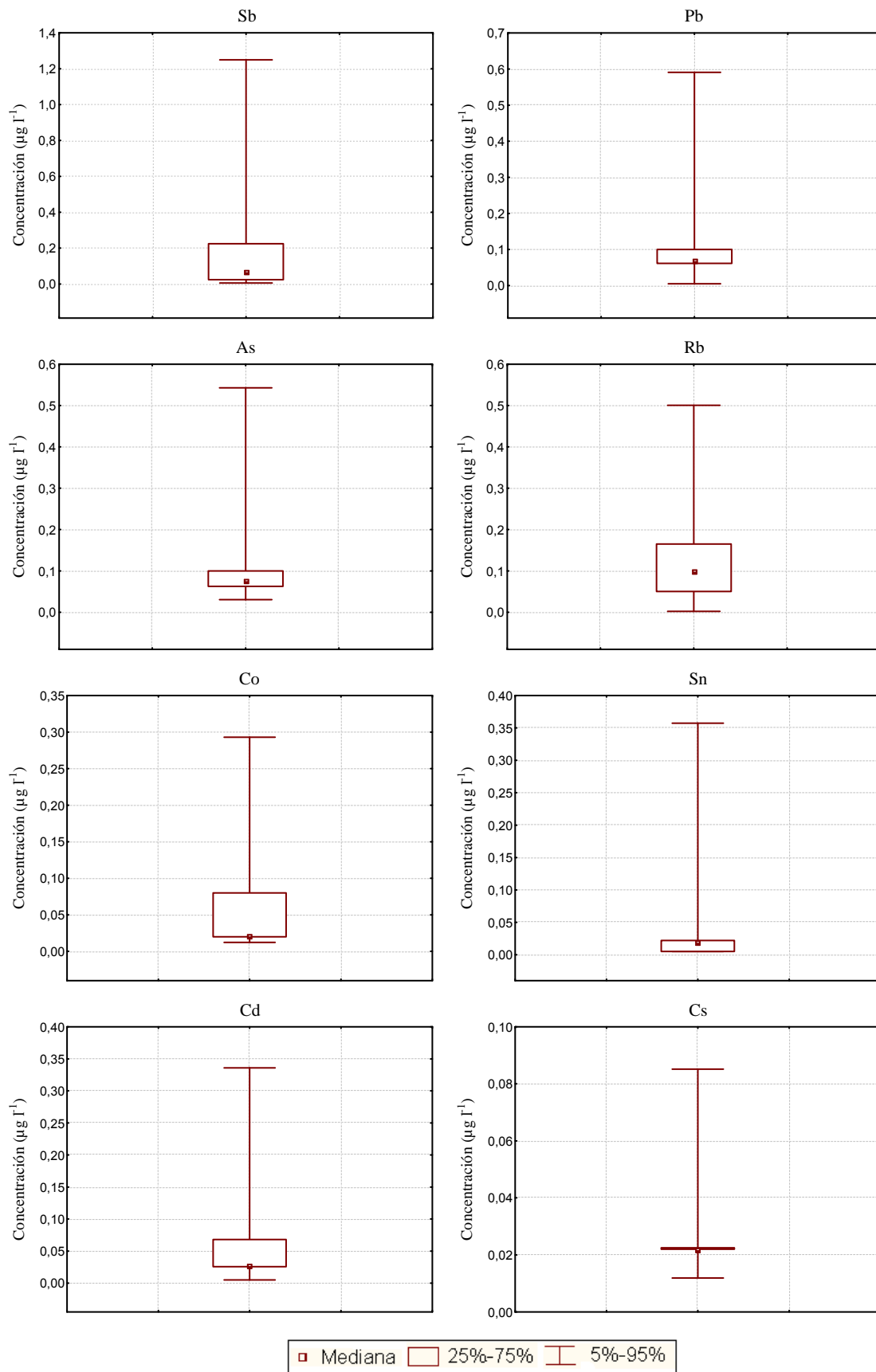
PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Cd	Cs	Be	Th	Hg	U	Tl
<b>n</b>	165	82	114	105	11	105	105
<b>MEDIA</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.
<b>MEDIANA</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.
<b>MINIMO</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>MAXIMO</b>	3,70	0,34	n.d.	0,10	0,12	0,05	n.d.
<b>DE</b>	0,32	0,04	-	0,01	0,03	0,003	2,1E-17
<b>DER (%)</b>	328,0	121,9	-	22,0	125,9	12,2	9,3E-14
<b>Q 1</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Q 3</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.
<b>P 98</b>	0,71	0,14	n.d.	n.d.	0,10	n.d.	n.d.
<b>P 95</b>	0,33	0,08	n.d.	n.d.	0,08	n.d.	n.d.
<b>P 90</b>	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	n.d.
<b>P 5</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	44	33	0	2	55	3	1
<b>SK</b>	10,5	6,8	-	10,3	4,0	10,6	-
<b>KT</b>	116,4	47,6	-	109,0	16,8	114,5	-

n.d.: No detectado

Una vez conocidos los parámetros del estudio descriptivo global, a continuación se muestran los diagramas de box-plot correspondientes a dicho estudio.



**Figura III. 58.** Diagramas box-plot del estudio descriptivo global de algunos metales y metaloides.



**Figura III. 58.** (Cont.) Diagramas box-plot del estudio descriptivo global de algunos metales y metaloides.

Al observar los diagramas box-plot de estos metales (excepto el del silicio), comprobamos que todos ellos se caracterizan por presentar un valor de la mediana muy próximo al extremo inferior de la caja, es decir, al primer cuartil. Esto se corresponde con el hecho de que se trate de metales que se encuentran en concentraciones extremadamente bajas, ya que presentan valores inferiores al límite de detección en la mayoría de las muestras. No obstante, observamos que todos presentan un comportamiento similar, ya que se caracterizan por presentar valores del percentil 95 elevados, muy superiores al tercer cuartil, lo que nos indica que un porcentaje muy pequeño de muestras presenta concentraciones muy elevadas, lo que debe ser consecuencia de emisiones puntuales.

Por otro lado, observamos que el comportamiento del silicio es muy diferente, ya que aparece en concentraciones bastante más elevadas que el resto, siendo detectado en el 100% de las muestras analizadas. Sin embargo, realizamos únicamente el estudio descriptivo global debido a que no fue posible analizarlo más que en un conjunto pequeño de muestras de Sevilla, por lo que no es posible estudiar su evolución espacial.

### **2.1.5. Compuestos orgánicos traza**

Es importante mencionar, en primer lugar, que el número de muestras en las que se han determinado los compuestos orgánicos ha sido muy reducido, debido al procedimiento acumulativo de volumen (2 litros aproximadamente), teniendo en algunos casos un solo dato para algunas estaciones de muestreo. Por este motivo se ha realizado únicamente una representación de puntos simples, a modo de descriptiva, teniendo en cuenta que en las estaciones en las que se dispone de varios datos, se ha representado la mediana de los mismos. En los casos en que se han obtenido algunas concentraciones por debajo del límite de detección, se ha optado por representar el valor de la mitad del mismo.

En el caso de la estación de muestreo de Sevilla, no ha sido posible realizar las determinaciones de compuestos orgánicos. Para realizar estas determinaciones analíticas es necesario un gran volumen de muestra, aproximadamente dos litros, por lo que es necesario recogerlo con el



muestreador automático acumulativo. En el caso de Sevilla, el muestreador acumulativo utilizado durante el muestreo sistemático ha sido el pluviómetro, por lo que el volumen de muestra es bastante reducido, motivo por el cual no ha sido posible realizar la determinación de compuestos orgánicos en este punto de muestreo.

A continuación se muestran el estudio descriptivo global y la evolución espacial de los compuestos orgánicos analizados.

### ➤ Tris-cloroetilfosfato

PARÁMETRO (ng l <sup>-1</sup> )	TRIS- CLOROETIL- FOSFATO
<b>n</b>	7
<b>MEDIA</b>	370,8
<b>MEDIANA</b>	289,5
<b>MINIMO</b>	64,6
<b>MAXIMO</b>	944,5
<b>DE</b>	315,2
<b>DER (%)</b>	85,0
<b>Q 1</b>	183,8
<b>Q 3</b>	464,8
<b>P 98</b>	907,5
<b>P 95</b>	852,1
<b>P 90</b>	759,6
<b>P 5</b>	70,3
<b>%&gt;LOD</b>	100
<b>SK</b>	1,1
<b>KT</b>	0,7

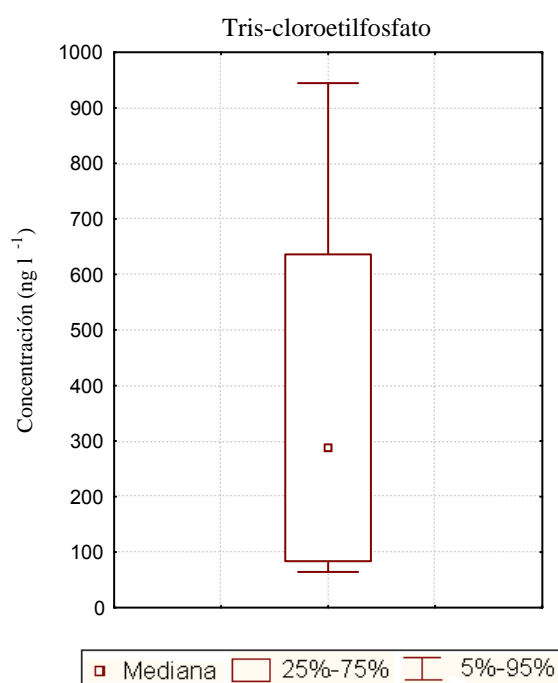
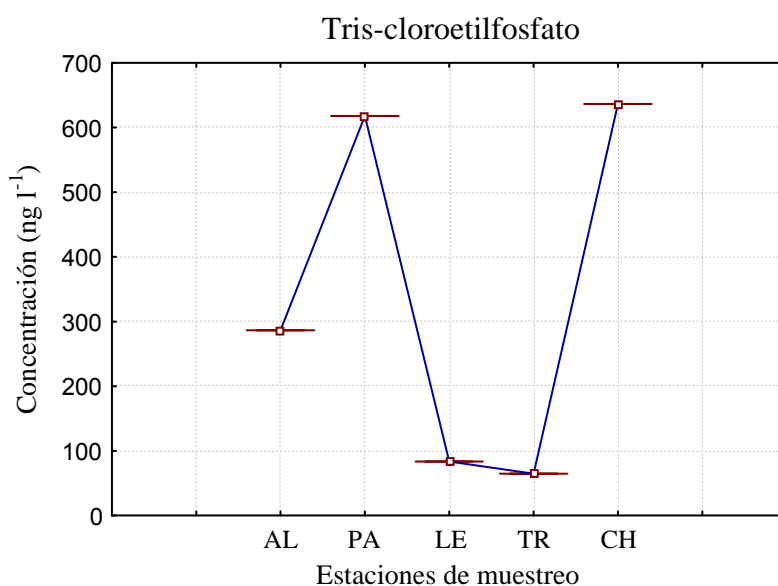


Figura III. 59. Estudio descriptivo global del tris-cloroetilfosfato.

El tris-cloroetilfosfato es el compuesto orgánico estudiado que se encuentra en mayor concentración. Es un compuesto orgánico utilizado como retardante de llama en materiales plásticos como el poliuretano que puede aparecer en efluentes de estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas. También se puede encontrar en zonas agrícolas donde los plásticos se utilizan en invernaderos. En el estuario del Río Guadalquivir para el periodo de estudio se ha encontrado una concentración máxima de este compuesto para las

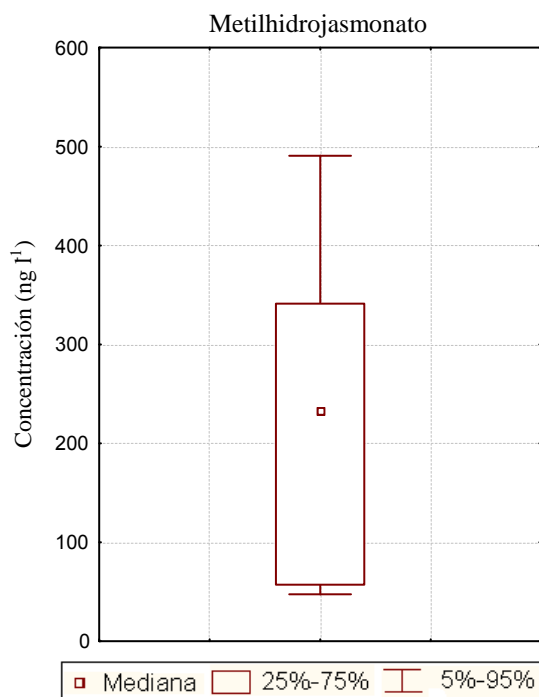
estaciones de Palomares del Río, de influencia urbana, y de Chipiona, en la cual predomina el cultivo de flores.



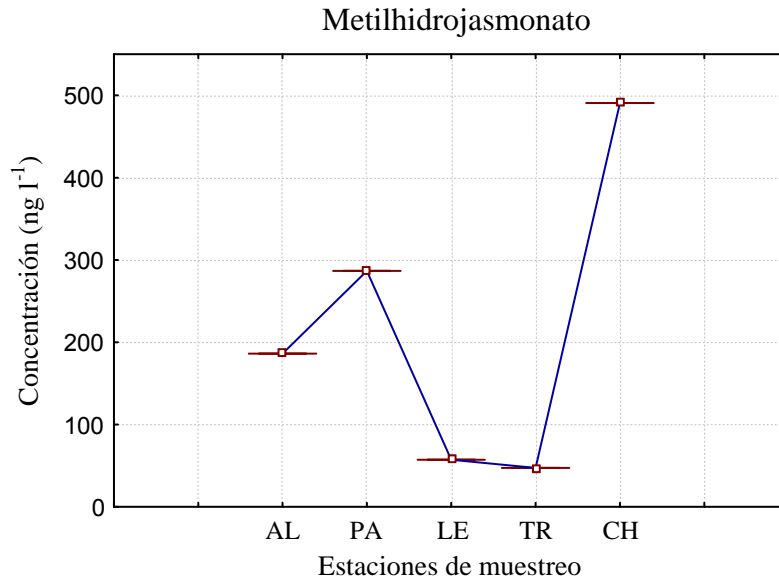
**Figura III.60.** Evolución espacial del tris-cloroetilfosfato.

### ➤ Metildihidrojasmonato

PARÁMETRO (ng l <sup>-1</sup> )	METIL- DIHIDRO- JASMONATO
<b>n</b>	7
<b>MEDIA</b>	220,2
<b>MEDIANA</b>	232,3
<b>MINIMO</b>	47,3
<b>MAXIMO</b>	490,8
<b>DE</b>	165,6
<b>DER (%)</b>	75,2
<b>Q 1</b>	74,7
<b>Q 3</b>	310,8
<b>P 98</b>	472,9
<b>P 95</b>	446,0
<b>P 90</b>	401,1
<b>P 5</b>	50,3
<b>%&gt;LOD</b>	100
<b>SK</b>	0,5
<b>KT</b>	-0,8



**Figura III. 61.** Estudio descriptivo global del metilhidrojasmonato.



**Figura III.62.** Evolución espacial del metildihidrojasmonato.

El metildihidrojasmonato es una fragancia utilizada normalmente en perfumería, por lo que cabe esperar una mayor concentración en las estaciones urbanas. En este caso obtenemos uno de los mayores valores en la zona de influencia urbana de Palomares del Rio. Sin embargo, la máxima concentración aparece en la estación de muestreo de Chipiona, donde se encuentra una gran extensión de cultivos de flores y empresas que las comercializan.

➤ **Dimetoato**

El dimetoato es un insecticida que actúa inhibiendo el funcionamiento de la enzima colinesterasa. Su comportamiento espacial muestra una disminución en la zona agrícola con respecto de la parte inicial del estuario, presentando valores relativamente elevados en todos los puntos de muestreo estudiados. En todos los puntos existen distintas variedades de cultivos, las cuales deben ser las fuentes principales de dimetoato.

PARÁMETRO (ng l <sup>-1</sup> )	DIME- TOATO
<b>n</b>	7
<b>MEDIA</b>	n.d.
<b>MEDIANA</b>	n.d.
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	101,6
<b>DE</b>	25,0
<b>DER (%)</b>	38,9
<b>Q 1</b>	n.d.
<b>Q 3</b>	n.d.
<b>P 98</b>	101,4
<b>P 95</b>	101,1
<b>P 90</b>	100,7
<b>P 5</b>	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	29
<b>SK</b>	1,2
<b>KT</b>	-0,8

n.d: No detectado

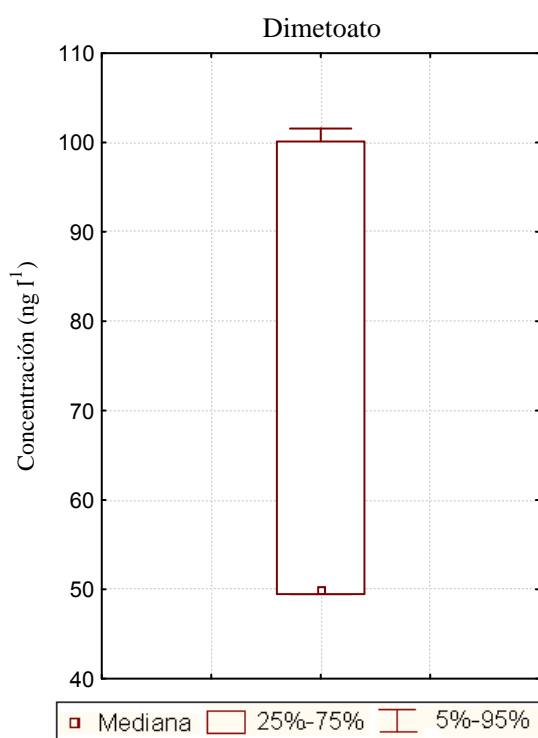


Figura III. 63. Estudio descriptivo global del dimetoato.

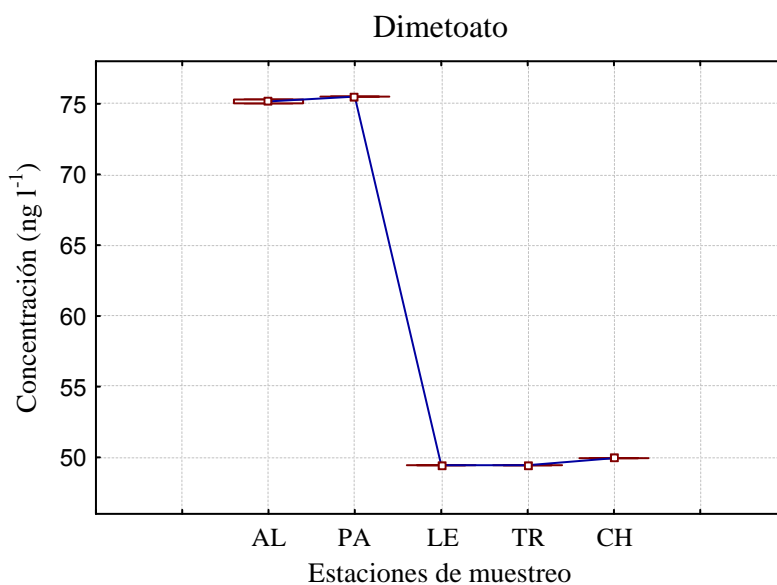
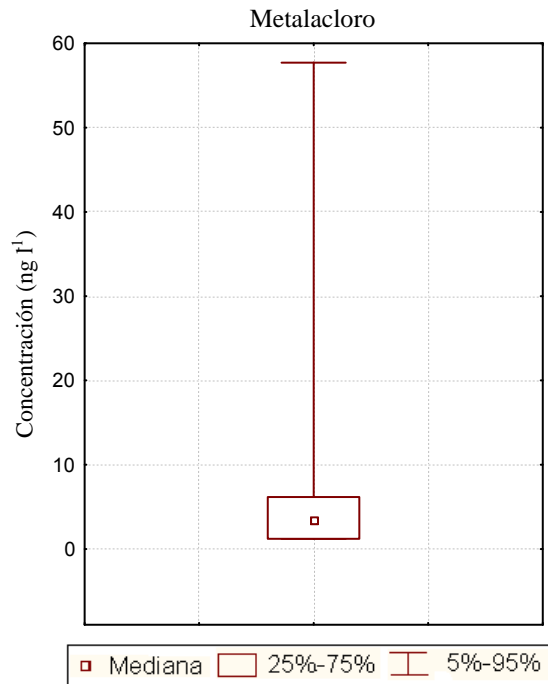


Figura III.64. Evolución espacial del dimetoato.

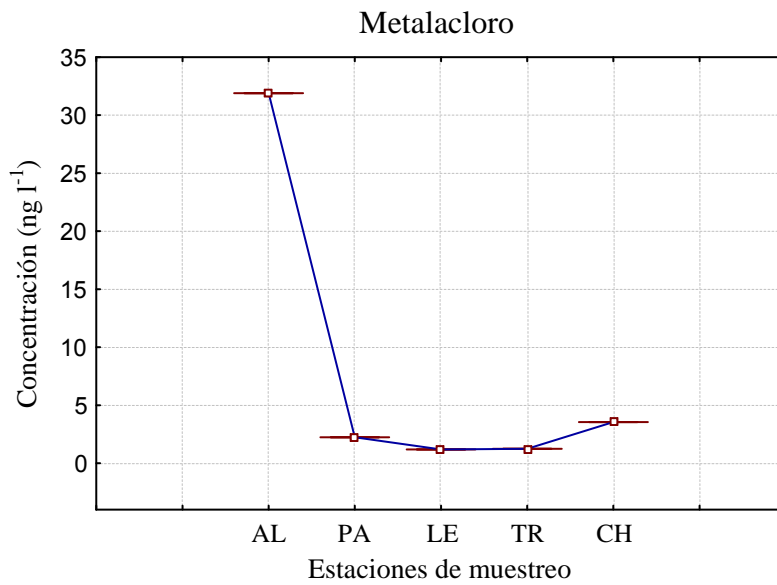
➤ **Metalcloro**

PARÁMETRO (ng l <sup>-1</sup> )	METALACLORO
<b>n</b>	7
<b>MEDIA</b>	10,6
<b>MEDIANA</b>	3,3
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	57,7
<b>DE</b>	20,8
<b>DER (%)</b>	196,1
<b>Q 1</b>	n.d.
<b>Q 3</b>	4,9
<b>P 98</b>	51,5
<b>P 95</b>	42,2
<b>P 90</b>	26,8
<b>P 5</b>	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	57
<b>SK</b>	2,6
<b>KT</b>	6,8



n.d: No detectado

**Figura III. 65.** Estudio descriptivo global del metalcloro.



**Figura III.66.** Evolución espacial del metalcloro.

➤ **Alacloro**

PARÁMETRO (ng l <sup>-1</sup> )	ALACLORO
n	7
MEDIA	6,3
MEDIANA	5,4
MINIMO	1,4
MAXIMO	21,9
DE	7,2
DER (%)	114,1
Q 1	1,5
Q 3	6,3
P 98	20,0
P 95	17,2
P 90	12,6
P 5	1,4
%>LOD	100
SK	2,1
KT	4,9

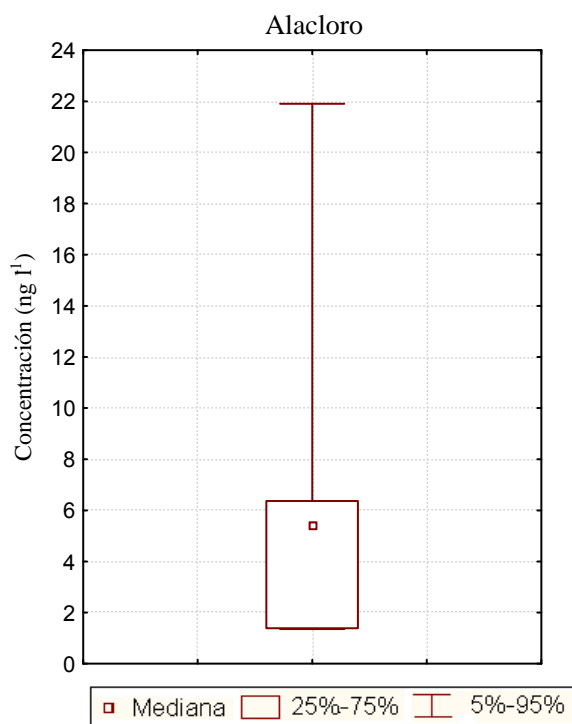


Figura III. 67. Estudio descriptivo global del alacloro.

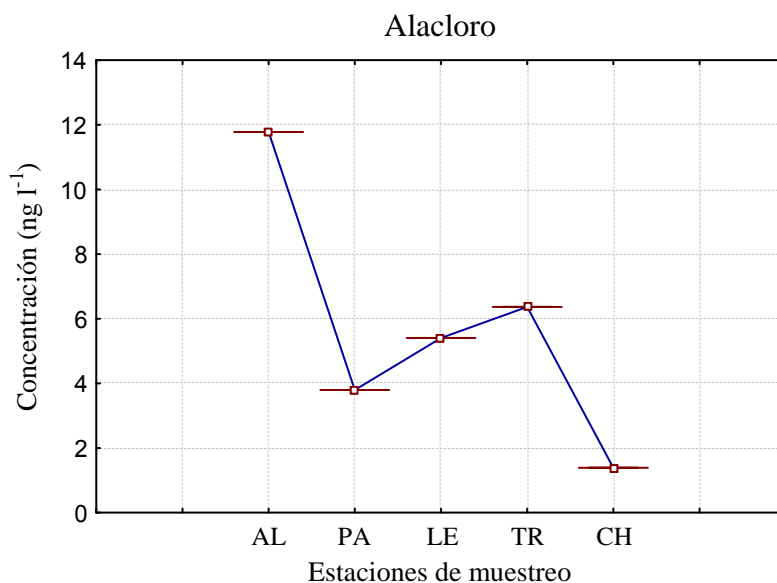
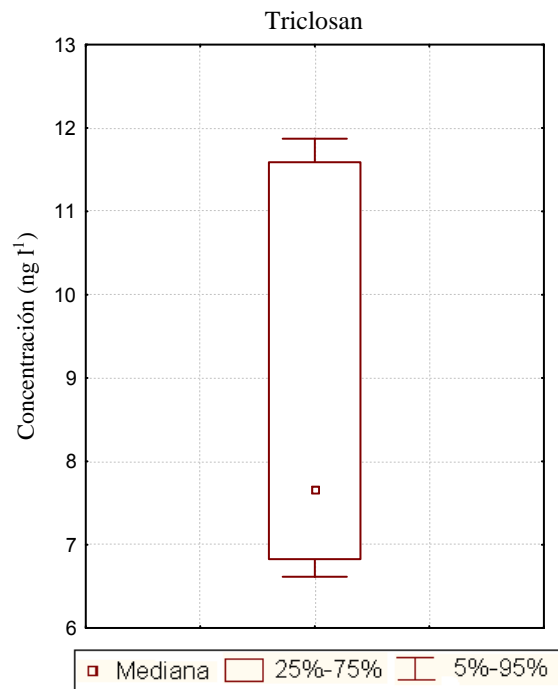


Figura III.68. Evolución espacial del metalacloro y alacloro.

En el caso de los herbicidas de la familia de las cloroacetanilidas (metalacloro y alacloro) se observa un comportamiento distinto para los dos compuestos seleccionados, si bien los dos se caracterizan por presentar una concentración muy elevada en la primera estación de muestreo, en la cual podemos suponer que se utilizan estos herbicidas para combatir las malezas<sup>27</sup>.

➤ **Triclosan**

PARÁMETRO (ng l <sup>-1</sup> )	TRICLOSAN
<b>n</b>	7
<b>MEDIA</b>	8,7
<b>MEDIANA</b>	7,7
<b>MINIMO</b>	6,6
<b>MAXIMO</b>	11,9
<b>DE</b>	2,2
<b>DER (%)</b>	25,3
<b>Q 1</b>	7,1
<b>Q 3</b>	10,2
<b>P 98</b>	11,8
<b>P 95</b>	11,8
<b>P 90</b>	11,7
<b>P 5</b>	6,7
<b>%&gt;LOD</b>	100
<b>SK</b>	0,8
<b>KT</b>	-1,3



**Figura III. 69.** Estudio descriptivo global del triclosan.

El triclosan es un compuesto aplicado como bactericida y antifúngico, que está relacionado con la higiene personal y los productos detergentes empleados como limpiahogares. Como se puede observar en la gráfica, las concentraciones de triclosan son máximas en la zona inicial, afectada por la población de Alcalá del Río y en la zona de Chipiona. En cambio, existe un descenso en la zona central, presentando el mínimo en la zona agrícola de Lebrija.

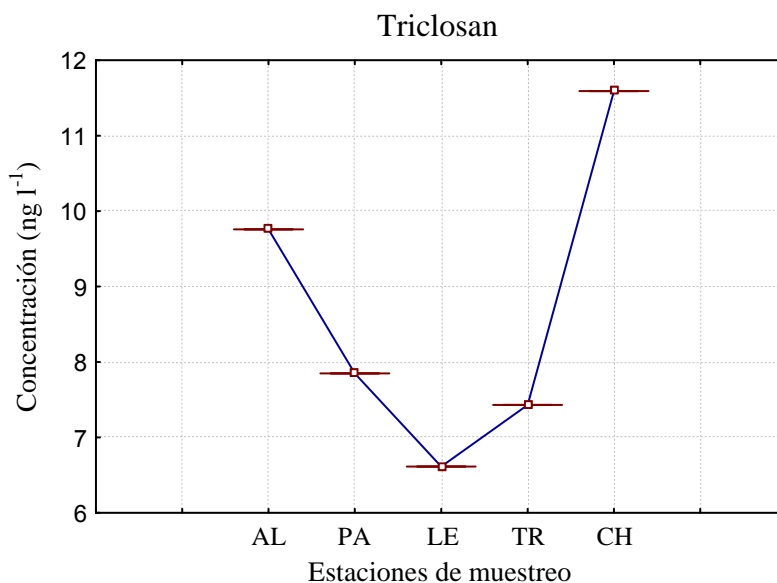


Figura III. 70. Evolución espacial del triclosan.

➤ **Simazina**

PARÁMETRO (ng l <sup>-1</sup> )	SIMAZINA
n	7
MEDIA	7,2
MEDIANA	8,6
MINIMO	n.d.
MAXIMO	11,2
DE	3,9
DER (%)	53,9
Q 1	n.d.
Q 3	10,5
P 98	11,2
P 95	11,2
P 90	11,1
P 5	n.d.
%>LOD	57
SK	-0,2
KT	-2,6

n.d.: No detectado

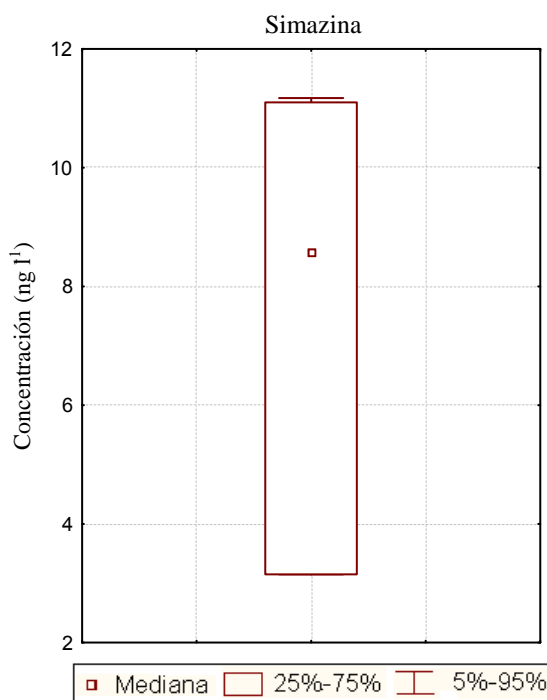


Figura III. 71. Estudio descriptivo global de la simazina.



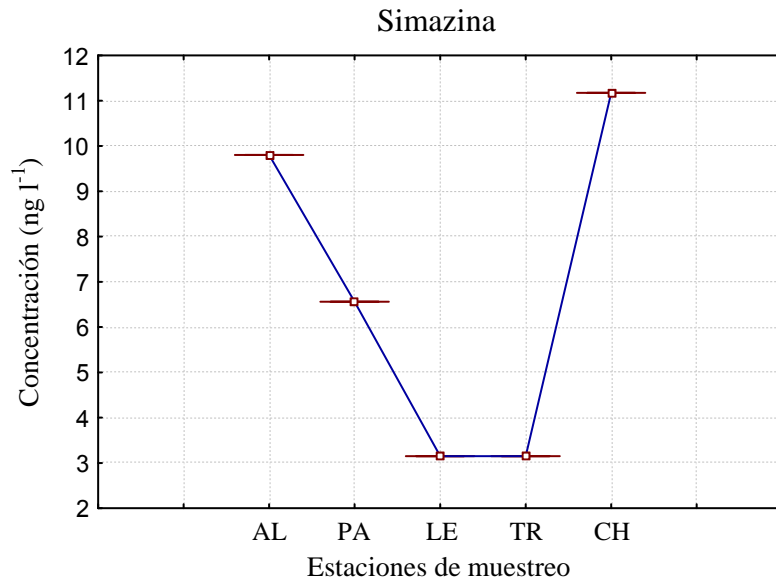
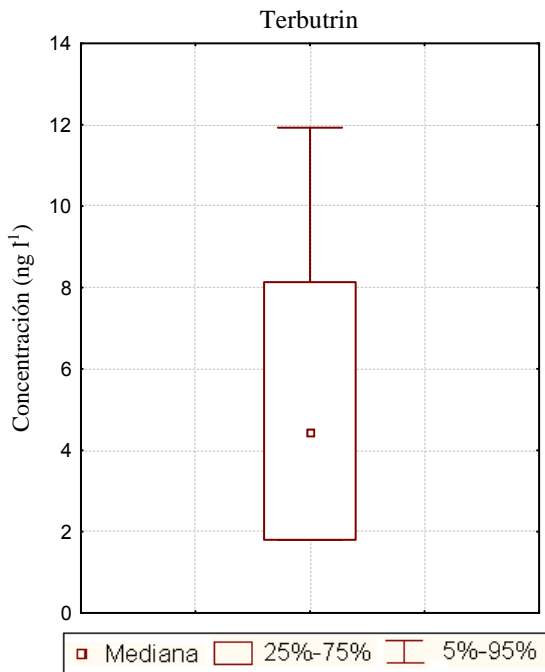


Figura III.72. Evolución espacial de la simazina.

➤ Terbutrin

PARÁMETRO (ng l <sup>-1</sup> )	TERBUTRIN
n	7
MEDIA	5,0
MEDIANA	4,4
MINIMO	n.d.
MAXIMO	11,9
DE	3,8
DER (%)	76,7
Q 1	n.d.
Q 3	6,7
P 98	11,5
P 95	10,8
P 90	9,7
P 5	n.d.
%>LOD	57
SK	1,1
KT	0,3



n.d: No detectado

Figura III. 73. Estudio descriptivo global del terbutrin.

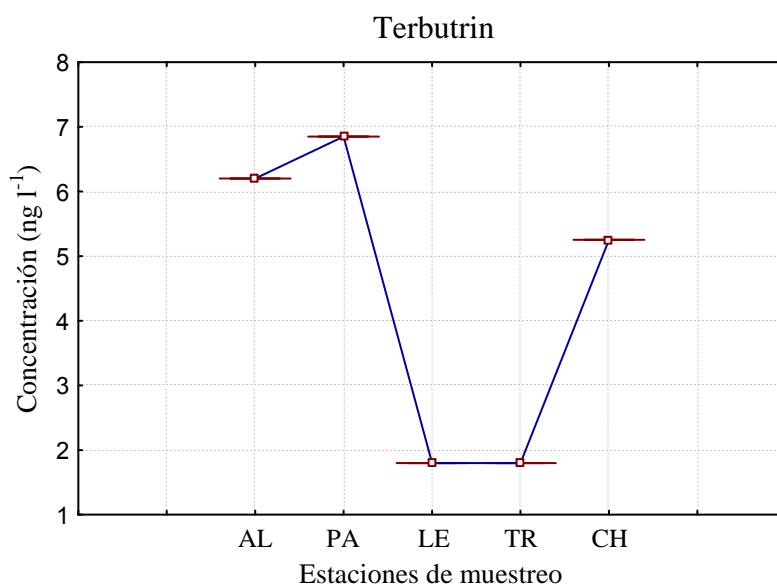


Figura III.74. Evolución espacial del terbutrin.

➤ **Atrazina**

PARÁMETRO (ng l <sup>-1</sup> )	ATRAZINA
<b>n</b>	7
<b>MEDIA</b>	4,3
<b>MEDIANA</b>	4,1
<b>MINIMO</b>	3,1
<b>MAXIMO</b>	5,5
<b>DE</b>	0,9
<b>DER (%)</b>	22,3
<b>Q 1</b>	3,6
<b>Q 3</b>	5,0
<b>P 98</b>	5,5
<b>P 95</b>	5,5
<b>P 90</b>	5,5
<b>P 5</b>	3,3
<b>%&gt;LOD</b>	100
<b>SK</b>	0,5
<b>KT</b>	-1,4

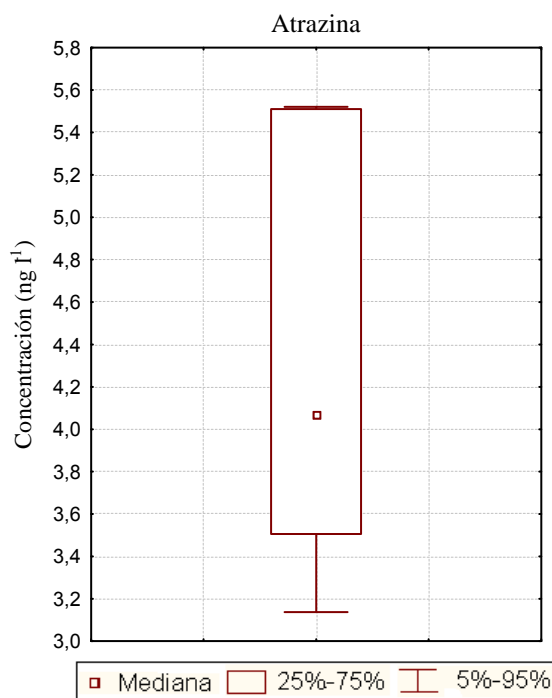
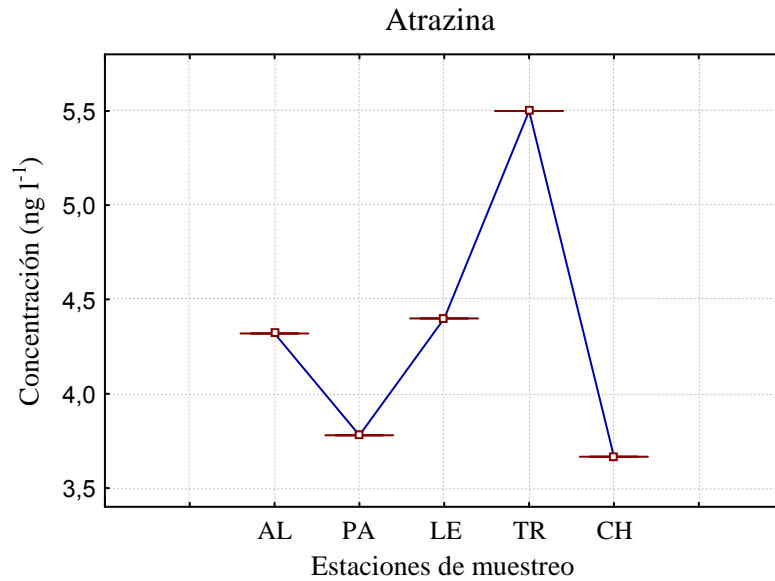


Figura III. 75. Estudio descriptivo global de la atrazina.



**Figura III.76.** Evolución espacial de la atrazina.

Se han estudiado tres plaguicidas triazínicos, que se pueden dividir en dos grupos a la vista de su comportamiento en el estuario del Río Guadalquivir.

Por un lado están la simazina<sup>28</sup> y terbutrin, que presentan su mayor nivel de concentración en la zona inicial y en la final del estuario. En la estación urbana aparecen con valores intermedios en el caso de la simazina y superiores en el caso del terbutrin, mientras que los valores mínimos aparecen en la zona central. Los elevados valores encontrados en la estación de Alcalá del Río se pueden corresponder a la presencia de cultivos experimentales de frutales en los alrededores de esta estación de muestreo.

La atrazina<sup>29</sup>, la otra triazina analizada presenta un comportamiento diferente, mostrando concentraciones máximas en la zona de Trebujena, cercana a la desembocadura, y concentraciones mínimas en las zonas de influencia urbana y marina.

### ➤ **Cafeína**

La cafeína es un alcaloide del grupo de las xantinas, sólido cristalino, blanco y de sabor amargo, que actúa como una droga psicoactiva y estimulante.

PARÁMETRO (ng l <sup>-1</sup> )	CAFEÍNA
<b>n</b>	7
<b>MEDIA</b>	6,1
<b>MEDIANA</b>	5,8
<b>MINIMO</b>	3,8
<b>MAXIMO</b>	8,9
<b>DE</b>	2,0
<b>DER (%)</b>	32,8
<b>Q 1</b>	4,8
<b>Q 3</b>	7,3
<b>P 98</b>	8,9
<b>P 95</b>	8,8
<b>P 90</b>	8,7
<b>P 5</b>	3,9
<b>%&gt;LOD</b>	100
<b>SK</b>	0,4
<b>KT</b>	-1,1

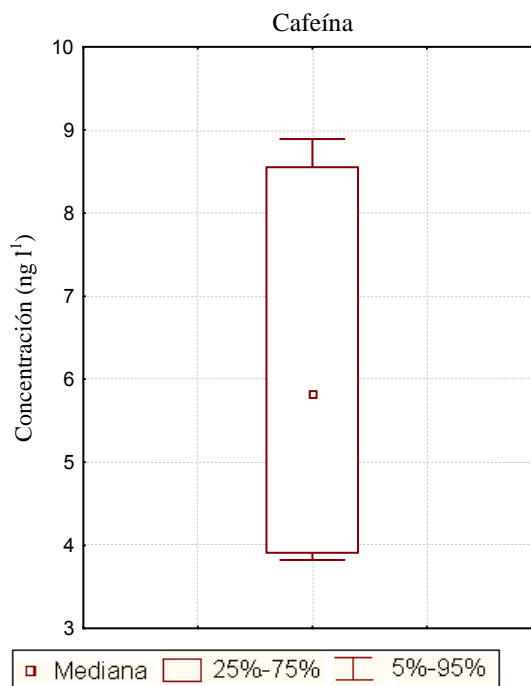


Figura III. 77. Estudio descriptivo global de la cafeína.

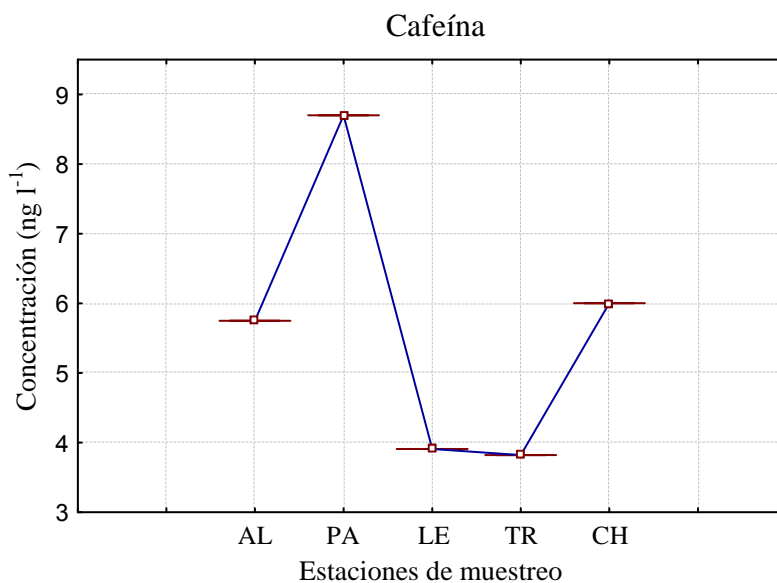


Figura III. 78. Evolución espacial de la cafeína.

El comportamiento de la cafeína está muy relacionado con la actividad urbana en las cercanías de los puntos de muestreo, ya que tiene importante presencia en los efluentes de EDARs. Por ello ha sido utilizada como trazador de contaminación urbana. Así pues, se puede observar como sus niveles son mayores en los puntos de muestreo cercanos a asentamientos de población.

En cambio, se puede comprobar que su concentración es muy inferior en la zona agrícola.

### ➤ **Lindano**

El lindano es un insecticida organoclorado cuyo uso está prohibido en la agricultura. Es una sustancia relativamente volátil y persistente que puede migrar a largas distancias a través del aire, en forma de vapores o adherida a las partículas del suelo o sedimentos<sup>30</sup>.

La concentración de lindano presenta valores inferiores al límite de detección en todos los casos, siendo éste de 3,0 ng l<sup>-1</sup>. El hecho de que su concentración se encuentre por debajo del límite de detección se explica por la prohibición en su uso, así como la implementación de medidas en zonas afectadas por el mismo.

### ➤ **Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)**

Por otro lado, en un conjunto de otras 6 muestras diferentes, se determinaron una serie de 15 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs), obteniéndose en todos los casos valores iguales o inferiores al límite de detección (0,04 ng l<sup>-1</sup>). Los PAHs determinados fueron los siguientes: Fluoranteno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno, Benzo[g,h,i]perileno, Indeno[1,2,3-c,d]pireno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Pireno, Benzo[a]antraceno, Criseno, Dibenzo[a,h]antraceno y Naftaleno.

## **2.2. Partículas sedimentables**

Una vez conocidos los resultados correspondientes al agua de lluvia (deposición húmeda), se presentan a continuación los resultados obtenidos para las precipitaciones atmosféricas de deposición seca, es decir, las partículas sedimentables. De igual modo que en el agua de lluvia, realizaremos en primer lugar el estudio descriptivo global, y a continuación llevaremos a cabo el estudio de la evolución espacial.

### 2.2.1. Niveles de inmisión

PARÁMETRO	Nivel de Inmisión (mg m <sup>-2</sup> día <sup>-1</sup> )
n	124
MEDIA	68,72
MEDIANA	46,84
MINIMO	5,45
MAXIMO	510,60
DE	74,41
DER (%)	108,3
Q 1	29,90
Q 3	77,39
P 98	329,41
P 95	172,43
P 90	129,91
P 5	14,87
SK	3,4
KT	14,0

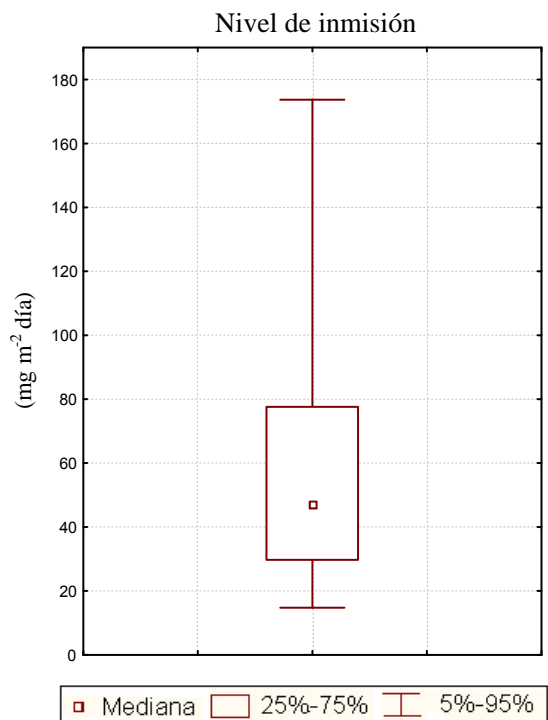


Figura III. 79. Estudio descriptivo global del nivel de inmisión.

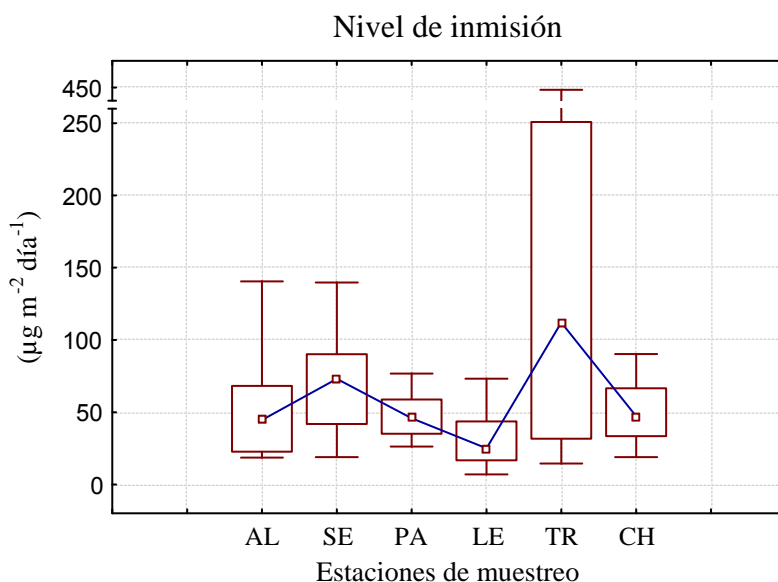


Figura III. 80. Evolución espacial del nivel de inmisión.

En la Figura III.79 se presenta el estudio descriptivo global de los niveles de inmisión, mientras que en la Figura III.80 podemos observar la evolución espacial de los mismos. Podemos observar que los mayores niveles de

inmisión aparecen en la estación de muestreo de Trebujena, zona cercana a la desembocadura, en la cual podemos intuir que aparece una fuente puntual de partículas sedimentables. Las observaciones realizadas en esta zona nos llevan a pensar que la gran dispersión de los resultados, así como los altos valores medios obtenidos, se deben al paso continuo de camiones dentro de la zona de muestreo, es decir, dentro de la piscifactoría. La siguiente zona en la que obtenemos los mayores niveles de inmisión es la zona urbana de Sevilla, los cuales pueden relacionarse con actividades industriales y antropogénicas como las que hemos mencionado anteriormente, mientras que los valores mínimos aparecen en la zona agrícola de Lebrija.

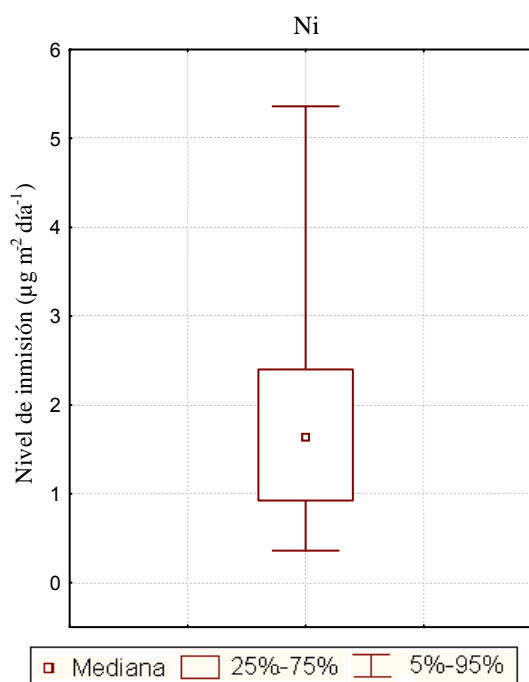
### **2.2.2. Metales y metaloides. Contenidos totales**

En el caso de los contenidos totales de los metales presentes en las partículas sedimentables, estos han sido determinados en las estaciones de muestreo de Alcalá del Río, Palomares del Río, Lebrija y Trebujena. No han sido determinados en las partículas sedimentables de la zona urbana de Sevilla debido a que en esta estación de muestreo se empleó el captador estándar de partículas sedimentables, y no el captador automático usado en el resto de estaciones. El captador estándar de partículas sedimentables recoge la deposición total, es decir, la deposición seca y la deposición húmeda, mientras que los captadores automáticos recogen únicamente las partículas de deposición seca. Consideramos que el contenido metálico debe variar en las partículas sedimentables recogidas con ambos muestreadores, ya que en unas se podrá solubilizar una fracción (en el caso de periodos húmedos) y en el otro no. Por este motivo se ha decidido realizar la evolución espacial de las partículas de deposición seca, y no compararlas con la deposición total recogida en Sevilla.

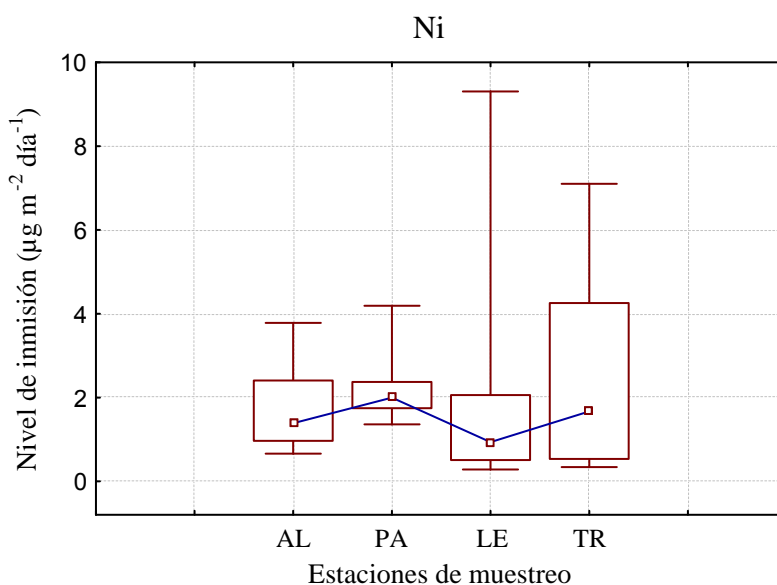
En el caso de los metales en las partículas sedimentables, la mayoría se corresponden con un perfil de concentraciones bastante parecido, por lo que se producen variaciones repetitivas. Debido a esto, representaremos únicamente algunos de ellos, indicando en cada caso cuáles son los metales que presentan un perfil similar.

➤ **Níquel**

PARÁMETRO ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ )	Ni
<b>n</b>	48
<b>MEDIA</b>	2,05
<b>MEDIANA</b>	1,64
<b>MINIMO</b>	0,28
<b>MAXIMO</b>	9,31
<b>DE</b>	1,78
<b>DER (%)</b>	86,6
<b>Q 1</b>	0,94
<b>Q 3</b>	2,37
<b>P 98</b>	7,24
<b>P 95</b>	5,15
<b>P 90</b>	3,90
<b>P 5</b>	0,39
<b>%&gt;LOD</b>	100
<b>SK</b>	2,1
<b>KT</b>	5,8



**Figura III. 81.** Estudio descriptivo global del níquel.



**Figura III. 82.** Evolución espacial del níquel.

En el caso del níquel, observamos que el máximo aparece en la zona de influencia urbana de Palomares del Río, y el mínimo en la zona agrícola de Lebrija. Las estaciones de muestreo de Alcalá del Río y de Trebujena



presentan valores intermedios a las otras dos, observando mayores niveles de inmisión en la zona marina que en la estación de fondo. Podemos observar que la mayor dispersión se produce en el punto de muestreo de Trebujena, seguido del de Lebrija.

La evolución espacial del níquel en las partículas sedimentables es similar al obtenido en el caso del agua de lluvia, salvando las diferencias de los puntos de muestreo.

Este perfil de concentraciones se repite para la mayoría de metales analizados. Así, los metales que presentan una evolución espacial idéntica son el berilio, aluminio, titanio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, cobre, cinc, arsénico, plata, cadmio, antimonio, bario, plomo, cesio, talio, torio y uranio.

El estroncio presenta un perfil muy similar, con la diferencia de que los niveles de inmisión de la estación de Trebujena son los más elevados.

En el caso del molibdeno, la mayoría de los valores detectados corresponden a la zona de influencia urbana de Palomares del Río, ya que en el resto de estaciones la mayoría de valores se encuentran por debajo del límite de detección.

- **Estudio descriptivo global de metales y metaloides con evolución espacial similar al níquel**

Se muestra a continuación el estudio descriptivo global de los metales y metaloides presentes en las partículas sedimentables, los cuales presentan una evolución espacial muy similar a la del níquel. Los perfiles son repetitivos, motivo por el cual no han sido mostrados.

**Tabla III.2.** Parámetros del estudio descriptivo global de algunos metales y metaloides.

<b>PARÁMETRO</b> ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ )	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Sr</b>	<b>Ba</b>
<b>n</b>	48	48	48	48	48	48
<b>MEDIA</b>	1883,8	1129,8	186,14	26,07	18,39	12,63
<b>MEDIANA</b>	1320,4	814,6	131,48	21,13	7,42	3,75
<b>MINIMO</b>	214,3	133,4	18,51	2,88	0,26	n.d.
<b>MAXIMO</b>	9903	5469	929,8	109,8	213,7	148,7
<b>DE</b>	1961	1098	185,0	22,1	36,1	25,6
<b>DER (%)</b>	104,1	97,2	99,39	84,73	196,14	202,37
<b>Q 1</b>	765,2	429,1	66,78	11,31	4,68	n.d.
<b>Q 3</b>	2117	1268	201,20	34,14	13,29	11,98
<b>P 98</b>	7898	4216	676,80	86,88	115,43	82,85
<b>P 95</b>	6028	3367	560,40	68,71	87,23	48,58
<b>P 90</b>	3908	2474	450,84	53,38	26,15	35,81
<b>P 5</b>	290,6	176,3	25,93	4,91	0,91	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	100	100	100	100	100	60
<b>SK</b>	2,46	2,14	2,15	1,86	4,17	3,83
<b>KT</b>	6,67	5,15	5,29	4,07	19,40	17,56

<b>PARÁMETRO</b> ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ )	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>	<b>Co</b>	<b>As</b>
<b>n</b>	48	48	48	48	48	48
<b>MEDIA</b>	11,85	6,89	5,18	4,37	0,71	0,40
<b>MEDIANA</b>	5,08	5,52	3,58	3,26	0,46	0,31
<b>MINIMO</b>	n.d.	1,47	0,19	0,63	0,09	n.d.
<b>MAXIMO</b>	74,62	54,38	22,75	15,13	3,77	1,31
<b>DE</b>	17,33	7,72	5,07	3,65	0,71	0,38
<b>DER (%)</b>	146,3	112,0	97,9	83,6	100,4	93,6
<b>Q 1</b>	n.d.	2,98	1,34	1,39	0,28	0,07
<b>Q 3</b>	17,34	8,50	8,30	6,47	0,83	0,62
<b>P 98</b>	62,29	16,87	21,71	12,80	2,93	1,26
<b>P 95</b>	47,97	12,55	11,85	12,00	1,97	1,18
<b>P 90</b>	36,01	10,31	10,35	8,92	1,56	0,95
<b>P 5</b>	n.d.	1,76	0,43	0,88	0,14	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	60	100	100	100	100	83
<b>SK</b>	2,0	5,1	1,7	1,1	2,5	0,9
<b>KT</b>	3,8	31,5	3,5	0,7	7,6	-0,1

n.d.: No detectado

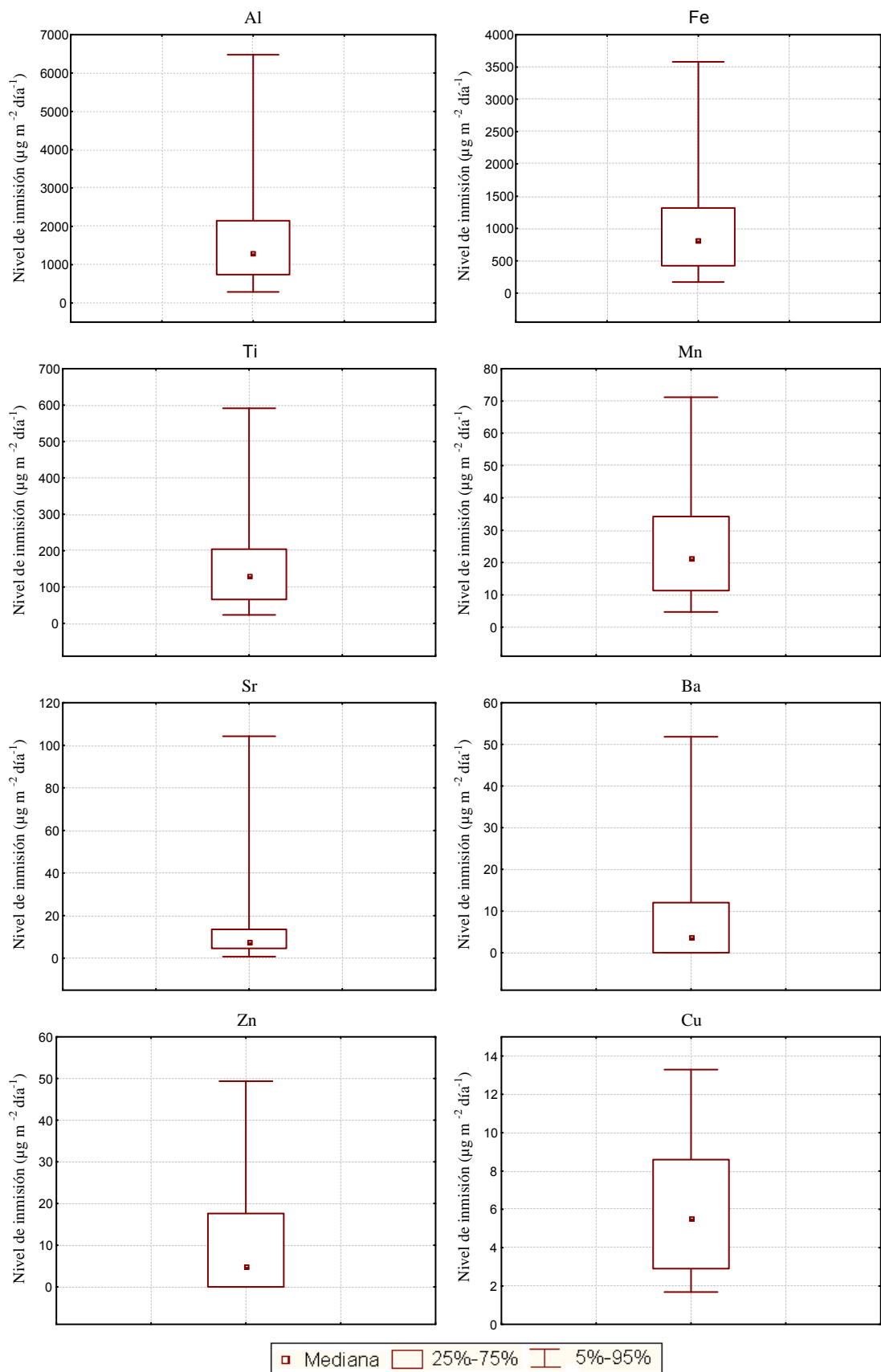
**Tabla III.2.** (Cont.) Parámetros del estudio descriptivo global de algunos metales y metaloides.

<b>PARÁMETRO</b> ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ )	<b>Th</b>	<b>Mo</b>	<b>Cs</b>	<b>Sb</b>	<b>U</b>
<b>n</b>	48	48	48	48	48
<b>MEDIA</b>	0,40	0,22	0,20	0,19	0,14
<b>MEDIANA</b>	0,26	n.d.	0,14	0,10	0,08
<b>MINIMO</b>	0,03	n.d.	0,02	0,01	0,01
<b>MAXIMO</b>	2,39	1,09	1,25	0,89	1,13
<b>DE</b>	0,46	0,36	0,23	0,21	0,20
<b>DER (%)</b>	115,9	163,3	118,1	110,7	141,32
<b>Q 1</b>	0,14	n.d.	0,07	0,04	0,04
<b>Q 3</b>	0,44	0,44	0,22	0,27	0,13
<b>P 98</b>	1,89	1,09	0,94	0,65	0,76
<b>P 95</b>	1,21	0,97	0,64	0,62	0,48
<b>P 90</b>	0,81	0,84	0,40	0,47	0,24
<b>P 5</b>	0,05	n.d.	0,03	0,01	0,02
<b>%&gt;LOD</b>	100	33	100	100	100
<b>SK</b>	2,7	1,3	3,0	1,6	3,56
<b>KT</b>	8,6	0,3	10,1	2,2	14,55

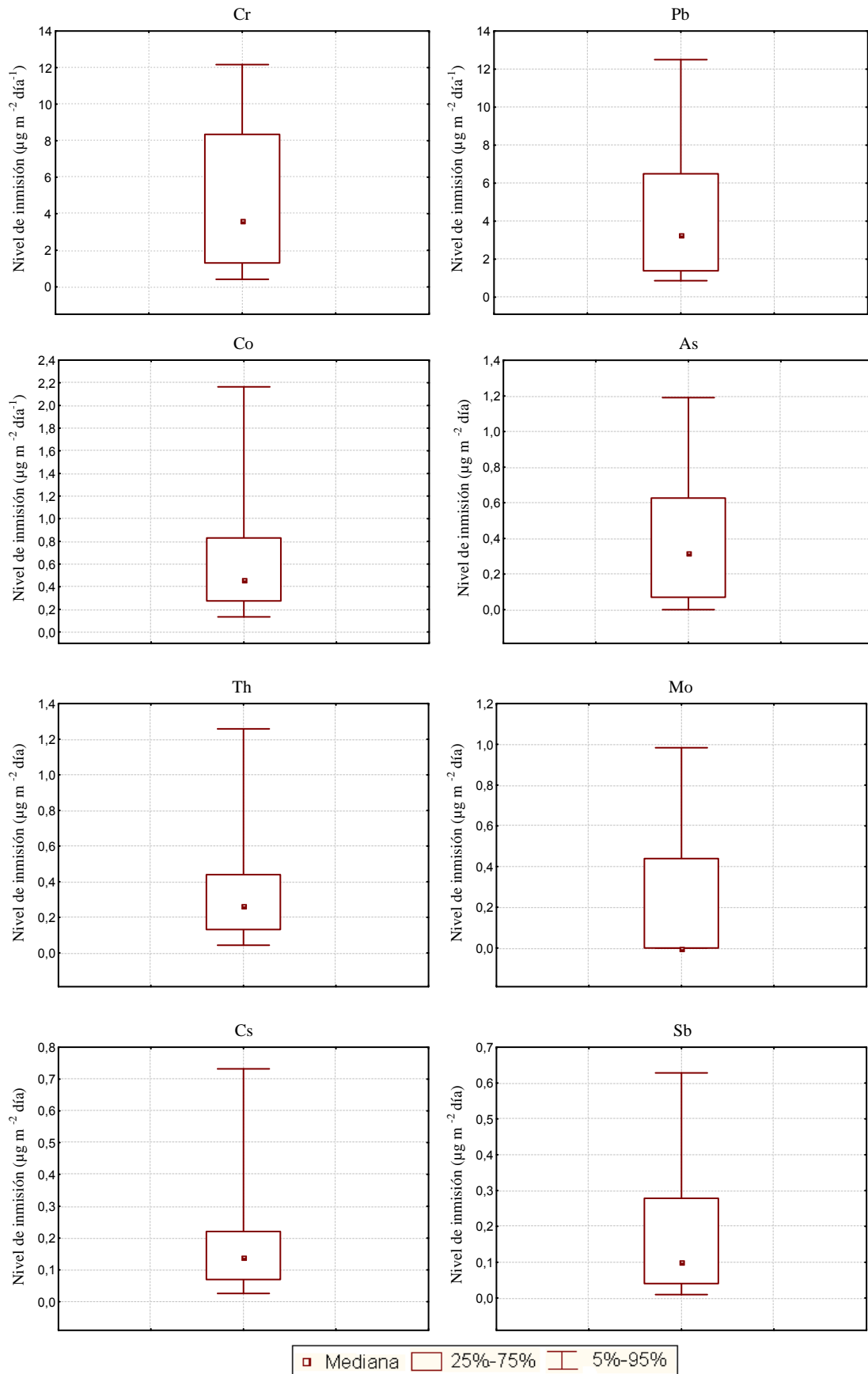
<b>PARÁMETRO</b> ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ )	<b>Be</b>	<b>Cd</b>	<b>Ag</b>	<b>Tl</b>	<b>Se</b>
<b>n</b>	48	48	48	48	48
<b>MEDIA</b>	0,06	0,06	0,03	0,02	n.d.
<b>MEDIANA</b>	0,04	0,03	0,02	0,02	n.d.
<b>MINIMO</b>	0,01	0,01	n.d.	0,003	n.d.
<b>MAXIMO</b>	0,31	0,29	0,10	0,13	n.d.
<b>DE</b>	0,06	0,06	0,03	0,03	-
<b>DER</b>	100,69	102,31	88,12	104,22	-
<b>Q 1</b>	0,03	0,02	0,01	0,01	n.d.
<b>Q 3</b>	0,06	0,08	0,06	0,03	n.d.
<b>P 98</b>	0,23	0,20	0,09	0,11	n.d.
<b>P 95</b>	0,20	0,18	0,09	0,07	n.d.
<b>P 90</b>	0,10	0,13	0,08	0,06	n.d.
<b>P 5</b>	0,01	0,01	n.d.	0,004	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	100	100	98	100	0
<b>SK</b>	2,68	2,05	0,71	2,48	-
<b>KT</b>	7,85	4,77	-0,84	7,21	-

n.d.: No detectado

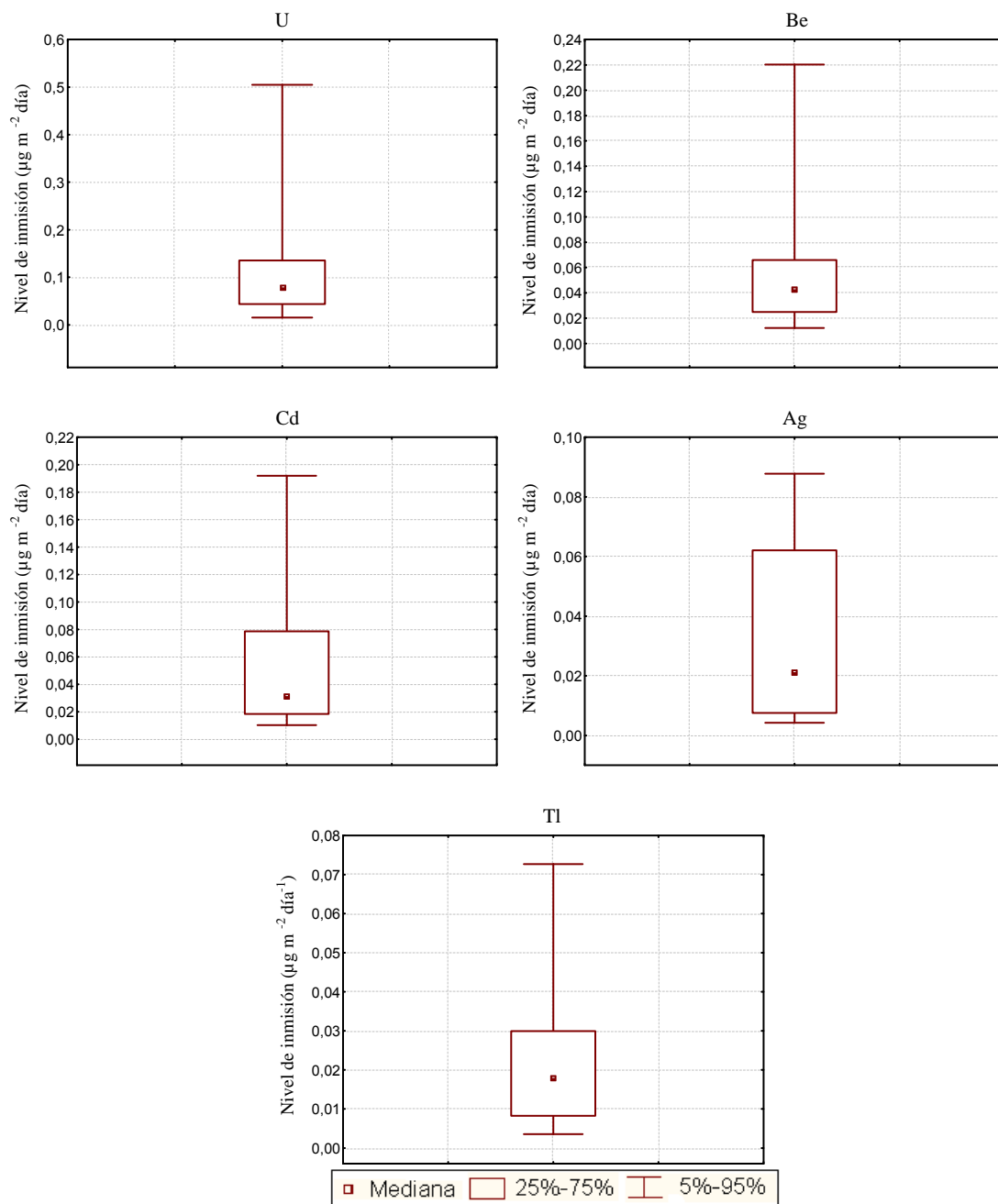
Tras conocer los parámetros correspondientes al estudio descriptivo global, a continuación podemos ver los diagramas box-plot que representan a dicho estudio.



**Figura III. 83.** Diagramas box-plot del estudio descriptivo global de algunos metales y metaloides.



**Figura III. 83. (Cont)** Diagramas box-plot del estudio descriptivo global de algunos metales y metaloides.



**Figura III. 83.** (Cont) Diagramas box-plot del estudio descriptivo global de algunos metales y metaloides.

➤ **Boro**

En la Figura III.84 se muestra el estudio descriptivo global del boro, mientras que en la Figura III.85 se representa su evolución espacial.

PARÁMETRO ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ )	B
n	48
MEDIA	28,35
MEDIANA	1,60
MINIMO	n.d.
MAXIMO	510,2
DE	96,8
DER (%)	341,67
Q 1	0,43
Q 3	5,33
P 98	351,98
P 95	215,82
P 90	23,70
P 5	n.d.
%>LOD	81
SK	4,04
KT	16,11

n.d.: No detectado

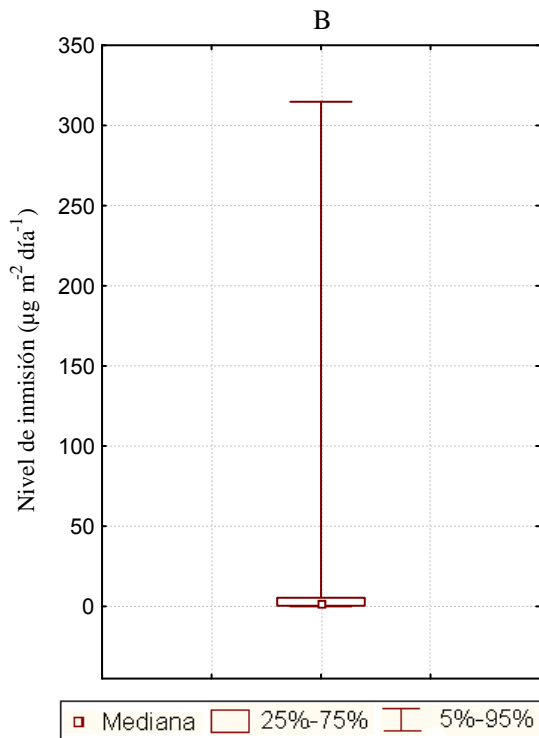


Figura III. 84. Estudio descriptivo global del boro.

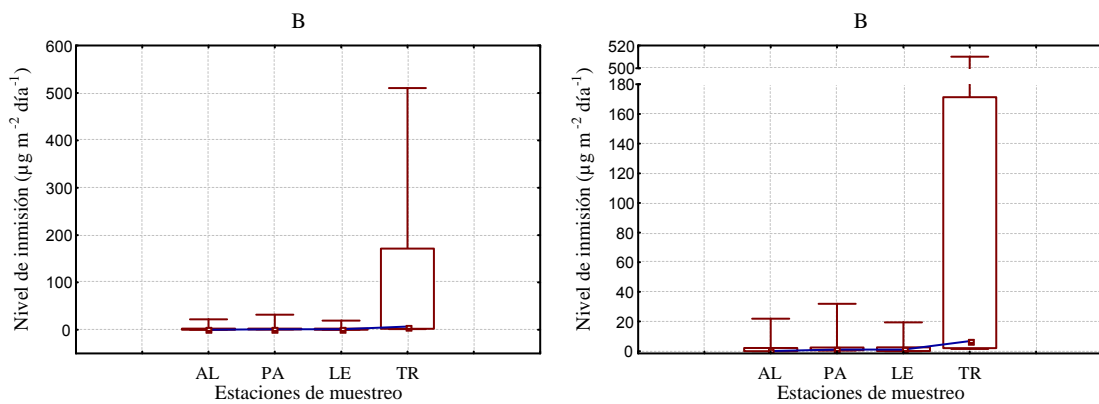


Figura III. 85. Evolución espacial del boro.

La evolución espacial del boro es diferente a las anteriores, ya que en este caso se observa un aumento muy brusco al acercarnos a la desembocadura (Trebujena). Los niveles de inmisión de las estaciones de Palomares del Río y Lebrija son bastante más bajos y muy similares, mientras que el mínimo aparece en la estación de Alcalá del Río. Podemos suponer que este aumento tan brusco se debe a la resuspensión de las partículas de tierra y polvo que realizan los camiones que se encuentran en la piscifactoría. Los

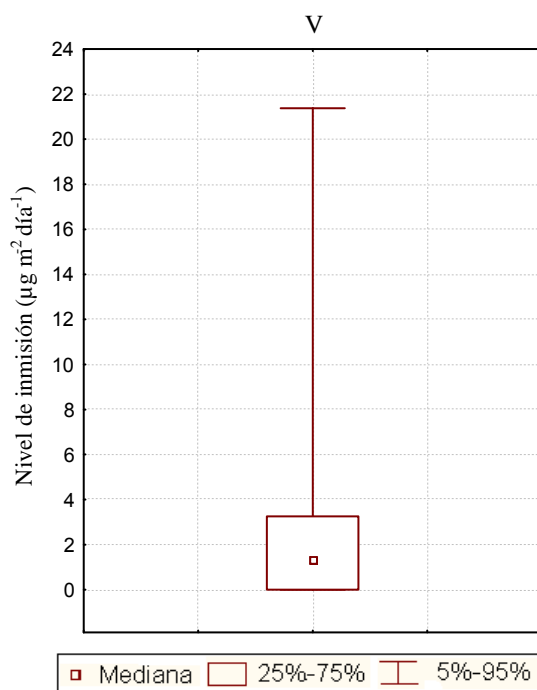
elementos boro y estroncio son los que presentan los máximos más acusados en la estación de muestreo de Trebujena.

En el caso del agua de lluvia el perfil de concentraciones no coincide con el de las partículas sedimentables, ya que en las estaciones de Palomares del Río, Lebrija y Trebujena se obtienen valores medios cercanos al límite de detección.

➤ **Vanadio**

PARÁMETRO ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ )	V
<b>n</b>	48
<b>MEDIA</b>	3,63
<b>MEDIANA</b>	1,31
<b>MINIMO</b>	n.d.
<b>MAXIMO</b>	32,66
<b>DE</b>	6,61
<b>DER (%)</b>	182,0
<b>Q 1</b>	n.d.
<b>Q 3</b>	3,25
<b>P 98</b>	24,18
<b>P 95</b>	18,42
<b>P 90</b>	9,44
<b>P 5</b>	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	73
<b>SK</b>	3,0
<b>KT</b>	9,3

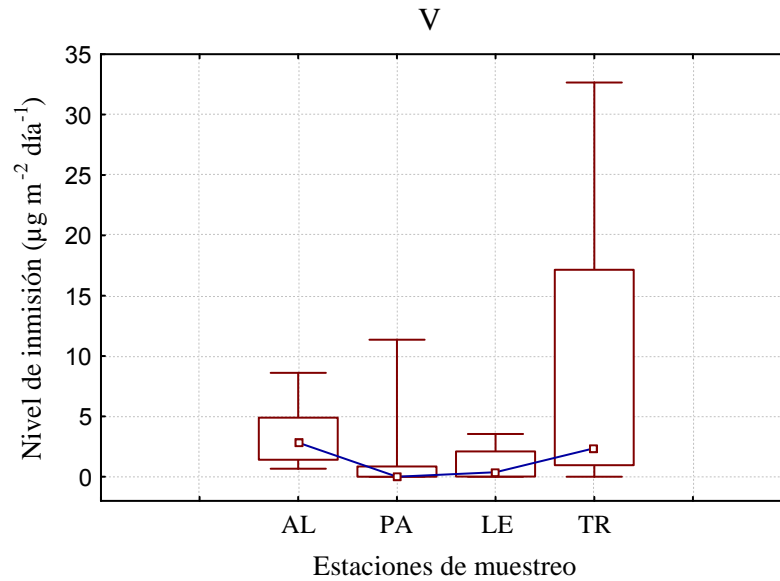
n.d: No detectado



**Figura III. 86.** Estudio descriptivo global del vanadio.

La evolución espacial del vanadio, representada en la Figura III.87, presenta forma de “U”, ya que los mínimos se encuentran en la zona central, es decir, en Palomares del Río y Lebrija, mientras que los máximos aparecen en los extremos, es decir, en Alcalá del Río y Trebujena.





**Figura III. 87.** Evolución espacial del vanadio.

### 2.3. Estudio comparativo

Una vez que hemos estudiado la evolución espacial de los metales y metaloides, tanto en el agua de lluvia como en las partículas sedimentables, si comparamos los perfiles de concentración de cada uno de los metales en ambas fracciones, podemos observar que los metales que presentan una evolución espacial similar en ambas fracciones son níquel, estroncio y cinc. En cambio, aluminio, manganeso, cobre, bario, boro y vanadio presentan perfiles diferentes. En un grupo de metales formado por el berilio, titanio, cromo, hierro, molibdeno, cobalto, arsénico, plata, cadmio, antimonio, plomo, cesio, talio, torio y uranio nos encontramos con otra situación: Ha sido evaluada la evolución espacial de estos metales en las partículas sedimentables, no pudiendo ser evaluada en el agua de lluvia por presentar valores inferiores al límite de detección en la mayoría de los casos.

Respecto a los contenidos correspondientes al agua de lluvia y a las partículas sedimentables, la principal diferencia que encontramos es que estos se encuentran en concentraciones mucho más elevadas en las partículas sedimentables. Este resultado no es de extrañar, si tenemos en cuenta que la mayoría de los metales y metaloides estudiados presentan bajas solubilidades,

por lo que es normal que se presenten predominantemente en forma de deposición seca.

Desde el punto de vista medioambiental, este resultado nos indica que los metales y metaloides estudiados se encuentran de manera poco biodisponible. Es decir, el daño que los metales pesados causan a los ecosistemas es más peligroso en su forma soluble, la cual hemos visto que presenta los niveles más bajos.

### **3. ESTUDIO DESCRIPTIVO Y ESTADÍSTICO DE LA EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LAS PRECIPITACIONES ATMOSFÉRICAS**

En el presente apartado se muestran los resultados obtenidos al realizar el estudio temporal de las distintas variables. Dicho estudio temporal se ha realizado en base a dos aspectos diferentes.

Por un lado, se ha realizado el estudio de las variaciones que experimentan los distintos contaminantes durante un episodio de lluvia, llevado a cabo con el muestreador secuencial.

Por otro lado, se ha evaluado si existen diferencias significativas en las distintas épocas estudiadas. En primer lugar, se han evaluado las distintas variables en los dos años de muestreo sistemático por separado determinando mediante los tests estadísticos correspondientes si existen diferencias significativas entre ambos. En segundo lugar, se han evaluado las mismas variables atendiendo a la clasificación entre distintas estaciones climatológicas, determinando de igual modo los niveles de los contaminantes y la existencia de diferencias significativas.

#### **3.1. Estudio de la evolución temporal durante un episodio de precipitación**

El muestreador secuencial nos proporciona una valiosa información, ya que nos permite conocer la evolución de los distintos contaminantes que se produce a lo largo de un episodio de lluvia. Este muestreador está provisto de

un carrusel con 100 tubos de 10 ml, cada uno de los cuales puede recoger el volumen correspondiente a una precipitación de  $0,1 \text{ l m}^{-2}$ , lo cual significa que podemos estudiar la precipitación correspondiente a los primeros  $10 \text{ l m}^{-2}$ . Este muestreador fue utilizado siempre en la estación de muestreo de Sevilla.

En este apartado se presenta en primer lugar el estudio descriptivo global del conjunto de resultados obtenidos con el muestreador secuencial, para cada uno de los parámetros estudiados.

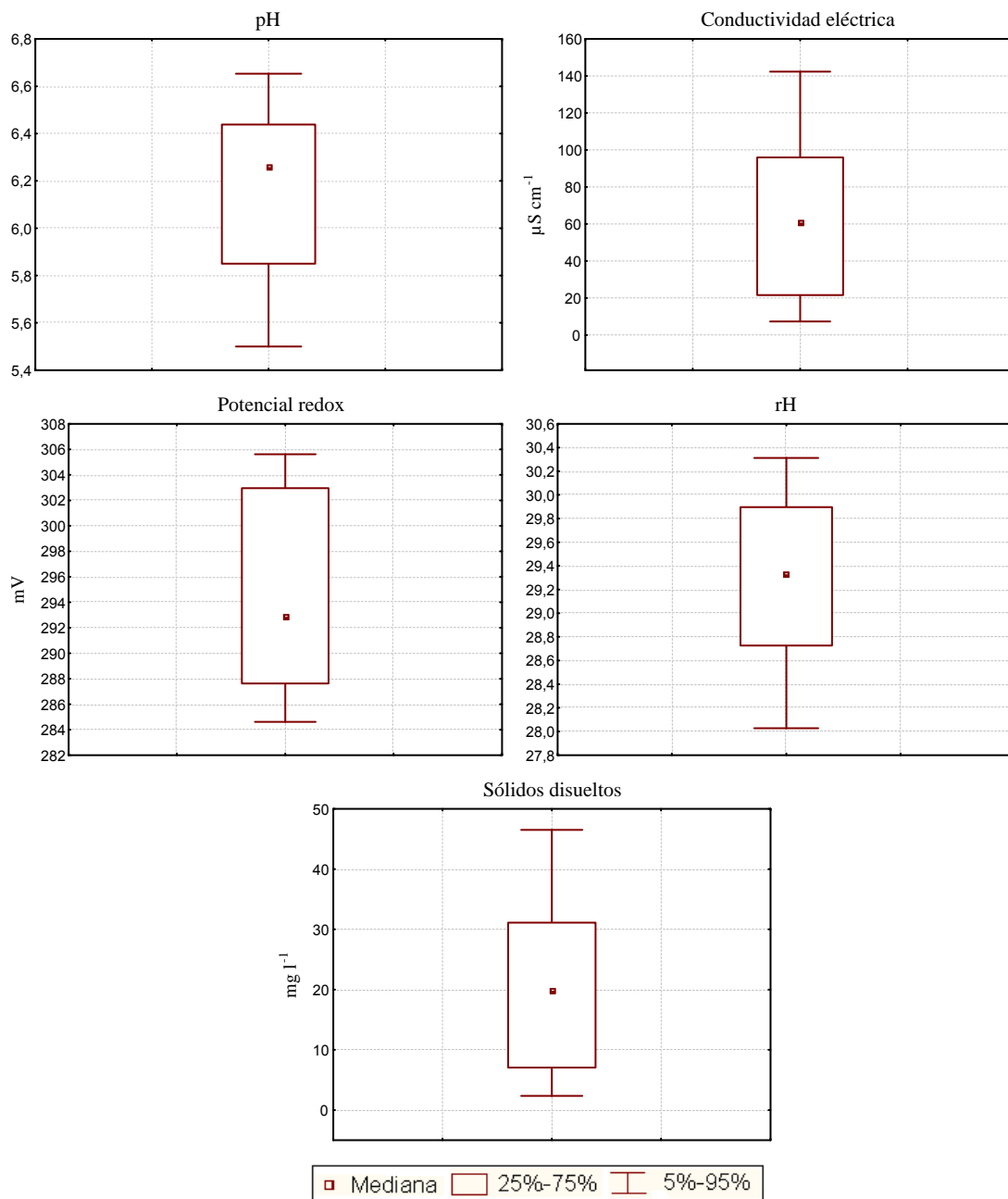
Una vez conocida la descriptiva global correspondiente a este muestreador, se representa a continuación la evolución temporal de los distintos parámetros en varias secuencias analizadas.

Los parámetros estadísticos que se presentan, de igual modo que en apartados anteriores, son el número de muestras analizadas para cada variable analítica ( $n$ ), media aritmética, mediana, mínimo, máximo, desviación estándar (DE), desviación estándar relativa (DER), cuartil 25 y cuartil 75 (Q1 y Q3 respectivamente), y los percentiles 98, 95, 90 y 5 (P98, P95, P90 y P5 respectivamente), Skewness (SK) y Kurtosis (KT), para el conjunto de todas las muestras recogidas con el muestreador secuencial.

En el caso del muestreador secuencial, las concentraciones obtenidas no han sido normalizadas respecto al volumen de muestra recogido. Esto se debe al hecho de que el volumen de las muestras recogido con este captador es prácticamente constante (10,0-10,5 ml), por lo que podemos evaluar y comparar las concentraciones obtenidas en las diferentes muestras sin necesidad de normalizarlas.

### **3.1.1. Parámetros generales**

En la Tabla III.3 se muestran los parámetros estadísticos correspondientes al estudio descriptivo global de los parámetros generales del agua de lluvia recogida con el muestreador secuencial, mientras que la Figura III.88 corresponde a los diagramas box-plot de dichos parámetros, para el conjunto total de las muestras recogidas con el muestreador secuencial.



**Figura III. 88.** Diagramas box-plot del estudio descriptivo global de los parámetros generales.

Podemos observar que, si comparamos los valores obtenidos con los correspondientes a las muestras recogidas con el muestreador automático acumulativo, los valores de pH, potencial redox y rH son más bajos en las muestras secuenciales, mientras que la conductividad eléctrica y la concentración de sólidos disueltos es más alta en las muestras secuenciales que en las acumuladas. Estas diferencias se deben a que este muestreador

**Tabla III.3.** Parámetros del estudio descriptivo global de los parámetros generales.

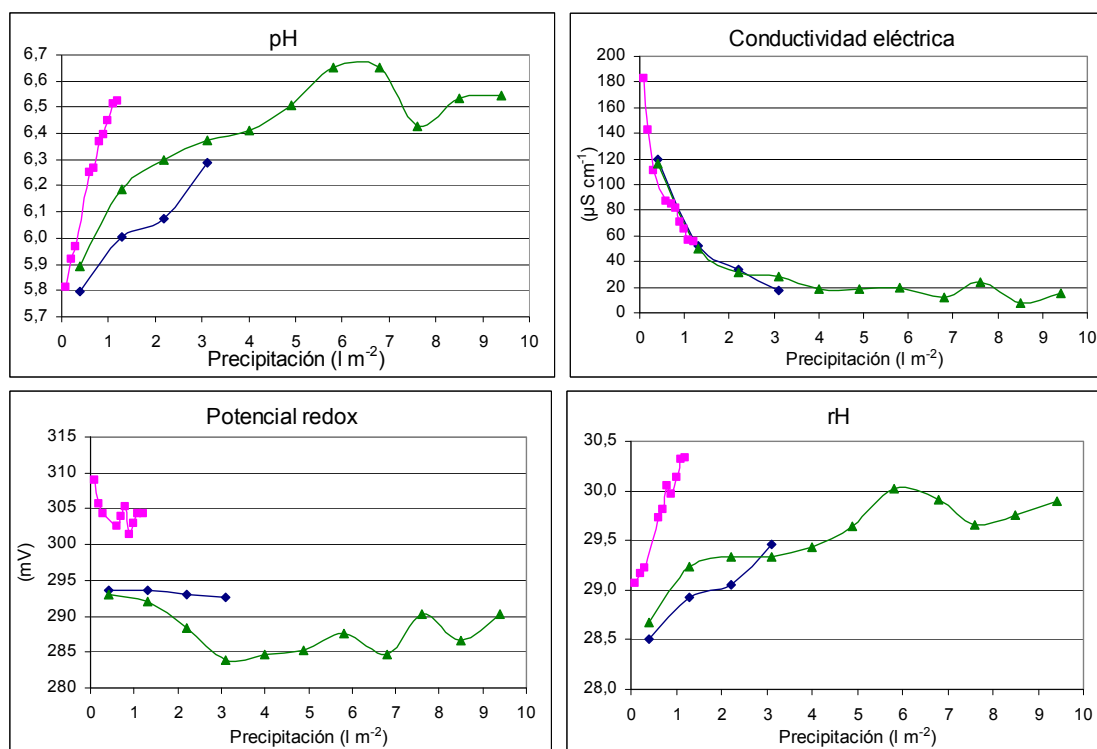
<b>PARÁMETRO</b>	<b>pH</b>	<b>CE (<math>\mu\text{S cm}^{-1}</math>)</b>	<b>E (mV)</b>	<b>rH</b>	<b>S D (<math>\text{mg l}^{-1}</math>)</b>
<b>n</b>	32	32	32	32	32
<b>MEDIA</b>	6,15	64,6	295	29,3	21,1
<b>MEDIANA</b>	6,26	60,9	293	29,3	19,9
<b>MINIMO</b>	5,39	6,3	284	27,7	1,7
<b>MAXIMO</b>	6,65	182,6	309	30,3	59,7
<b>DE</b>	0,36	44,3	7,5	0,7	14,5
<b>DER (%)</b>	5,8	68,5	2,6	2,4	68,7
<b>Q 1</b>	5,87	22,6	288	28,8	7,4
<b>Q 3</b>	6,43	94,6	303	29,9	30,6
<b>P 98</b>	6,65	157,7	307	30,3	51,5
<b>P 95</b>	6,59	129,7	305	30,2	42,4
<b>P 90</b>	6,54	116,1	304	30,1	37,9
<b>P 80</b>	6,50	99,0	304	29,9	32,2
<b>SK</b>	-0,5	0,6	0,4	-0,6	0,7
<b>KT</b>	-0,9	-0,1	-1,2	-0,5	0,1

recoge únicamente los primeros volúmenes del episodio de lluvia, cuya evolución veremos a continuación.

Para realizar el estudio de la variación que experimentan los parámetros generales a lo largo del episodio de lluvia, se realizó la determinación de estos en tres secuencias completas diferentes, no presentando todas ellas el mismo volumen de precipitación, ya que algunas secuencias son más extensas que otras, aunque se prestó especial atención a los primeros volúmenes del episodio de lluvia.

Las secuencias estudiadas son las correspondientes al episodio de lluvia número 6, del día 21 de septiembre de 2006 (representado en azul), la secuencia número 8, del día 16 de octubre de 2006 (representado en verde), y la secuencia 50, del día 23 de mayo de 2007 (representado en rosa).

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura III.89, como podemos ver a continuación.



**Figura III. 89.** Evolución de los parámetros generales durante un episodio de lluvia.

En primer lugar podemos ver la evolución que se produce del pH. Llama la atención el aumento lineal que se produce al comienzo del episodio. Esto puede explicarse si tenemos en cuenta que la evolución del pH estudiada dentro de un episodio se corresponde con el inicio del mismo, lo que indica que el aumento observado se produce con una escasa precipitación inicial. Observamos que el aumento del pH se produce hasta el tubo número 58, el cual se corresponde con una precipitación de aproximadamente  $6 \text{ L m}^{-2}$ . Podemos intuir que en el inicio del episodio se disuelven los gases presentes en la atmósfera que le dan carácter ácido, presentando el valor más bajo de pH para las primeras gotas analizadas, y aumentando a medida que avanza el episodio debido a la disolución de ciertos elementos neutralizantes que están presentes en las partículas atmosféricas. En el Anexo IV se presenta un estudio detallado de los fenómenos de neutralización en el agua de lluvia, llevado a cabo con el muestreador secuencial.

Por otro lado, la evolución de la conductividad eléctrica es totalmente decreciente, disminuye bruscamente a medida que avanza el episodio de lluvia,

lo que nos indica que en los primeros volúmenes se produce la disolución de la mayor parte de material particulado.

El potencial redox comienza el episodio disminuyendo, observando que en el episodio más largo posteriormente comienza a aumentar ligeramente. Esta evolución es inversa a la del pH, la cual puede relacionarse con la incorporación al agua de lluvia de los gases oxidantes  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$ . La disolución de estos gases, de igual modo que se relacionan con un pH ácido del agua de lluvia, también puede relacionarse con potenciales más altos, debido al carácter oxidante de estos.

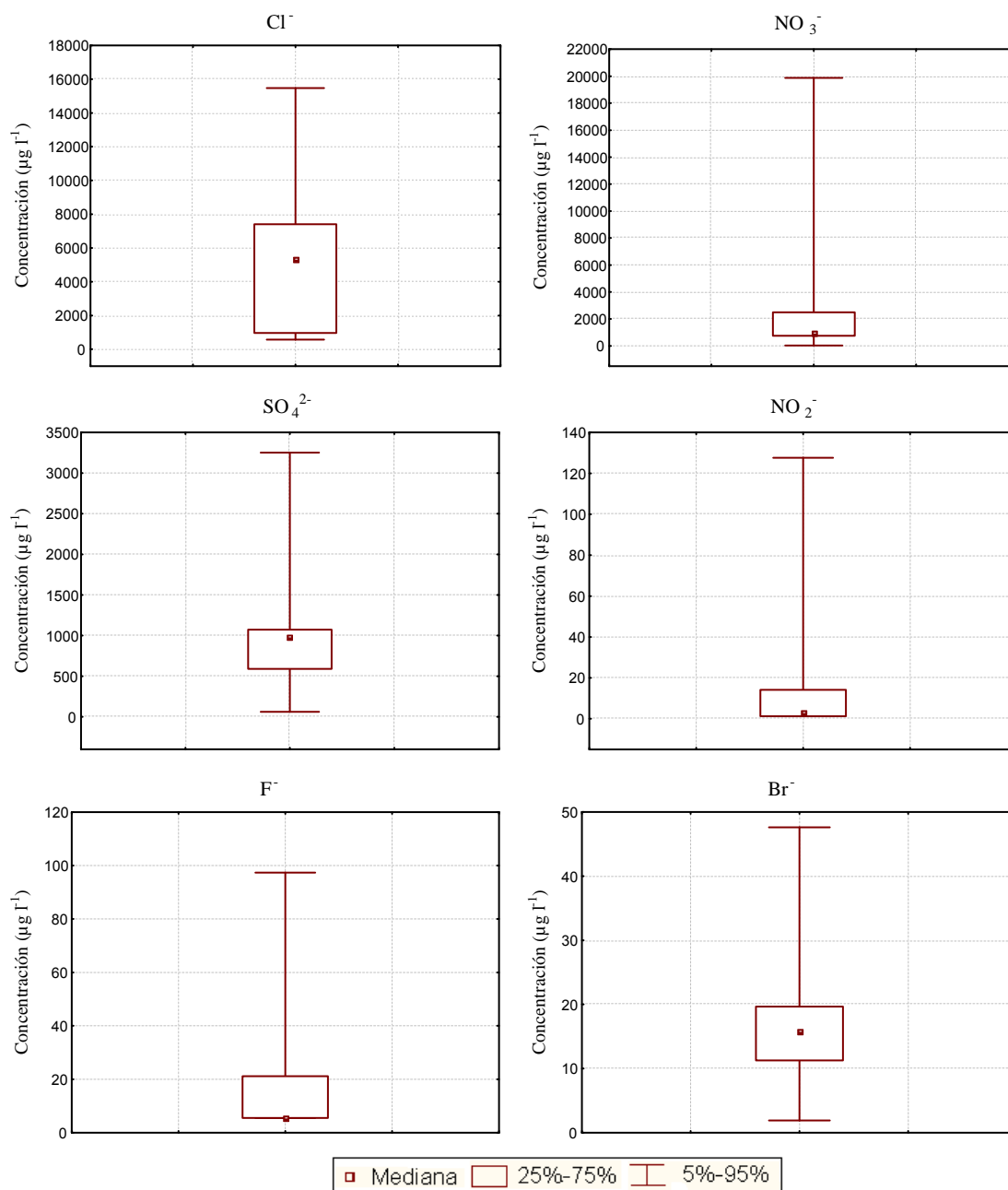
La evolución del rH es ascendente. El perfil es similar al del pH aunque bastante más suave. Esto se debe al hecho de ser una combinación entre el pH, el cual presenta una tendencia ascendente, y el potencial redox, con tendencia descendente.

### **3.1.2. Sustancias iónicas. Aniones y cationes mayoritarios**

Una vez conocida la evolución que se produce en el caso de los parámetros generales, estudiaremos a continuación la evolución que experimentan los aniones y cationes en el agua de lluvia. Dado que los parámetros generales nos han indicado que las variaciones más importantes se producen en los primeros volúmenes del episodio de lluvia, a continuación estudiaremos la evolución de las diferentes especies en el comienzo del episodio, en poco más del primer  $\text{l m}^{-2}$ .

En este caso se han determinado los mismos aniones y cationes que en las muestras recogidas con los muestreadores acumulativos. Los resultados obtenidos se presentan a continuación, divididos en tres grupos; aniones inorgánicos, aniones orgánicos y cationes. Como ya comentábamos anteriormente, estas concentraciones no han sido normalizadas respecto al volumen de muestra recogido, debido a que todas las muestras presentan un volumen constante de 10,0-10,5 ml.

### 3.1.2.1. Aniones inorgánicos



**Figura III. 90.** Diagramas box-plot del estudio descriptivo global de los aniones inorgánicos.

Podemos observar que las concentraciones correspondientes a las muestras recogidas con el muestreador secuencial son más elevadas que las correspondientes a los muestreadores acumulativos, debido a que las muestras están más concentradas en los primeros volúmenes del episodio de lluvia, tal y



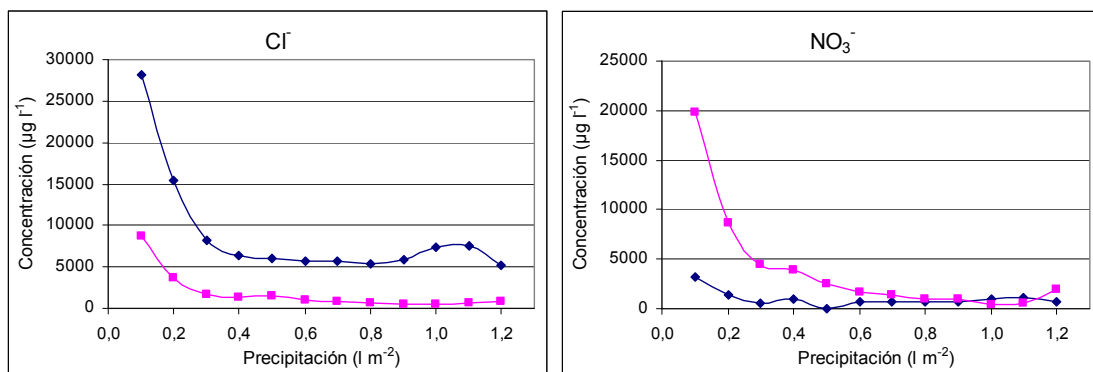
como podemos comprobar en el estudio realizado en el Anexo III de la presente memoria.

**Tabla III.4.** Parámetros del estudio descriptivo global de los aniones inorgánicos.

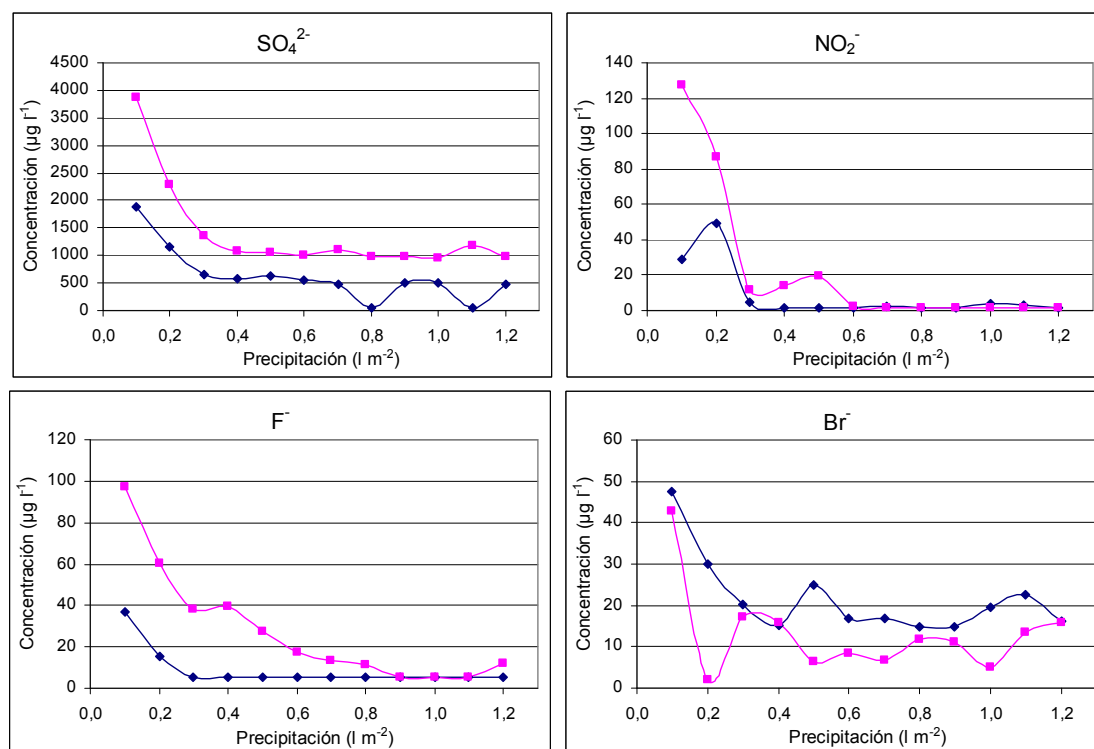
PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_2^-$	$\text{F}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{PO}_4^{3-}$
<b>n</b>	29	29	29	29	29	29	29
<b>MEDIA</b>	5401	2997	1625	20,8	20,6	18,2	15,7
<b>MEDIANA</b>	5287	1004	976	2,6	n.d.	15,7	n.d.
<b>MINIMO</b>	545	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>MAXIMO</b>	28090	22914	20635	159,3	110,0	70,8	339,5
<b>DE</b>	5751	5399	3702	39,7	26,8	14,3	62,2
<b>DER (%)</b>	106,5	180,1	227,9	190,1	129,8	79,0	395,0
<b>Q 1</b>	967	753	589	n.d.	n.d.	11,2	n.d.
<b>Q 3</b>	7407	2494	1073	14,1	21,1	19,6	n.d.
<b>P 98</b>	21020	21217	10900	141,6	102,9	57,8	151,7
<b>P 95</b>	13977	15411	2706	111,3	82,6	45,6	n.d.
<b>P 90</b>	9309	5328	1568	64,1	43,8	32,5	n.d.
<b>P 80</b>	7663	2914	1133	23,3	31,0	21,2	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	100	93	93	55	48	93	3
<b>SK</b>	2,4	3,1	5,2	2,5	2,4	2,2	5,4
<b>KT</b>	8,0	9,2	27,4	5,9	5,4	6,0	29,0

n.d.: No detectado

Una vez conocida la estadística descriptiva correspondiente a los aniones inorgánicos, representamos la evolución de los mismos durante un episodio de lluvia, la cual se muestra a continuación:



**Figura III. 91.** Evolución de los aniones inorgánicos durante un episodio de lluvia.



**Figura III. 91.** Evolución de los aniones inorgánicos durante un episodio de lluvia.

Observamos que todos los aniones presentan la misma evolución a lo largo de un episodio de lluvia, ya que en las primeras gotas se registran las concentraciones más elevadas, para a continuación decrecer progresivamente.

Los resultados en el muestreo secuencial obtenidos por diferentes investigadores muestran el mismo comportamiento, es decir, una disminución en las concentraciones iónicas durante el inicio del evento de lluvia<sup>31,32</sup>. Normalmente, entre el 40-80% de la deposición húmeda de los iones mayoritarios ocurre en los primeros 2 l m<sup>-2</sup>. La alta concentración correspondiente a los 2 l m<sup>-2</sup> iniciales puede explicarse por la rápida eliminación que experimentan estos por el efecto de “washout” en las capas inferiores de la atmósfera. Sin embargo, existen otros factores que pueden explicar el mismo fenómeno: la mayor tasa de evaporación durante la fase inicial debido al arrastre del aire seco, precipitación relativamente baja, así como cambios en el origen de las masas de aire.

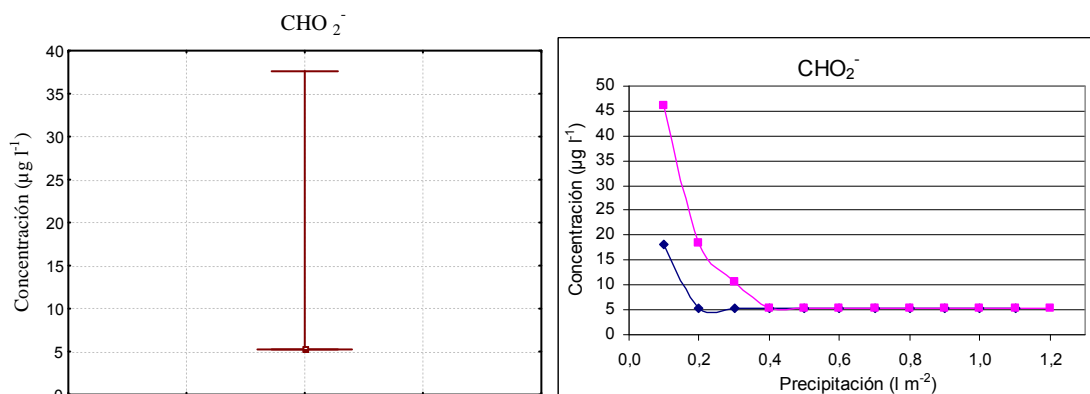
### 3.1.2.2. Aniones orgánicos

**Tabla III.5.** Parámetros del estudio descriptivo global de los aniones orgánicos.

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	$\text{CHO}_2^-$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
n	29	29	29
MEDIA	n.d.	n.d.	n.d.
MEDIANA	n.d.	n.d.	n.d.
MINIMO	n.d.	n.d.	n.d.
MAXIMO	46,0	n.d.	n.d.
DE	9,8	0,0	0,0
DER (%)	110,9	0,0	0,0
Q 1	n.d.	n.d.	n.d.
Q 3	n.d.	n.d.	n.d.
P 98	41,28	n.d.	n.d.
P 95	29,95	n.d.	n.d.
P 90	18,14	n.d.	n.d.
P 80	n.d.	n.d.	n.d.
%>LOD	17	0	0
SK	3,1	-	-
KT	9,1	-	-

n.d: No detectado;  $\text{CHO}_2^-$ : Formiato;  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ : Acetato;  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ : Oxalato

En el caso de los aniones orgánicos, encontramos que la mayoría de las muestras no son detectadas. En el caso del formiato, comprobamos que las muestras detectadas corresponden con el principio del episodio de lluvia, como podemos observar a continuación:



**Figura III. 92.** Diagramas box-plot y evolución del formiato durante un episodio de lluvia

### 3.1.2.3. Cationes

Los resultados correspondientes al estudio descriptivo global se muestran en la Tabla III. 6, mientras que los diagramas box-plot se muestran en la Figura III.93.

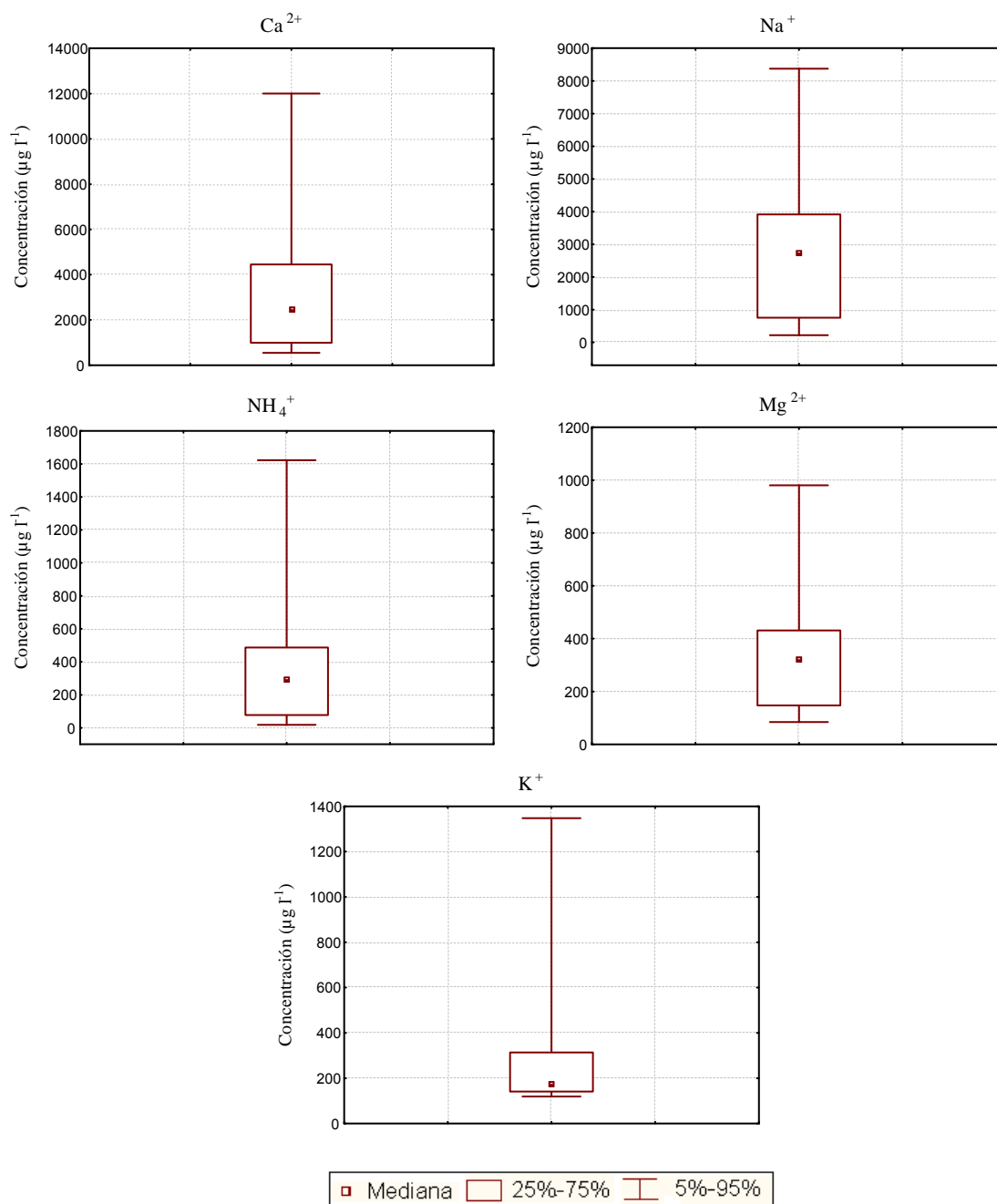


Figura III. 93. Diagramas box-plot del estudio descriptivo global de los cationes.

**Tabla III.6.** Parámetros del estudio descriptivo global de los cationes.

<b>PARÁMETRO</b> ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Li<sup>+</sup></b>
<b>n</b>	29	29	29	29	29	29
<b>MEDIA</b>	3402	2979	431,1	398,0	320,7	n.d.
<b>MEDIANA</b>	2495	2758	296,0	326,0	180,8	n.d.
<b>MINIMO</b>	475	214	n.d.	79,6	62,2	n.d.
<b>MAXIMO</b>	13635	14316	3028,4	1866,6	1580,7	7,8
<b>DE</b>	3210	3078	612,8	368,0	353,4	1,3
<b>DER (%)</b>	94,4	103,3	142,2	92,4	110,2	124,1
<b>Q 1</b>	988	755	78,1	147,4	141,0	n.d.
<b>Q 3</b>	4448	3917	487,5	431,3	313,9	n.d.
<b>P 98</b>	12722	10989	2241,1	1370,6	1450,3	3,86
<b>P 95</b>	10083	8070	1356,6	915,7	1112,5	n.d.
<b>P 90</b>	7188	5400	885,7	768,1	630,6	n.d.
<b>P 80</b>	4683	4543	571,0	587,8	373,0	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	100	100	79	100	100	3
<b>SK</b>	1,9	2,1	3,1	2,5	2,7	5,4
<b>KT</b>	3,9	5,7	11,7	8,4	7,1	29,0

n.d.: No detectado

Podemos observar que en el caso de los cationes también aparecen concentraciones más elevadas en las muestras recogidas con el captador secuencial, debido a la incorporación de estos cationes en la lluvia en los primeros volúmenes.

Si observamos la evolución que se produce durante el evento de precipitación, encontramos que se produce una tendencia descendente de las concentraciones de aniones y cationes. Las concentraciones más elevadas se registran al comienzo del episodio, arrastrando la mayor carga contaminante que se encuentra en el aire tras el periodo seco. Como ya hemos comentado, la mayor parte de las partículas son eliminadas de la atmósfera en los primeros volúmenes de la precipitación. Este hecho se produce de manera más acusada en las partículas de mayor tamaño<sup>33</sup>, que generalmente suelen ser de origen natural.

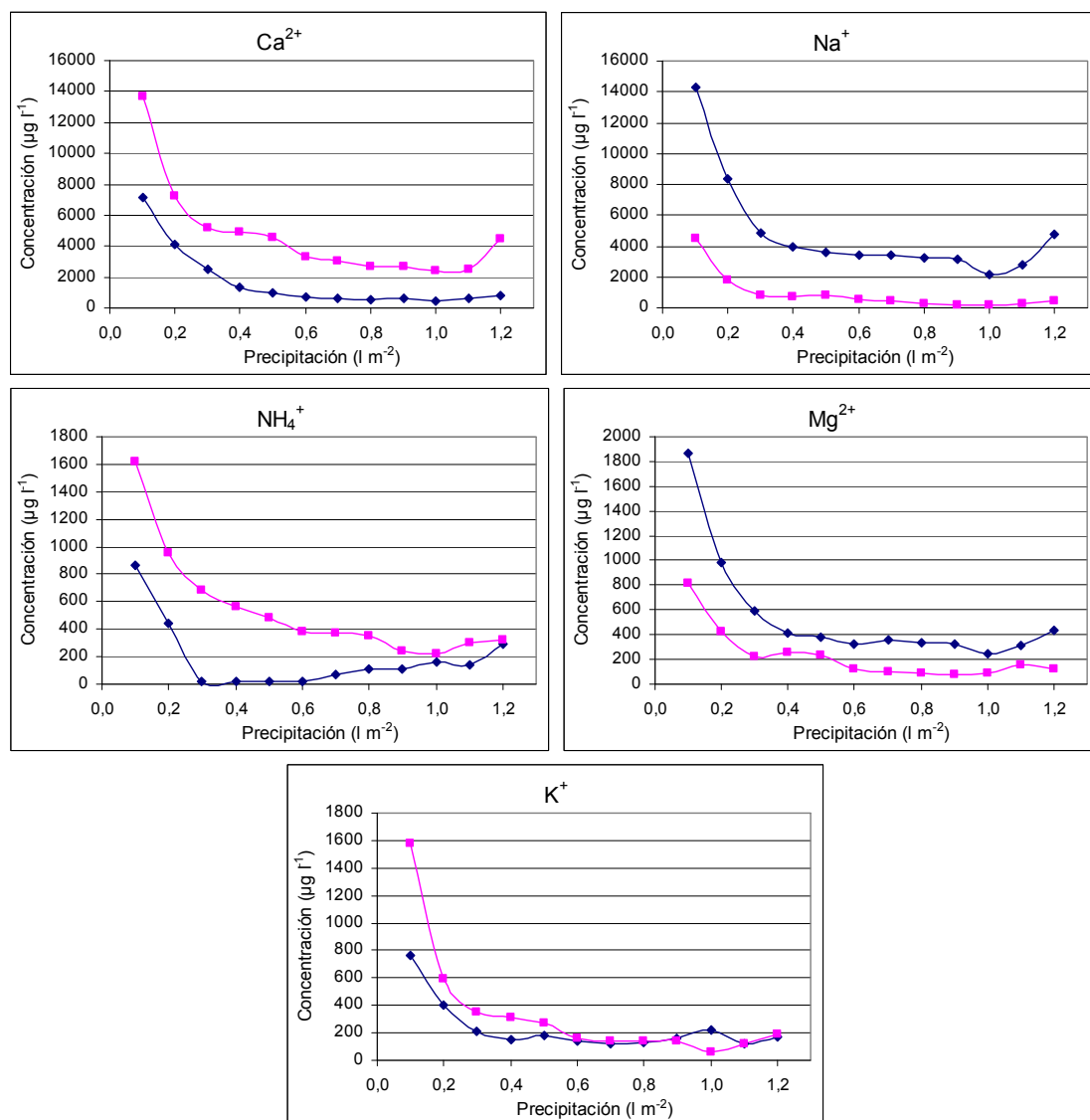


Figura III. 94. Evolución de los cationes durante un episodio de lluvia.

### 3.1.3. Metales y metaloides traza

Los resultados de metales obtenidos en las muestras de agua de lluvia recogidas con el muestreador secuencial se presentan en la Tabla III.7.

Tabla III.7. Parámetros del estudio descriptivo global de los metales y metaloides.

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Zn	Ba	Al	Sr	Mn	Cu	B
<b>n</b>	30	36	30	36	36	36	36
<b>MEDIA</b>	158,52	61,38	41,72	35,47	34,37	17,37	15,87
<b>MEDIANA</b>	103,14	51,00	32,96	35,21	5,28	10,00	13,10
<b>MINIMO</b>	41,13	17,34	n.d.	2,70	1,43	1,47	0,86
<b>MAXIMO</b>	738,06	154,59	520,00	124,31	310,00	121,00	65,48
<b>DE</b>	150,39	40,30	92,55	24,79	69,90	24,32	14,71
<b>DER (%)</b>	94,8	65,5	221,8	69,8	203,3	140,0	92,7
<b>Q 1</b>	65,24	23,94	2,38	15,09	3,38	6,37	4,15
<b>Q 3</b>	229,14	89,77	42,71	47,54	28,81	14,98	21,41
<b>P 98</b>	545,60	149,64	249,72	88,40	287,60	103,50	50,30
<b>P 95</b>	400,83	136,92	54,00	71,62	159,27	59,85	42,07
<b>P 90</b>	290,49	116,50	53,72	65,00	91,25	30,14	38,42
<b>P 80</b>	245,79	92,50	44,95	52,00	42,00	17,30	23,91
<b>%&gt;LOD</b>	100	100	83	100	100	100	100
<b>SK</b>	2,6	0,7	4,7	1,4	3,2	3,4	1,5
<b>KT</b>	8,7	-0,5	25,1	3,2	10,1	11,7	2,5

PARÁMETRO ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Fe	Ni	V	Cd	Sb	Cr	Ti
<b>n</b>	14	36	36	36	36	36	33
<b>MEDIA</b>	15,26	13,73	2,25	1,38	1,30	1,22	1,17
<b>MEDIANA</b>	5,07	3,87	1,63	0,64	1,04	0,66	0,80
<b>MINIMO</b>	n.d.	n.d.	0,31	0,18	0,31	0,19	n.d.
<b>MAXIMO</b>	94,00	150,00	6,24	9,70	4,93	11,00	12,00
<b>DE</b>	26,09	31,38	1,81	2,09	1,01	2,03	2,03
<b>DER (%)</b>	170,9	228,4	80,3	150,8	77,9	166,9	173,2
<b>Q 1</b>	0,15	1,46	0,76	0,33	0,73	0,32	0,30
<b>Q 3</b>	14,48	9,34	3,63	1,26	1,42	0,82	1,20
<b>P 98</b>	79,70	129,00	6,11	8,86	4,28	7,50	5,86
<b>P 95</b>	58,25	67,33	5,64	5,45	3,46	4,13	2,16
<b>P 90</b>	38,10	20,33	4,69	2,39	2,22	2,65	1,78
<b>P 80</b>	24,00	9,51	4,08	1,79	1,64	0,90	1,23
<b>%&gt;LOD</b>	86	94	100	100	100	100	88
<b>SK</b>	-0,1	3,7	0,7	3,2	2,1	3,8	5,0
<b>KT</b>	-2,1	13,3	-0,7	10,1	4,7	16,1	27,3

**Tabla III.7. (Cont.)** Parámetros del estudio descriptivo global de los metales y metaloides.

<b>PARÁMETRO</b> ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	<b>Mo</b>	<b>Pb</b>	<b>Cs</b>	<b>Rb</b>	<b>Co</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>
<b>n</b>	36	20	10	16	36	36	36
<b>MEDIA</b>	1,17	1,16	0,94	0,89	0,46	0,44	n.d.
<b>MEDIANA</b>	0,62	0,83	0,86	0,60	0,27	0,36	n.d.
<b>MINIMO</b>	n.d.	n.d.	0,85	0,19	n.d.	0,13	n.d.
<b>MAXIMO</b>	6,95	3,88	1,38	3,40	4,00	0,98	1,00
<b>DE</b>	1,46	0,79	0,17	0,80	0,70	0,21	0,22
<b>DER (%)</b>	125,3	68,0	17,6	90,5	151,1	48,3	115,3
<b>Q 1</b>	0,21	0,76	0,85	0,42	0,15	0,30	n.d.
<b>Q 3</b>	1,71	1,42	0,95	1,20	0,49	0,59	n.d.
<b>P 98</b>	5,09	3,18	1,31	2,89	2,14	0,92	0,86
<b>P 95</b>	4,00	2,14	1,21	2,13	1,31	0,78	0,58
<b>P 90</b>	2,56	1,76	1,05	1,47	1,08	0,72	n.d.
<b>P 80</b>	2,05	1,56	0,98	1,21	0,54	0,60	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	83	95	100	100	83	100	14
<b>SK</b>	2,3	2,3	2,6	2,2	4,0	0,7	2,2
<b>KT</b>	6,3	7,1	6,9	6,2	19,0	-0,2	5,6

<b>PARÁMETRO</b> ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	<b>Th</b>	<b>Ag</b>	<b>Be</b>	<b>Sn</b>	<b>U</b>	<b>Tl</b>	<b>Hg</b>
<b>n</b>	10	20	36	10	10	10	10
<b>MEDIA</b>	0,14	0,13	0,11	0,08	0,06	0,05	0,05
<b>MEDIANA</b>	n.d.	0,11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,06
<b>MINIMO</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>MAXIMO</b>	1,03	0,41	1,00	0,24	0,35	0,32	0,08
<b>DE</b>	0,31	0,11	0,24	0,10	0,10	0,10	0,02
<b>DER (%)</b>	224,7	88,8	217,0	131,8	179,1	180,8	43,2
<b>Q 1</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,04
<b>Q 3</b>	n.d.	0,20	0,07	0,15	n.d.	n.d.	0,06
<b>P 98</b>	0,87	0,37	1,00	0,24	0,29	0,27	0,08
<b>P 95</b>	0,63	0,30	0,62	0,24	0,21	0,19	0,07
<b>P 90</b>	0,23	0,23	0,20	0,23	0,07	0,05	0,07
<b>P 80</b>	n.d.	0,21	0,09	0,18	n.d.	n.d.	0,06
<b>%&gt;LOD</b>	20	55	28	40	20	10	90
<b>SK</b>	3,1	0,2	3,3	0,9	3,1	3,2	-0,9
<b>KT</b>	9,7	-2,1	10,5	-1,0	9,9	10,0	0,8

n.d.: No detectado



Podemos observar que, al igual que en el caso de las sustancias iónicas, los metales y metaloides analizados también presentan concentraciones más elevadas en las muestras secuenciales que en las acumuladas. Estudiamos a continuación la evolución que se produce durante el episodio de lluvia:

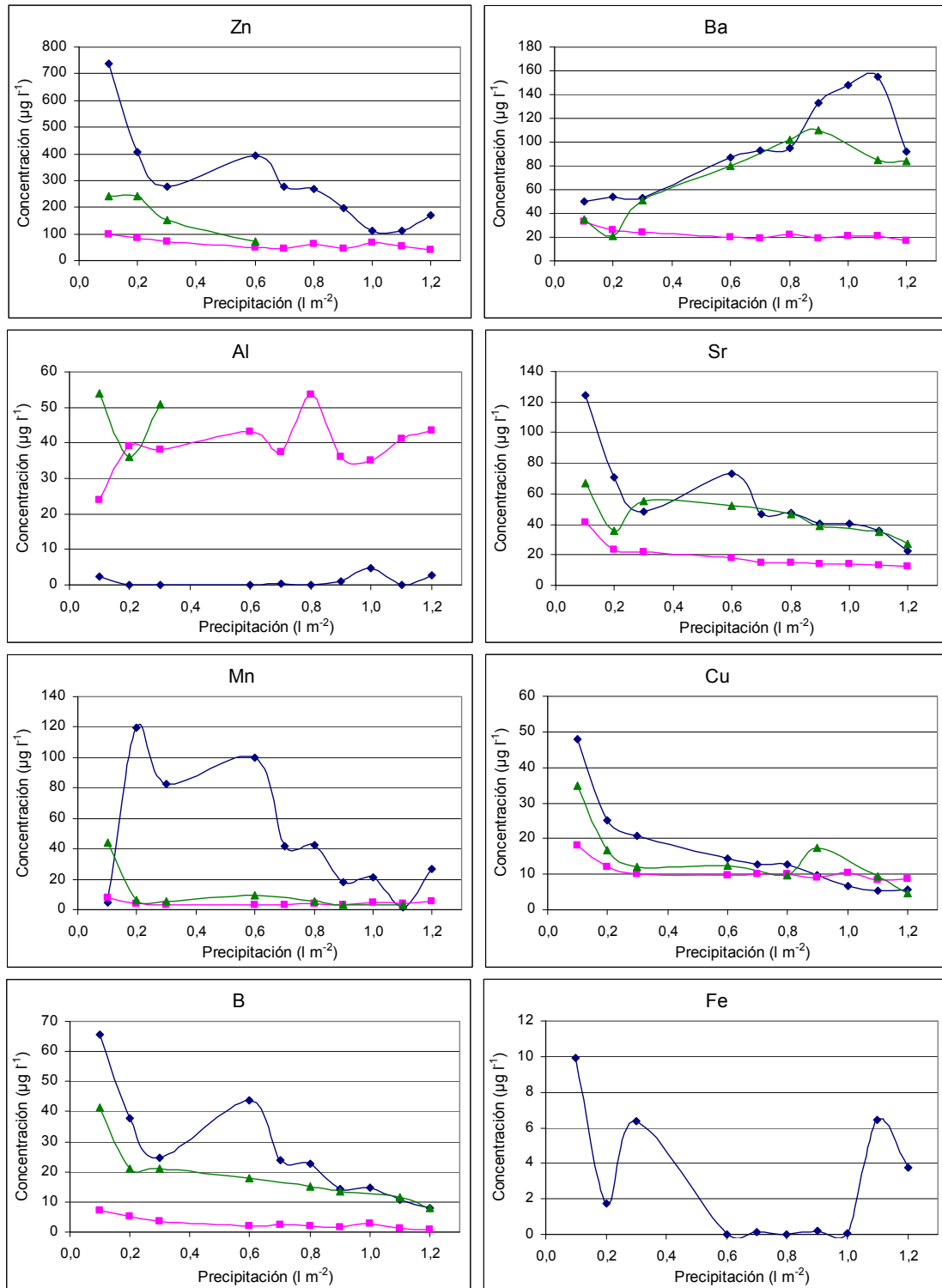


Figura III. 95. Evolución de los metales y metaloides durante un episodio de lluvia.

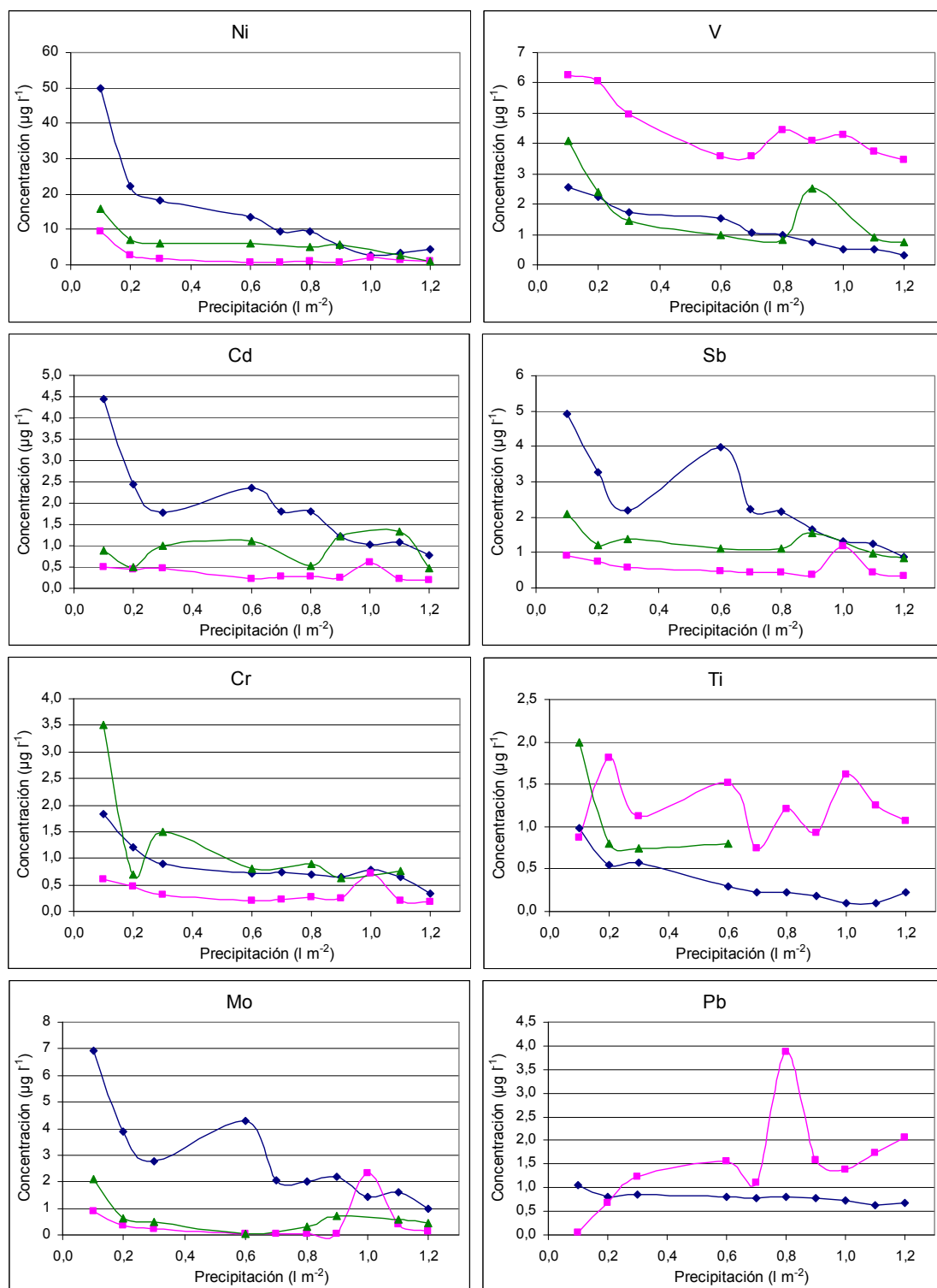
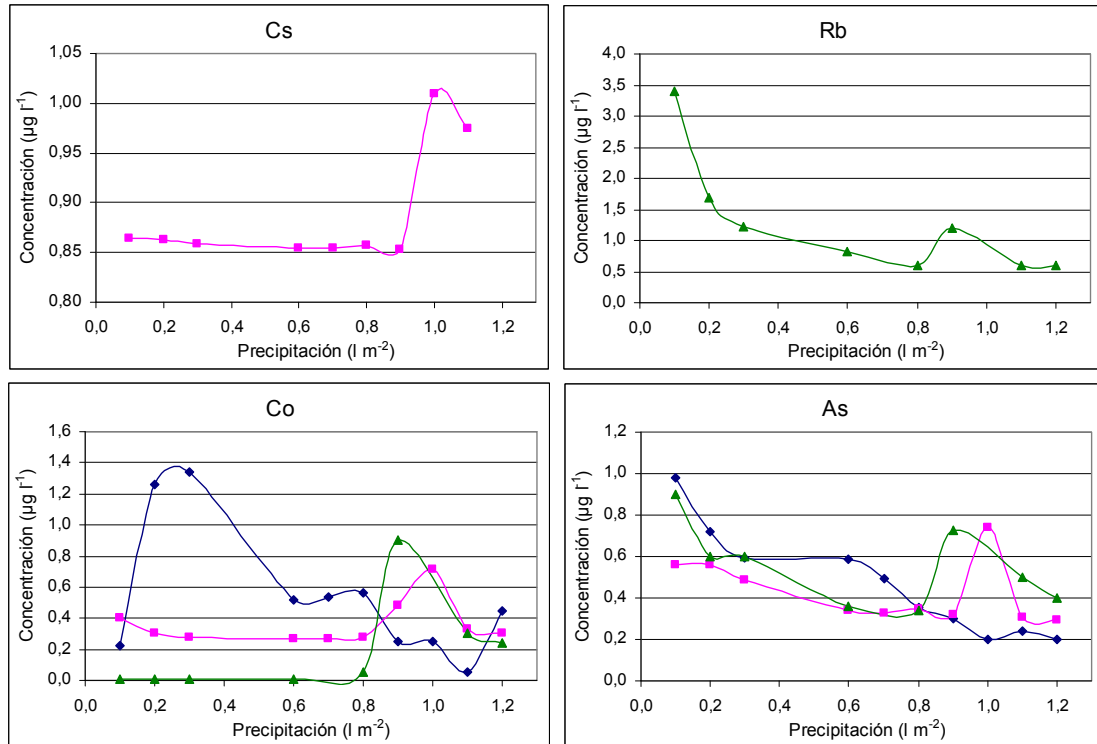


Figura III. 95. (Cont.) Evolución de los metales y metaloides durante un episodio de lluvia.



**Figura III. 95.** (Cont.) Evolución de los metales y metaloides durante un episodio de lluvia.

De igual modo que en los casos anteriores, obtenemos de nuevo una disminución de concentración a lo largo del evento de lluvia en todos los metales y metaloides analizados, con excepción del bario, cuyo comportamiento es difícil de explicar. No obstante, en el caso de los metales observamos que se producen una serie de fluctuaciones que anteriormente no aparecían, lo que debe relacionarse con la menor solubilidad de estos. Es decir, la gran solubilidad de las sustancias iónicas se refleja en una disminución progresiva de su concentración a lo largo del episodio, mientras que la baja solubilidad de los metales hace que su disolución no sea completa y se produzcan dichas variaciones.

### 3.2. Estudio de la evolución temporal del agua de lluvia durante todo el periodo

A continuación se presenta el estudio de la evolución temporal correspondiente a las muestras de agua de lluvia recogidas durante el período comprendido entre septiembre de 2006 y agosto de 2008. En este caso, a

diferencia del apartado anterior, las muestras correspondientes a este estudio han sido recogidas con los muestreadores automáticos acumulativos.

### 3.2.1. Precipitación

Para realizar el estudio de la evolución temporal en las muestras de agua de lluvia, evaluaremos en primer lugar los valores de precipitación, para establecer de este modo las distintas épocas en las que podemos dividir dicho estudio.

Cuando realizamos el estudio espacial de la precipitación (Figura III.1) observamos que la precipitación acumulada era bastante similar en todos los puntos de muestreo estudiados, en los dos años considerados (septiembre 2006 a agosto 2008). También pudimos observar que la precipitación acumulada del segundo año de muestreo fue inferior a la del primero en dichos puntos.

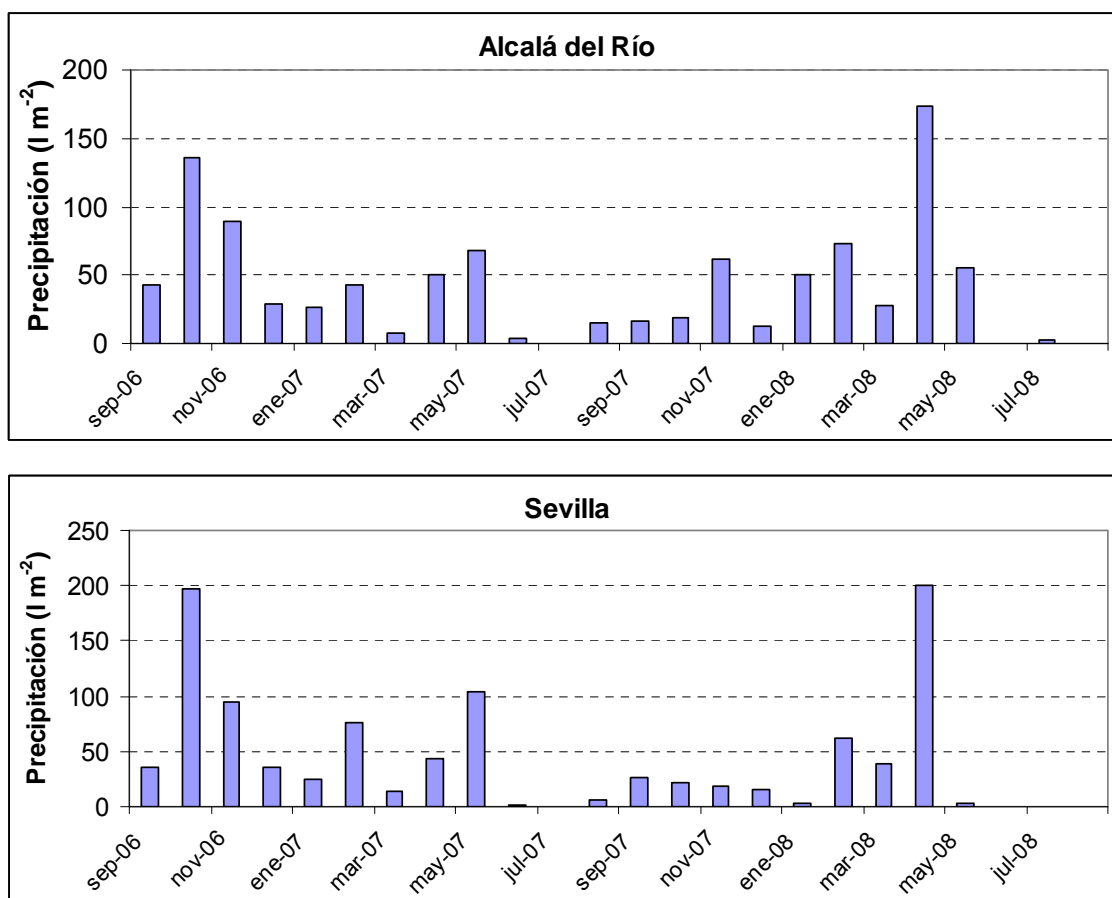


Figura III. 96. Evolución temporal de la precipitación mensual acumulada.

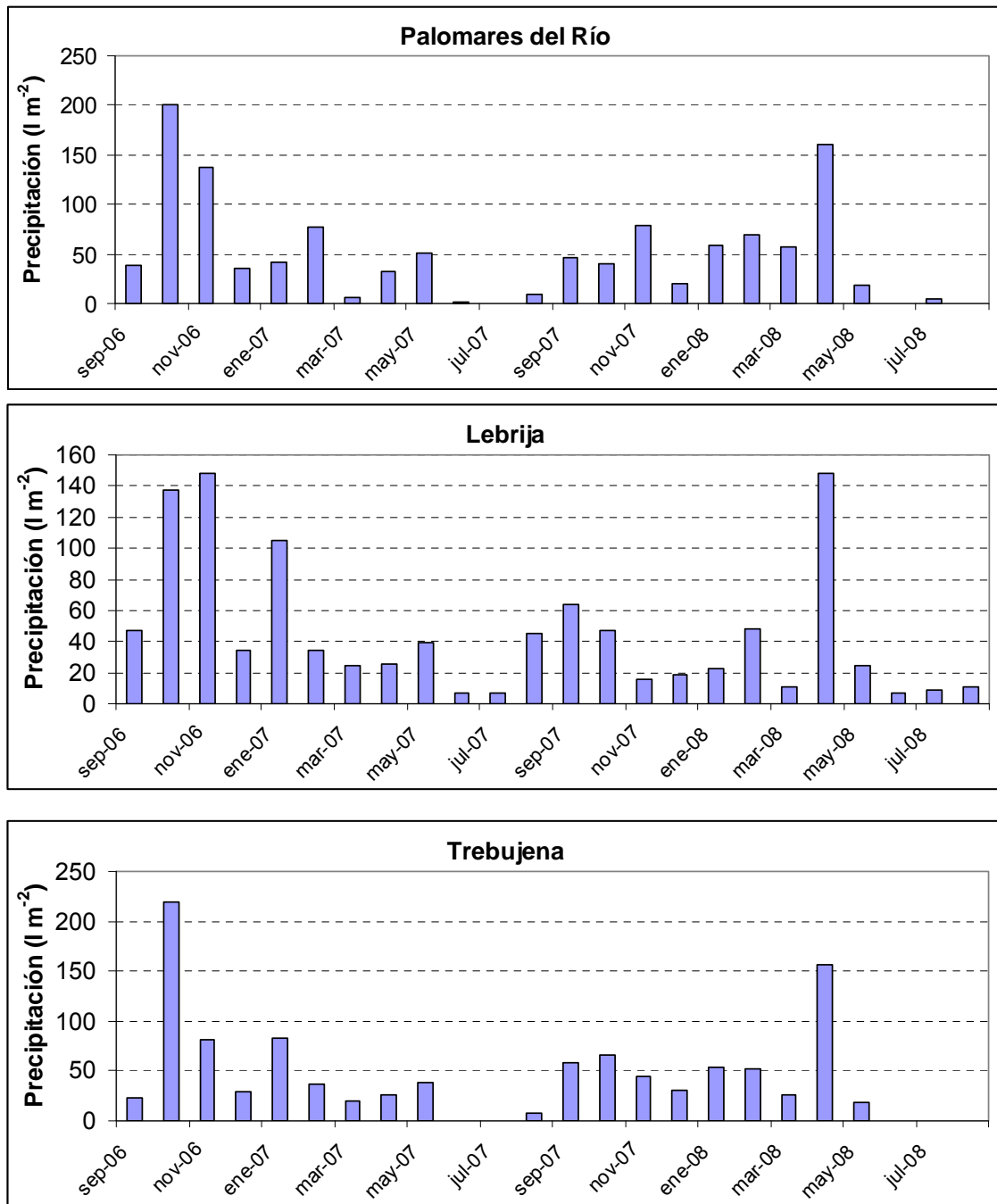


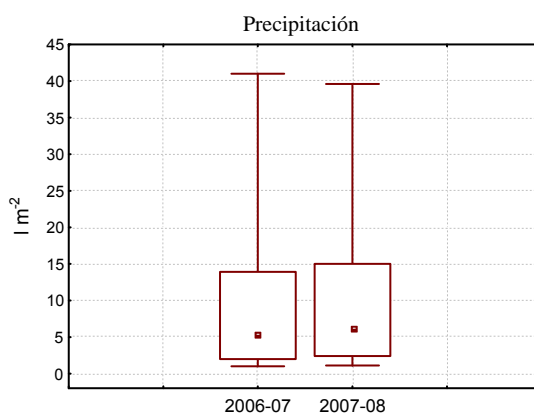
Figura III. 96. (Cont) Evolución temporal de la precipitación mensual acumulada.

A continuación estudiaremos la evolución temporal que experimenta la precipitación, por lo que en la Figura III.96 se muestran los valores mensuales de precipitación acumulada para los dos años de muestreo sistemático, correspondientes al período comprendido entre septiembre de 2006 y agosto de 2008 en cada una de las estaciones de muestreo.

En la Figura III.96 podemos observar que en el primer año climatológico (septiembre 2006 a agosto 2007), los meses más lluviosos fueron octubre y noviembre, mientras que en el segundo año (septiembre 2007 a agosto 2008), el mes en el que se produjeron las lluvias más abundantes fue abril, en todos los puntos de muestreo.

Por otro lado, vamos a considerar los valores individuales de precipitación de los distintos episodios de lluvia y comparar los dos años climatológicos. De este modo queremos conocer si alguno de los dos años se caracteriza por presentar una frecuencia de precipitaciones más escasa que el otro. Representamos para ello el diagrama box-plot correspondiente a la Figura III.97.

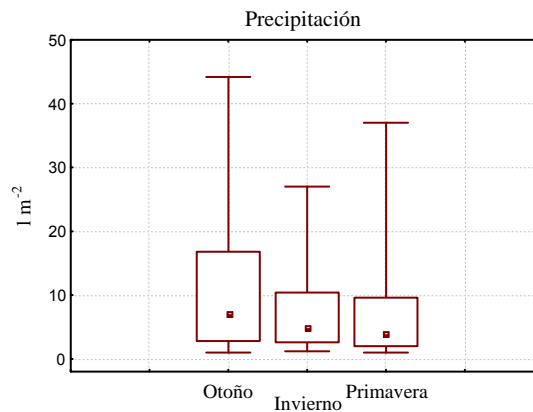
Este gráfico corresponde al total de episodios considerados en todos los puntos de muestreo. Observamos que los valores individuales de precipitación son ligeramente superiores en el segundo año de muestreo, obteniendo valores similares en todos los puntos excepto en Palomares del Río, donde los valores correspondientes al primer año fueron ligeramente superiores. Puede resultar curioso el hecho de que el segundo año de muestreo presente valores de precipitación individuales ligeramente superiores a los del primer año, ya que conocíamos que en el segundo año la precipitación acumulada resultó menor. Se trata, por tanto, de un segundo año en el que se produjo un número menor de episodios de lluvia, pero lluvias ligeramente más abundantes, lo que finalmente dio lugar a una precipitación acumulada menor que en el caso del primer año estudiado.



**Figura III. 97.** Diagramas box-plot de valores individuales de precipitación.

Para conocer si existen diferencias significativas entre los episodios de lluvia de ambos años, aplicamos los tests no paramétricos de Kolmogorov-Smirnov y Mann-Whitney, debido a que la distribución de los datos de precipitación es no normal. Hemos evaluado la forma de la distribución de estos valores mediante la realización de histogramas de frecuencia, y mediante la evaluación de los parámetros Skewness y Kurtosis. Ambos procedimientos nos muestran que la distribución de valores es no normal, por lo que aplicamos los distintos ensayos no paramétricos, obteniendo que no existen diferencias significativas entre los valores de precipitación individual de ambos años.

Por otro lado, consideramos los episodios de lluvia clasificandolos en función de las estaciones climatológicas de otoño, invierno y primavera, obteniendo la siguiente representación:



**Figura III. 98.** Diagramas box-plot de valores individuales de precipitación.

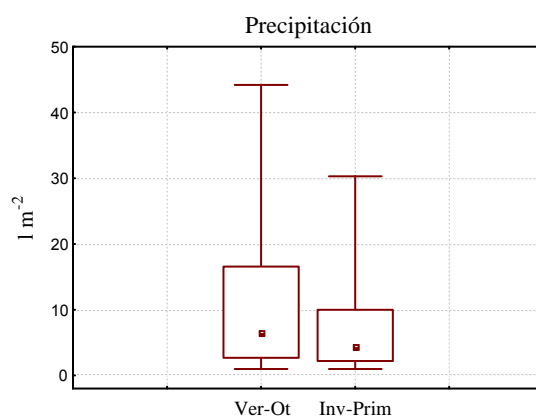
Podemos apreciar que, en el conjunto de los dos años, se producen episodios de lluvias más abundantes en la estación de otoño que en las de invierno y primavera, en las cuales se producen episodios de precipitación bastante similares.

Una vez que aplicamos los tests de Kolmogorov-Smirnov y Mann-Whitney, obtenemos que no existen diferencias significativas entre los episodios de invierno y primavera, pero sí existen entre los episodios de estas dos últimas y el otoño.

Tras obtener este resultado, decidimos agrupar los episodios de lluvia correspondientes a las estaciones de invierno y primavera, ya que hemos comprobado que pueden considerarse como una sola época. Por otro lado,

también agrupamos las escasas lluvias correspondientes a la estación estival con las lluvias de otoño. De este modo, obtenemos dos períodos en los que resulta interesante estudiar la evolución temporal. Se trata de los períodos denominados verano-otoño (Ver-Ot) e invierno-primavera (Inv-Prim), aunque en general nos referiremos a ellas como otoño y primavera.

El gráfico correspondiente a la precipitación de ambas estaciones se muestra en la siguiente figura:



**Figura III. 99.** Diagramas box-plot de valores individuales de precipitación.

Podemos apreciar que los valores correspondientes a la estación de verano-otoño son superiores a los de invierno-primavera, y la dispersión es mayor, como ya habíamos obtenido anteriormente.

Una vez determinados estos dos períodos, llevaremos a cabo el estudio de la evolución temporal de los distintos contaminantes atendiendo a dos criterios; por un lado realizaremos la comparación entre los dos años estudiados, y por otro la comparación entre los períodos de verano-otoño e invierno-primavera. Realizaremos dichas comparaciones en cada uno de los puntos de muestreo, por un lado, y en el conjunto total de muestras, por otro.

La representación que se muestra en cada uno de los casos corresponde al conjunto total de las muestras, la cual es la más representativa de todas. No obstante, nombraremos los puntos de muestreo en los que el comportamiento es similar, o por el contrario, los que presentan un comportamiento opuesto.



Los resultados correspondientes a los tests no paramétricos aplicados se presentan en el Anexo VI, en el CD adjunto a esta memoria.

### 3.2.2. Parámetros generales

#### ➤ pH

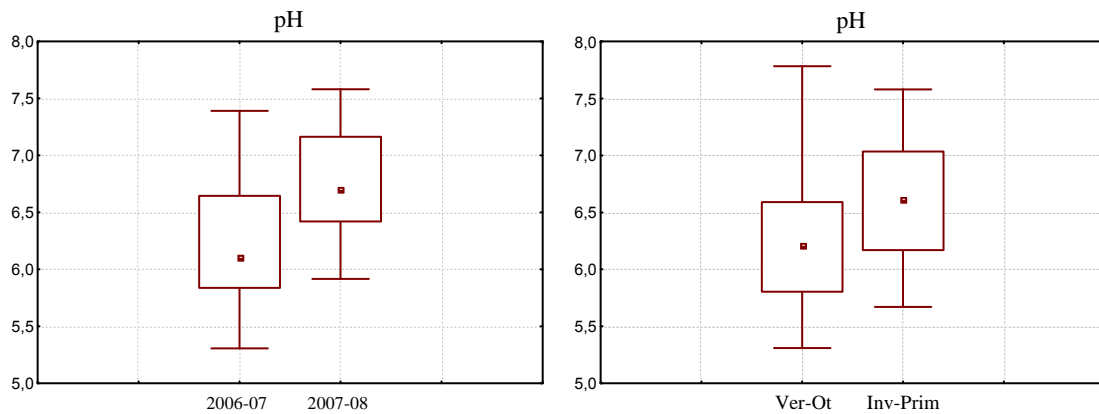


Figura III. 100. Evolución temporal del pH.

Se obtienen valores de pH superiores en el segundo año de muestreo, correspondiente al período septiembre 2007- agosto 2008 en todos los puntos de muestreo, aunque las diferencias son significativas únicamente en Sevilla y Palomares del Río.

Por otro lado, obtenemos valores superiores de pH en invierno-primavera que en otoño, en todos los puntos, si bien las diferencias sólo son significativas en Sevilla.

#### ➤ Conductividad eléctrica

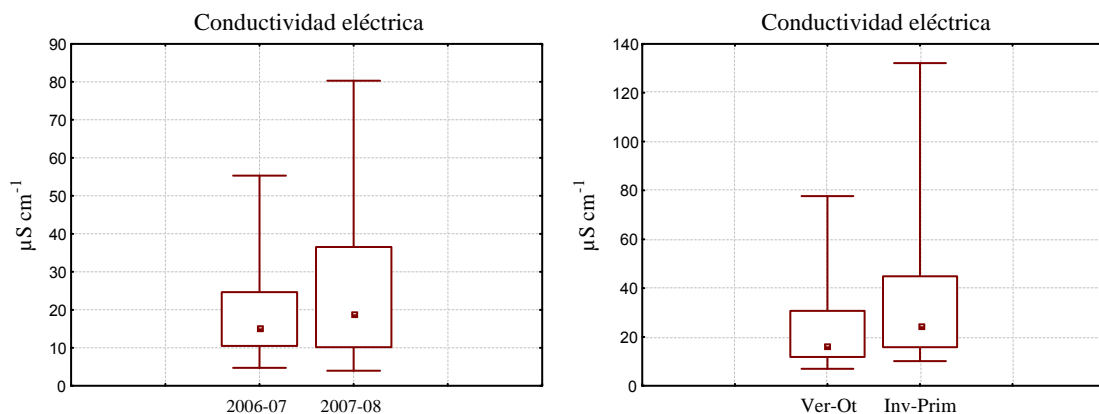
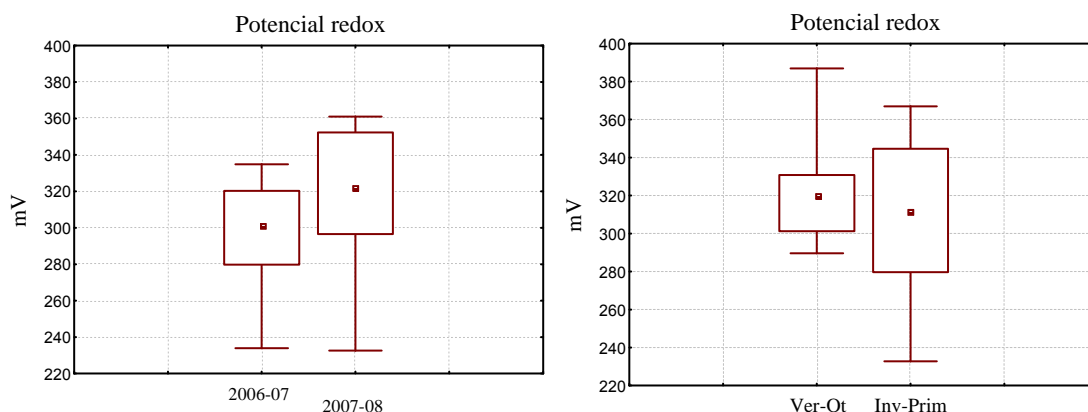


Figura III. 101. Evolución temporal de la conductividad eléctrica.

Las lluvias de primavera presentan una conductividad eléctrica más elevada en todos los puntos de muestreo, si bien sólo existen diferencias significativas en Alcalá del Río y Palomares del Río. Se han obtenido valores mayores de conductividad eléctrica en el segundo año de muestreo, siendo significativas únicamente las diferencias en la zona urbana de Sevilla.

### ➤ Potencial redox



**Figura III. 102.** Evolución temporal del potencial redox.

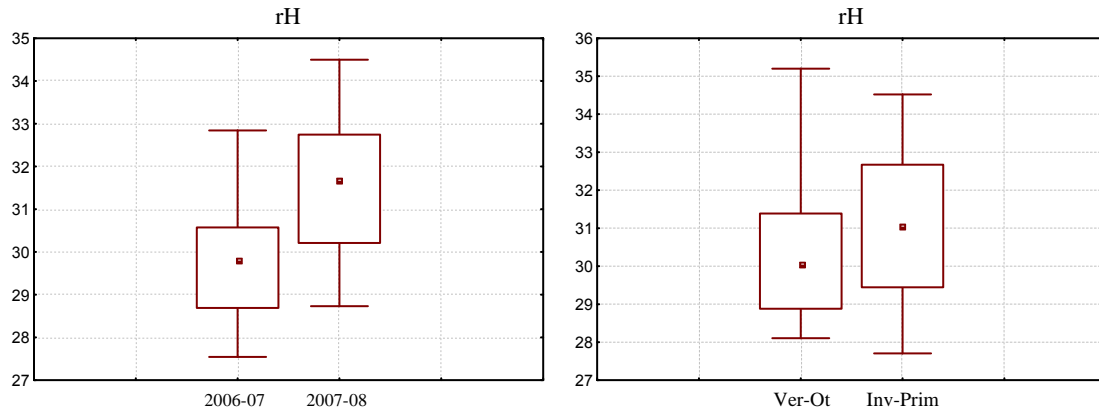
Las lluvias del segundo año de muestreo han presentado mayores valores de potencial en todos los puntos, aunque las diferencias sólo son significativas en Lebrija.

Atendiendo a la comparación entre estaciones climatológicas, podemos observar que aparecen valores ligeramente superiores en primavera que en otoño excepto en Palomares y Trebujena, aunque en ningún punto de muestreo hay diferencias significativas. Se observa una mayor variabilidad en los valores correspondientes a la primavera en todos los puntos de muestreo.

### ➤ rH

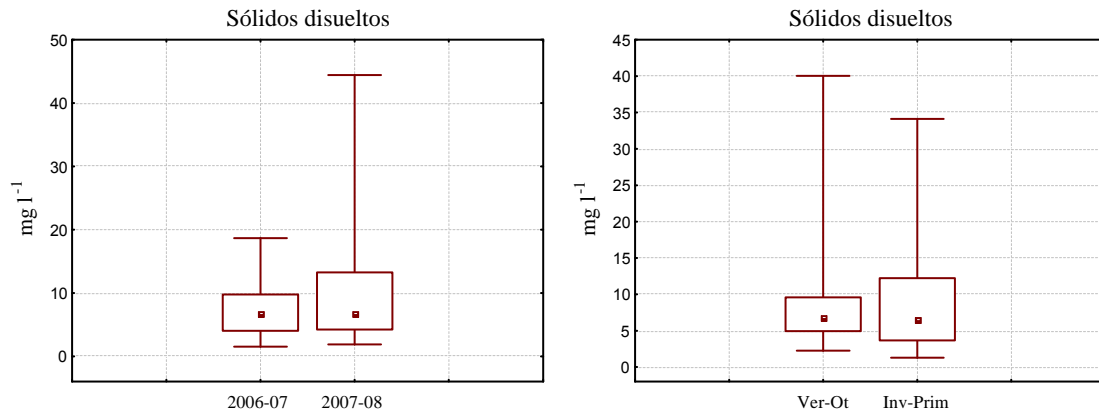
El rH, al igual que el pH y el potencial, presenta valores mayores en el segundo año de muestreo, en todos los puntos, siendo significativas las diferencias en Alcalá del Río, Sevilla y Palomares del Río.

Los valores correspondientes a la primavera son más elevados que los de otoño, aunque las diferencias no son significativas.



**Figura III. 103.** Evolución temporal del rH.

➤ **Sólidos disueltos**



**Figura III. 104.** Evolución temporal de los sólidos disueltos.

Las concentraciones de sólidos disueltos resultaron ligeramente superiores en el segundo año de muestreo excepto en Palomares del Río y en Trebujena, donde por el contrario, las mayores concentraciones correspondieron al primer año estudiado. Se obtuvo que existen diferencias significativas en el punto de muestreo de Sevilla.

Atendiendo a las estaciones climatológicas, encontramos concentraciones ligeramente superiores en otoño excepto en Alcalá del Río y Sevilla. Las diferencias fueron significativas únicamente en Palomares del Río.

Una vez evaluada la evolución temporal de los parámetros generales, observamos que todos ellos presentan valores mayores en el segundo año de muestreo, y que estas diferencias son significativas al menos en uno de los

puntos de muestreo estudiados. Suponemos que este comportamiento debe corresponderse con el hecho de que la precipitación acumulada del segundo año fue menor que la correspondiente al primer año de muestreo, a pesar de no obtenerse diferencias significativas en los valores individuales de precipitación de cada uno de los años.

En el caso de las estaciones climatológicas, todos los parámetros generales con excepción de los sólidos disueltos presentan valores superiores en la estación de primavera que en la de otoño. Sin embargo, este comportamiento no se corresponde con el anterior, ya que las precipitaciones acumuladas de ambas estaciones climatológicas resultaron muy similares. Deben corresponderse, por tanto, con las diferencias existentes en el resto de variables meteorológicas, como la temperatura y humedad.

En cuanto a los puntos de muestreo, encontramos que la estación de Sevilla es la que presenta diferencias significativas en más ocasiones, lo cual puede deberse al hecho de que es la estación de muestreo que presenta las mayores concentraciones en la mayoría de variables, como consecuencia de que muchas de las fuentes contaminantes se encuentran en la zona urbana.

### **3.2.3. Sustancias iónicas. Aniones y cationes mayoritarios**

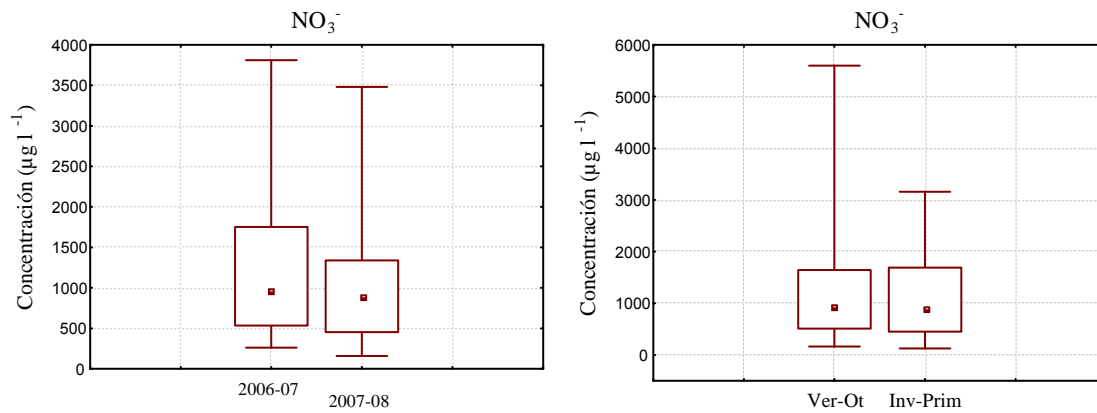
Una vez estudiada la evolución temporal de los parámetros generales del agua de lluvia, comenzaremos el estudio de la evolución temporal de los aniones y cationes mayoritarios.

#### **3.2.3.1. Aniones inorgánicos**

##### **➤ Nitrato**

Los nitratos presentaron mayores concentraciones en el primer año de muestreo, en todos los puntos excepto en Sevilla, donde las concentraciones en el segundo año fueron ligeramente superiores, aunque en ningún caso existieron diferencias significativas. Podemos observar que este perfil de

concentraciones es inverso al obtenido en el caso del pH, es decir, encontramos que el año en el que las concentraciones de nitratos son superiores se corresponde con el año en el que el pH de la lluvia presenta los



**Figura III. 105.** Evolución temporal del nitrato.

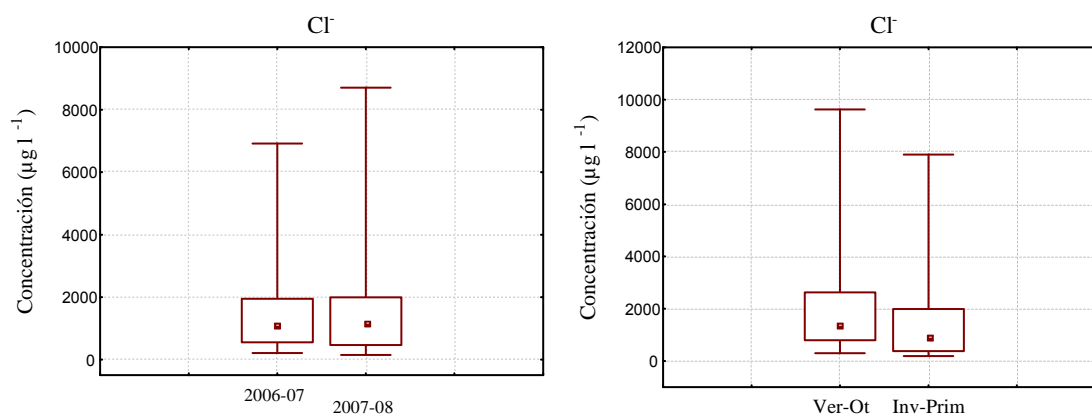
valores más bajos. Este comportamiento se produce en todos los puntos de muestreo excepto en el de Sevilla, por lo que podemos pensar que al tratarse de la zona urbana presenta ciertas características diferentes al resto de puntos de muestreo.

En cuanto a lo que a estaciones climatológicas se refiere, encontramos que se producen concentraciones ligeramente superiores en otoño que en primavera en Palomares del Río y Lebrija, mientras que en el resto de puntos las concentraciones son ligeramente superiores en primavera. En ningún caso existen diferencias significativas. En este caso no se observa la relación tan directa con el pH como en el caso anterior, ya que el comportamiento no es el mismo en todos los puntos de muestreo.

➤ **Cloruro**

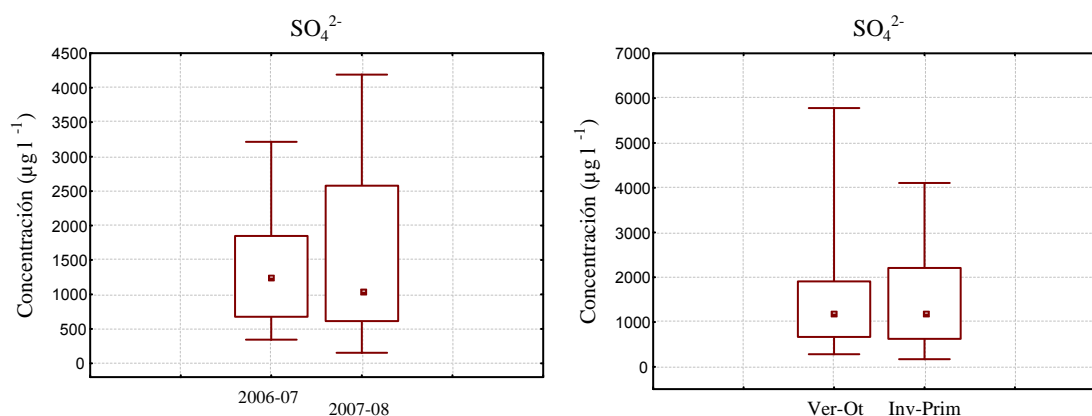
Podemos apreciar que las concentraciones de cloruros son ligeramente superiores en el segundo año de muestreo en todos los puntos excepto en Trebujena, aunque en ningún caso se produjeron diferencias significativas.

Por otro lado, las concentraciones correspondientes al otoño fueron mayores que las de primavera en todos los puntos de muestreo, si bien sólo se produjeron diferencias significativas en Lebrija.



**Figura III. 106.** Evolución temporal del cloruro.

➤ **Sulfato**



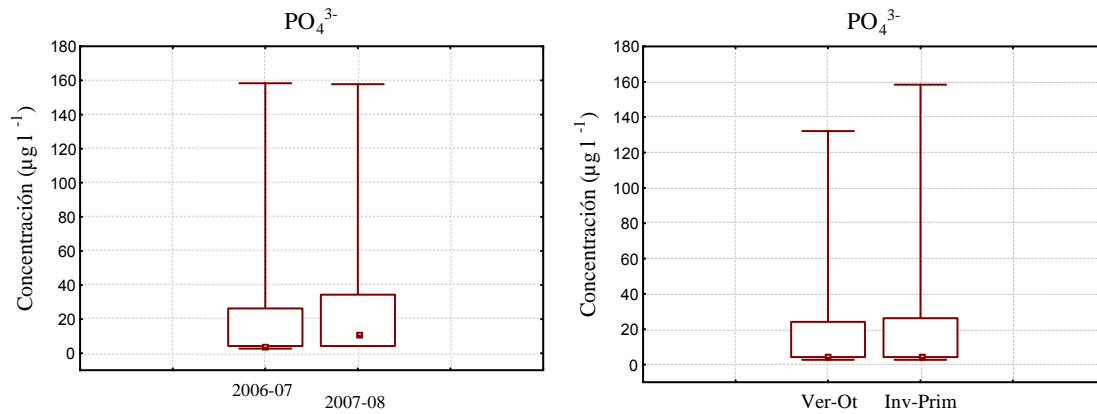
**Figura III. 107.** Evolución temporal del sulfato.

En el caso de los sulfatos, se observan concentraciones superiores en el primer año de muestreo, en todos los puntos excepto en Sevilla, aunque en ningún caso se produjeron diferencias significativas. Al igual que en el caso del nitrato, podemos observar que este perfil de concentraciones es inverso al obtenido en el caso del pH, es decir, que el año en el que se produjeron precipitaciones con concentraciones de sulfatos más elevadas se corresponde con el año en el que el pH de las mismas fue más ácido. Además, encontramos que el comportamiento de este anión en la zona urbana es similar a la del nitrato, presentando un perfil contrario al resto de puntos de muestreo.

Por otro lado, se puede apreciar que las concentraciones fueron ligeramente superiores en primavera en Alcalá del Río, Sevilla y Lebrija, también sin diferencias significativas entre las distintas estaciones

climatológicas. En este caso, al igual que en el caso del nitrato, no se observa la relación tan directa con el pH, al haberse observado diferentes comportamientos en los distintos puntos de muestreo.

➤ **Fosfato**

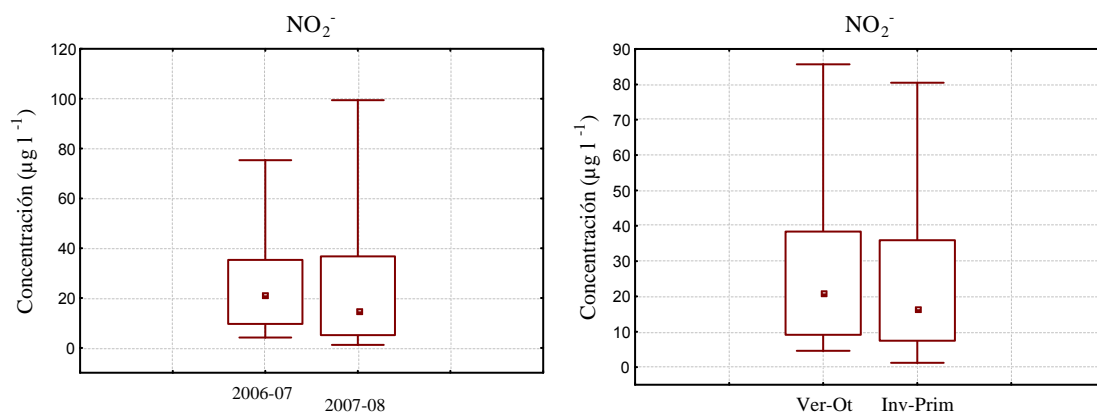


**Figura III. 108.** Evolución temporal del fosfato.

Las concentraciones más elevadas de fosfatos las encontramos en el segundo año de muestreo en todos los puntos, exceptuando Alcalá del Río y Lebrija, no existiendo diferencias significativas en ningún caso.

Se puede observar que aparecieron concentraciones ligeramente superiores en primavera, en todos los puntos excepto en Lebrija y Trebujena, aunque tampoco existieron diferencias significativas.

➤ **Nitrito**

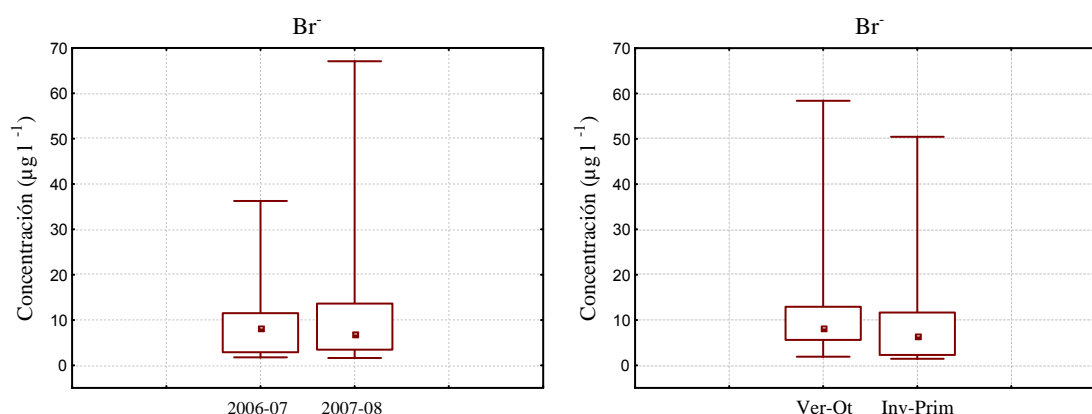


**Figura III. 109.** Evolución temporal del nitrito.

En este caso se aprecia que las concentraciones de nitritos correspondientes al primer año de muestreo son las más elevadas, en todos los puntos excepto en Sevilla, aunque en ningún caso se produjeron diferencias significativas.

Las mayores concentraciones se observaron en otoño en todos los puntos exceptuando Alcalá del Río y Sevilla, si bien no se obtienen diferencias significativas entre ambas épocas.

### ➤ Bromuro



**Figura III. 110.** Evolución temporal del bromuro.

Se observaron concentraciones superiores en el segundo año en todos los puntos excepto en Trebujena, aunque en ningún caso existieron diferencias significativas.

Por otra parte, las concentraciones resultaron superiores en otoño en todos los puntos exceptuando Trebujena, si bien las diferencias sólo son significativas en Palomares del Río.

### ➤ Fluoruro

Las concentraciones fueron mayores en el segundo año de muestreo en todos los puntos de muestreo exceptuando a Alcalá del Río y Lebrija, aunque en ningún caso se produjeron diferencias significativas.

Los niveles mayores se encontraron en primavera en todos los puntos de muestreo, sin diferencias significativas.



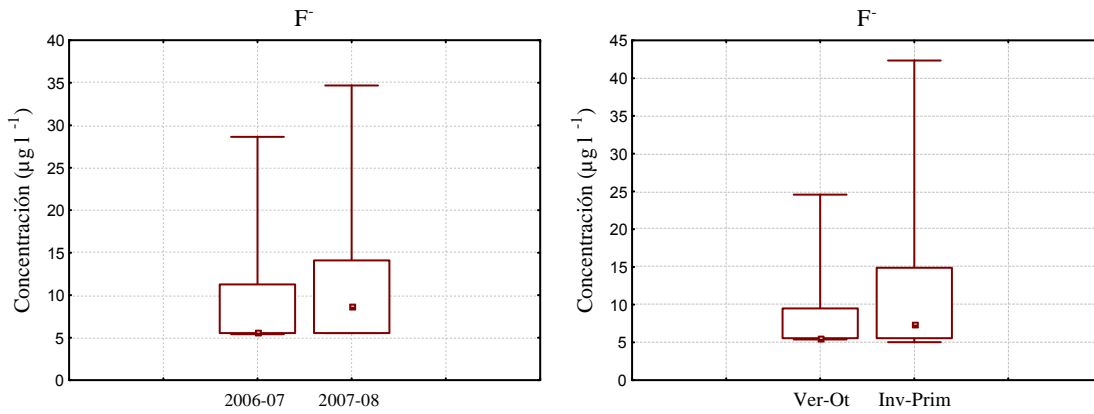


Figura III. 111. Evolución temporal del fluoruro.

### 3.2.3.2. Aniones orgánicos

#### ➤ Formiato

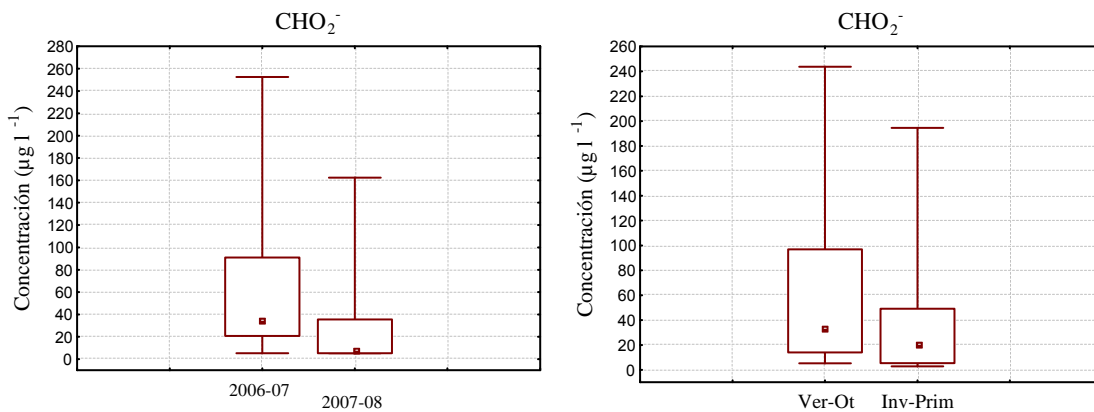
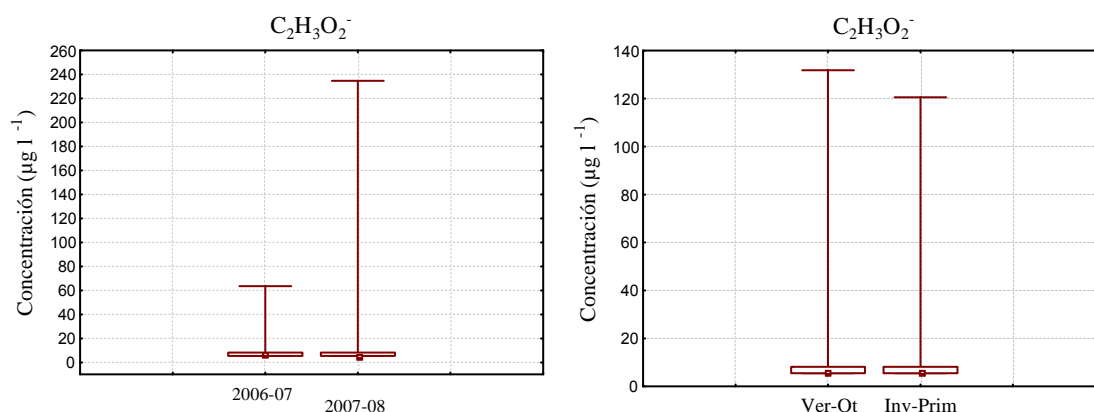


Figura III. 112. Evolución temporal del formiato.

Encontramos que las concentraciones obtenidas en el primer año de muestreo son mayores que en el segundo en todos los puntos estudiados, aunque no se aprecian diferencias significativas.

Al comparar las estaciones climatológicas, observamos que las concentraciones son mayores en el otoño en todos los puntos de muestreo exceptuando a Palomares del Río. Obtenemos que se producen diferencias significativas entre ambas estaciones al considerar el conjunto total de muestras, mientras que no las apreciamos en cada uno de los puntos de muestreo por separado.

➤ **Acetato**

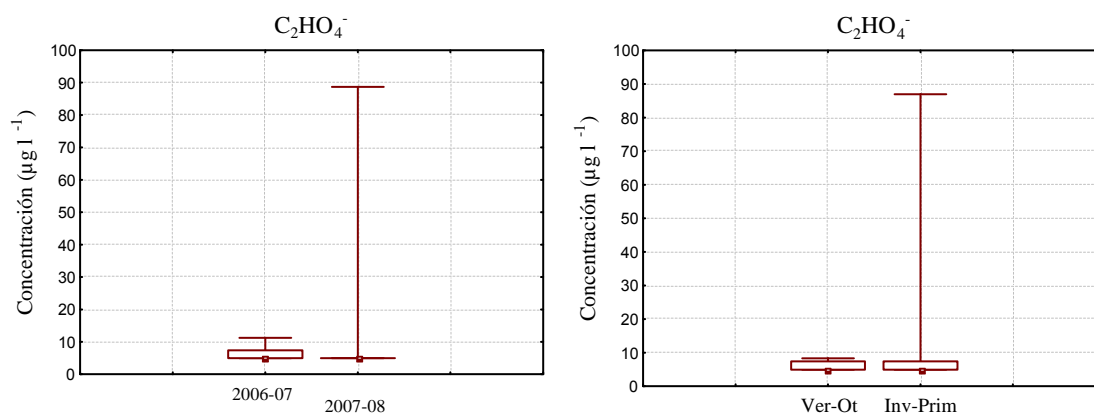


**Figura III. 113.** Evolución temporal del acetato.

Si estudiamos el conjunto completo de muestras podemos observar que obtenemos muy poca información, puesto que la mayoría de las muestras presentan concentraciones inferiores al límite de detección. No obstante, al estudiar la evolución temporal en las diferentes estaciones de muestreo, podemos observar que en el caso de Sevilla y Lebrija presentan las mayores concentraciones las muestras correspondientes al segundo año de muestreo, mientras que en Trebujena ocurre lo contrario. En el resto de puntos de muestreo no se observan diferencias, ya que la mayoría de muestras presentan concentraciones demasiado bajas.

En cuanto a las estaciones climatológicas, en Trebujena son mayores las concentraciones de otoño, mientras que en el resto de puntos de muestreo no se observa variabilidad.

➤ **Oxalato**



**Figura III. 114.** Evolución temporal del oxalato.

En el caso del oxalato ocurre lo mismo que con el acetato, ya que la mayoría de muestras presentan unas concentraciones demasiado bajas. En el punto de muestreo de Sevilla se obtienen mayores concentraciones en el segundo año, mientras que en Trebujena ocurre lo contrario, presentando de este modo un perfil similar al del acetato.

En lo referente a las estaciones climatológicas, sólo encontramos concentraciones superiores en primavera en Trebujena, mientras que en el resto de puntos de muestreo no se aprecia variabilidad.

### 3.2.3.3. Cationes

#### ➤ Calcio

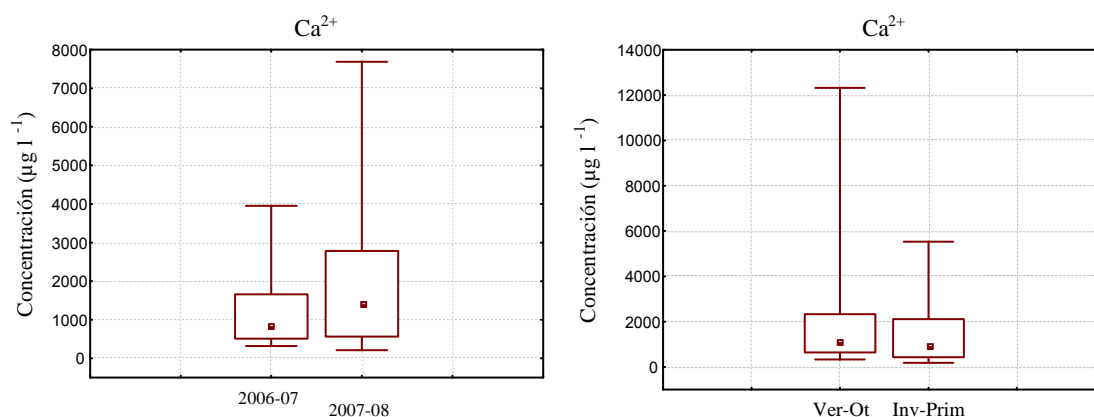


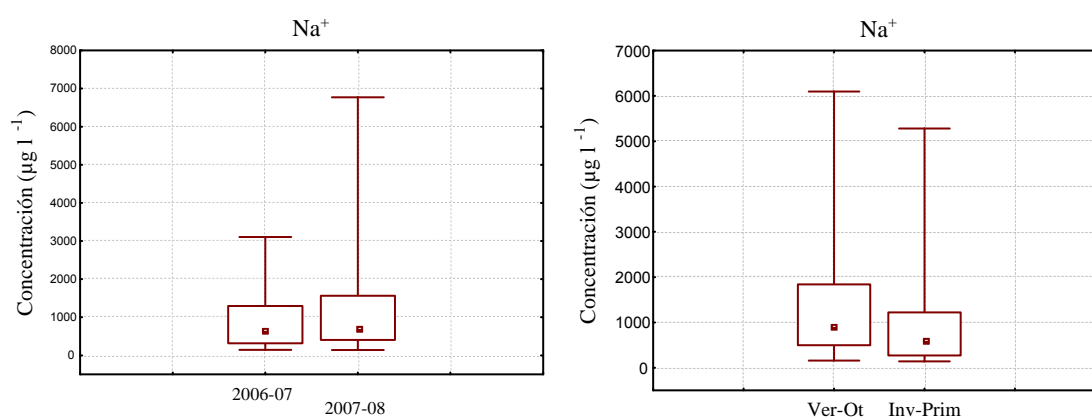
Figura III. 115. Evolución temporal del calcio.

En este caso podemos observar que las concentraciones de calcio obtenidas son mayores en el segundo año de muestreo en todos los puntos estudiados, si bien las diferencias son significativas únicamente en la zona urbana de Sevilla. Este hecho se podría relacionar con el pH más elevado de este año en todos los puntos, ya que el calcio es uno de los principales agentes neutralizantes.

En el caso de Sevilla llamaba la atención que encontráramos mayores valores de nitratos y sulfatos en el segundo año de muestreo y, a su vez, mayores valores de pH. Al conocer los niveles de calcio, significativamente más altos en el segundo año, encontramos el gran efecto neutralizante que ejerce este catión, haciendo que se obtengan lluvias menos ácidas incluso con mayores concentraciones de nitratos y sulfatos que en otras zonas.

Si consideramos las estaciones climatológicas, observamos que las concentraciones de las lluvias de otoño son ligeramente superiores a las de primavera, en todos los puntos de muestreo excepto en Alcalá del Río y Sevilla, aunque es importante tener en cuenta que en ningún caso se produjeron diferencias significativas. En este caso, al igual que ocurría anteriormente con los nitratos y sulfatos, no se observa la relación tan directa con el pH debido a que el perfil de concentraciones no es el mismo en todos los puntos de muestreo, y a que estamos considerando el conjunto de los dos años de muestreo divididos por estaciones climatológicas.

### ➤ Sodio

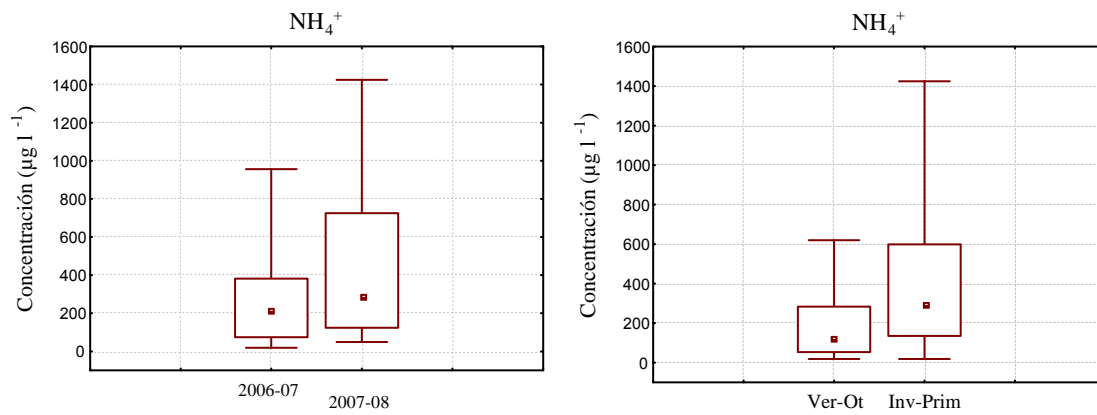


**Figura III. 116.** Evolución temporal del sodio.

Al estudiar la evolución temporal del sodio, observamos que las concentraciones correspondientes al segundo año de muestreo son ligeramente superiores, no siendo así en las estaciones de muestreo de Alcalá del Río, Palomares del Río y Trebujena, aunque las diferencias no resultaron significativas en ningún punto.

Las concentraciones de sodio en otoño resultaron ser más elevadas en todos los puntos exceptuando a Sevilla, donde las concentraciones fueron muy similares, no obteniéndose diferencias significativas en ningún caso.

➤ **Amonio**

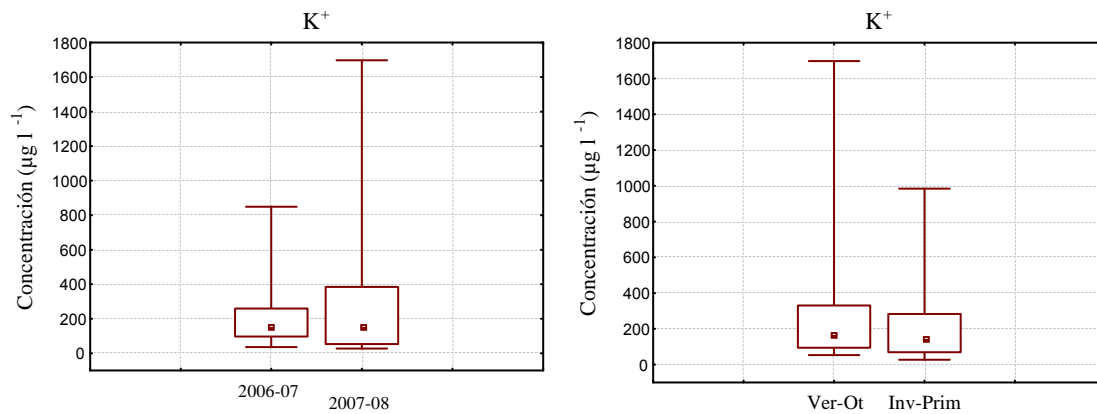


**Figura III. 117.** Evolución temporal del amonio.

Las concentraciones de amonio del segundo año de muestreo fueron más altas que las del primero, excepto en Alcalá del Río y Trebujena, apreciándose diferencias significativas en Sevilla.

Las mayores concentraciones se encontraron en primavera en todos los puntos de muestreo, exceptuando Palomares y Chipiona. En este caso, de nuevo se encontraron diferencias significativas en la zona urbana de Sevilla.

➤ **Potasio**



**Figura III. 118.** Evolución temporal del potasio.

Si estudiamos las diferencias entre las concentraciones de potasio de los dos años de muestreo considerados, observamos que las concentraciones son muy similares en ambos años, observando mayor variabilidad en el segundo año. Podemos apreciar que en Sevilla y Lebrija aparecen concentraciones ligeramente superiores en el segundo año, mientras que en el

resto de puntos observamos el comportamiento contrario, obteniendo diferencias significativas únicamente en el caso de Alcalá del Río.

En lo que refiere a las estaciones climatológicas, obtenemos concentraciones ligeramente superiores en otoño en todos los puntos de muestreo con excepción de Lebrija, si bien en ninguno de ellos se obtuvieron diferencias significativas.

### ➤ Magnesio

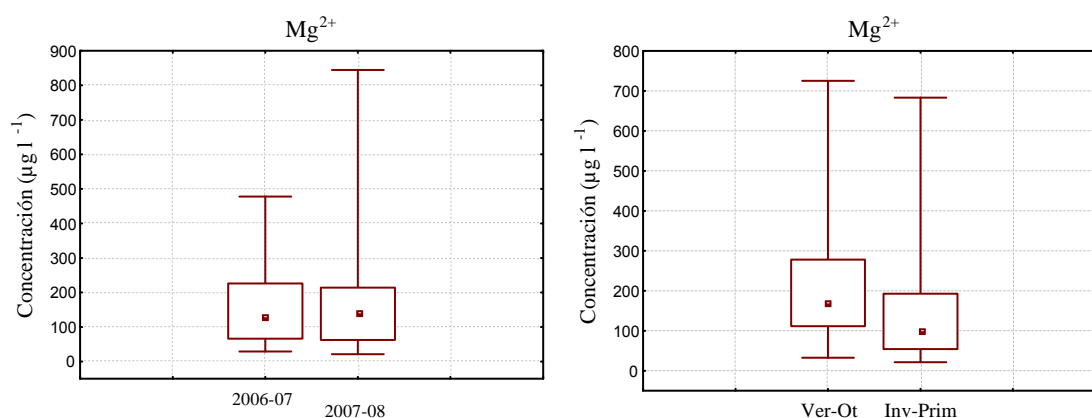


Figura III. 119. Evolución temporal del magnesio.

Las concentraciones de magnesio fueron ligeramente más elevadas en el segundo año de muestreo en todos los puntos excepto en Alcalá y Trebujena, no obteniendo en ningún caso diferencias significativas.

Por otro lado, las concentraciones de magnesio en otoño fueron mayores que en primavera en todos los puntos de muestreo, si bien las diferencias solo fueron significativas en Palomares del Río.

### 3.2.4. Metales y metaloides traza

Para estudiar la evolución temporal de los metales y metaloides evaluaremos cuáles de ellos presentan diferencias significativas en alguna de las dos clasificaciones que hemos realizado. Observamos que la distribución de los datos es no normal, motivo por el cual aplicamos los tests no paramétricos de Kolmogorov-Smirnov y Mann-Whitney, de igual modo que en los casos anteriores.

En el caso del estudio entre los dos años de muestreo, los metales que presentan diferencias significativas entre ambos son estroncio, molibdeno, bario, arsénico, plomo, antimonio, hierro y aluminio. Al comparar las estaciones climatológicas de verano-otoño e invierno-primavera, los metales que presentan diferencias significativas son boro, vanadio, estroncio, aluminio, hierro, níquel, bario y cesio. Los metales que coinciden presentando diferencias significativas en ambos estudios son estroncio, bario, hierro y aluminio, los cuales presentan las mayores abundancias dentro de este grupo de metales. El resto de metales y metaloides no presentan diferencias significativas en ninguno de los dos estudios.

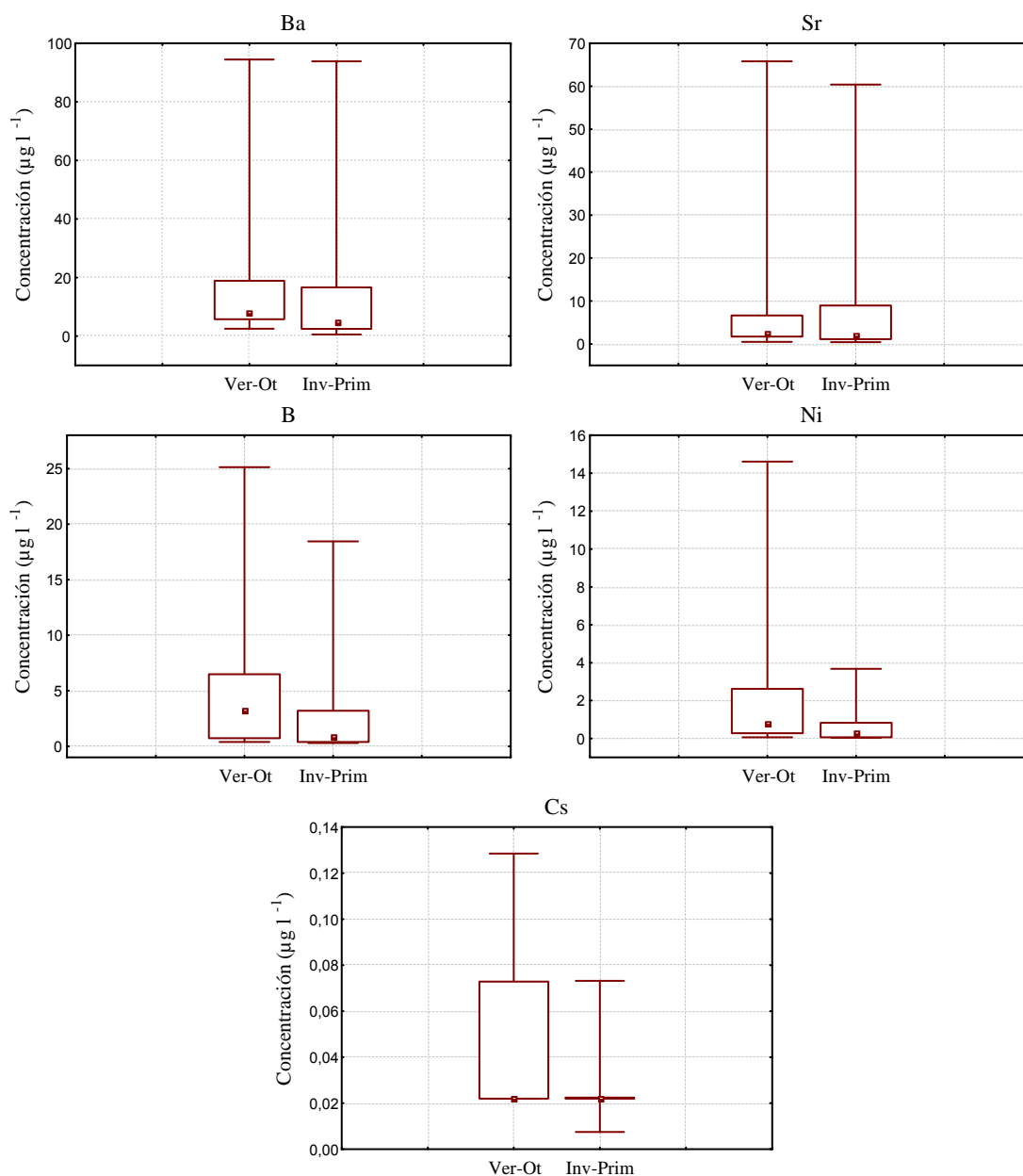
A continuación se muestra la evolución temporal de los metales que presentan diferencias significativas en alguno de los estudios. La mayoría presentan, en general, concentraciones superiores en el segundo año de muestreo, de manera similar al resto de parámetros. El único metal que presentó concentraciones superiores en el primer año de muestreo fue el Ni, aunque en ningún caso se produjeron diferencias significativas. Debido a que este perfil de concentraciones es repetitivo, mostraremos únicamente el gráfico correspondiente a las estaciones climatológicas, clasificándolos en dos grandes grupos y nombrando los casos en los cuales se han obtenido diferencias significativas.

#### ➤ **Mayores concentraciones en verano-otoño**

Consideraremos en este grupo los metales y metaloides que presentan concentraciones significativamente mayores en verano-otoño que en invierno-primavera. Algunos metales presentan el mismo perfil de concentración, no mostrando diferencias significativas, por lo que no los consideraremos en la presente agrupación. En este grupo se encuentran, por tanto, Ba, Sr, B, Ni y Cs.

Si tenemos en cuenta los perfiles correspondientes a los distintos puntos de muestreo, observamos que el Ba presenta concentraciones mayores en otoño en todos los puntos de muestreo, presentando diferencias significativas únicamente en el conjunto total de muestras, no obteniéndose diferencias en cada punto de muestreo de manera individual. El Sr presenta las

concentraciones más elevadas en otoño en todos los puntos, excepto en Alcalá del Río y Sevilla, mientras que las diferencias significativas se produjeron únicamente en Palomares del Río. En el caso del B se cumplió en todos los puntos de muestreo, si bien sólo se observaron diferencias significativas en Alcalá del Río. En todos los puntos de muestreo se detectaron concentraciones de Ni mayores en otoño, encontrándose diferencias significativas en el conjunto total de muestras, y no en ninguno de los puntos de muestreo individuales. El caso del Cs también presentó este perfil, excepto en Sevilla y Lebrija, obteniendo diferencias significativas en el conjunto total de muestras.



**Figura III. 120.** Evolución temporal de algunos metales y metaloides.

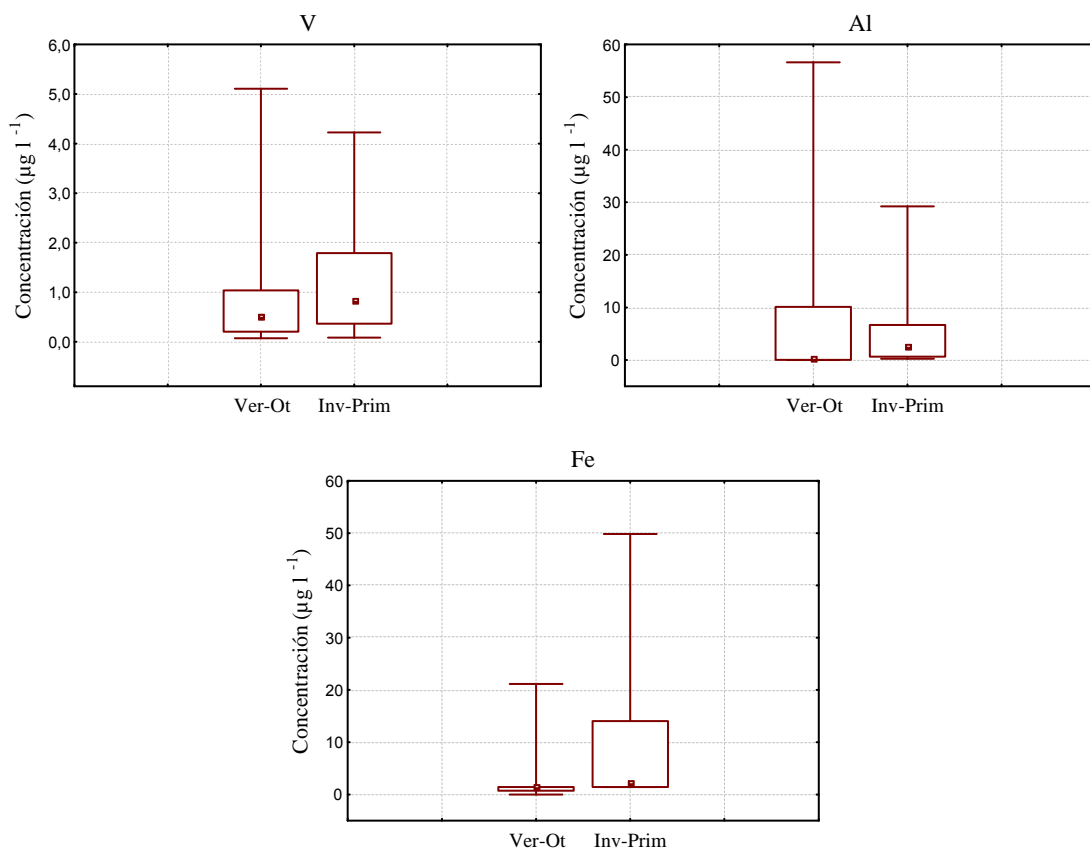


En la Figura III.120 se muestran los diagramas box-plot correspondientes a la evolución temporal de los metales y metaloides que presentan diferencias significativas en las distintas estaciones climatológicas.

➤ **Mayores concentraciones en invierno-primavera**

Los elementos que presentaron concentraciones significativamente mayores en primavera que en otoño fueron V, Al y Fe.

Las mayores concentraciones de vanadio fueron detectadas en primavera en todos los puntos de muestreo excepto en Alcalá del Río y Palomares del Río, obteniéndose diferencias significativas en Sevilla. Se obtuvieron concentraciones de Fe mayores en primavera en todos los puntos de muestreo excepto en Lebrija, obteniéndose diferencias significativas en el conjunto total. En el caso del Al también se obtuvieron diferencias únicamente en el conjunto total. A continuación se muestran los gráficos correspondientes a la evolución temporal de estos metales:



**Figura III. 121.** Evolución temporal de algunos metales.

### 3.2.5. Estudio comparativo

A continuación, una vez que hemos finalizado el estudio de la evolución temporal correspondiente al agua de lluvia, realizaremos una tabla resumen de las variables en las cuales se han encontrado diferencias significativas, indicando los puntos de muestreo en los cuales han aparecido dichas diferencias.

**Tabla III.8.** Variables que presentan diferencias significativas.

Alcalá del Río	Sevilla	Palomares del Río	Lebrija	Total muestras
Diferencias entre 2 años de muestreo				
rH, Sr, Mo, Ba, K	pH, CE, rH, SD, As, Sr, Ba, Pb, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	pH, rH, Sr, Ba	E, Sb	pH, E, rH, Al, Fe, As, Sr, Mo, Sb, Ba
Diferencias estacionales				
CE, SD, B	pH, V, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	CE, SD, Sr, Mg, Br <sup>-</sup>	pH, Cl <sup>-</sup>	pH, CE, SD, B, Al, Fe, Ni, Ba, Cs, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup>

La última columna denominada “total muestras” se refiere al conjunto total de muestras estudiadas, sin clasificar por estaciones de muestreo. Podemos apreciar que es importante estudiar este grupo, además de las muestras clasificadas por puntos de muestreo, ya que en ocasiones no coinciden las diferencias significativas obtenidas.

Podemos observar que en el punto de muestreo de Trebujena no aparecen diferencias significativas en ninguna variable, aunque resulta importante resaltar que se trata del punto de muestreo en el que se han recogido menos muestras, por lo que puede ocurrir que dichas diferencias no se pongan de manifiesto al no tener un volumen elevado de muestras.

Debemos recordar que el punto de muestreo de Chipiona es un punto que presenta características especiales, como hemos mencionado anteriormente. El muestreo en este punto fue realizado durante el año 2008-09, es decir, durante el año siguiente que el resto de puntos, por lo que no es posible realizar el estudio temporal igual que en el resto de estaciones de muestreo.

Si realizamos una visión general de la evolución temporal de las distintas variables estudiadas en el agua de lluvia, podemos realizar las siguientes consideraciones:

Por un lado, la mayoría de variables estudiadas presentaron concentraciones significativamente más elevadas en el segundo año de estudio (Septiembre 2007 a Agosto 2008) que en el primero (Septiembre 2006 a Agosto 2007), en alguno de los puntos de muestreo, lo cual relacionamos con las menores precipitaciones ocurridas durante el segundo año de muestreo. Estas variables son las siguientes: pH, conductividad eléctrica, potencial redox, rH, sólidos disueltos, calcio, amonio, bario, estroncio, hierro, aluminio, molibdeno, antimonio, plomo y arsénico. En cambio, el único que presentó concentraciones significativamente mayores en el primer año fue el potasio. En el resto de variables no se observaron diferencias significativas.

Por otro lado, al considerar la variación estacional, observamos que hay más variables que han presentado concentraciones significativamente mayores en verano-otoño que en invierno-primavera en alguno de los puntos de muestreo. Estas variables son los sólidos disueltos, cloruro, bromuro, formiato, magnesio, bario, estroncio, boro y cesio. En cambio, pH, conductividad eléctrica, amonio, hierro, aluminio, níquel y vanadio han presentado concentraciones significativamente mayores en invierno-primavera que en verano-otoño. En el resto de variables estudiadas no se han encontrado diferencias significativas entre ambas épocas. Por tanto, no resulta posible establecer un perfil general en lo que a estaciones climatológicas se refiere, ya que encontramos aproximadamente el mismo número de variables en cada grupo.

### **3.3. Estudio de la evolución temporal de las partículas sedimentables durante todo el periodo**

En el caso de las partículas sedimentables, estudiaremos en primer lugar la evolución temporal de los niveles de inmisión de las mismas, y a continuación los contenidos totales de metales y metaloides.

Se han evaluado los distintos parámetros atendiendo a la clasificación entre estaciones climatológicas. Se han estudiado los niveles de cada

contaminante en cada una de las estaciones, determinando mediante los tests estadísticos correspondientes si existen diferencias significativas entre ambos.

Por otro lado, en el caso de los niveles de inmisión también se ha realizado el estudio temporal en los dos años de muestreo sistemático por separado.

### **3.3.1. Niveles de inmisión**

En primer lugar, representaremos los valores mensuales de los niveles de inmisión correspondientes a los dos años de muestreo sistemático, de manera análoga a la representación de la precipitación que realizamos anteriormente. La evolución temporal de los niveles de inmisión se muestra en la Figura III.122.

Podemos apreciar que los mayores niveles de inmisión se producen en los meses de julio y agosto en todos los puntos de muestreo excepto en la zona urbana de Sevilla, coincidiendo con los menores valores de precipitación húmeda. De este modo comprobamos que en ausencia de precipitaciones por vía húmeda aumenta la deposición por vía seca.

En el punto de muestreo de Sevilla obtenemos un perfil diferente, ya que los mayores valores de deposición los encontramos sobre todo en los meses de abril y mayo. No debemos olvidar que en este punto de muestreo estamos representando una deposición total, y no únicamente las partículas de deposición seca, motivo por el cual en ciertos estudios se ha tratado de manera diferente. En los meses en los cuales hay ausencia de precipitaciones, los valores de deposición total coincidirán con la deposición seca. En cambio, en los meses en los que se produjeron precipitaciones por vía húmeda, los valores de deposición que obtenemos son los correspondientes a la suma de ambas.

En los estudios que se realizan a continuación, tanto referentes a los niveles de inmisión como al contenido metálico, estos se han realizado con las muestras pertenecientes a Alcalá del Río, Palomares del Río, Lebrija y Trebujena. Se ha decidido no incluir las muestras pertenecientes al punto de

muestreo de Sevilla, al igual que en estudios anteriores, por tratarse de deposición total y no de deposición seca.

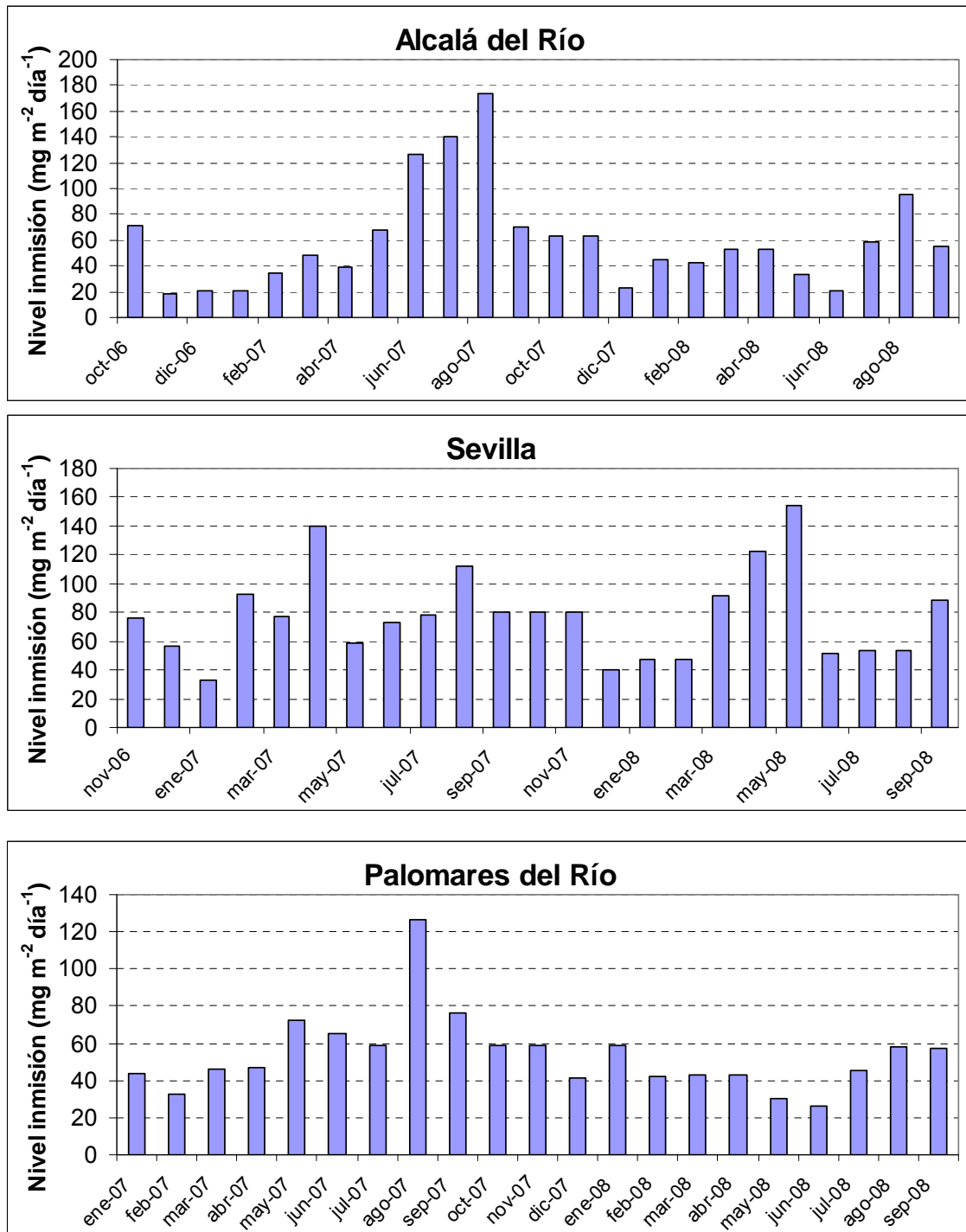


Figura III. 122. Evolución temporal de los niveles de inmisión.

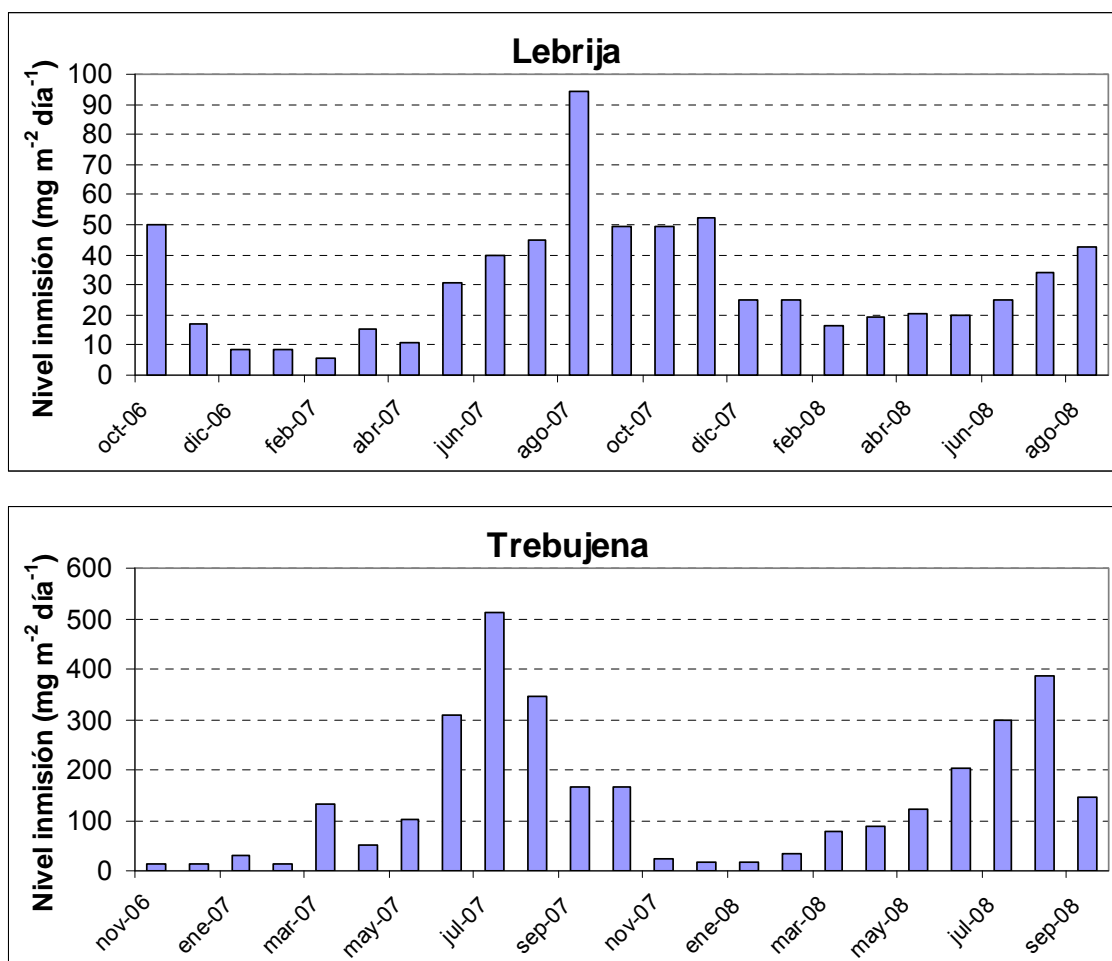


Figura III. 122. (Cont.) Evolución temporal de los niveles de inmisión.

Una vez conocido el perfil que presentan los valores mensuales de los niveles de inmisión, realizaremos el estudio de la evolución temporal basándonos en la comparación, por un lado, de los dos años de muestreo considerados, y por otro, de las estaciones climatológicas.

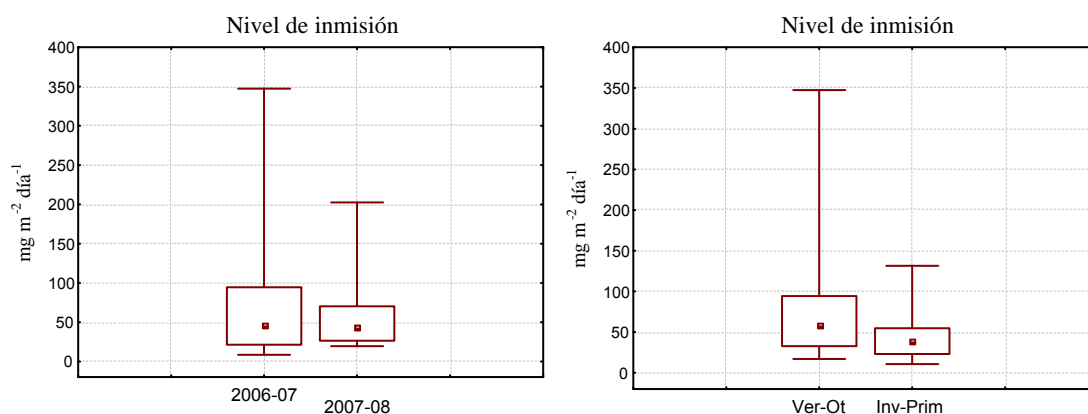


Figura III. 123. Evolución temporal de los niveles de inmisión.

Observamos que se producen niveles de inmisión ligeramente superiores en el segundo año de muestreo excepto en Palomares del Río, donde ocurre lo contrario. Los valores correspondientes al primer año de muestreo presentan una mayor variabilidad en todos los puntos, pero en el segundo año encontramos valores medios ligeramente más elevados. No obstante, no se encontraron diferencias significativas en ningún caso.

Al realizar la comparación entre estaciones climatológicas, se obtienen niveles de inmisión superiores en verano-otoño que en invierno-primavera en todos los puntos, existiendo diferencias significativas en Palomares del Río y Lebrija.

### **3.3.2. Metales y metaloides. Contenidos totales**

En el caso de los metales y metaloides, se ha realizado el estudio de la evolución temporal para conocer si las concentraciones son mayores en las estaciones climatológicas de verano-otoño o de invierno-primavera. Se obtuvieron niveles de inmisión en verano-otoño superiores a los de invierno-primavera para todos los metales estudiados, si bien los metales que presentaron diferencias significativas fueron berilio, aluminio, titanio, vanadio, hierro, cobalto, níquel, arsénico, estroncio, cesio, talio, torio y uranio.

Únicamente se obtuvieron valores ligeramente superiores en la estación de invierno-primavera en el caso del manganeso y bario en el punto de muestreo de Palomares del Río, y en el caso del estroncio en Trebujena.

En la Figura III.124 se muestran los gráficos obtenidos para los metales que presentaron diferencias significativas entre ambas estaciones.

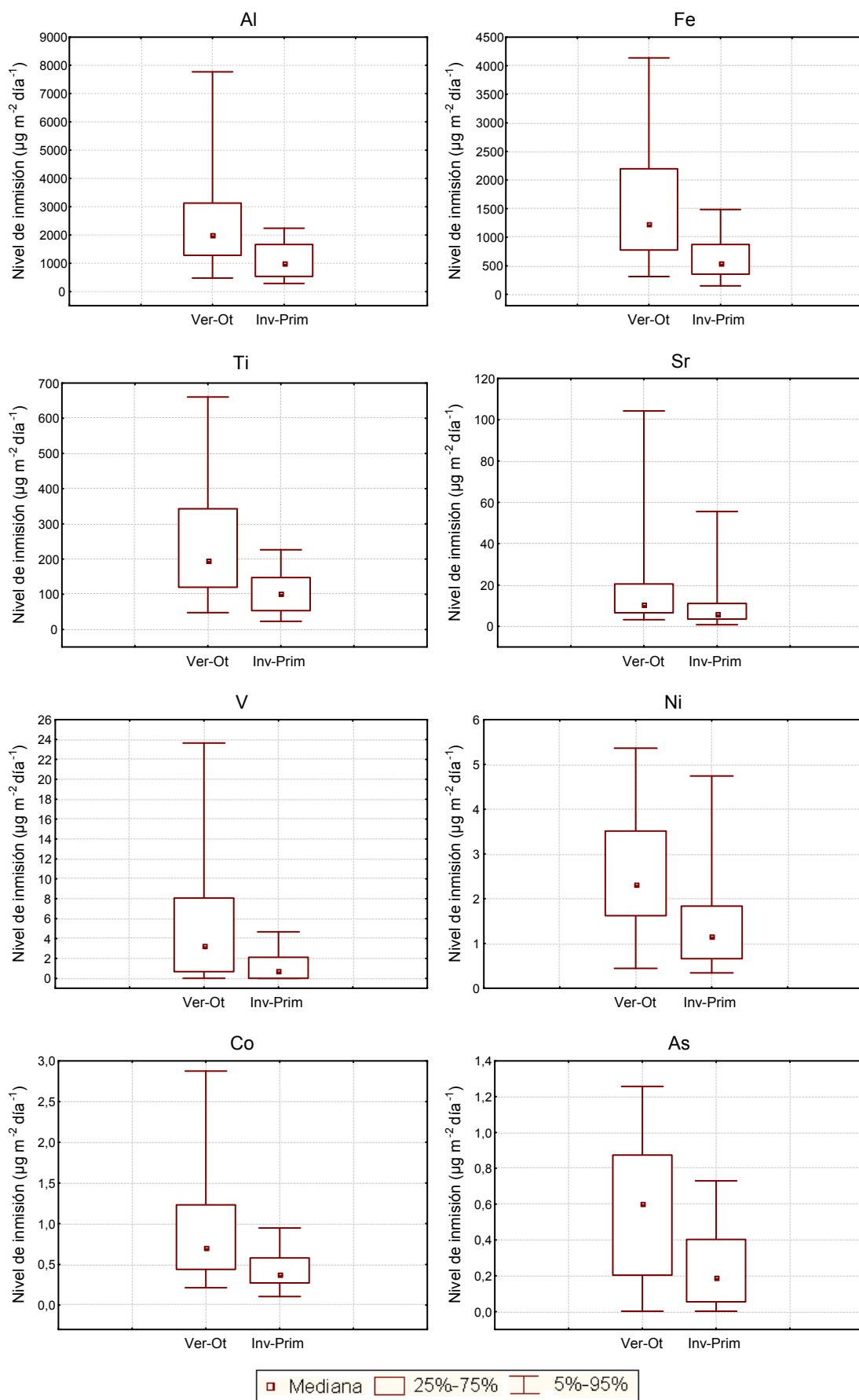


Figura III. 124. Evolución temporal de algunos metales y metaloides.



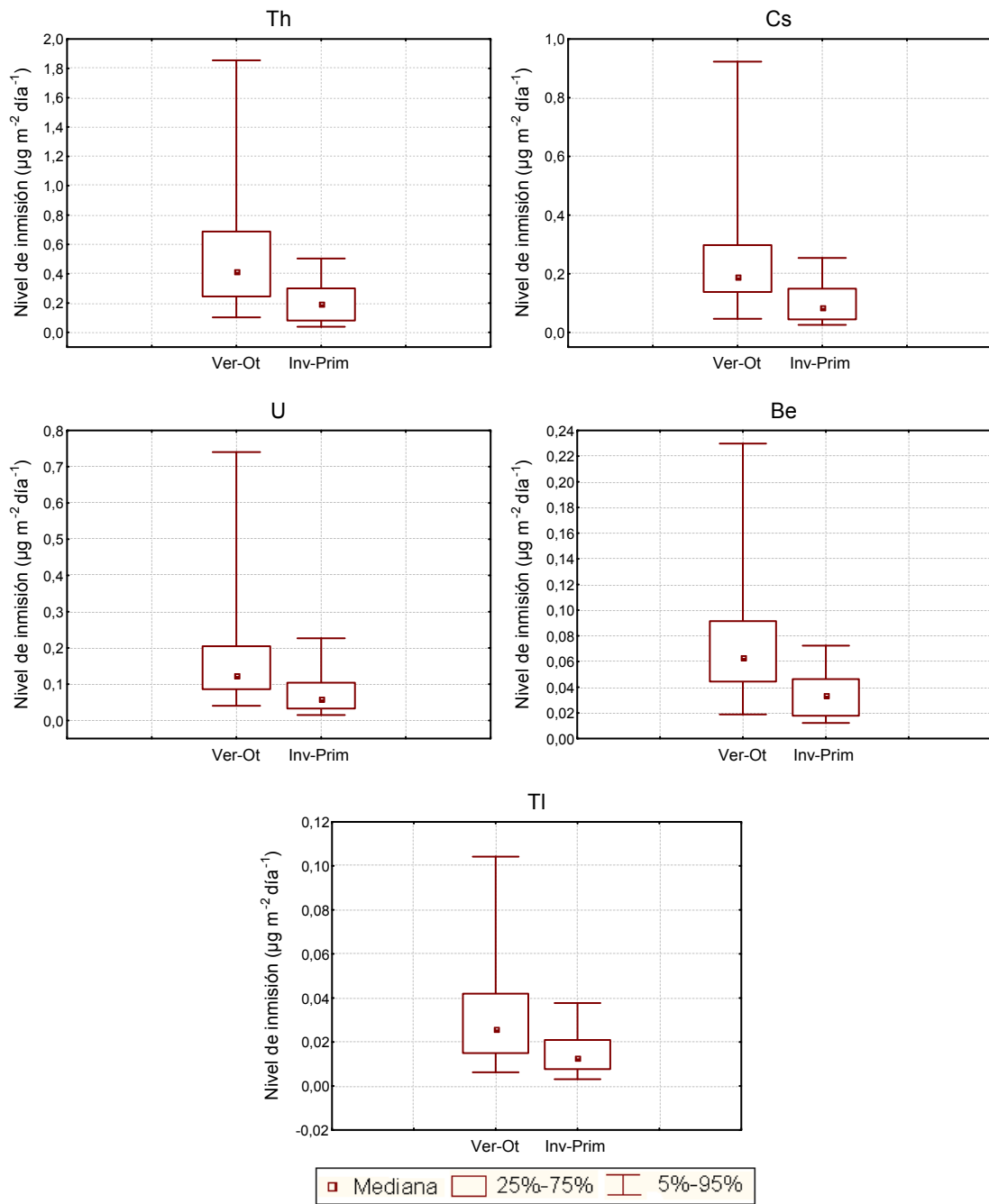


Figura III. 124. Evolución temporal de algunos metales y metaloides.

### 3.3.3. Estudio comparativo

Los metales que presentaron diferencias significativas entre ambas estaciones climatológicas en el punto de muestreo de Alcalá del Río fueron aluminio, hierro, titanio, cinc, cromo, torio, cesio y uranio. Los metales aluminio, titanio, torio, cesio y uranio también presentaron diferencias significativas en Palomares del Río, donde estas fueron más acusadas en todos los casos. Al

considerar el conjunto total de muestras estudiadas, se encuentran diferencias significativas en el caso del berilio, aluminio, titanio, vanadio, hierro, cobalto, níquel, arsénico, estroncio, cesio, talio, torio y uranio. En los puntos de muestreo de Lebrija y Trebujena no se obtuvieron diferencias significativas para ningún metal.

Por último, se muestra a continuación una tabla resumen de los metales que presentaron diferencias significativas en el estudio realizado, indicando en cada caso el punto de muestreo correspondiente.

**Tabla III.9.** Variables que presentan diferencias significativas

Alcalá del Río	Palomares del Río	Total muestras
Diferencias estacionales		
Al, Fe, Ti, Zn, Cr, Th, Cs, U	Al, Ti, Th, Cs, U	Be, Al, Ti, V, Fe, Co, Ni, As, Sr, Cs, Tl, Th, U

#### 4. ESTUDIO QUIMIOMÉTRICO DE LA CONTAMINACIÓN EN LAS PRECIPITACIONES ATMOSFÉRICAS

Como ya se explicó en el Capítulo II, la **Quimiometría** es la disciplina química que emplea los métodos matemáticos y estadísticos para diseñar o seleccionar procedimientos óptimos y experimentos, así como proporcionar un máximo de información química a partir de los datos químicos.

Dado el gran número de determinaciones realizadas y criterios aplicados en el estudio de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se hace necesario el empleo de herramientas matemáticas que simplifiquen el análisis de resultados y establezcan criterios de aceptación de los mismos.

Los datos que se han obtenido en nuestro estudio corresponden a muestras de precipitaciones atmosféricas, es decir, agua de lluvia y partículas sedimentables. Las muestras se denominan “casos” en el análisis multivariante, mientras que los parámetros determinados en las mismas se denominan “variables”. Por tanto, cada muestra o caso viene caracterizada por una serie de variables, formando cada fila de la matriz de datos, llamadas también

vectores. Esta matriz de datos constituye el espacio dimensional sobre el que se trabaja.

#### **4.1. Agua de lluvia**

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el Análisis en Componentes Principales Secuencial y en el Análisis Cluster en el agua de lluvia.

##### **4.1.1. Análisis en Componentes Principales Secuencial (SPCA)**

Se ha realizado el Análisis en Componentes Principales Secuencial (SPCA)<sup>34</sup>, tal y como ha sido descrito en el apartado 4.4. del Capítulo II, con el objeto de identificar y caracterizar los outliers o casos interferentes antes de su eliminación. Estos deben ser excluidos del análisis porque suponen prácticamente la totalidad de la carga del PC en el que aparecen, afectando al mismo y distorsionando el análisis. No obstante, es importante realizar una interpretación sobre estos outliers antes de eliminarlos, ya que de este modo no se estaría perdiendo información al excluirlos de la matriz de datos. Una vez que estos son eliminados, se lleva a cabo el Análisis en Componentes Principales (PCA), cuyos resultados nos proporcionarán información sobre las distintas fuentes de contaminantes que podemos encontrar en la zona objeto de estudio.

En el caso de las muestras de agua de lluvia, el SPCA se ha llevado a cabo con todos los datos analíticos que se han obtenido, tanto los parámetros físico-químicos, cationes y aniones, metales y metaloides traza, así como algunos parámetros meteorológicos como la precipitación. En la primera etapa del análisis estadístico sólo fueron eliminadas las variables sólidos disueltos y rH, por ser matemáticamente dependientes de la conductividad eléctrica, y del pH y potencial, respectivamente. Se trata, por tanto, de un gran número de variables, ascendiendo a un número total de 47, resultando en algunos análisis un número más elevado de variables que de casos o muestras. Para solucionar este problema, así como facilitar la interpretación de la información obtenida,

en una segunda etapa se evaluaron las variables que estaban muy correlacionadas con otras y, por otro lado, las que aportaban poca información, para ir eliminándolas perdiendo la mínima información posible. Finalmente, en una tercera etapa, se optó por aplicar el Criterio de las Comunalidades, eliminando del estudio quimiométrico las variables que presentaban baja comunalidad.

El SPCA ha sido realizado en cada una de las estaciones de muestreo, con el fin de caracterizar las fuentes de las deposiciones atmosféricas en cada punto, es decir, en las estaciones de Alcalá del Río, Sevilla, Palomares del Río, Lebrija, Trebujena y Chipiona, así como un último SPCA global que incluye a la totalidad de las muestras recogidas. A continuación se muestran los resultados obtenidos en cada uno de los estudios llevados a cabo.

#### 4.1.1.1. Alcalá del Río

Aplicando el método iterativo de SPCA sobre los resultados obtenidos para el agua de lluvia en la estación de muestreo de Alcalá del Río, aparecen siete outliers, cuyas características más importantes aparecen resumidas en la Tabla III.10.

**Tabla III.10.** Outliers detectados en Alcalá del Río.

SPCAn	PCn	% Var./ % Acum.	Signo	Variables (35)	Casos (32)	Fuentes
SPCA1	PC1	27,4 / 88,4	+	<u>Na</u> <sup>+</sup> , <u>Mg</u> <sup>2+</sup> , <u>PP</u> , <u>CE</u> , Ca <sup>2+</sup> , <u>Pb</u> / V	AL26 <sub>B</sub>	Marina- Tráfico
SPCA2	PC1	25,5 / 86,9	+	<u>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub></u> <sup>-</sup> , <u>K</u> , <u>Al</u> , Pb, <u>Zn</u> , <u>F</u> , <u>PO<sub>4</sub></u> <sup>3-</sup> , <u>Mn</u> , CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	AL15 <sub>Y</sub>	Agrícola- Tráfico
SPCA3	PC1	22,5 / 84,4	+	<u>Al</u> , <u>Mo</u> , <u>Mn</u> , <u>Sb</u> , <u>CE</u> , Ca <sup>2+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Cr, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , <u>K</u> <sup>+</sup> , F <sup>-</sup>	AL28 <sub>J</sub>	Agrícola- Antropogénico
SPCA4	PC2	14,2 / 81,7	+	<u>NO<sub>3</sub></u> <sup>-</sup> , <u>B</u> , Br <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	AL07 <sub>D</sub>	Agrícola
SPCA5	PC2	13,0 / 83,4	+	<u>Ni</u> , Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> / NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cr	AL01 <sub>O</sub>	Agrícola- Vientos norte
SPCA6	PC11	2,9 / 83,2	-	<u>Cu</u> , Zn	AL23 <sub>F</sub>	Agrícola
SPCA7	PC8	4,2 / 81,9	-	<u>Co</u> , Cd, Cu	AL13 <sub>B</sub>	Antropogénico

En esta tabla se recoge el SPCA realizado, el PC en el que aparece el outlier, la varianza que explica cada uno de estos PCs, la varianza acumulada, el signo, las variables y casos más representativos del PC y la asignación de las posibles fuentes de contaminantes.

En la Tabla III.10 se han incluido todas las variables que presentan alta carga en el PC en el cual aparece el outlier. Sin embargo, todas estas variables no han sido eliminadas de una vez del caso correspondiente, sino que éstas se han ido eliminando una a una, comenzando por la de mayor carga, hasta que dicho caso ha dejado de aparecer como outlier. Esto hace que no se hayan eliminado todas las variables correspondientes a dicho PC, sino sólo las que aparecen subrayadas. Una vez eliminadas éstas, el caso correspondiente ha dejado de comportarse como outlier, es decir, ha dejado de tener un “score” muy superior al resto de casos, por lo que no ha sido necesario eliminar el resto de variables ni la muestra (caso) afectada por el outlier.

El outlier que aparece en primer lugar, al realizar el SPCA1, es el AL26<sub>B</sub>, correspondiente a Abril de 2008. Las variables que aparecen con mayor carga en este PC son  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , precipitación, conductividad eléctrica y  $\text{Ca}^{2+}$ , por lo que podemos relacionarlo con la llegada de aerosoles marinos<sup>35, 36, 37</sup>. Esta influencia marina debe estar algo mezclada con restos de contaminantes del tráfico, debido a la presencia del Pb y V en esta agrupación. El Pb se ha atribuido tradicionalmente a las gasolineras, aunque la eliminación de este metal en las mismas durante los últimos años dificulta esta explicación, si bien podemos suponer que procede de restos del tráfico depositados sobre el suelo hace tiempo y que posteriormente han sido resuspendidos e incorporados a la lluvia<sup>38</sup>. Por otro lado, entre los distintos orígenes que se conoce del V, se encuentran las reacciones de combustión<sup>23</sup>.

Si nos fijamos en las variables meteorológicas, observamos que la precipitación aparece en este PC debido a que se trata de un episodio de lluvia mucho más abundante de lo normal, superando los  $200 \text{ l m}^{-2}$ . Los días correspondientes a este episodio de precipitación se caracterizan por presentar valores de velocidad del viento relativamente elevadas ( $1,8 \text{ m s}^{-1}$ , mientras que la velocidad media en esta estación de muestreo se encuentra en  $1,0 \text{ m s}^{-1}$ ), tratándose de vientos cuya dirección de procedencia predominante es la

Suroeste, dirección en la cual se encuentra el mar respecto a nuestra zona de muestreo. Podemos suponer que es necesario que se produzcan velocidades del viento relativamente altas para que los aerosoles marinos lleguen a la estación de muestreo de Alcalá del Río, ya que se trata de la estación de nuestra red de muestreo que se encuentra más alejada del mar.

Una vez eliminado el primer outlier, realizamos el SPCA2, encontrando el caso discrepante AL15<sub>Y</sub>, correspondiente a Mayo de 2007. Este caso está caracterizado por las variables acetato, K<sup>+</sup>, Al, Pb, Zn, F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Mn y formiato, principalmente. Elementos como K<sup>+</sup>, Al, F<sup>-</sup> <sup>39</sup> y Mn se encuentran de manera natural en los suelos. En cambio, otros como el Zn (en forma de sulfato de cinc heptahidratado) o los fosfatos son adicionados a los suelos agrícolas como fertilizantes. La aparición del formiato en este factor puede deberse al uso de los formiatos de etilo y de metilo, que se utilizan como larvicidas e insecticidas en diversos cultivos. Por este motivo, podemos relacionar este outlier con las actividades agrícolas que se llevan a cabo en la estación de muestreo y en los alrededores, pudiendo producirse un aumento en la aplicación de los fertilizantes.

Llama la atención la aparición del Pb en este PC, de igual modo que ocurría en el SPCA1. Al igual que en el caso del outlier AL26<sub>B</sub>, aparecido en el SPCA1, suponemos que el Pb proviene de la deposición que se realizó antiguamente en los suelos, procedente de las gasolinas, y que estos suelos han sido resuspendidos posteriormente. Por este motivo, a la fuente responsable de este outlier la consideramos como una mezcla de la influencia agrícola y la influencia del tráfico, depositada en los suelos. En los días previos a este episodio de lluvia no se registraron velocidades del viento especialmente altas ni una dirección predominante, por lo que puede relacionarse en general con todas las actividades agrícolas llevadas a cabo en la estación de muestreo y las proximidades.

Al realizar el SPCA3, aparece el outlier AL28<sub>J</sub>, de Junio de 2008, representado por Al, Mo, Mn, Sb, CE, Ca<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cr, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup> y F<sup>-</sup> principalmente. Este PC es parecido al anterior, ya que aparecen varios elementos de origen terrígeno, como son Al, Mn, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, F<sup>-</sup> y Cr (que puede

tener origen tanto natural como antropogénico), compuestos que se encuentran en la composición de los fertilizantes, como son  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{K}^+$ , y elementos que tienen una procedencia principalmente antropogénica, como son Mo y Sb. Estos se relacionan con las emisiones procedentes de la quema de combustibles fósiles (incluidas las emisiones de vehículos) y la incineración de residuos<sup>40</sup>, si bien el Mo también aparece en muy bajas concentraciones en ciertos fertilizantes. Por este motivo, de manera análoga al anterior, identificamos el outlier AL28<sub>J</sub> como procedente de las actividades agrícolas desarrolladas en la zona, con cierta influencia antropogénica.

Al realizar el SPCA4 identificamos el caso discrepante AL07<sub>D</sub>, de Diciembre de 2006, caracterizado por las variables  $\text{NO}_3^-$ , B,  $\text{Br}^-$ , acetato,  $\text{PO}_4^{3-}$  y formiato. De nuevo encontramos que aparecen elementos y compuestos que forman parte de la composición de los fertilizantes, como son  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ , fundamentalmente. El B también puede aparecer en la composición de ciertos fertilizantes, ya que el ácido bórico se emplea como fertilizante foliar. Como veíamos en el SPCA2, los formiatos de etilo y de metilo se utilizan como larvicidas e insecticidas, por lo que suponemos que también pueden ser utilizados en esta estación de muestreo. En el caso del  $\text{Br}^-$ , encontramos que el bromuro de metilo fue utilizado durante años como fumigante y nematicida en vegetales. Aunque su uso está prohibido actualmente, ha podido quedar depositado en el suelo durante años, y resuspendido posteriormente, de manera similar a lo que le ocurre al Pb procedente de las gasolinas. En el caso del acetato, no encontramos una relación directa con ningún tipo de fertilizante, si bien este anión es ampliamente utilizado (en forma de acetato amónico) en distintos procedimientos analíticos que se realizan sobre los suelos<sup>41</sup>, por lo que pensamos que éste puede ser utilizado en esta estación de muestreo. Observamos que se trata de numerosos compuestos distintos, relacionados con las actividades agrícolas, ya que se trata de una planta en la cual se realizan labores de investigación sobre cultivos de diversos tipos.

El periodo correspondiente a este episodio de precipitación presenta velocidades del viento ligeramente bajas ( $0,9 \text{ m s}^{-1}$ ), no caracterizadas por una dirección predominante, de igual modo que ocurría con los episodios anteriores.

El outlier AL01<sub>O</sub> aparece al realizar el SPCA5. Este caso corresponde al primer episodio de lluvia recogido en nuestro muestreo, en el mes de Octubre de 2006. Se trata de un episodio que tuvo lugar tras más de 20 días sin llover, por lo que era de esperar que la atmósfera se encontrara bastante cargada de contaminantes. Las variables que aparecen como principales representantes de este PC son Ni, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Cr. Los cationes Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y K<sup>+</sup> pueden relacionarse tanto con una procedencia marina como terrígena, mientras que el NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y también el K<sup>+</sup>, se relacionan con las actividades agrícolas. El Cr puede tener una doble procedencia, terrígena y antropogénica<sup>42</sup>, mientras que al Ni se le suele atribuir un origen antropogénico (principalmente industrial<sup>43</sup>) y también agrícola<sup>44</sup>, relacionado con el uso del sulfato de níquel hexahidratado como fertilizante foliar<sup>45</sup>. Aunque algunas de estas variables pueden tener varios orígenes, la agrupación de todas ellas nos sugiere que este PC está más relacionado con la procedencia agrícola y terrígena.

Al evaluar los datos meteorológicos correspondientes al episodio de lluvia AL01<sub>O</sub>, nos llama la atención que está caracterizado por velocidades del viento ligeramente elevadas (1,4 m s<sup>-1</sup>), procedentes del Norte-Noreste. Se trata de un hecho muy significativo, ya que la dirección del viento que predomina en toda la zona objeto de estudio suele ser la procedente de la dirección Sur-Suroeste. Al Norte de nuestra área de estudio se encuentra la Sierra Norte de Sevilla y, más alejada, Sierra Morena, las cuales se caracterizan por suelos que se suelen formar sobre rocas volcánicas, y en los cuales predomina la asociación de los elementos Ni, Cr, Co y, en menor proporción, el Fe. Sin embargo, estos metales son menos abundantes en las arcillas, fracción más fina del suelo (inferior a 2 μm), que es la que predomina en los suelos de la Cuenca del Guadalquivir<sup>46</sup>. Este hecho nos sugiere, por tanto, que el níquel y cromo encontrados en esta zona de muestreo puede tener un origen predominantemente natural<sup>47</sup>, procedentes de los suelos de la Sierra Norte de Sevilla.

Al realizar el SPCA6 encontramos el caso discrepante AL23<sub>F</sub>, del mes de Febrero de 2008, caracterizado por los metales Cu y Zn. De igual modo que en el caso anterior, también se trata de un episodio de lluvia ocurrido tras un



periodo seco de unos 20 días. En numerosas ocasiones se les atribuye un origen antropogénico a estos metales<sup>48</sup>, procedentes de emisiones industriales y de procesos de combustión. En nuestro caso, conocemos el uso que se hace del  $\text{CuSO}_4$  y del  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  como fertilizantes, y sabemos que en la zona de muestreo se realizan numerosas actividades agrícolas. Por este motivo, esta agrupación nos hace pensar en la influencia que ejercen estos fertilizantes utilizados en la estación de muestreo y en las proximidades. En este periodo las velocidades de los vientos fueron ligeramente más bajas de lo normal ( $0,8 \text{ m s}^{-1}$ ), de igual modo que en otros casos caracterizados por la influencia agrícola.

Por último, el SPCA7 muestra un nuevo outlier, AL13<sub>B</sub>, el cual corresponde a Abril de 2007. Este periodo se caracteriza por el predominio de vientos procedentes del Sur-Suroeste, si bien las velocidades son similares a las velocidades medias registradas en esta estación de muestreo. Esta muestra viene representada por los metales Co, Cd y Cu. El Co se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, si bien también tiene usos industriales, sobre todo en aleaciones. Emisiones de metales como Cu y Cd han sido atribuidas en numerosas ocasiones a un origen industrial, como son las fundiciones de gran tamaño<sup>49</sup>. Asimismo, varios componentes de los vehículos de motor son aleaciones de Cd, y la fabricación y la eliminación de Cd y el uso de neumáticos de vehículos son fuentes potenciales de las emisiones de este metal<sup>50</sup>. Por tanto, podemos identificar este outlier con la influencia que ejercen actividades antropogénicas, ya sea como consecuencia del tráfico o de las actividades industriales que pueda haber cerca de la estación de muestreo, o como consecuencia del transporte de contaminantes desde las zonas más industrializadas.

Una vez que todos los outliers han sido eliminados de la matriz de datos durante la realización de los SPCA1 a SPCA7, observamos que al realizar el SPCA8 todos los scores están distribuidos uniformemente, por lo que no encontramos la presencia de ningún otro outlier (comprobado también mediante SLR). Se considera entonces que se trata del SPCA final, cuyos resultados pueden observarse en la Tabla III.11.

Antes de proceder al estudio del SPCA final, evaluaremos cuáles son las características de los casos discrepantes encontrados en la estación de muestreo de Alcalá del Río. En primer lugar, encontramos un caso cuyo origen es marino aunque algo mezclado con la influencia del tráfico depositada en los suelos, como consecuencia de vientos con velocidades ligeramente altas procedentes del Suroeste. A continuación encontramos una serie de outliers que se relacionan con las actividades agrícolas, y que podemos relacionar con el uso más intensivo de los fertilizantes, o que se corresponden con lluvias recogidas en un periodo de tiempo muy corto tras la aplicación de los mismos. Por último, encontramos un outlier que relacionamos con la influencia antropogénica, ya sea de origen industrial o del tráfico, que debe aparecer como consecuencia del transporte producido desde zonas más contaminadas como Sevilla.

Cuando estudiamos la dirección de los vientos que se corresponde con cada uno de los outliers, comprobamos que se produce una dirección predominante más clara en el caso de fuentes de contaminantes que están bastante localizados. Es decir, se observa una dirección predominante en el caso del outlier marino, del correspondiente a los suelos del Norte y del antropogénico. Sin embargo, los outliers relacionados con la aplicación de los fertilizantes no presentan una dirección predominante, ya que las actividades agrícolas se dan en un área bastante extensa alrededor de la zona de muestreo. No obstante, es importante tener en cuenta que la dirección del viento es un dato relativamente cualitativo o aproximado, ya que esta puede variar continuamente, y nosotros trabajamos con datos medios. Sin embargo, en esta estación de muestreo hemos observado que existe relación entre las fuentes de contaminantes y la dirección de los vientos.

Una vez eliminados todos los casos interferentes, realizamos el SPCA final, cuyos resultados se muestran en la Tabla III.11, en la cual se muestra el SPCA del que se trata, el número de PCs, la varianza que explica cada uno de los PCs, la varianza acumulada, el signo, las variables y casos más representativas del PC y la asignación de las posibles fuentes de contaminantes.

Al realizar el PCA final (SPCA8), observamos que aparecen 6 PCs que explican el 74,7% de la varianza. Podemos observar que el número de variables es inferior al mostrado en la tabla anterior. Como se mencionó anteriormente, se comenzó a realizar el Análisis en Componentes Principales Secuencial con un número elevado de variables, 35 en este caso, para posteriormente ir reduciendo este conjunto de manera que nos ayudara a simplificar el estudio. Se ha realizado la eliminación de las variables que aportaban poca información, de variables muy correlacionadas con otras, y en último lugar, de variables que presentaban baja comunalidad en el SPCA final. Tras tener en cuenta estos criterios, se han considerado 25 variables en este SPCA final. A continuación se describen las posibles fuentes de cada uno de los PCs:

**Tabla III.11.** Análisis en Componentes Principales Secuencial. Alcalá del Río.

SPCA <sub>n</sub>	PC <sub>n</sub>	% Var./ % Acum.	Signo	Variables (25)	Casos (32)	Fuentes
SPCA8	PC1	25,5 / 25,5	+	$\underline{\text{SO}_4^{2-}}$ , $\text{F}^-$ , $\underline{\text{NH}_4^+}$ , $\underline{\text{Al}}$ , $\text{V}$ , $\underline{\text{NO}_2^-}$ / $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{NO}_3^-$ / $\text{CE}$ / $\text{Cr}$	<i>AL29<sub>O</sub></i> , <i>AL26<sub>B</sub></i> , <i>AL28<sub>J</sub></i> , <i>AL14<sub>B</sub></i>	Agrícola
	PC2	13,5 / 39,0	+	Sr, Ba / Al	<i>AL24<sub>F</sub></i> , <i>AL19<sub>N</sub></i> / <i>AL22<sub>E</sub></i> , <i>AL26<sub>B</sub></i> , <i>AL21<sub>E</sub></i>	Suelos
	PC3	12,4 / 51,4	+	$\text{Br}^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ / $\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$ , $\underline{\text{H}^+}$ / $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$	<i>AL07<sub>D</sub></i> / <i>AL13<sub>B</sub></i> , <i>AL26<sub>B</sub></i> / <i>AL09<sub>F</sub></i> , <i>AL21<sub>E</sub></i> , <i>AL02<sub>O</sub></i> , <i>AL14<sub>B</sub></i>	Marina- agrícola
	PC4	8,8 / 60,2	+	B, Ni, Mn, $\underline{\text{Co}}$ / Al	<i>AL05<sub>N</sub></i> / <i>AL26<sub>B</sub></i> , <i>AL03<sub>N</sub></i> / <i>AL06<sub>D</sub></i> / <i>AL20<sub>D</sub></i>	
	PC5	8,4 / 68,5	+	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\underline{\text{Ce}}$ , $\underline{\text{Na}^+}$ / $\text{Cu}$ , $\underline{\text{Cr}}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{H}^+$ , $\text{K}^+$ / $\text{NO}_2^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$	<i>AL15<sub>Y</sub></i> , <i>AL01<sub>O</sub></i> / <i>AL29<sub>O</sub></i> , <i>AL28<sub>J</sub></i> / <i>AL09<sub>F</sub></i> , <i>AL02<sub>O</sub></i>	Suelos- agrícola
	PC6	6,1 / 74,7	+	Zn, $\underline{\text{Cu}}$ / $\underline{\text{K}^+}$ , $\text{NO}_2^-$ / $\text{Mg}^{2+}$ / Co	<i>AL16<sub>Y</sub></i> , <i>AL10<sub>F</sub></i> / <i>AL09<sub>F</sub></i> / <i>AL13<sub>B</sub></i>	

El PC1 explica el 25,5% de la varianza de las muestras y está representado por  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{NO}_3^-$ , principalmente. Podemos relacionar estas variables con las actividades agrícolas, ya que aparecen compuestos típicos de los fertilizantes ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ ) junto con elementos de origen terrígeno ( $\text{Al}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), como veíamos anteriormente, en los distintos Análisis en Componentes Principales Secuenciales realizados. Observamos que aparecen agrupadas las distintas especies nitrogenadas, que se encuentran integradas en el ciclo del nitrógeno. Los fluoruros están presentes tanto en las arcillas, como en los fertilizantes fosfatados, por lo que no resulta extraña su aparición en este PC. En el caso del vanadio, este puede tener un origen tanto cortical como antropogénico<sup>51</sup>. La mayoría de muestras que representan este PC están recogidas en primavera, a excepción de AL29<sub>O</sub>, recogida en otoño.

El PC2 explica un 13,5% de la varianza y lo componen Sr, Ba y Al, indicando la procedencia de los suelos. Las muestras que representan este PC se sitúan en un espacio de tiempo relativamente corto, desde Noviembre 2007 (muestra AL19<sub>N</sub>) hasta Abril 2008 (muestra AL26<sub>B</sub>). Estas muestras se caracterizan por concentraciones de Sr y Ba especialmente altas (12,43-27,86  $\mu\text{g l}^{-1}$  de estroncio, y 21,71-48,51  $\mu\text{g l}^{-1}$  de bario). Podemos comprobar que en muchos de los días comprendidos en este periodo, en los que se produjeron las precipitaciones, se alcanzaron velocidades del viento muy elevadas, en torno a los 2,6-3,4  $\text{m s}^{-1}$ , facilitando de este modo la resuspensión de los suelos.

Es importante señalar la diferencia que existe entre los PCs 1 y 2, ya que el primero se ha relacionado con la influencia agrícola, mientras que el segundo se ha relacionado con la influencia de los suelos. En el PC1, denominado como “agrícola” aparecen elementos a los cuales se atribuye un origen terrígeno, como son  $\text{Al}$ <sup>52,53,54</sup> y  $\text{Ca}$ <sup>48</sup>, entre otros, pero también aparecen compuestos como son los sulfatos, nitratos y amonio, los cuales están presentes en los fertilizantes empleados en la zona estudiada. Se trata de compuestos que forman parte de la composición típica de los suelos, pero que además se añaden en las labores agrícolas, por lo que es lógico que se

vayan incorporando a la composición de los suelos y aparezcan en el mismo PC que los elementos de origen puramente terrígeno. Sin embargo, en el PC2 aparecen elementos de origen puramente terrígeno o geogénico, que no son añadidos como fertilizantes, y por ello a este PC lo denominamos como “suelos”.

El PC3 explica un 12,4% de la varianza, siendo en este caso  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{K}^+$  los que presentan las mayores cargas. Este PC representa una mezcla entre la influencia marina ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) y la influencia agrícola ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  y también  $\text{K}^+$ ). La dirección del viento predominante fue procedente del Suroeste en muchos de los casos, lo cual explica la llegada de los aerosoles marinos a la estación de Alcalá del Río, la más alejada del mar de las estaciones de muestreo estudiadas.

Los PCs 4, 5 y 6 pueden ser agrupados, ya que todos ellos vienen representados por elementos y compuestos que se relacionan con la influencia que ejercen los suelos y la actividad agrícola, representando el 23,3% de la varianza. El PC4 explica el 8,8% de la varianza y está compuesto por B, Ni, Mn, Co y Al, principalmente. Todas las muestras que componen este PC corresponden a lluvias de los meses de Noviembre y Diciembre, con excepción de la muestra AL26<sub>B</sub>, correspondiente al mes de Abril de 2008. Estas muestras se caracterizan por valores medios de temperatura relativamente bajos (13 °C), y vientos predominantes del Norte-Noreste. En este caso nos llama la atención de nuevo la dirección del viento, ya que volvemos a ver relación entre el Ni y la dirección del viento procedente del Norte-Noreste, de igual modo que ocurría en el caso del outlier AL01<sub>O</sub>, detectado en el SPCA5. El Co es otro de los elementos típicos de los suelos de la Sierra Norte y Sierra Morena, como veíamos anteriormente.

El PC5 explica el 8,4% de la varianza y lo representan  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , CE,  $\text{Na}^+$ , Cu, Cr,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}^+$  y  $\text{K}^+$ , principalmente. Representa la influencia de los suelos, pero a diferencia de los PCs 2, 4 y 6, en este caso encontramos también la presencia de la concentración de protones, por lo que podemos

considerar que se han agrupado algunos metales que se disuelven mejor en presencia de lluvia ácida<sup>55</sup>, como puede ser el caso del Cu y el Cr.

El PC6 explica el 6,1% de la varianza, y está representado por Zn, Cu,  $K^+$ ,  $NO_2^-$  y  $Mg^{2+}$ , principalmente. Observamos de nuevo la influencia terrígena y agrícola, aunque en este caso aparecen algunos elementos que no lo hacían en otros PCs, el Cu y el Zn. Como ya mencionábamos en el caso del outlier AL23<sub>F</sub>, encontrado en el SPCA6, podemos relacionar estos metales con el uso de los fertilizantes, añadidos en forma de sulfatos, ya que estos se agrupan con elementos de origen terrígeno como son  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  y  $NO_2^-$ . Las muestras que representan este factor corresponden a un periodo de tiempo relativamente corto, desde Febrero de 2007 (AL09<sub>F</sub>) a Mayo de 2007 (AL16<sub>Y</sub>), por lo que podemos pensar que esta debe ser la época en la que el uso de estos fertilizantes fue más intensiva.

Una vez evaluado cada uno de los PCs, podemos observar que los suelos y fertilizantes son los que ejercen una influencia mayor en la composición del agua de lluvia en Alcalá del Río. Se trata de un centro de investigación en el cual se desarrollan actividades agrícolas de tipo experimental, por lo que aparecen suelos con toda clase de composiciones.

Asimismo, se comprueba que los PCs representantes de los suelos y fertilizantes no presentan una dirección del viento predominante en la mayoría de los PCs, de igual modo que veíamos en el caso de los SPCA anteriores. Únicamente se aprecia una dirección predominante en el caso del PC4, procedente del Noreste, en el cual se aprecia la influencia del níquel y cobalto procedentes de los suelos situados al Norte. También se comprueba que existe una dirección predominante del viento en el caso del PC marino (PC3), correspondiéndose con vientos procedentes del Suroeste.

#### 4.1.1.2. Sevilla

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la estación de muestreo de Sevilla. En la Tabla III.12 se muestran los outliers o casos discrepantes que han aparecido en esta estación de muestreo.

**Tabla III.12.** Outliers detectados en Sevilla.

SPCAn	PCn	% Var./ % Acum.	Signo	Variables (32)	Casos (69)	Fuentes
SPCA1	PC1	27,2 / 79,1	+	<u>H</u> <sup>+</sup> , <u>B</u> , <u>Zn</u> , <u>Cd</u> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Al, Cu	SE04 <sub>S</sub>	Lluvia ácida
SPCA2	PC1	27,5 / 76,6	+	<u>Co</u> , <u>Cu</u> , <u>Mn</u> , <u>NH</u> <sub>4</sub> <sup>+</sup> , <u>V</u> , Al, B, CE, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup>	SE34 <sub>Z</sub>	Altas conc.
SPCA3	PC6	5,3 / 80,2	+	<u>As</u> / Ba, Cl <sup>-</sup> / Na <sup>+</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SE62 <sub>N</sub>	Tráfico-Marina
SPCA4	PC6	5,3 / 78,0	-	<u>Mo</u> / E, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Sb	SE91 <sub>O</sub>	Tráfico
SPCA5	PC8	4,3 / 77,6	+	<u>Br</u> / V, PP, Cu	SE47 <sub>Y</sub>	Industrial-Plásticos?
SPCA6	PC11	3,3 / 78,4	+	<u>Cr</u>	SE20 <sub>N</sub>	No identificado

En primer lugar, al realizar el SPCA1 aparece el primer outlier, SE04<sub>S</sub>, correspondiente a Septiembre de 2006. Se trata de las primeras lluvias apreciables tras el periodo seco estival, por lo que presenta altas concentraciones de casi todos los elementos. Esta muestra está caracterizada por la concentración de protones, B, Zn y Cd. No es de extrañar que esta muestra venga caracterizada por la concentración de protones, ya que ésta presenta un pH=4,0, el más bajo de todas las muestras estudiadas. Estas lluvias también presentan altas concentraciones de sulfato (1497 µg l<sup>-1</sup>) y sobre todo de nitrato (15222 µg l<sup>-1</sup>), por lo que han debido incorporar en su seno las emisiones gaseosas de óxidos de azufre y de nitrógeno de todo el periodo seco, que dan lugar a la lluvia ácida. Los metales y metaloides que se han agrupado en este factor (B, Zn, Cd, Al y Cu) también presentan concentraciones muy elevadas, por lo que podemos deducir que estos han aumentado su solubilidad al aumentar la acidez de la lluvia.

A continuación, al realizar el SPCA2, encontramos el outlier SE34<sub>Z</sub>, de Marzo de 2007. Esta muestra está representada por las variables Co, Cu, Mn, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, V, Al, B, CE, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y F<sup>-</sup>, aunque se caracteriza por presentar altas concentraciones en casi todos los elementos analizados. Este episodio de lluvia tuvo lugar tras un periodo seco de más de 20 días, hecho que explica la alta concentración de los contaminantes en la atmósfera, justo antes del comienzo de la primavera.

Una vez eliminadas las variables correspondientes al caso SE34<sub>Z</sub>, realizamos el SPCA3, en el cual nos aparece un nuevo outlier, SE62<sub>N</sub>, de Noviembre de 2007. Al igual que en los casos anteriores, se trata de un episodio de lluvia ocurrido tras un periodo seco de más de 20 días, donde las velocidades de los vientos han sido ligeramente elevadas ( $2,9 \text{ m s}^{-1}$ ). Esta muestra viene caracterizada por el As, Ba y  $\text{Cl}^-$ , fundamentalmente, y en menor medida por  $\text{Na}^+$  y  $\text{NO}_2^-$ . La asociación de As y Ba junto con el  $\text{NO}_2^-$  podríamos relacionarla con emisiones procedentes del tráfico, mientras que  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$  tienen un origen marino. Por este motivo podemos intuir que se trata de una mezcla de los dos orígenes. Las emisiones procedentes del tráfico se produjeron durante todo el periodo seco, acumulándose en la atmósfera y siendo incorporados a las lluvias ocurridas tras este.

Al realizar el SPCA4, aparece un nuevo caso interferente, SE91<sub>O</sub>, correspondiente al mes de Octubre de 2008, caracterizado por el Mo, potencial redox,  $\text{NO}_3^-$  y Sb. La agrupación de estas variables podemos relacionarla fundamentalmente con las emisiones procedentes del tráfico, que en determinadas horas punta es bastante intenso en la ciudad de Sevilla.

En el caso del SPCA5, encontramos un nuevo outlier, SE47<sub>Y</sub>, de Mayo de 2007, el cual se caracteriza por presentar un valor de precipitación muy elevado ( $85 \text{ l m}^{-2}$ ). Esta muestra viene representada por el  $\text{Br}^-$ , V, precipitación y Cu. Esta agrupación resulta difícil de explicar.

Por un lado, el principal origen del  $\text{Br}^-$  suele ser el origen marino, además, este episodio de lluvia se caracteriza por presentar valores elevados de velocidad del viento ( $3,1 \text{ m s}^{-1}$ ), procedentes del Suroeste, lo que facilita la llegada de aerosoles procedentes del mar. No obstante, resulta extraño que aparezca el  $\text{Br}^-$  y no lo hagan los cationes y aniones mayoritarios, como son el  $\text{Na}^+$  y el  $\text{Cl}^-$ . Además, la asociación con V y Cu no la hemos encontrado anteriormente en ningún PC marino.

Por otro lado, si consideramos las aplicaciones industriales del  $\text{Br}^-$ , encontramos que los compuestos de bromo más relevantes son los bromodifeniléteres (PBDE)<sup>14</sup>. En general, estos se aplican en espumas flexibles



de poliuretano empleadas en la industria del mueble, y en la fabricación de plásticos y adhesivos rígidos.

El vanadio puede tener un origen tanto natural como antropogénico, como veíamos anteriormente. Entre las aplicaciones industriales del vanadio, una de las más importantes es su utilización en la fabricación de plásticos<sup>49</sup>, por lo que podemos pensar que quizá aquí esté la relación entre el  $\text{Br}^-$  y el V. Puede tratarse de emisiones de alguna industria que fabrique plásticos, aunque no podemos asignar muy bien este origen.

A continuación, realizamos el SPCA6, en el cual encontramos el último outlier. Se trata del caso SE20<sub>N</sub>, de Noviembre de 2007, caracterizado por el Cr. Observamos que este episodio de lluvia se caracteriza por presentar velocidades del viento muy altas ( $4,1 \text{ m s}^{-1}$ ). El Cr aparece solo en este PC, representando un porcentaje muy pequeño de la varianza, dado que aparece en el PC11. Este hecho, sumado a las distintas procedencias que puede tener el Cr, industrial, terrígeno, e incluso del tráfico<sup>42</sup>, hace que no podamos caracterizar la procedencia de este caso.

Tras eliminar el outlier SE20<sub>N</sub>, realizamos el SPCA7, en el cual no encontramos la presencia de ningún caso discrepante. Si evaluamos de manera conjunta todos los outliers que han aparecido en la ciudad de Sevilla, podemos observar que en este caso se corresponden con la lluvia ácida, el tráfico y emisiones industriales, fundamentalmente. En Sevilla no aparece ningún outlier como consecuencia de las actividades agrícolas, como ocurría en Alcalá del Río. Podemos comprobar que la mayoría de outliers encontrados en la ciudad de Sevilla presentan la característica común de tratarse de episodios de lluvia que han tenido lugar tras un periodo seco relativamente largo, de 20 días o más, lo que favorece la acumulación de contaminantes en la atmósfera y, posteriormente, lluvias con una alta concentración en muchos de los elementos analizados.

Una vez eliminados todos los casos interferentes, llevamos a cabo el SPCA7, es decir, el SPCA final, mostrándose los resultados obtenidos en la

Tabla III.13. En el SPCA final (SPCA7) aparecen 8 PCs, explicando el 71,4% de la varianza. Estos 8 PCs se describen a continuación:

**Tabla III.13.** Análisis en Componentes Principales Secuencial. Sevilla.

SPCA <sub>n</sub>	PC <sub>n</sub>	% Var./ % Acum.	Signo	Variables (28)	Casos (66)	Fuentes
SPCA7	PC1	25,6 / 25,6	+	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , <u>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></u> , <u>Mg<sup>2+</sup></u> / <u>CE</u> / Ba, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<i>SE82<sub>B</sub>, SE62<sub>N</sub> / SE86<sub>B</sub> / SE83<sub>B</sub>, SE81<sub>B</sub>, SE60<sub>O</sub></i>	Marina- Tráfico
	PC2	10,4 / 36,1	+	F <sup>-</sup> , <u>Ca<sup>2+</sup></u> , <u>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></u> , V / <u>CE</u> , Cu, <u>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></u> / Zn, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<i>SE80<sub>Z</sub>, SE81<sub>B</sub> / SE45<sub>B</sub>, SE87<sub>Y</sub>, SE85<sub>B</sub>, SE47<sub>Y</sub>, SE88<sub>Y</sub> / SE74<sub>F</sub>, SE50<sub>Y</sub>, SE84<sub>B</sub> / SE89<sub>O</sub></i>	Suelo contaminado
	PC3	8,1 / 44,2	+	Pb, <u>Sr</u> , <u>K<sup>+</sup></u> / <u>Ba</u> / Cu / Mg	<i>SE60<sub>O</sub>, SE55<sub>G</sub> / SE61<sub>O</sub> / SE62<sub>N</sub>, SE58<sub>S</sub>, SE57<sub>S</sub> / SE80<sub>Z</sub></i>	
	PC4	6,9 / 51,1	+	Mn, Al / Ba, B / Zn, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<i>SE80<sub>Z</sub>, SE90<sub>O</sub> / SE95<sub>D</sub> / SE18<sub>N</sub>, SE26<sub>E</sub> / SE20<sub>N</sub>, SE75<sub>F</sub>, SE62<sub>N</sub>, SE08<sub>O</sub></i>	Suelos- Agrícola
	PC5	6,3 / 57,4	+	Cd, <u>Zn</u> / Co, <u>B</u> / Ca <sup>2+</sup>	<i>SE33<sub>F</sub> / SE06<sub>S</sub>, SE80<sub>Z</sub> / SE47<sub>Y</sub> / SE50<sub>Y</sub>, SE22<sub>N</sub>, SE09<sub>O</sub></i>	
	PC6	5,6 / 62,9	-	Mo, <u>As</u> / Sr, Cu	<i>SE65<sub>D</sub> / SE92<sub>O</sub> / SE74<sub>F</sub>, SE55<sub>G</sub>, SE77<sub>F</sub>, SE67<sub>E</sub> / SE35<sub>Z</sub></i>	Antropo- génicos: Metalurgia, Actividad Portuaria y Minería
	PC7	4,5 / 67,4	-	Ni / Cr, <u>Cu</u> / Zn	<i>SE10<sub>O</sub> / SE80<sub>Z</sub>, SE41<sub>B</sub>, SE43<sub>B</sub> / SE38<sub>Z</sub>, SE44<sub>B</sub>, SE35<sub>Z</sub>, SE55<sub>G</sub>, SE07<sub>S</sub></i>	
	PC8	4,0 / 71,4	+	<u>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></u> / <u>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></u> , <u>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></u> / Ca <sup>2+</sup> , <u>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></u>	<i>SE98<sub>E</sub> / SE50<sub>Y</sub> / SE18<sub>N</sub>, SE65<sub>D</sub>, SE97<sub>D</sub>, SE77<sub>F</sub>, SE26<sub>E</sub> / SE89<sub>O</sub>, SE35<sub>Z</sub></i>	Combustión

El PC1 explica el 25,6% de la varianza y está representado por  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y CE, principalmente, por lo que podemos atribuirle la influencia de los aerosoles procedentes del mar. Por otro lado, también aparecen con menor carga Ba,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , por lo que podemos observar de este modo la influencia que ejerce el tráfico de la ciudad, haciendo que en el primer PC aparezcan representadas las dos fuentes principales, la marina y el tráfico. La mayoría de las muestras que representan este PC (SE81<sub>B</sub>, SE82<sub>B</sub>, SE83<sub>B</sub> y SE86<sub>B</sub>) corresponden al periodo comprendido entre el 7 y el 20 de Abril de 2008, caracterizado por velocidades del viento muy altas, en torno a  $4,5 \text{ m s}^{-1}$ , y por direcciones del viento procedentes del Suroeste, predominantemente, hecho que facilita la llegada de aerosoles procedentes del mar. Las muestras SE60<sub>O</sub> y SE62<sub>O</sub>, correspondientes al mes de Octubre de 2007 también se caracterizan por producirse en días en los que la dirección y velocidad del viento eran similares a las descritas anteriormente.

Los PCs 2 y 3 presentan características comunes. Están compuestos principalmente por elementos característicos de los suelos, si bien aparecen también elementos que se relacionan con emisiones antropogénicas. Podemos, por tanto, agruparlos identificándolos con los suelos contaminados de la ciudad, fuente que representa un 18,5% de la varianza.

El PC2 explica el 10,4% de la varianza, compuesto por  $\text{F}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , V, CE, Cu,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Zn y  $\text{NH}_4^+$ . Aunque esta agrupación es parecida a la que anteriormente le hemos atribuido un origen agrícola, el conocimiento de las actividades llevadas a cabo en la zona de estudio nos lleva a pensar que este PC está más relacionado con las emisiones procedentes de la antigua fábrica de abonos de Fertiberia. El hecho de que aparezcan elementos como Cu, Zn,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  puede indicarnos que existe una influencia agrícola. No obstante, estudios previos en el material particulado de la ciudad de Sevilla<sup>39</sup> revelan la gran influencia que sigue ejerciendo la antigua fábrica de abonos de Fertiberia, cercana al punto de muestreo. Esta fábrica permanece cerrada desde hace varios años, pero los suelos contaminados hace tiempo por la misma siguen siendo resuspendidos en la actualidad, haciendo que los contaminantes permanezcan en la atmósfera. Por este motivo, identificamos la

aparición de fosfatos y fluoruros con esta fábrica principalmente. Los metales como el V, Zn y Cu pueden tener un origen terrígeno (en el caso del V) o agrícola (Zn y Cu). Son conocidas también las emisiones de Cu que se producen en la fabricación de los fertilizantes fosfatados. Por todo ello, dadas las consideraciones realizadas anteriormente, y teniendo en cuenta que en el mismo polígono que se encuentra Fertiberia hay muchas industrias importantes, como son Astilleros y Construcciones Aeronáuticas, suponemos que la mayor parte de las emisiones de estos metales podrían relacionarse con emisiones antropogénicas, tanto emisiones industriales<sup>48</sup> como del tráfico<sup>38,54</sup>, emisiones que han contaminado los suelos que posteriormente son resuspendidos.

Las muestras que representan este PC son lluvias de primavera (con excepción de SE74<sub>F</sub> y de SE89<sub>O</sub>), caracterizadas por producirse en periodos de temperaturas ligeramente elevadas y humedad relativa baja. La velocidad del viento registrada fue elevada, alrededor de  $2,5 \text{ m s}^{-1}$ , hecho que facilita la resuspensión de los suelos.

El PC3 explica el 8,1% de la varianza, y lo representan Pb, Sr, K<sup>+</sup>, Ba, Cu y Mg<sup>2+</sup>. Observamos de nuevo la mezcla de elementos de origen antropogénico que aparecen depositados en los suelos, contaminándolos. En este caso, la agrupación de los metales Pb, Ba y Cu la podemos relacionar con un origen del tráfico, siendo estos metales depositados en el suelo y resuspendidos posteriormente, de igual modo que ocurría en el PC anterior. Como veíamos anteriormente, el Pb ha sido eliminado de las gasolineras en los últimos años, hecho que nos lleva a relacionar este metal con las emisiones realizadas por los vehículos durante años, depositándose en los suelos, y no en emisiones recientes. Por este motivo agrupamos los PCs 2 y 3, denominándolos "suelo contaminado". Todas las muestras, excepto SE80<sub>Z</sub>, corresponden a un mismo periodo, comprendido desde Agosto de 2007 (SE55<sub>G</sub>) hasta Noviembre de 2007 (SE62<sub>N</sub>). Este periodo se caracteriza por registrar altas temperaturas, con temperaturas medias en torno a los 20 °C, no observándose ninguna tendencia definida en el caso de los vientos.

El PC4 explica el 6,9% de la varianza y está representado por Mn, Al, Ba, B, Zn y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Los elementos Mn, Al, Ba y B tienen una procedencia

terrígena, mientras que  $\text{NH}_4^+$ , Zn y también el B aparecen en la composición de distintos fertilizantes, por lo que relacionamos este factor con las actividades agrícolas. Las muestras correspondientes pertenecen al periodo comprendido entre final del otoño y principios de invierno, de los distintos años de muestreo.

Los PCs 5, 6 y 7 están representados por elementos característicos de actividades antropogénicas, como son la metalurgia, la actividad portuaria y la minería, representando un 16,4% de la varianza.

En general, metales como Cd, Cu, Ni y Zn pueden relacionarse con emisiones industriales, procedentes fundamentalmente de hornos de petróleo y ferroaleaciones<sup>52</sup>. Una de las aplicaciones más importantes del Mo se encuentra en las aleaciones, utilizadas principalmente en la fabricación de automóviles y aviones<sup>56</sup>, así como la función que ejerce como catalizador en la industria petrolera, por lo que suele relacionarse también con el tráfico de vehículos. A nivel industrial, las principales fuentes de emisión de arsénico son las industrias productoras de cobre, aunque también se genera gran cantidad en los procesos de producción de Pb y Zn. Los drenajes y lixiviados procedentes de la minería son otras de las fuentes considerables de contaminación por arsénico<sup>57</sup>.

La actividad industrial y metalúrgica más importante se lleva a cabo en el Puerto de Sevilla, en cuyo área se encuentran más de 25 empresas que están registradas como realizadoras de actividad industrial, según el directorio de empresas de la Autoridad Portuaria de Sevilla<sup>58</sup>.

En este área podemos distinguir dos zonas bien diferenciadas. Por un lado encontramos Puerto Oeste, más cercano a nuestra estación de muestreo, en el cual se encuentran la antigua fábrica de fertilizantes de Fertiberia, Astilleros y Hierros Megusa. Por otro lado en la zona denominada como Puerto Este se encuentra lo que propiamente se denomina como Puerto de Sevilla y Construcciones Aeronáuticas.

El PC8 explica el 4,0% de la varianza, representado por  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , relacionándolo en este caso los compuestos que experimentan transformaciones secundarias en la atmósfera, a partir de los óxidos de nitrógeno y de azufre<sup>54,23,52</sup>. Lo relacionamos, por tanto, con las reacciones de combustión, las cuales se producen tanto en los vehículos, como

en las actividades industriales. El calcio suele aparecer en ocasiones agrupado con estos compuestos, lo cual puede deberse al hecho de actuar como el principal agente neutralizante<sup>2,3,4</sup>, mientras que los nitratos y sulfatos son los principales agentes acidificantes del agua de lluvia<sup>59,60</sup>.

En el caso de la estación de muestreo de Sevilla, podemos observar que se produce una contribución de fuentes más diversificada que en Alcalá del Río, ya que además de las fuentes agrícola y marina, encontramos varias fuentes antropogénicas, como son el tráfico, las industrias y la minería. En esta estación de muestreo sólo se observa una dirección predominante de los vientos en el caso del factor marino, se trata de vientos procedentes del Suroeste con velocidades elevadas que favorecen la llegada de aerosoles marinos.

#### 4.1.1.3. Palomares del Río

El SPCA realizado sobre la matriz de datos de la estación de muestreo de Palomares del Río proporciona los resultados que se muestran a continuación. En primer lugar, tendremos en cuenta los casos discrepantes obtenidos al realizar los sucesivos Análisis en Componentes Principales, mostrados en la Tabla III.14.

**Tabla III.14.** Outliers detectados en Palomares del Río.

SPCAn	PCn	% Var./ % Acum.	Signo	Variables (34)	Casos (33)	Fuentes
SPCA1	PC1	34,2 / 88,3	+	<u>Mo</u> , <u>Cs</u> , <u>Ca</u> <sup>2+</sup> , <u>SO</u> <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , <u>Sb</u> , <u>CE</u> , <u>Mn</u> , <u>Mg</u> <sup>2+</sup> , <u>B</u> // <u>NO</u> <sub>2</sub> <sup>-</sup> , <u>NO</u> <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<i>PA31<sub>N</sub></i>	Tráfico- Suelos
SPCA2	PC8	3,4 / 89,0	+	<u>H</u> <sup>±</sup>	<i>PA10<sub>F</sub></i>	Lluvia ácida
SPCA3	PC1	33,3 / 87,0	+	<u>Ba</u> , <u>Cd</u> , <u>Cr</u> , <u>Sr</u> , <u>B</u> , <u>Zn</u> , <u>Mn</u> , <u>PP</u> , <u>Cu</u> , <u>K</u> <sup>+</sup> , <u>F</u>	<i>PA24<sub>F</sub></i>	Industrial- Suelos
SPCA4	PC2	12,4 / 87,8	+	<u>Mo</u> , <u>Sb</u> , <u>Cs</u>	<i>PA03<sub>O</sub></i>	Tráfico
SPCA5	PC2	13,0 / 84,6	+	<u>Al</u> , <u>Mo</u> , <u>Ca</u> <sup>2+</sup> , <u>NO</u> <sub>3</sub> <sup>-</sup> , <u>Cs</u> , <u>NO</u> <sub>2</sub> <sup>-</sup> , <u>B</u> , <u>Sb</u> , <u>CE</u>	<i>PA29<sub>L</sub></i>	Tráfico- Suelos
SPCA6	PC6	6,0 / 84,0	-	<u>Ba</u> , <u>Sr</u> // <u>Mn</u>	<i>PA20<sub>D</sub></i>	Suelos
SPCA7	PC6	5,2 / 86,0	+	<u>Ni</u> , <u>Al</u> / <u>Cu</u> , <u>Cd</u>	<i>PA09<sub>E</sub></i>	Industrial

En primer lugar, al realizar el SPCA1, obtenemos el primer caso discrepante, *PA31<sub>N</sub>*, correspondiente al mes de Noviembre de 2008,

caracterizado por Mo, Cs,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Sb, CE, Mn,  $\text{Mg}^{2+}$ , B, y en menor medida,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ . Esta agrupación la relacionamos con un origen del tráfico, fundamentalmente, debido a la agrupación de Mo y Sb<sup>61</sup> junto con  $\text{NO}_2^-$  y

$\text{NO}_3^-$ <sup>62</sup>. No obstante, también puede relacionarse con emisiones debidas a la metalurgia, debido a la presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$ . En cualquier caso, se trata de emisiones antropogénicas que aparecen mezcladas con la influencia de los suelos, ya que aparecen varios elementos de origen terrígeno, como son  $\text{Ca}^{2+}$ , Mn y  $\text{Mg}^{2+}$ .

Este episodio de lluvia se caracteriza por presentar velocidades del viento altas, alcanzando los  $3,0 \text{ m s}^{-1}$ , si bien no se observa claramente una dirección predominante del viento.

Tras eliminar las variables correspondientes al primer outlier, realizamos el SPCA2, obteniendo un nuevo caso discrepante. Se trata de PA10<sub>F</sub>, de Febrero de 2007, el cual viene representado por la concentración de protones. Esta muestra presenta un pH de 4,4, siendo la muestra más ácida con diferencia de todas las de este punto de muestreo.

Al realizar el SPCA3, aparece un nuevo outlier, también correspondiente al mes de Febrero, del año 2008 en este caso. Se trata de la muestra PA24<sub>F</sub>, la cual está representada por Ba, Cd, Cr, Sr, B, Zn, Mn, PP, Cu,  $\text{K}^+$  y  $\text{F}^-$ . Podemos observar que en este caso aparecen tanto elementos procedentes de fuentes terrígenas, como elementos antropogénicos, por lo que relacionamos este caso con la influencia industrial mezclada o depositada en los suelos. En este caso, se observa que la dirección predominante del viento es la procedente del Noreste.

En el SPCA4 encontramos un caso interferente correspondiente al mes de Octubre de 2006. Se trata del PA03<sub>O</sub>, caracterizado por Mo, Sb y Cs, por lo que podemos atribuirle una procedencia del tráfico. Se alcanzaron velocidades del viento elevadas, alrededor de  $2,5 \text{ m s}^{-1}$ , predominando la dirección Noreste.

El outlier PA29<sub>L</sub> aparece al realizar el SPCA5. Este episodio de lluvia se produjo en el mes de Julio de 2008, por lo que se caracteriza por presentar altas temperaturas ( $T_{\text{media}}=23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). También se caracteriza por presentar una dirección predominante del viento, del Suroeste. En este caso aparecen elementos de origen terrígeno con altas cargas, como son Al y  $\text{Ca}^{2+}$ . No obstante, la agrupación con variables como Mo,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , y Sb nos indican la influencia del tráfico, de nuevo, que aparece mezclada con el origen terrígeno.

Tras eliminar este outlier, encontramos un nuevo caso discrepante, PA20<sub>D</sub>, correspondiente al mes de Diciembre de 2007. Se trata de una muestra caracterizada por los elementos Ba, Sr y Mn, por lo que podemos relacionarla con la resuspensión de los suelos.

Al realizar el SPCA7 observamos que aparece un nuevo outlier, el PA09<sub>E</sub>, correspondiente a las lluvias recogidas en el mes de Enero de 2007. Este episodio de lluvia se caracteriza por presentar temperaturas bajas ( $T_{\text{media}}=7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y velocidades del viento ligeramente elevadas ( $2,1\text{ m s}^{-1}$ ), procedentes del Noreste. Las variables características de este outlier son Ni, Al, Cu y Cd, por lo que deben proceder de emisiones industriales como la metalurgia.

Una vez eliminados todos los outliers, realizamos el SPCA8, en el cual no aparecen más casos discrepantes. Se trata, por tanto, del SPCA final, cuyos resultados obtenidos se muestran en la Tabla III.15.

Antes de proceder a evaluar los resultados obtenidos en el SPCA final, realizaremos una breve consideración sobre los outliers que han aparecido en la estación de muestreo de Palomares del Río. Podemos observar que en este caso aparece un número mayor de outliers relacionados con emisiones industriales y del tráfico que en casos anteriores. Se pone de manifiesto de este modo la cercanía de esta estación de muestreo a la zona urbana de Sevilla y a distintas áreas industriales, si bien también es importante considerar que junto a la estación de muestreo se encuentra una carretera con tránsito moderado. En este caso hemos observado que la mayoría de las emisiones



más significativas se corresponden con vientos procedentes del Norte-Noreste predominantemente, dirección en la cual se encuentra la zona urbana de Sevilla. No obstante, ya hemos mencionado anteriormente que los vientos son variables, por lo que se produce igualmente el transporte de contaminantes aunque la dirección predominante sea otra. Lo que ocurre en este caso es que se corresponden estos vientos con las emisiones más elevadas, que han dado lugar a los outliers.

En el caso de la estación de muestreo de Palomares del Río, el SPCA final resultante está compuesto por 6 PCs, los cuales explican el 75,5% de la varianza. Estos resultados se muestran en la Tabla III.15.

El PC1 explica el 29,5% de la varianza, representado por  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{H}^+$  y  $\text{K}^+$ , por lo que representa la influencia de los aerosoles procedentes del mar. Las muestras que representan este PC se caracterizan por presentar velocidades del viento relativamente altas ( $2,5 \text{ m s}^{-1}$ ), y una dirección predominante de los mismos, procedentes del Suroeste. Observamos que, a medida que avanzamos de Norte a Sur, es decir, nos acercamos al mar, el PC marino cobra mayor importancia, como cabía esperar. Así, en el caso de la estación de muestreo de Alcalá del Río, el PC marino aparecía en el PC3, explicando un 12,4% de la varianza y mezclado con la influencia agrícola. En el caso de la estación de Sevilla, el PC correspondiente a la fuente marina aparecía en primer lugar, explicando el 25,6% de la varianza, mezclado con la influencia del tráfico. Por último, en el caso de la estación de muestreo de Palomares del Río, el PC marino aparece solo en primer lugar, explicando el 29,5% de la varianza, por lo que podemos comprobar de este modo que este PC explica un mayor porcentaje de la varianza a medida que nos aproximamos al mar.

El conjunto de los PCs 2 y 3 explica el 24,2% de la varianza, presentando características similares.

El PC2 explica el 13,6% de la varianza, compuesto por B, Ni,  $\text{PO}_4^{3-}$ , Al, Sr,  $\text{F}^-$ , Ti y Ba. La agrupación de elementos de origen industrial junto con elementos de origen terrígeno hace que relacionemos este PC con la influencia

industrial depositada en los suelos y resuspendida posteriormente, al igual que ocurría en algunos de los factores explicados anteriormente. En este caso se observa una mayor procedencia de vientos de la dirección Suroeste, de igual modo que en el caso del PC marino.

**Tabla III.15.** Análisis en Componentes Principales Secuencial. Palomares del Río.

SPCA <sub>n</sub>	PC <sub>n</sub>	% Var./ % Acum.	Signo	Variables (27)	Casos (33)	Fuentes
SPCA8	PC1	29,5 / 29,5	+	Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , H <sup>+</sup> / K <sup>+</sup>	PA02 <sub>O</sub> / PA09 <sub>E</sub> , PA31 <sub>N</sub> / PA03 <sub>O</sub> , PA26 <sub>B</sub>	Marina
	PC2	13,6 / 43,1	+	B, Ni, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / Al / Sr, F <sup>-</sup> , Ti, Ba	PA29 <sub>L</sub> / PA30 <sub>O</sub> / PA19 <sub>N</sub> , PA25 <sub>Z</sub> , PA23 <sub>F</sub> , PA28 <sub>J</sub> , PA26 <sub>B</sub> , PA22 <sub>E</sub>	Suelos- industrial
	PC3	10,6 / 53,6	+	Ti, Fe / V, Al, F	PA25 <sub>Z</sub> / PA28 <sub>J</sub> / PA26 <sub>B</sub> / PA27 <sub>Y</sub>	
			-	Ba, Sr / Co, Cu	PA19 <sub>N</sub> / PA22 <sub>E</sub> , PA23 <sub>F</sub> / PA31 <sub>N</sub> , PA29 <sub>L</sub> , PA15 <sub>Y</sub>	
	PC4	9,0 / 62,6	+	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Ca <sup>2+</sup> , H <sup>+</sup> / Cu, V, Co / CE	PA09 <sub>E</sub> , PA24 <sub>F</sub> , PA14 <sub>B</sub> , PA29 <sub>L</sub> , PA31 <sub>N</sub> / PA08 <sub>E</sub> , PA20 <sub>D</sub> / PA04 <sub>N</sub>	Combustión
	PC5	6,7 / 69,3	+	Cr, K <sup>+</sup> / CE, Cu / Sr, Ca <sup>2+</sup>	PA03 <sub>O</sub> , PA01 <sub>O</sub> / PA29 <sub>L</sub> , PA02 <sub>O</sub> , PA28 <sub>J</sub>	
	PC6	6,2 / 75,5	+	Zn, Mn / CE / Al, Ni	PA30 <sub>O</sub> / PA08 <sub>E</sub> , PA23 <sub>F</sub> , PA14 <sub>B</sub>	Suelos- antropo- génico
			-	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	PA31 <sub>N</sub> / PA29 <sub>L</sub> / PA17 <sub>J</sub> , PA11 <sub>F</sub>	

El PC3 explica el 10,6% de la varianza, representado por los elementos Ti, Fe, Ba y Sr principalmente, lo cual indica la procedencia terrígena. Sin

embargo, en este PC también aparece mezcla con elementos antropogénicos, como es el caso del V, Cu y Co, motivo por el cual lo agrupamos con el PC2.

El conjunto de estos dos PCs nos muestran el transporte que se produce de los contaminantes, ya que observamos una contribución industrial importante en una zona que no se caracteriza por presentar grandes actividades industriales. No obstante, se trata de la estación de muestreo que se encuentra más próxima a la zona urbana, encontrándose a pocos kilómetros del Puerto de Sevilla, por lo que se produce un transporte continuo de los contaminantes entre unas zonas y otras.

El PC4 explica el 9,0% de la varianza, representada por  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ , Cu, V, Co y CE. La agrupación correspondiente a  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  aparecía anteriormente en Sevilla, donde los identificábamos como compuestos inorgánicos que aparecen como consecuencia de transformaciones secundarias de los óxidos de nitrógeno y de azufre, procedentes del tráfico y de emisiones industriales. El  $\text{Ca}^{2+}$  debe aparecer por ser el principal agente neutralizante. En Alcalá del Río obteníamos una agrupación similar, si bien la presencia de elementos terrígenos nos hacía relacionarla con las actividades agrícolas.

En el caso de Palomares del Río, encontramos que aparecen también las variables  $\text{H}^+$ , Cu, V, Co y CE. La concentración de protones representa la acidez de la lluvia, de la cual son responsables los óxidos de nitrógeno y azufre. En el caso del vanadio, además de su origen natural, se conoce también su origen debido a la combustión del petróleo. El Cu ha sido relacionado tanto con las emisiones industriales como con el tráfico. Por tanto, el hecho de que aparezcan variables como  $\text{H}^+$ , Cu y V, nos sugiere que este factor representa las reacciones de combustión, mostrando de nuevo el transporte de contaminantes que se produce. En realidad debe tratarse de una suma del transporte de contaminantes procedentes de la zona urbana de Sevilla junto con las emisiones debidas al tráfico que se producen en las proximidades de la estación de muestreo, ya que a pocos metros encontramos una carretera bastante transitada. En lo que a meteorología se refiere, observamos que estas lluvias proceden principalmente de la dirección Norte-Noreste, coincidiendo con la situación de la zona urbana.

Los PCs 5 y 6 explican el 12,9% de la varianza. Están representados tanto por elementos principalmente terrígenos ( $K^+$ , Sr,  $Ca^{2+}$ , Mn y Al) como por otros principalmente antropogénicos (Cu, Zn, Ni), por lo que se combina en este PC la influencia terrígena y la antropogénica, ya sea por emisiones procedentes del tráfico, la industria o las actividades agrícolas, indicando de nuevo la resuspensión de los suelos.

Si comparamos los resultados obtenidos en las estaciones de muestreo de Sevilla y Palomares del Río, observamos ambas presentan una distribución de fuentes bastante similares, ya que obtenemos que la fuente principal en ambos casos es la marina, seguida por la influencia que ejercen los suelos y las distintas actividades antropogénicas.

#### 4.1.1.4. Lebrija

Al realizar el Análisis en Componentes Principales Secuencial en la estación de muestreo de Lebrija, se realizan 6 iteraciones en las cuales aparecen 6 outliers, los cuales se muestran en la Tabla III.16.

**Tabla III.16.** Outliers detectados en Lebrija.

SPCA <sub>n</sub>	PC <sub>n</sub>	% Var./ % Acum.	Signo	Variables (30)	Casos (20)	Fuentes
SPCA1	PC1	36,4 / 88,7	+	<u>Mo</u> , <u>Cd</u> , <u>Sb</u> , <u>B</u> , <u>Ba</u> , <u>Mn</u> , Al, $K^+$ , $NH_4^+$ , Zn	<i>LE17<sub>F</sub></i>	Bombeo- Agrícola
SPCA2	PC1	28,6 / 87,8	+	<u>V</u> , $NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ , $Ca^{2+}$ , $PO_4^{3-}$ , CE, $H^+$ , Zn, $NO_2^-$	<i>LE01<sub>O</sub></i>	Agrícola
SPCA3	PC2	17,0 / 87,1	-	<u>Sb</u> , Mo	<i>LE19<sub>B</sub></i>	Bombeo
SPCA4	PC8	4,4 / 89,8	-	<u>Mn</u> // F	<i>LE16<sub>E</sub></i>	Suelos
SPCA5	PC7	4,8 / 87,8	-	<u>Sb</u> , Mo / Ba	<i>LE18<sub>Z</sub></i>	Bombeo- Suelos
SPCA6	PC7	4,3 / 87,4	+	<u>Sr</u> , Ba // $Na^+$	<i>LE15<sub>N</sub></i>	Suelos

En primer lugar, al realizar el SPCA1, aparece el outlier LE17<sub>F</sub>, correspondiente al mes de Febrero de 2008. Este episodio de lluvia está representado por las variables Mo, Cd, Sb, B, Ba, Mn,  $NH_4^+$  y  $K^+$ . Observamos la presencia de elementos antropogénicos, terrígenos y agrícolas. La presencia de Sb y Mo, que podemos observar que caracteriza a varios outliers de Lebrija,

suele relacionarse fundamentalmente con el tráfico, como veíamos que ocurría en la estación de Palomares del Río. Sin embargo, nos resulta extraño que esta agrupación aparezca en tantos casos como consecuencia de las emisiones del tráfico en esta zona, ya que se trata de una estación agrícola en la cual el tráfico es muy reducido. Podría aparecer como consecuencia del transporte de contaminantes, pero resulta extraño que aparezca varias veces, y siempre se trate de Sb y Mo. Encontramos la característica común de que ambos son usados en aleaciones, y una de las aplicaciones del antimonio es la fabricación de piezas antifricción, por lo que esto nos hace pensar que estas emisiones pueden proceder de las bombas hidráulicas que se encuentran en el Centro de bombeo y control de la presión, dentro de cuyo recinto se encuentra situado el captador. Se trata de un edificio en el cual hay 6 bombas hidráulicas que regulan la presión del Sector BXII del Río Guadalquivir, y que probablemente emitan estos metales durante su uso.

Una vez eliminado este outlier, realizamos el SPCA2, apareciendo un nuevo caso discrepante. Se trata de LE01<sub>O</sub>, episodio correspondiente al mes de Octubre de 2006, siendo el primer episodio de lluvia recogido en la estación de muestreo de Lebrija. Las variables más representativas de este PC son V, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CE, H<sup>+</sup>, Zn y NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Podemos relacionar esta agrupación con las actividades agrícolas, ya que la mayoría de variables se relacionan con el uso de fertilizantes, como veíamos anteriormente. En cuanto a lo que a meteorología se refiere, este episodio se caracteriza por registrar altas temperaturas (T media=19,1 °C) y elevadas velocidades del viento (3,3 m s<sup>-1</sup>), procedentes del Sur.

Al realizar el SPCA3, aparece un nuevo caso discrepante, LE19<sub>B</sub>, correspondiente al mes de Abril de 2008, representado por las variables Sb y Mo, principalmente. De manera similar al caso LE17<sub>F</sub>, identificamos este outlier con las emisiones de las bombas hidráulicas. Los vientos predominantes proceden del Suroeste, alcanzando velocidades muy elevadas, en torno a los 5,0 m s<sup>-1</sup>.

Tras eliminar el outlier LE19<sub>B</sub>, aparece un nuevo caso discrepante, LE16<sub>E</sub>, de Enero de 2008. Este caso viene representado por Mn y F<sup>-</sup>, por lo que podríamos atribuirle un origen terrígeno. La dirección predominante del viento en este caso es Suroeste, registrándose velocidades ligeramente elevadas que favorecen la resuspensión de los suelos.

Cuando llevamos a cabo el SPCA5, encontramos el outlier LE18<sub>Z</sub>, de Marzo de 2008, caracterizado de nuevo por Sb, Mo y Ba, por lo que lo relacionamos con las bombas hidráulicas, junto con la influencia de los suelos.

Por último, al realizar el SPCA6 observamos que el episodio LE15<sub>N</sub>, de Noviembre de 2007, también es un caso discrepante. Este episodio está representado por Sr, Ba y Na, por lo que se le atribuye un origen terrígeno puro.

Al realizar el SPCA7 no obtenemos más outliers, por lo que se trata del SPCA final, cuyos resultados se muestran en la Tabla III.17.

Cuando evaluamos los casos discrepantes que han aparecido en Lebrija, lo que más nos llama la atención es la presencia de Mo y Sb en varios de estos casos, que hemos considerado que pueden proceder de las emisiones de las bombas hidráulicas, ya que estas se encuentran a pocos metros del captador.

En este caso obtenemos 4 PCs, que explican el 72,5% de la varianza, los cuales se describen en la Tabla III.17.

El PC1 explica el 32,1% de la varianza, representado por Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CE, Ba, Sr, Br<sup>-</sup> y K<sup>+</sup>. Se trata de la influencia marina mezclada con la influencia terrígena. De igual modo que en anteriores ocasiones, las muestras que representan este PC se caracterizan por registrar direcciones predominantes del viento procedentes del Suroeste.

Puede llamarnos la atención el hecho de que en este caso aparezca una mezcla entre la influencia marina y la terrígena, y que no aparezca un PC

marino puro, ya que en este caso nos encontramos más cerca del mar que en la estación de Palomares del Río. No obstante, la estación de muestreo de Lebrija se caracteriza por encontrarse en una zona agrícola, con grandísimas extensiones de suelos alrededor, por lo que es normal que estos ejerzan una gran influencia en la composición del agua de lluvia en esta zona.

**Tabla III17.** Análisis en Componentes Principales Secuencial. Lebrija.

SPCA <sub>n</sub>	PC <sub>n</sub>	% Var./ % Acum.	Signo	Variables (17)	Casos (20)	Fuentes
SPCA7	PC1	32,1 / 32,1	+	Cl <sup>-</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , CE, Ba, Sr, Br <sup>-</sup> / K <sup>+</sup>	<i>LE20<sub>J</sub>, LE14<sub>J</sub>, LE09<sub>Z</sub>, LE12<sub>Y</sub>, LE13<sub>J</sub></i>	Marina- Suelos
	PC2	18,9 / 51,0	+	Cu, Co / NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , V, Sr	<i>LE08<sub>Z</sub>, LE10<sub>B</sub>, LE07<sub>F</sub>, LE13<sub>J</sub></i>	
	PC3	11,4 / 62,4	+	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Ca <sup>2+</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / V, Sr	<i>LE20<sub>J</sub>, LE10<sub>B</sub>, LE15<sub>N</sub>, LE01<sub>O</sub>, LE17<sub>F</sub></i>	Agrícola
	PC4	7,0 / 69,4	+	K <sup>+</sup> , Zn / NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / CE, Ca <sup>2+</sup> , Sr	<i>LE07<sub>F</sub>, LE15<sub>N</sub>, LE09<sub>Z</sub>, LE10<sub>B</sub>, LE05<sub>D</sub></i>	

Los PCs 2, 3 y 4 explican el 37,3% de la varianza. Estos PCs están compuestos por elementos característicos de los suelos (Co, Sr, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>) y los fertilizantes (Cu, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Zn), relacionando el conjunto de los 3 PCs con las actividades agrícolas que se llevan a cabo en esta zona de estudio. Aunque no se observa una dirección del viento predominante muy clara, en general los vientos más frecuentes son los procedentes del Suroeste, al igual que en la mayoría de ocasiones.

Podemos observar que los resultados obtenidos en la estación de muestreo de Lebrija son muy similares a los de Alcalá del Río, ya que en ambas estaciones la principal fuente de contaminantes la constituyen las actividades agrícolas realizadas en la zona. La diferencia más importante la encontramos en la posición que ocupa y el porcentaje que explica el PC marino, ya que este cobra más importancia en Lebrija (PC 1; 32,1% de la

varianza), estación de muestreo más cercana al mar que Alcalá del Río (PC 3; 12,4% de la varianza).

#### 4.1.1.5. Trebujena

A continuación se muestran los resultados obtenidos al realizar el Análisis en Componentes Principales Secuencial en la estación de muestreo de Trebujena. En esta estación aparecen 6 outliers, cuyas características se muestran en la Tabla III.18.

**Tabla III.18.** Outliers detectados en Trebujena.

SPCA <sub>n</sub>	PC <sub>n</sub>	% Var./ % Acum.	Signo	Variables (31)	Casos (15)	Fuentes
SPCA1	PC1	31,7 / 91,3	+	Ba, Ni, Mn, B, Al, PP, Br <sup>-</sup> , CE, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , V, Cl <sup>-</sup>	TR14 <sub>B</sub>	Mezcla de fuentes
SPCA2	PC1	30,2 / 93,4	+	Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Sr, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Mg <sup>2+</sup> , CE, F <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup>	TR15 <sub>J</sub>	Agrícola
SPCA3	PC3	11,2 / 91,6	+	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cd, Zn, Cu, Sb, Co, Ba	TR05 <sub>F</sub>	Piscifactoría
SPCA4	PC7	6,0 / 90,4	+	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Co	TR02 <sub>D</sub>	Peces- Agrícola
SPCA5	PC3	10,9 / 90,9	+	Ca <sup>2+</sup> , Sr, CE	TR06 <sub>Z</sub>	Suelos
SPCA6	PC8	4,3 / 90,7	-	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> // K, Mn	TR09 <sub>Y</sub>	Agrícola

En primer lugar, al realizar el SPCA1, aparece el outlier TR14B, de Abril de 2008, representado por Ba, Ni, Mn, B, Al, PP, Br<sup>-</sup>, CE, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, V y Cl<sup>-</sup>. Se trata de elementos que presentan orígenes muy diferentes, ya que aparecen elementos terrígenos (Ba, Mn y Al), marinos (Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CE), así como otros que pueden tener distintas procedencias (Ni, B, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y V). La característica más significativa de esta muestra es que se trata de un episodio de lluvia muy abundante, superando los 180 l m<sup>-2</sup>. Este episodio se caracteriza por presentar altas velocidades del viento, procedentes del Suroeste.

Tras eliminar el outlier TR14<sub>B</sub>, realizamos el SPCA2, en el cual aparece el outlier TR15<sub>J</sub>, correspondiente al mes de Junio de 2008, caracterizado por las variables Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Sr, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, CE, F<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup>. Observamos elementos de procedencia terrígena junto a otros presentes en la composición



de los fertilizantes, de igual modo que en ocasiones anteriores, por lo que identificamos este caso discrepante con las actividades agrícolas que se realizan en la zona de muestreo.

Al realizar el SPCA3, encontramos TR05<sub>F</sub>, caso discrepante correspondiente al mes de Febrero de 2007, caracterizado por el acetato, Cd, Zn, Cu, Sb, Co y Ba. La agrupación de estos metales se caracteriza principalmente por una procedencia del tráfico de vehículos que se produce dentro de la piscifactoría. Encontramos en la bibliografía<sup>17</sup> estudios que relacionan ciertos ácidos y aniones orgánicos con el tráfico, como es el caso del acetato.

En el caso del SPCA4 aparece un nuevo outlier, TR02<sub>D</sub>, correspondiente al mes de Diciembre de 2006. Éste viene caracterizado por NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y Co. Tanto NH<sub>4</sub><sup>+</sup> como PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> se relacionan con actividades agrícolas, ya que aparecen en la composición de distintos fertilizantes. No obstante, el hecho de que aparezcan juntos sin más variables agrícolas, nos hace relacionarlas con los productos de desecho de los peces. Nótese la diferencia entre piscifactoría (que se refiere a las actividades del recinto, en general) y peces (que se refiere exclusivamente al metabolismo de estos).

Al realizar el SPCA5 aparece otro caso discrepante, TR06<sub>Z</sub>, de Marzo de 2007. Este caso está representado por Ca<sup>2+</sup>, Sr y CE, presentado en este caso un origen terrígeno. En este caso se registran velocidades del viento elevadas (3,5 m s<sup>-1</sup>), si bien no se observa una dirección predominante.

Por último, al realizar el SPCA6 aparece el outlier TR09<sub>Y</sub>, de Mayo de 2007, caracterizado por unos vientos predominantes del Suroeste y por las variables PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, K y Mn, a los cuales les atribuimos un origen agrícola.

Tras eliminar todos los casos discrepantes que han aparecido, al realizar el SPCA7 no aparecen más outliers, tratándose del SPCA final, cuyos resultados se muestran en la Tabla III.19.

**Tabla III.19.** Análisis en Componentes Principales Secuencial. Trebujena.

SPCA <sub>n</sub>	PC <sub>n</sub>	% Var./ % Acum.	Signo	Variables (17)	Casos (15)	Fuentes
SPCA7	PC1	45,8 / 45,8	+	Cl <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , Br <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Mg <sup>2+</sup> / Ba, Sr / NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , K <sup>+</sup>	<i>TR01<sub>N</sub>, TR15<sub>J</sub>, TR03<sub>D</sub> / TR14<sub>B</sub>, TR04<sub>F</sub>, TR05<sub>F</sub>, TR07<sub>B</sub></i>	Marina- Suelos
	PC2	17,9 / 63,7	+	Co, CE, <u>Ba</u> , Ca <sup>2+</sup> / V, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<i>TR05<sub>F</sub>, TR02<sub>D</sub> / TR08<sub>Y</sub> / TR11<sub>N</sub></i>	
	PC3	9,1 / 72,8	+	<u>K</u> <sup>+</sup> , Mn, <u>Ca</u> <sup>2+</sup>	<i>TR09<sub>Y</sub>, TR01<sub>N</sub>, TR02<sub>D</sub> / TR08<sub>Y</sub>, TR06<sub>Z</sub>, TR03<sub>D</sub></i>	Suelos, Agrícola, Piscifactoría
	PC4	7,9 / 80,7	+	<u>NH</u> <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Cu, <u>V</u> , <u>Sr</u> , <u>NO</u> <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>	<i>TR09<sub>Y</sub> / TR06<sub>Z</sub>, TR05<sub>F</sub> / TR15<sub>J</sub>, TR07<sub>B</sub></i>	

En el SPCA final aparecen 4 PCs, representando el 80,7% de la varianza.

El PC1 explica el 45,8% de la varianza y está compuesto por Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba, Sr, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y K<sup>+</sup>. Se trata de la influencia marina mezclada con la influencia terrígena, de manera similar al caso de Lebrija. Las muestras que representan este PC se caracterizan por presentar velocidades del viento relativamente altas (2,6 m s<sup>-1</sup>) y dirección Suroeste predominantemente, al igual que en casos anteriores. Podemos observar como, de igual modo que comentábamos anteriormente, al aproximarnos al mar va cobrando mayor importancia el factor marino, ya que aumenta la carga del mismo. No obstante, en este caso tampoco aparece un PC marino puro, ya que la influencia de los suelos es importante en la composición del agua de lluvia de esta estación de muestreo.

Los PCs 2, 3 y 4 explican el 34,9% de la varianza. Se trata de una mezcla de elementos de origen terrígeno (Ba, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn, Sr), agrícola (K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cu, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y debidas a las actividades de la piscifactoría, ya que las muestras han sido tomadas en el recinto de la misma. Estas actividades producen tanto emisiones antropogénicas (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, V, Cu, Co), como emisiones debidas a la actividad microbiana de los peces (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

#### 4.1.1.6. Chipiona

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la estación de muestreo de Chipiona.

En primer lugar, en la Tabla III.20 se muestran los resultados obtenidos correspondientes a los outliers detectados.

**Tabla III.20.** Outliers detectados en Chipiona.

SPCAn	PCn	% Var./ % Acum.	Signo	Variables (14)	Casos (9)	Fuentes
SPCA1	PC2	23,2 / 96,5	+	Ca <sup>2+</sup> , Sr, Al, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PP, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH01 <sub>O</sub>	Agrícola
SPCA2	PC5	6,2 / 95,5	+	F <sup>-</sup> , Co, Ti, V, Al	CH03 <sub>E</sub>	Suelos

Al realizar el primer SPCA aparece el outlier CH01<sub>O</sub>, correspondiente al primero de los episodios de lluvia recogidos en esta estación de muestreo. Está caracterizado por las variables Ca<sup>2+</sup>, Sr, Al, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PP y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Se trata de un episodio de lluvia que supera los 140 l m<sup>-2</sup> y que se caracteriza por relacionarse con las actividades agrícolas de Chipiona.

Una vez eliminado el caso CH01<sub>O</sub>, realizamos el SPCA2, encontrando un nuevo outlier, CH03<sub>E</sub>, caracterizado por F<sup>-</sup>, Co, Ti, V y Al, por lo que se le puede atribuir un origen terrígeno, de resuspensión de los suelos.

Al realizar el SPCA3 no detectamos ningún nuevo outlier, tratándose del SPCA final. Observamos que el número de iteraciones, y por tanto, el número de outliers encontrados en Chipiona es menor que en otras estaciones de muestreo, debido a que el número de muestras es bastante inferior que en el

caso del resto de estaciones. Los resultados correspondientes al SPCA final se muestran en la Tabla III.21.

El PC1 explica el 55,7% de la varianza, representado por  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , CE y  $\text{SO}_4^{2-}$ . En este caso se trata de una fuente marina pura, ya que no aparece mezclada con componentes de los suelos, como ocurría en otras estaciones de muestreo. Es lo que cabía esperar, teniendo en cuenta que en este caso se trata de una estación plenamente marina. Las muestras correspondientes se caracterizan por presentar velocidades del viento bastante elevadas ( $5,2 \text{ m s}^{-1}$ ) y dirección del Suroeste. Estas muestras tienen también la característica común de presentar los valores de conductividad eléctrica más elevados de esta estación de muestreo (entre  $80$  y  $102 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), debido a la alta conductividad de los aerosoles marinos.

**Tabla III.21.** Análisis en Componentes Principales Secuencial. Chipiona.

SPCAn	PCn	% Var./ % Acum.	Signo	Variables (14)	Casos (9)	Fuentes
SPCA3	PC1	55,7 / 55,7	+	$\text{Br}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ / CE / $\text{SO}_4^{2-}$	<i>CH04<sub>F</sub></i> , <i>CH02<sub>D</sub></i>	Marina
	PC2	19,4 / 74,1	+	Cr, Ti, <u>V</u> , $\text{H}^+$ , Ni, Fe	<i>CH03<sub>E</sub></i> , <i>CH04<sub>F</sub></i> , <i>CH05<sub>Z</sub></i>	Agrícola
	PC3	15,0 / 89,1	+	$\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$ / $\text{SO}_4^{2-}$ , V	<i>CH01<sub>O</sub></i> , <i>CH09<sub>O</sub></i>	Combustión

El PC2 explica el 19,4% de la varianza, compuesto en este caso por Cr, Ti, V,  $\text{H}^+$ , Ni y Fe. En este PC aparecen elementos de origen terrígeno junto con otros que pueden tener origen tanto natural como antropogénico. La agrupación que se ha producido en este PC, junto con el conocimiento del empleo que se hace del  $\text{NiSO}_4$  como fertilizante foliar, nos hace pensar que está más relacionado con las actividades agrícolas. Lo relacionamos de este modo con las actividades agrícolas de la zona, sobre todo con cultivo de flores, ya que éste está ampliamente extendido en esta estación de muestreo. La velocidad del viento es bastante elevada también en este caso ( $4,0 \text{ m s}^{-1}$ ), de dirección Suroeste predominantemente.

El PC3 explica el 15,0% de la varianza, compuesto por  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y V, por lo que lo relacionamos con los procesos de transformación secundarios, es decir, con la combustión. Nos decantamos más por esta asignación que por la agrícola, debido a que no aparecen elementos terrígenos con altas cargas. No resulta extraña la aparición de este PC, ya que, además de tratarse de una zona plenamente marina, se trata también de una zona urbana. El muestreo se ha realizado en el interior de la localidad de Chipiona, por lo que en las cercanías podemos encontrar tráfico y una gasolinera.

#### 4.1.1.7. Estudio global

**Tabla III.22.** Outliers detectados en el estudio global.

SPCAn	PCn	% Var./ % Acum.	Signo	Variables (28)	Casos (66)	Fuentes
SPCA1	PC1	20,6 / 76,5	+	$\text{CO}$ , $\text{NH}_4^+$ , V, Cu, $\text{Ca}^{2+}$ , Mn, $\text{SO}_4^{2-}$ , F, $\text{K}^+$ , Al, $\text{NO}_2^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$	SE34 <sub>Z</sub>	Altas conc.
SPCA2	PC1	17,7 / 75,1	+	$\text{H}^+$ , Zn, B, Cu, Co, Mn, Al, Cd	SE04 <sub>S</sub>	Lluvia ácida
SPCA3	PC3	7,5 / 74,0	+	<u>Mo</u> , <u>Sb</u> , Cd // B	LE17 <sub>F</sub>	Bombeo- Agrícola
SPCA4	PC7	4,7 / 72,9	+	<u>Cr</u> , $\text{CHO}_2^-$	SE20 <sub>N</sub>	No identificado
SPCA5	PC8	4,2 / 71,1	+	$\text{NO}_3^-$ / B, Ni, $\text{PO}_4^{3-}$	AL07 <sub>D</sub>	Agrícola
SPCA6	PC9	3,8 / 71,8	+	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ // Al, $\text{CHO}_2^-$ , F	AL15 <sub>Y</sub>	Agrícola- Tráfico
SPCA7	PC11	2,8 / 71,9	+	<u>Ni</u>	AL01 <sub>O</sub>	Agrícola- Vientos Norte
SPCA8	PC2	9,6 / 72,1	+	<u>Na</u> <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , $\text{Mg}^{2+}$ // $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{K}^+$ , Ti	CH04 <sub>F</sub>	Marina
SPCA9	PC5	5,9 / 71,5	+	<u>CE</u> , Sr, $\text{H}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{PO}_4^{3-}$	SE55 <sub>G</sub>	Altas conc.
SPCA10	PC10	3,2 / 71,4	+	<u>Ba</u> , Cd, Sr, Cr, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ , Zn	PA24 <sub>F</sub>	Industrial- Suelos
SPCA11	PC6	4,9 / 71,3	+	<u>Br</u> <sup>-</sup> , Co	SE47 <sub>Y</sub>	Industrial- Plásticos
SPCA12	PC6	4,7 / 70,9	+	<u>Cd</u> , Co // Cu, Zn, Sb, $\text{H}^+$	SE06 <sub>S</sub>	Industrial

Realizamos el Análisis en Componentes Principales Secuencial en la totalidad de la zona de estudio con la matriz de datos completa, es decir, no eliminamos los outliers que han aparecido previamente en cada una de las estaciones de muestreo. De este modo pretendemos conocer cuál es el comportamiento de esta matriz de datos completa, ya que en el conjunto global

puede ocurrir que aparezcan nuevos outliers, que antes no aparecían como tales en los estudios individuales, o lo contrario, que outliers encontrados anteriormente “se diluyan” en el estudio global. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla III.22.

Al realizar el Análisis en Componentes Principales Secuencial final (SPCA13) en el conjunto global de todas las muestras de agua de lluvia aparecen 9 PCs, que explican el 69,2% de la varianza, y cuyos resultados se muestran en la Tabla III.23.

El primer PC explica el 22,6% de la varianza y está representado por Sr y Ba principalmente, además de  $K^+$ , Zn,  $Ca^{2+}$ , Mn y  $NO_2^-$ . Se trata de elementos de origen terrígeno, por lo que lo relacionamos con la influencia que ejercen los suelos en el área total de estudio. El Zn lo hemos atribuido a actividades agrícolas en agrupaciones de este tipo, por lo que puede estar algo presente la influencia agrícola en este PC. No obstante, la gran diferencia que existe entre las cargas de los elementos Sr y Ba (mucho más altas) y el resto, hace relacionar este factor con la influencia terrígena principalmente.

Puede sorprendernos que los casos que son más representativos de este PC son en su mayoría de Sevilla y unos pocos de Palomares del Río, ya que estas no son las estaciones de muestreo en las cuales la influencia terrígena es la más importante. Si comparamos estos casos con el SPCA final de Sevilla, observamos que la mayoría de estos aparecen agrupados en el PC3, lo que nos indica que estos suelos han ejercido una influencia importante en la composición del agua de lluvia de toda la zona de muestreo estudiada, por presentar concentraciones elevadas de muchos de los metales estudiados.

El PC2 explica el 9,4% de la varianza y está representado por las variables  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $Na^+$  y  $Mg^{2+}$  principalmente, junto con  $SO_4^{2-}$ , B,  $NO_2^-$ , Ti, Fe y V. Observamos que este PC se corresponde con la influencia marina

Tabla III.23. Análisis en Componentes Principales Secuencial. Estudio global.

SPCA <sub>n</sub>	PC <sub>n</sub>	% Var./ % Acum.	Signo	Variables (33)	Casos (178)	Fuentes
SPCA13	PC1	22,6 / 22,6	+	Ba, Sr // K <sup>+</sup> , Zn / Ca <sup>2+</sup> , Mn, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SE80 <sub>Z</sub> , SE62 <sub>N</sub> , SE60 <sub>O</sub> , SE55 <sub>G</sub> , SE61 <sub>O</sub> , SE65 <sub>D</sub> , SE74 <sub>F</sub> , SE67 <sub>E</sub> , PA20 <sub>D</sub> , PA24 <sub>F</sub>	Suelos
	PC2	9,4 / 32,0	+	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> // SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , B, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Ti, Fe, V	CH04 <sub>F</sub> , CH02 <sub>D</sub> , SE82 <sub>B</sub> , SE62 <sub>N</sub> , SE86 <sub>B</sub> , PA02 <sub>O</sub> , CH09 <sub>O</sub> , AL07 <sub>D</sub> , TR14 <sub>B</sub> , SE83 <sub>B</sub>	Marina-Suelos
	PC3	7,4 / 39,4	+	Ti, Fe, V	SE85 <sub>B</sub> , CH03 <sub>E</sub> , SE88 <sub>Y</sub> , PA25 <sub>Z</sub> , CH05 <sub>Z</sub> , SE34 <sub>Z</sub> , CH04 <sub>F</sub> , PA26 <sub>B</sub> , PA28 <sub>J</sub> , SE81 <sub>B</sub>	Suelos
	PC4	6,7 / 46,1	+	Mo, Ca <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Al, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Mg <sup>2+</sup> , V, K <sup>+</sup>	PA31 <sub>N</sub> , SE91 <sub>O</sub> , SE60 <sub>O</sub> , SE89 <sub>O</sub> , PA29 <sub>L</sub> , CH01 <sub>O</sub> , AL28 <sub>J</sub> , AL29 <sub>O</sub> , AL26 <sub>B</sub> , SE34 <sub>Z</sub>	Agrícola
	PC5	5,9 / 52,0	+	Ni, Cr / B, Al	SE08 <sub>O</sub> , LE17 <sub>F</sub> , SE04 <sub>S</sub> , SE09 <sub>O</sub> , CH07 <sub>Y</sub> , TR14 <sub>B</sub> , AL07 <sub>D</sub> , PA09 <sub>E</sub> , CH04 <sub>F</sub> , PA24 <sub>F</sub>	
	PC6	5,2 / 57,2	+	Cd, Co / Zn, Cu	SE47 <sub>Y</sub> , SE33 <sub>F</sub> , SE06 <sub>S</sub> , SE80 <sub>Z</sub> , SE53 <sub>J</sub> , TR05 <sub>F</sub> , SE50 <sub>Y</sub> , SE07 <sub>S</sub> , PA14 <sub>B</sub> , PA09 <sub>E</sub>	Antropogénico: Metalurgia, Act Portuaria y Minería
	PC7	4,5 / 61,7	+	CE / PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Cu, Ca <sup>2+</sup> K <sup>+</sup>	TR15 <sub>J</sub> , SE35 <sub>Z</sub> , SE45 <sub>B</sub> , SE04 <sub>S</sub> , SE57 <sub>S</sub> , SE60 <sub>O</sub> , SE53 <sub>J</sub> , AL23 <sub>F</sub> , SE87 <sub>Y</sub> , SE81 <sub>B</sub>	
	PC8	4,0 / 65,7	+	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Mn, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SE91 <sub>O</sub> , PA09 <sub>E</sub> , SE98 <sub>E</sub> , SE84 <sub>B</sub> , TR15 <sub>J</sub> , SE80 <sub>Z</sub> , PA24 <sub>F</sub> , SE50 <sub>Y</sub> , AL13 <sub>B</sub> , PA29 <sub>L</sub>	Agrícola
	PC9	3,5 / 69,2	+	F <sup>-</sup> , Mn, B, Al, Zn, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SE95 <sub>B</sub> , SE34 <sub>Z</sub> , AL15 <sub>Y</sub> , SE53 <sub>J</sub> , TR14 <sub>B</sub> , PA24 <sub>F</sub> , SE80 <sub>Z</sub> , SE90 <sub>O</sub> , LE17 <sub>F</sub> , PA31 <sub>N</sub>	

fundamentalmente, aunque esta aparece mezclada con la influencia terrígena, de igual modo que en ocurría en ocasiones anteriores. Las primeras muestras más representativas de este PC corresponden a la estación de muestreo de Chipiona, si bien aparecen muestras de todas las estaciones de muestreo.

El PC3 explica el 7,4% de la varianza, representada por Ti, Fe y V, por lo que le atribuimos de nuevo un origen terrígeno. Podemos observar que los elementos Ba, Sr, Ti y Fe, los cuales relacionamos con un origen terrígeno, generalmente se agrupan del mismo modo, apareciendo Ba junto con Sr, y por otro lado, Ti con Fe, ya que estas agrupaciones se repiten en varios de los PCs de los SPCA individuales. Podemos suponer que estas agrupaciones se producen como consecuencia de las similitudes que presentan estos elementos en la composición del suelo. Por un lado, Sr y Ba tienen radios iónicos similares, lo que favorece la sustitución de Sr en minerales de Ba, como es el caso de la barita ( $\text{BaSO}_4$ ), por lo que suelen aparecer asociados. Por otro lado, Ti y Fe suelen aparecer en el suelo en forma de óxidos, que se han ido acumulando en el suelo durante miles de años, por lo que también es frecuente que aparezcan asociados, si bien los óxidos de Fe son mucho más abundantes que los de Ti.

La agrupación de los PCs 4 y 5 explica el 12,6% de la varianza. Viene representada por las variables Mo,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , Al,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , V,  $\text{K}^+$ , Ni, Cr y B. Observamos que se trata de la agrupación de elementos terrígenos con elementos procedentes de los fertilizantes, por lo que los relacionamos con las actividades agrícolas llevadas a cabo en toda la zona de estudio. Los metales Ni y Cr, aparecidos en el PC5, podrían tener también una procedencia industrial, apareciendo entonces agrupados con el PC6. No obstante, el hecho de que aparezcan junto con elementos de origen terrígeno como B y Al nos hace relacionarlo más bien con las actividades agrícolas, por el uso de  $\text{NiSO}_4$  en Alcalá del Río y en Chipiona.

El PC6 explica el 5,2% de la varianza, siendo Cd, Co, Zn y Cu las variables más representativas. Observamos que en este caso se trata de un PC puramente antropogénico, que debe estar relacionado sobre todo con las



actividades portuarias, minería y metalurgia, siendo muy similar al PC5 correspondiente al estudio de Sevilla.

Los PCs 7, 8 y 9 representan el 12,0% de la varianza. En este caso observamos de nuevo que se produce la asociación de varios elementos terrígenos como Mn, Al y Ca junto con elementos procedentes de los fertilizantes, como  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$ , principalmente. Observamos que el fosfato aparece con mayor carga en el PC 7, junto con el Cu, por lo que este PC puede ser bien puramente agrícola, como representar la influencia que ejercen los suelos contaminados de Fertiberia.

Una vez finalizado el Análisis en Componentes Principales Secuencial correspondiente al estudio global, lo primero que observamos es que la principal fuente responsable de la composición del agua de lluvia es la terrígena. Los suelos y las actividades agrícolas son los que ejercen mayor influencia sobre dicha composición, seguida de la influencia marina y la antropogénica.

Lo segundo que observamos son los casos más representativos de cada uno de los PCs. En todos los PCs aparecen muchos casos de Sevilla, y en algunos de ellos prácticamente todos los casos corresponden a esta estación de muestreo. Esto nos indica que las muestras procedentes de la zona urbana pueden enmascarar el Análisis en Componentes Principales. Al realizar el estudio espacial, observábamos que en esta estación de muestreo se producían las mayores concentraciones en la mayoría de variables estudiadas, por lo que estas altas concentraciones deben hacer que estas muestras aparezcan como representativas de todos los factores que resultan en el estudio global, incluso en PCs que son más representativos de otras estaciones de muestreo que de Sevilla, como es el caso de los suelos.

Tras realizar el Análisis en Componentes Principales Secuencial completo, es decir, el estudio individual de cada una de las estaciones de muestreo y el estudio global, comprobamos que esta es una buena herramienta para la identificación y caracterización de las fuentes de contaminantes y para la identificación y caracterización de outliers que provienen de emisiones

puntuales. No obstante, observamos que en el caso del estudio global se trata de una herramienta insuficiente, ya que no ha sido capaz de realizar la discriminación de las fuentes más características de cada una de las estaciones de muestreo, por lo que necesitaríamos utilizar para ello una herramienta complementaria. El siguiente paso que podríamos dar sería la realización de este SPCA eliminando las muestras de Sevilla, para comprobar de este modo si se elimina este enmascaramiento y nos permite discriminar las fuentes más representativas de cada una de las estaciones de muestreo.

#### 4.1.1.8. Estudio comparativo de fuentes de contaminantes

Una vez finalizado el SPCA en cada una de las estaciones de muestreo, representamos en la Figura III.125 la contribución de cada una de las fuentes de contaminantes a la composición del agua de lluvia.

Podemos observar que la mayor contribución por parte de la fuente denominada “agrícola-suelos” la encontramos en la estación de muestreo de Alcalá del Río, seguida por la estación de Trebujena, mientras que la menor contribución corresponde a Chipiona. La contribución de la fuente marina es inversamente proporcional a la distancia al mar, como cabía esperar, observándose el máximo en Chipiona y el mínimo en Alcalá del Río. Por último, los máximos correspondientes al PC antropogénico aparecen en las estaciones urbanas de Sevilla y Palomares del Río, mientras que las contribuciones mínimas las obtenemos en Alcalá del Río y en Lebrija.

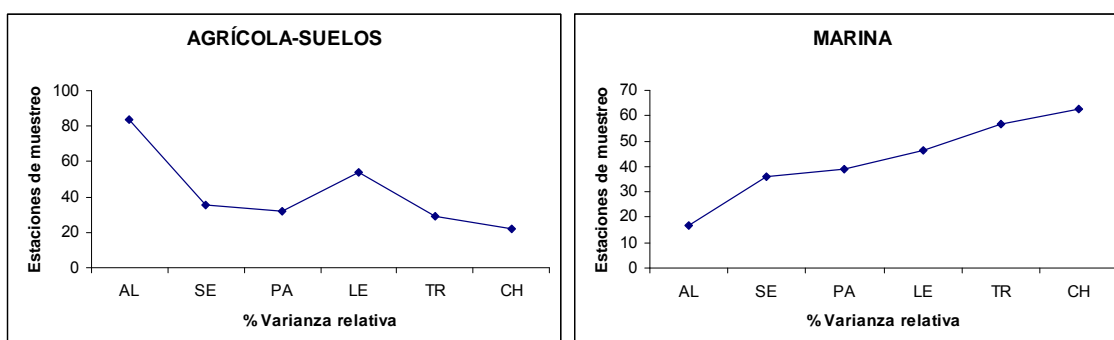
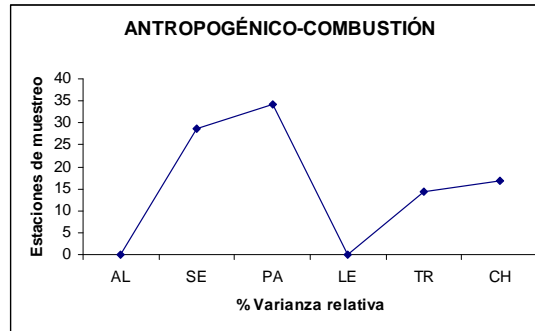


Figura III. 125. Evolución espacial de las fuentes de contaminantes.

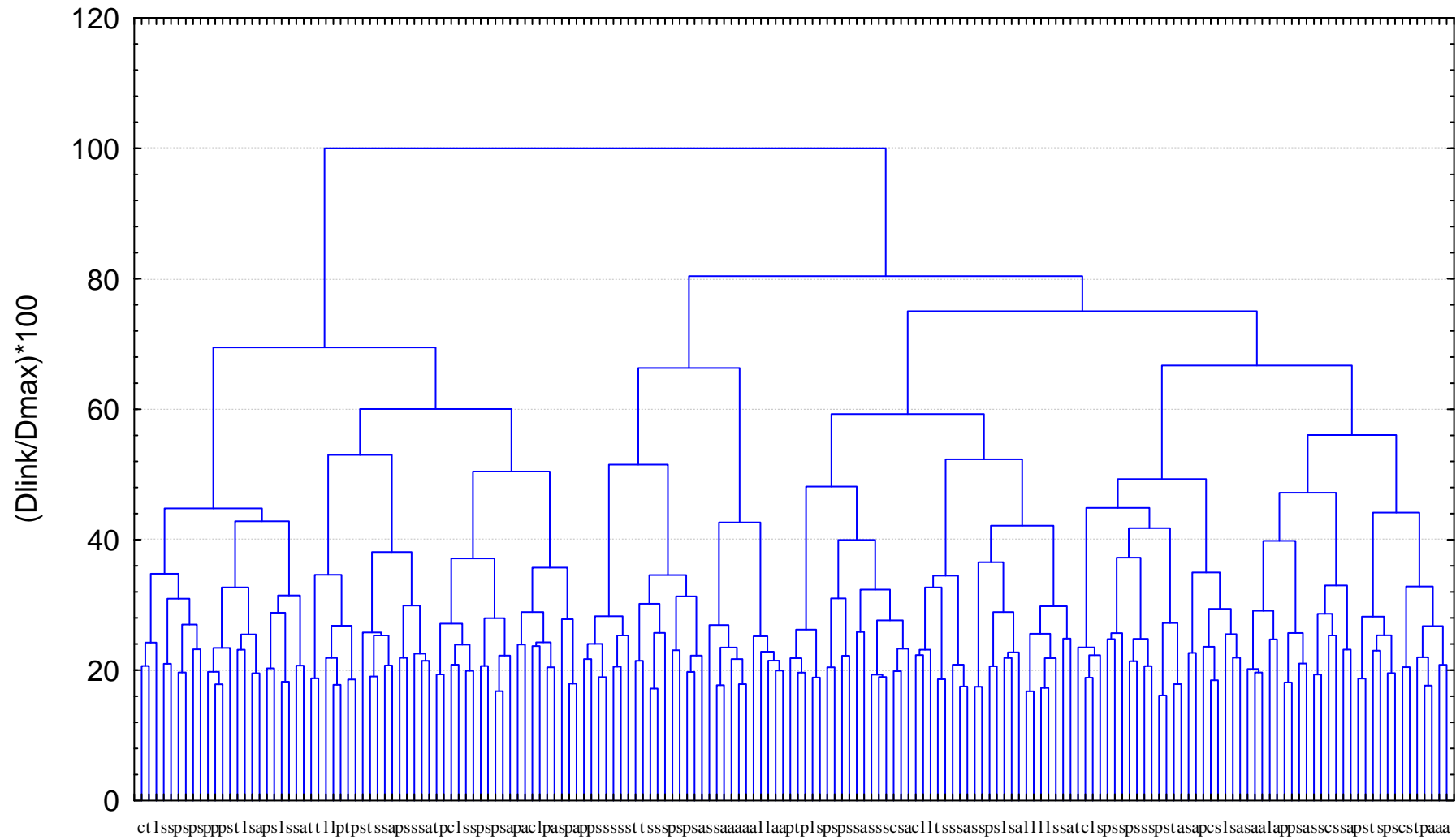


**Figura III. 125.** Evolución espacial de las fuentes de contaminantes.

#### 4.1.2. Análisis cluster (CA)

A continuación realizamos el Análisis Cluster o Análisis de Conglomerados correspondiente al estudio global, ya que lo que nos interesa es comprobar si esta herramienta nos permite clasificar las muestras correspondientes a las distintas estaciones de muestreo, y ver de este modo si hay estaciones que se agrupan como consecuencia de presentar un comportamiento similar.

Dado el gran número de casos que se tiene (178), se ha identificado con la letra “a” a las muestras correspondientes a la estación de muestreo de Alcalá del Río, “s” a las muestras de Sevilla, “p” a las de Palomares del Río, “l” a las de Lebrija, “t” a las de Trebujena y “c” a las muestras de Chipiona, con objeto de facilitar la visualización del cluster. Dicho Análisis Cluster se muestra en la Figura III.126.



**Figura III.126.** Análisis Cluster. Estudio global. Agua de lluvia.

Podemos observar que esta herramienta estadística tampoco nos ha permitido clasificar las distintas estaciones de muestreo, lo que nos indica que en la zona objeto de estudio se produce una gran variabilidad en la composición química del agua de lluvia. Es decir, no observamos la presencia de fuentes específicas de cada una de las estaciones de muestreo, lo cual se produce como consecuencia del transporte de contaminantes que se produce en la atmósfera.

#### 4.2. Partículas sedimentables

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el estudio quimiométrico correspondiente a las partículas sedimentables o deposición seca.

##### 4.2.1. Análisis en Componentes Principales Secuencial (SPCA)

Se ha realizado el Análisis en Componentes Principales Secuencial (SPCA), siguiendo el mismo procedimiento que en el caso del agua de lluvia, En el caso de las partículas sedimentables realizamos únicamente el SPCA correspondiente al estudio global, correspondiente a un total de 48 muestras.

En este caso no se ha considerado procedente realizar los estudios individuales en cada uno de los puntos de muestreo, ya que poseemos los datos correspondientes a los contenidos totales de metales de un conjunto de 12 muestras en cada estación de muestreo. Los resultados obtenidos son los siguientes:

**Tabla III.24.** Outliers detectados en el estudio global. Partículas sedimentables.

SPCAn	PCn	% Var./ % Acum.	Signo	Variables (25)	Casos (48)	Fuentes
SPCA1	PC3	5,3 / 90,7	+	<u>Ba</u> , Pb	<i>TR<sub>PS12</sub></i>	Tráfico
SPCA2	PC3	4,5 / 90,6	+	<u>Cr</u> , Ni, Sb, Mo	<i>LE<sub>PS05</sub></i>	Bombeo
SPCA3	PC3	4,0 / 86,8	+	<u>Cu</u>	<i>LE<sub>PS11</sub></i>	Agrícola

Al realizar el SPCA1, encontramos que la muestra TR<sub>PS12</sub> aparece como outlier, estando caracterizada por las variables Ba y Pb, por lo que

podemos relacionarlo con las emisiones procedentes del tráfico. Llama la atención que esta muestra corresponde al mes de Diciembre 2007, ya que los mayores niveles de deposición seca suelen recogerse en verano. Recordemos que la estación de muestreo de Trebujena es una piscifactoría, en la cual se produce el tránsito constante de camiones, que producen la resuspensión de los suelos. Esta muestra debe corresponderse con un periodo en el cual el tránsito de camiones fue más intenso, como consecuencia de una mayor actividad productiva en la piscifactoría.

Una vez eliminado el caso TR<sub>PS</sub>12, realizamos el SPCA2, en el cual nos aparece un nuevo caso interferente correspondiente a la estación de muestreo de Lebrija. Se trata de LE<sub>PS</sub>05, correspondiente al mes de marzo 2007. Las variables más representativas de este caso son Cr, Ni, Sb y Mo. La agrupación de Sb y Mo ha aparecido anteriormente, caracterizando a varios casos discrepantes de Lebrija. En el caso del agua de lluvia hemos relacionado estos valores elevados con emisiones de las bombas que se encuentran en el Centro de bombeo y control de la presión, en la cual se encuentra situado nuestro captador. Por tanto, no es de extrañar que aparezca un outlier muy similar, como resultado de la nucleación de las partículas más finas emitidas por estas bombas, hasta que finalmente se han depositado en forma de deposición seca.

Cuando realizamos el SPCA3, aparece el outlier LE<sub>PS</sub>11, del mes de Septiembre de 2007. La única variable que aparece con alta carga en este factor es el Cu, por lo que no podemos identificar muy bien su procedencia. Teniendo en cuenta las actividades agrícolas que se llevan a cabo en esta zona de muestreo, podemos intuir que lo más probable es que estos altos contenidos en cobre provengan de la agricultura, de la aplicación del CuSO<sub>4</sub> como fertilizante. No olvidemos que en el caso de las partículas sedimentables conocemos los contenidos totales de metales, pero no han sido determinados los aniones y cationes en la fracción soluble, por lo que es probable que estos contenidos altos de Cu se correspondan con altos contenidos de sustancias como SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Tras eliminar el caso LE<sub>PS</sub>11, realizamos el SPCA4, en el cual no aparece ningún caso discrepante. En la Tabla III.25 se muestran los resultados obtenidos en el SPCA final de partículas sedimentables.

Obtenemos 2 PCs, que explican el 73,1% de la varianza. Observamos que se trata de unos PCs muy diferentes a los obtenidos en el caso del agua de lluvia, ya que aparecen únicamente 2 PCs, mientras que en la lluvia aparecía un número mayor de los mismos. No se produce, por tanto, una diversificación de fuentes.

**Tabla III.25.** Análisis en Componentes Principales Secuencial. Partículas sedimentables

SPCAn	PCn	% Var./ % Acum.	Signo	Variables (18)	Casos (48)	Fuentes
SPCA4	PC1	56,5 / 56,5	+	Fe, Ti, Co, V, Al, Mn, Ni, <u>As</u> , B, Sr, Ba	<i>AL<sub>PS</sub>11, TR<sub>PS</sub>10, PA<sub>PS</sub>08, AL<sub>PS</sub>10, TR<sub>PS</sub>04, AL<sub>PS</sub>04, AL<sub>PS</sub>09, LE<sub>PS</sub>10</i>	Suelos
	PC2	16,6 / 73,1	+	Sb, Cd, Mo, Cr, Zn, Cu, Pb, As	<i>LE<sub>PS</sub>11, PA<sub>PS</sub>12, PA<sub>PS</sub>10, PA<sub>PS</sub>08, PA<sub>PS</sub>11, PA<sub>PS</sub>09, PA<sub>PS</sub>03, PA<sub>PS</sub>02, PA<sub>PS</sub>04</i>	Antropogénicos

El PC1 explica el 56,5% de la varianza, representado por los elementos Fe, Ti, Co, V, Al, Mn, Ni, As, B, Sr y Ba. Aunque en este factor aparecen algunos elementos que suelen tener un origen antropogénico, la mayoría de metales de esta agrupación son metales de procedencia predominantemente terrígena, como son Fe, Ti, Al, Mn, Sr y Ba, por lo que relacionamos este PC con la influencia que ejercen los suelos en la composición de la deposición seca.

El PC2 explica el 16,6% de la varianza, representado por las variables Sb, Cd, Mo, Cr, Zn, Cu, Pb y As. En este caso, de manera opuesta al PC1, aparecen metales que tienen un origen predominantemente antropogénico.

Podemos observar que se produce una división muy básica de las variables estudiadas, ya que sólo se distribuyen en dos PCs, terrígeno y

antropogénico, cobrando mucha mayor importancia el PC terrígeno. Debemos recordar que las partículas sedimentables son recogidas cada 28 días. Se trata de un período de tiempo bastante largo, en el cual se producen diferentes condiciones meteorológicas, así como emisiones procedentes de distintas fuentes, que pueden variar de unos días a otros. Además hay que tener en cuenta que es importante la distribución de tamaños, ya que el diámetro típico medio<sup>63,64</sup> de las partículas sedimentables se encuentra entre los 50 y 60  $\mu\text{m}$ . Es decir, distintos metales procedentes de la misma fuente de emisión, se distribuyen en distintas fracciones, presentando distintos niveles de deposición. Por tanto, todos estos factores contribuyen a la mezcla de las fuentes de contaminantes.

Con objeto de comprobar si se produce una nueva división de fuentes, llevamos a cabo un nuevo Análisis en Componentes Principales. Realizamos este procedimiento sobre las variables agrupadas en el PC1 (elementos terrígenos), por un lado, y sobre las variables del PC2 (elementos antropogénicos), por otro, de manera independiente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla III.26.

**Tabla III.26.** Análisis en Componentes Principales Secuencial. P sedimentables.

SPCA <sub>n</sub>	PC <sub>n</sub>	% Var./ % Acum.	Signo	Variables	Casos (48)	Fuentes
Variables del factor 1 (Suelos; 11 variables)						
SPCA5	PC1	74,7 / 74,7	+	Ti, Al, Fe, Co, Ni, Mn, As, V // <u>B</u>	<i>TR<sub>PS10</sub>, PA<sub>PS08</sub>, AL<sub>PS11</sub>, PA<sub>PS09</sub>, AL<sub>PS10</sub>, AL<sub>PS09</sub>, LE<sub>PS10</sub>, TR<sub>PS04</sub>, AL<sub>PS12</sub></i>	Suelos
	PC2	7,2 / 81,9	+	Ba, Sr, B	<i>PA<sub>PS08</sub>, TR<sub>PS13</sub>, AL<sub>PS11</sub>, TR<sub>PS08</sub>, TR<sub>PS06</sub>, LE<sub>PS12</sub></i>	Suelos
Variables del factor 2 (Antropogénicos; 7 variables)						
SPCA5	PC1	61,8 / 61,8	+	Cu, As / Cr / Pb / Sb	<i>PA<sub>PS01</sub>, AL<sub>PS11</sub>, TR<sub>PS08</sub>, PA<sub>PS12</sub>, AL<sub>PS10</sub>, PA<sub>PS08</sub>, AL<sub>PS09</sub></i>	Tráfico
	PC2	11,7 / 73,5	+	Zn / Mo, Cd / <u>Sb</u>	<i>LE<sub>PS11</sub>, PA<sub>PS08</sub>, PA<sub>PS09</sub>, PA<sub>PS10</sub>, PA<sub>PS11</sub>, TR<sub>PS12</sub>, PA<sub>PS12</sub></i>	Industrias- Tráfico



Los resultados obtenidos en el caso de los elementos terrígenos nos muestran 2 PCs. El PC1 explica el 74,7% de la varianza y está compuesto por Ti, Al, Fe, Co, Ni, Mn, As, V y B. Se trata de elementos terrígenos mayoritariamente, aunque aparece algo de mezcla con elementos predominantemente antropogénicos, como son Ni, V y As. Las muestras representativas de este PC proceden fundamentalmente de Alcalá del Río, Palomares del Río y Trebujena.

El PC2 explica el 81,9% de la varianza y viene representado por los elementos Ba, Sr y algo de B. En este caso observamos que se trata de un PC puramente terrígeno. Este factor se relaciona fundamentalmente con muestras de Trebujena, en la cual se produce la resuspensión continua de los suelos como consecuencia de las actividades de la piscifactoría.

Podemos comprobar que de nuevo se produce la clasificación de Sr y Ba por un lado, y Ti y Fe por otro, de igual modo que ocurría en el agua de lluvia.

Al realizar el mismo procedimiento sobre los elementos antropogénicos, aparecen de nuevo dos PCs. El PC1 explica el 61,8% de la varianza, compuesto por Cu, As, Cr, Pb, Sb. Este PC representa las partículas procedentes del tráfico, ya que Sb suele relacionarse con el tráfico en general, Pb con las gasolineras, mientras que Cu, As y Sb se relacionan también con los frenos de los coches. Las muestras más representativas de este factor son procedentes de Alcalá del Río y Palomares del Río.

El PC2 explica el 11,7% de la varianza y está representado por Zn, Mo, Cd y Sb. Estos elementos tienen una procedencia predominantemente industrial, procediendo de industrias metalúrgicas y otras de la ciudad. No obstante, esta agrupación también se suele relacionar con el tráfico rodado, sobre todo por la presencia de Mo y Sb. Este PC cobra mayor importancia en la estación de Palomares del Río, ya que es la más cercana a la zona urbana, que recoge su influencia.

#### 4.2.2. Análisis cluster (CA)

De manera análoga al agua de lluvia, realizamos el Análisis Cluster correspondiente a la totalidad de las muestras, con objeto de comprobar si se clasifican las distintas estaciones de muestreo debido a la presencia de fuentes comunes. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura III.127.

En este caso, a diferencia de lo que ocurría al estudiar el cluster del agua de lluvia, sí observamos que se produce una clasificación de las estaciones de muestreo. A un nivel de significación cercano al 40% aparecen dos grandes cluster, los cuales se corresponden con las muestras procedentes de Palomares del Río, por un lado, y las procedentes de Alcalá del Río, Lebrija y Trebujena, por otro lado. Mientras que en el primer cluster (correspondiente a Palomares del Río, fundamentalmente), aparecen unas pocas muestras de Alcalá del Río, Lebrija y Trebujena, en el segundo cluster no aparece ninguna muestra correspondiente a Palomares del Río. Comprobamos de este modo que Palomares del Río presenta un comportamiento especial respecto a las otras estaciones de muestreo. La diferencia fundamental reside en el hecho de ser la estación más cercana a la zona urbana de Sevilla, y muy cercana también al Puerto de Sevilla, en el cual se desarrollan numerosas actividades industriales, por lo que se diferencia de las estaciones de Alcalá del Río, Lebrija y Trebujena, en las cuales predomina la influencia que ejercen los suelos y las actividades agrícolas.

Por otro lado, si descendemos a un nivel de significación del 10%, observamos que aparecen varios cluster en los cuales se producen pequeñas agrupaciones de muestras de Alcalá del Río por un lado, de Lebrija por otro lado y de Trebujena por otro, lo que indica que, a su vez, se identifican fuentes características de cada una de ellas.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos en el cluster correspondiente al agua de lluvia, observamos que son diferentes. En el agua de lluvia no se observaba ninguna agrupación significativa, lo que nos revelaba que existía una gran variabilidad y que no podía relacionarse cada una de las estaciones de muestreo con ninguna fuente puntual de contaminantes. El hecho de que se clasifiquen las partículas sedimentables, y no el agua de

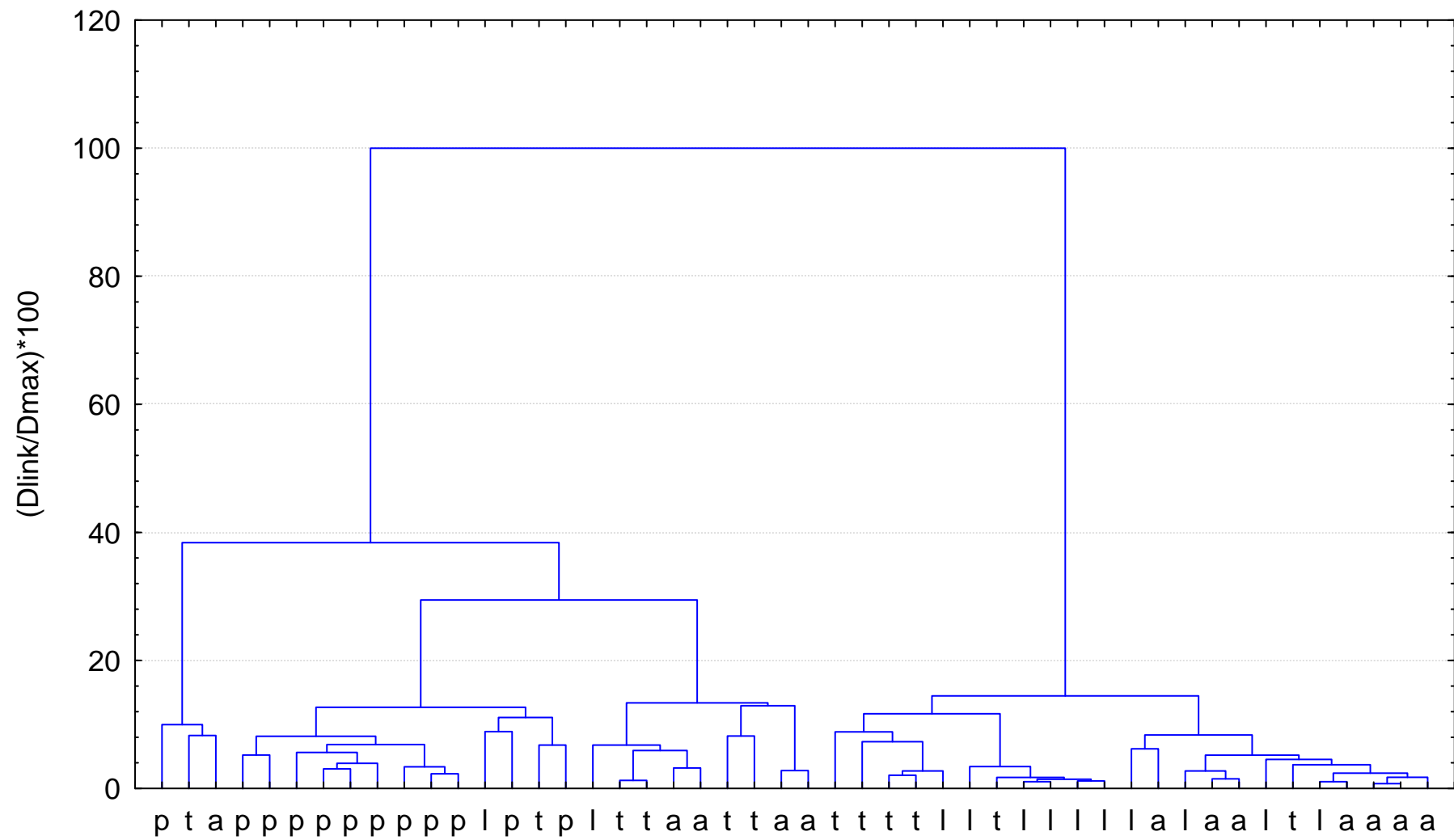


Figura III.127. Análisis Cluster. Estudio global. Partículas sedimentables.

lluvia, nos indica que el transporte de contaminantes ejerce un papel fundamental, así como la solubilidad de los distintos componentes.

Es decir, en el caso de las partículas sedimentables, estamos estudiando partículas relativamente grandes, con un diámetro medio de 50-60  $\mu\text{m}$ , llegando con frecuencia a los 100  $\mu\text{m}$ . Esto quiere decir que las partículas son depositadas cuando adquieren un cierto tamaño, por lo que es lógico pensar que no experimentan fenómenos de transporte demasiado importantes, a no ser que se produzcan fenómenos meteorológicos extremos. Sin embargo, en la composición del agua de lluvia entran en juego tanto las partículas sedimentables, como las partículas en suspensión, así como los gases. Estos últimos, junto con las partículas en suspensión, experimentan fenómenos de transporte mucho más fácilmente, por lo que se aprecia una gran variabilidad y no es posible diferenciar estadísticamente las distintas estaciones de muestreo.

Por otro lado, la solubilidad de los distintos elementos también juega un papel sumamente importante, ya que en el aire podemos tener bien identificados una serie de contaminantes, mientras que todos no pasan a formar parte de la composición del agua de lluvia, o al menos no en la misma proporción.

## **5. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS EN SUSPENSIÓN CON EL AGUA DE LLUVIA**

El estudio de la composición química de la materia particulada atmosférica, en particular del contenido total y soluble de metales pesados, resulta de gran interés por su efecto nocivo e impacto sobre los sistemas biológicos y medio ambiente, en general. La eliminación de las partículas presentes en el sistema atmosférico puede producirse por dos mecanismos diferentes; la deposición seca y la deposición húmeda.

En este apartado llevaremos a cabo el estudio de la eliminación de las partículas atmosféricas en suspensión que se produce por deposición húmeda, es decir, al ocurrir los episodios de lluvia. Dicho estudio se ha realizado sobre las partículas en suspensión totales o TSP, es decir, se han recogido todas las

partículas en suspensión sin hacer distinción por tamaños, para evaluar de este modo el grado de eliminación total a través de la deposición húmeda que se produce en el caso de los distintos contaminantes.

### 5.1. Diseño experimental

Para llevar a cabo el estudio de la eliminación de las partículas atmosféricas por deposición húmeda, es necesario conocer las concentraciones químicas de los distintos contaminantes en las partículas antes y después de cada uno de los episodios de lluvia. De este modo podemos evaluar si se producen incrementos considerables en dichas concentraciones.

Para ello, el procedimiento experimental llevado a cabo ha sido el que se expone a continuación:

En primer lugar, ha sido necesario el uso de programas de predicción meteorológica, tales como los disponibles en las páginas web de la Agencia Estatal de Meteorología<sup>65</sup>, así como otras alternativas<sup>66</sup>

La consulta diaria de estas páginas nos ha permitido conocer con una determinada fiabilidad las probabilidades de lluvia esperadas. En función de estas probabilidades de lluvia, se ha realizado el muestreo de partículas en suspensión en las 24-48 horas anteriores a la lluvia, en las ocasiones en que la probabilidad era relativamente alta, superior al 70-80%. Es necesario realizar el muestreo en las 24-48 horas anteriores a la lluvia debido a que el muestreo se realiza en un periodo de 24 horas.

Dicho muestreo ha sido llevado a cabo con el muestreador de la marca MCV descrito en el apartado 2.3.2.1. del Capítulo II, siguiendo los procedimientos descritos en el apartado 3.3. del mismo capítulo, en los cuales se describe la metodología seguida para determinar los niveles de inmisión, los contenidos totales y los contenidos solubles de los distintos contaminantes.

Tras producirse el episodio de lluvia, se siguió el mismo procedimiento de muestreo. Es decir, se realizó el muestreo durante 24 horas tan pronto como fue posible, para evaluar la eficacia de la lluvia en la eliminación de las partículas.

Este muestreo se ha realizado en todos los puntos, siempre que las condiciones climatológicas y técnicas lo han permitido.

Este tipo de muestreo se ha visto frustrado en numerosas ocasiones, debido al hecho de depender de las predicciones meteorológicas, y de tratarse de un muestreo de 24 horas. Es decir, ha habido ocasiones en las que se han tomado muestras de TSP, pero no ha sido posible relacionarlas con un episodio de lluvia cercano en el tiempo, debido a que han fallado dichas predicciones, motivo por el cual han sido descartadas en este estudio. En este caso tendremos en cuenta únicamente las parejas de muestras de partículas que corresponden a “antes de la lluvia” y “después de la lluvia”, respectivamente, en un corto espacio de tiempo.

## **5.2. Estudio descriptivo global de las partículas en suspensión**

En este apartado se presenta una estadística descriptiva del conjunto completo de muestras de partículas en suspensión totales. Los parámetros estadísticos que se presentan son el número de muestras analizadas para cada variable analítica ( $n$ ), media aritmética, mediana, mínimo, máximo, desviación estándar (DE), desviación estándar relativa (DER), cuartil 25 y cuartil 75 ( $Q_1$  y  $Q_3$  respectivamente), y los percentiles 98, 95, 90 y 5 ( $P_{98}$ ,  $P_{95}$ ,  $P_{90}$  y  $P_5$  respectivamente), Skewness (SK) y Kurtosis (KT), de igual modo que en ocasiones anteriores.

### **5.2.1. Niveles de inmisión**

En la Figura III.128 se muestra el estudio descriptivo global de los niveles de inmisión de partículas en suspensión totales. Lo primero que podemos observar al conocer la estadística descriptiva global es que nos encontramos con un máximo excesivamente elevado, muy alejado del  $P_{98}$ , lo cual nos indica que debe tratarse de una emisión puntual muy localizada. Este máximo corresponde a la estación de Palomares del Río, lo que nos hace pensar que esta concentración tan elevada de partículas en suspensión debe

ser consecuencia de actividades puntuales que se pudieran desarrollar en la depuradora durante el día que se realizó el muestreo.

Por otro lado, el resto de valores obtenidos son comparables con los obtenidos en estudios anteriores realizados en la ciudad de Sevilla<sup>39</sup>, donde los valores medios de los niveles de inmisión se situaron entre los 70-80  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

PARÁMETRO	Nivel de Inmisión ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
<b>n</b>	104
<b>MEDIA</b>	101,64
<b>MEDIANA</b>	75,09
<b>MINIMO</b>	14,53
<b>MAXIMO</b>	950,33
<b>DE</b>	108,47
<b>DER (%)</b>	106,72
<b>Q 1</b>	51,84
<b>Q 3</b>	114,47
<b>P 98</b>	287,05
<b>P 95</b>	259,63
<b>P 90</b>	179,03
<b>P 5</b>	24,97
<b>SK</b>	7,0
<b>KT</b>	56,2

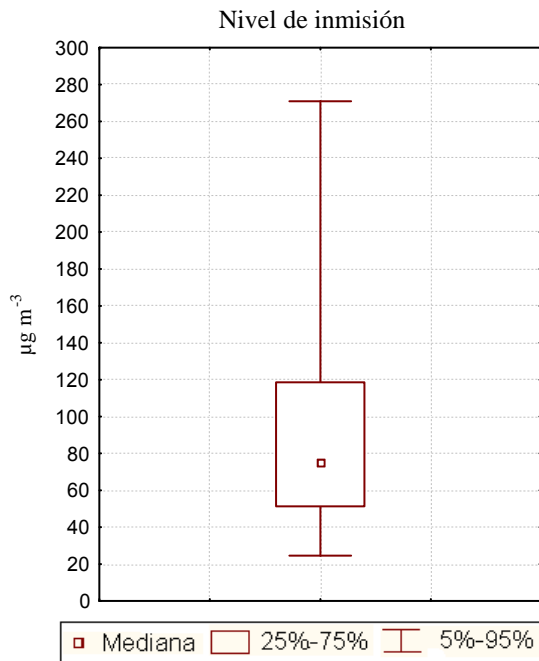


Figura III. 128. Estudio descriptivo global de los niveles de inmisión de TSP.

### 5.2.2. Metales y metaloides. Contenidos totales y fracción soluble

Los contenidos metálicos han sido determinados en las TSP, tanto como contenidos totales (mediante digestión ácida), como la fracción soluble (mediante lixiviación). Los resultados obtenidos son los siguientes:

#### ➤ **Contenidos totales**

En primer lugar se presentan los resultados correspondientes a los contenidos totales de metales y metaloides en las TSP.

**Tabla III.27. Metales y metaloides en las TSP. Contenidos totales.**

<b>PARÁMETRO (ng m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Ba</b>	<b>Al</b>	<b>Zn</b>	<b>Fe</b>	<b>Ti</b>	<b>B</b>	<b>Cu</b>
<b>n</b>	42	42	42	42	42	42	42
<b>MEDIA</b>	7678	6621	5349	1602	154,3	110,14	51,5
<b>MEDIANA</b>	692	3250	604	1101	117,0	7,27	35,3
<b>MINIMO</b>	n.d.	n.d.	21	101	11,6	n.d.	9,9
<b>MAXIMO</b>	69127	25451	32050	6728	738,8	1342,4	192,8
<b>DE</b>	14274	7567	7865	1529	153,6	262,1	43,1
<b>DER (%)</b>	186,9	114,3	147,0	95,5	99,5	238,0	83,6
<b>Q 1</b>	62	826	136	598	62,8	0,04	20,7
<b>Q 3</b>	8659	9520	8778	1920	170,9	63,03	70,1
<b>P 98</b>	40972	25211	28692	5706	678,2	908,94	158,9
<b>P 95</b>	32301	24282	16645	5218	463,3	686,82	132,7
<b>P 90</b>	25869	17840	16251	3870	226,3	278,93	114,3
<b>P 5</b>	n.d.	198,0	42,4	203,7	21,2	n.d.	12,4
<b>%&gt;LOD</b>	93	95	100	100	100	62	100
<b>SK</b>	3,5	2,7	3,3	3,6	2,8	2,5	3,1
<b>KT</b>	12,6	6,0	10,7	14,9	8,6	6,4	10,3

<b>PARÁMETRO (ng m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Mn</b>	<b>Sr</b>	<b>Pb</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>
<b>n</b>	42	42	42	42	42	42
<b>MEDIA</b>	42,20	40,8	24,12	9,54	6,96	6,77
<b>MEDIANA</b>	30,40	22,9	19,07	1,90	4,52	4,64
<b>MINIMO</b>	5,12	n.d.	2,01	n.d.	0,87	n.d.
<b>MAXIMO</b>	182,43	209,4	105,01	75,62	68,95	23,16
<b>DE</b>	36,5	45,6	22,4	14,7	10,6	6,2
<b>DER (%)</b>	86,5	111,8	93,1	154,5	152,6	92,9
<b>Q 1</b>	18,32	12,4	8,46	n.d.	2,42	1,95
<b>Q 3</b>	48,67	49,0	33,92	16,70	7,02	11,12
<b>P 98</b>	137,14	163,8	87,42	43,83	27,99	19,86
<b>P 95</b>	117,72	118,2	73,87	32,61	16,56	17,37
<b>P 90</b>	96,08	105,5	45,65	25,35	11,74	16,45
<b>P 5</b>	6,73	3,6	2,97	n.d.	1,65	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	100	95	100	79	100	83
<b>SK</b>	2,9	3,3	2,1	3,0	2,9	2,3
<b>KT</b>	9,4	10,5	3,3	7,6	9,8	4,0

n.d.: No detectado



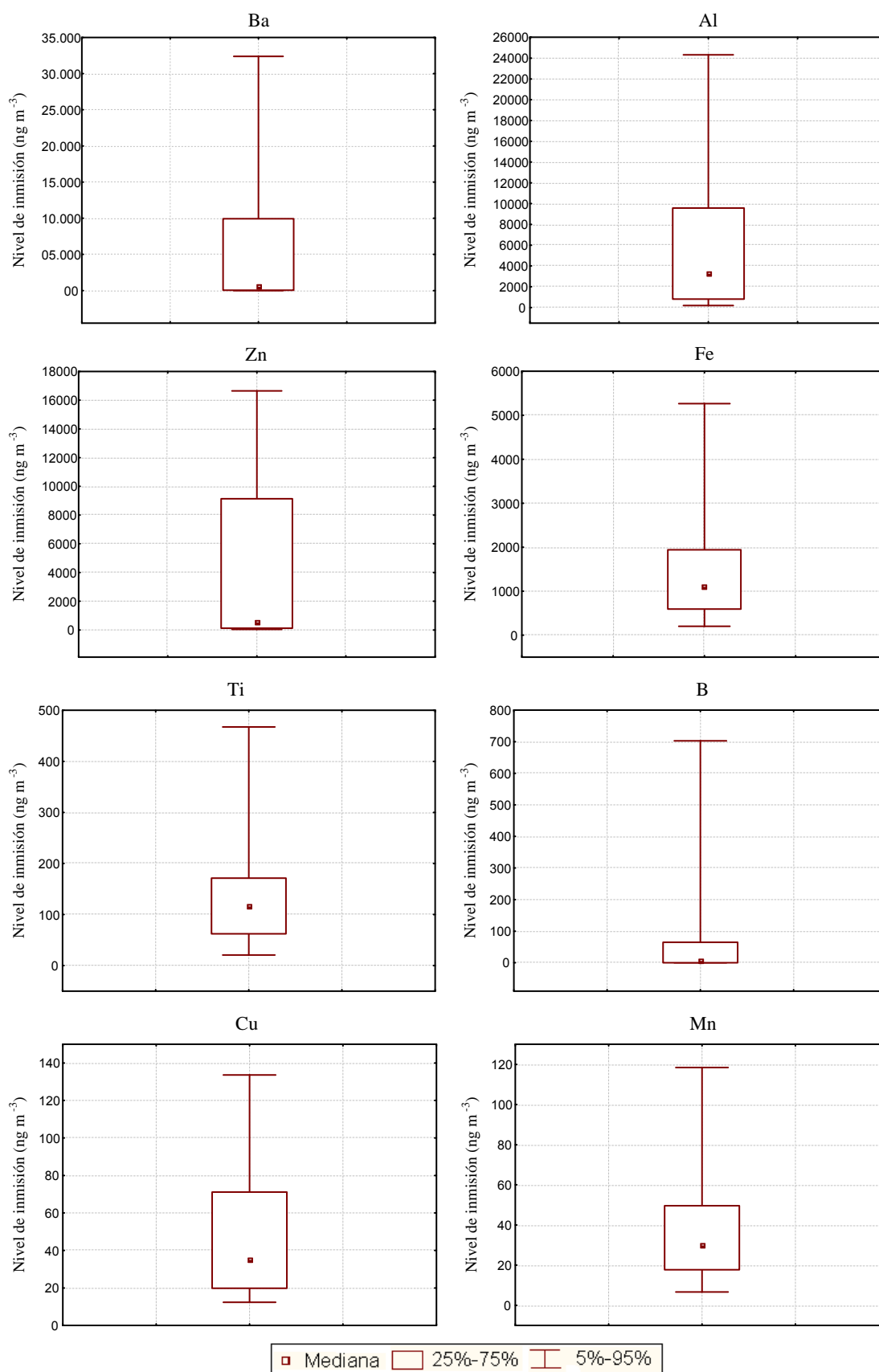
**Tabla III.27. (Cont) Metales y metaloides en las TSP. Contenidos totales.**

<b>PARÁMETRO (ng m<sup>-3</sup>)</b>	<b>V</b>	<b>Sb</b>	<b>As</b>	<b>Co</b>	<b>Se</b>	<b>Cd</b>
<b>n</b>	42	42	42	42	42	42
<b>MEDIA</b>	3,80	2,34	1,65	0,97	0,88	0,51
<b>MEDIANA</b>	n.d.	1,17	1,42	0,76	0,41	0,48
<b>MINIMO</b>	n.d.	n.d.	0,19	0,13	n.d.	0,02
<b>MAXIMO</b>	22,74	13,55	5,00	2,68	4,80	2,35
<b>DE</b>	6,2	2,8	1,1	0,7	1,2	0,4
<b>DER (%)</b>	163,8	122,0	68,4	72,6	140,7	83,9
<b>Q 1</b>	n.d.	0,57	0,76	0,48	n.d.	0,22
<b>Q 3</b>	5,86	2,89	2,35	1,23	1,04	0,65
<b>P 98</b>	19,68	9,93	3,97	2,60	4,55	1,83
<b>P 95</b>	17,52	7,40	3,35	2,21	3,92	0,87
<b>P 90</b>	12,79	5,90	3,08	2,14	2,51	0,78
<b>P 5</b>	n.d.	0,06	0,22	0,19	n.d.	0,08
<b>%&gt;LOD</b>	38	95	100	100	69	100
<b>SK</b>	2,5	3,0	2,2	3,3	2,1	2,0
<b>KT</b>	5,9	8,5	3,6	11,8	3,9	2,7

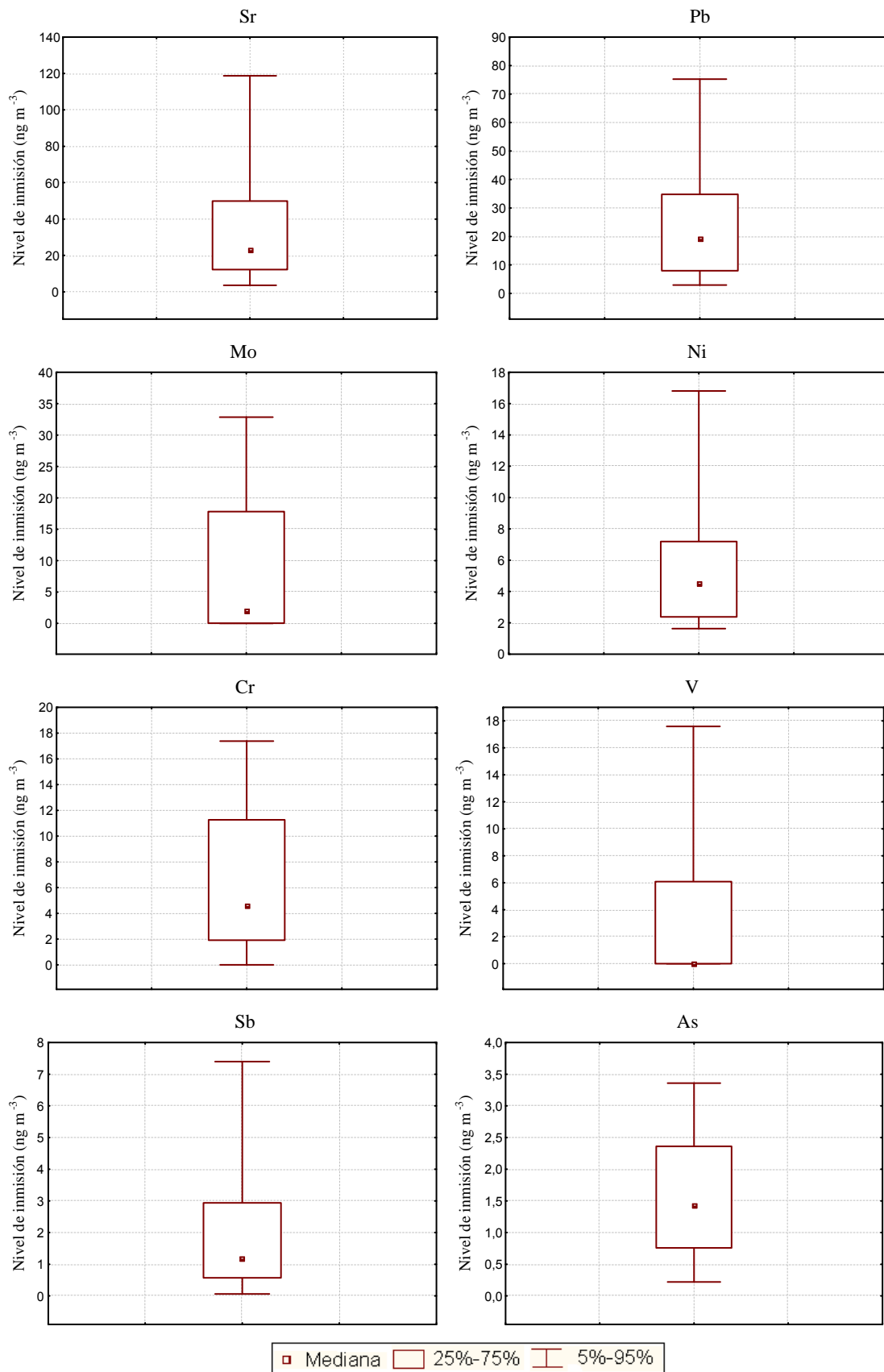
<b>PARÁMETRO (ng m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Th</b>	<b>U</b>	<b>Cs</b>	<b>Ag</b>	<b>Tl</b>	<b>Be</b>
<b>n</b>	42	42	42	34	42	42
<b>MEDIA</b>	0,38	0,25	0,24	0,11	0,10	0,09
<b>MEDIANA</b>	0,30	0,20	0,20	0,08	0,07	0,07
<b>MINIMO</b>	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	0,003
<b>MAXIMO</b>	1,52	0,95	1,04	0,49	0,45	0,35
<b>DE</b>	0,37	0,24	0,23	0,12	0,10	0,08
<b>DER (%)</b>	97,6	97,2	95,7	107,5	99,4	88,3
<b>Q 1</b>	0,14	0,08	0,08	n.d.	0,02	0,03
<b>Q 3</b>	0,46	0,33	0,29	0,17	0,15	0,13
<b>P 98</b>	1,47	0,89	1,00	0,38	0,39	0,27
<b>P 95</b>	1,25	0,83	0,83	0,29	0,19	0,24
<b>P 90</b>	0,69	0,47	0,40	0,27	0,18	0,21
<b>P 5</b>	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	0,01	0,01
<b>%&gt;LOD</b>	93	81	100	60	98	100
<b>SK</b>	2,3	2,0	2,2	1,6	2,4	2,5
<b>KT</b>	5,4	3,0	3,5	2,9	4,7	5,1

n.d.: No detectado

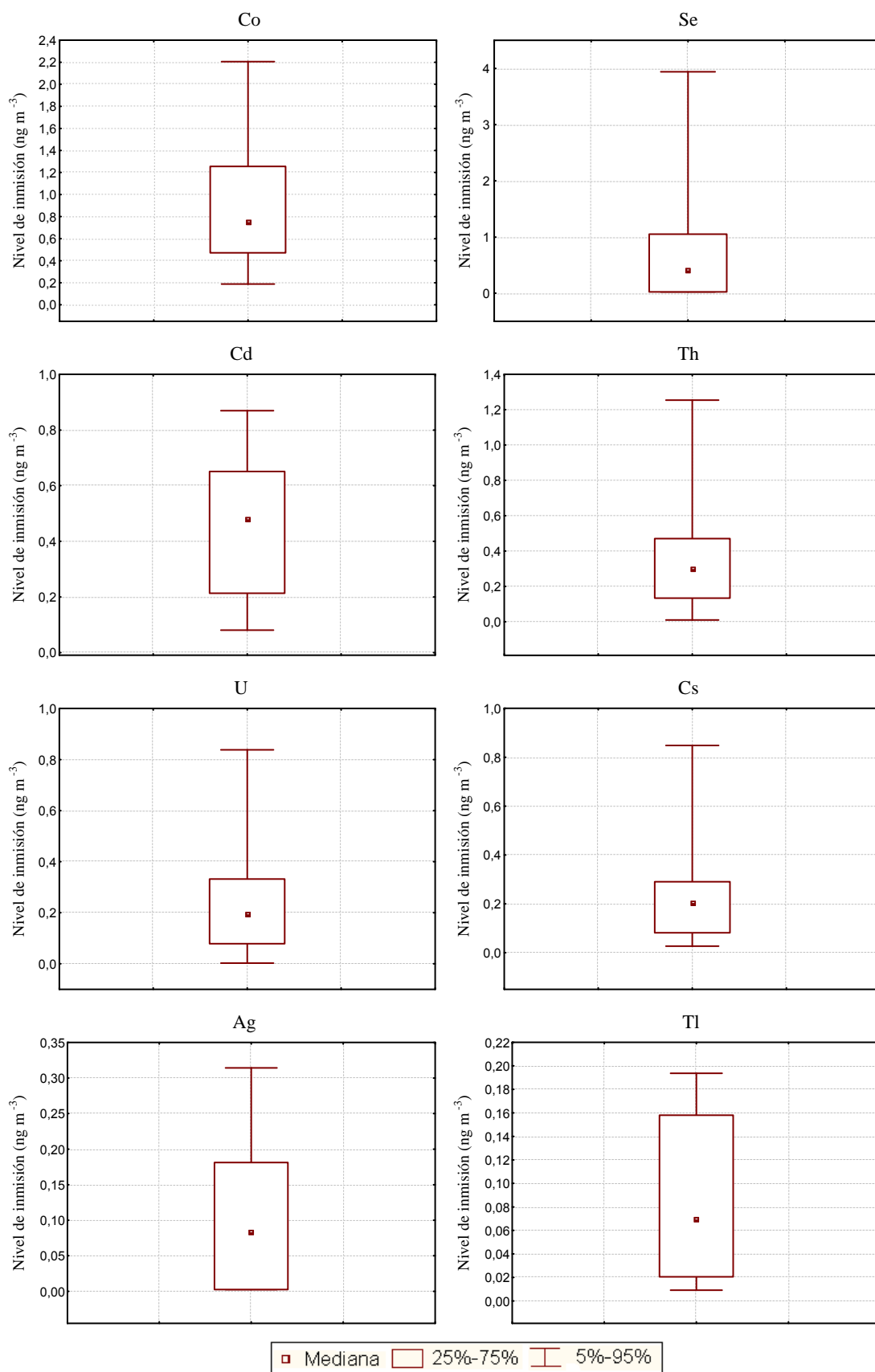
Los diagramas de box-plot correspondientes son los que se muestran a continuación:



**Figura III. 129.** Diagrama de box-plot de metales y metaloides en las TSP. Contenidos totales.



**Figura III. 129.** (Cont) Diagrama de box-plot de metales y metaloides en las TSP. Contenidos totales



**Figura III. 129.** (Cont) Diagrama de box-plot de metales y metaloides en las TSP. Contenidos totales

En primer lugar, si comparamos los resultados obtenidos en los contenidos totales de metales y metaloides en las partículas atmosféricas en suspensión con los obtenidos anteriormente en las partículas sedimentables, podemos observar que los elementos mayoritarios en ambas partículas son el aluminio, en primer lugar, y el hierro en segundo lugar. El resto de metales no presenta un orden de abundancia exactamente igual en ambos tipos de partículas, si bien la abundancia relativa es bastante similar.

En segundo lugar, comparamos los resultados obtenidos en el caso de algunos metales con resultados obtenidos con anterioridad en la ciudad de Sevilla, encontrando que los niveles de inmisión de los metales Cu, Cr, Cd y Co son bastante similares. En el caso de Mn y Ni, obtenemos valores ligeramente superiores en el presente estudio, mientras que en el caso del Pb y V ocurre lo contrario. El caso del Ti es especial, ya que en el presente estudio obtenemos concentraciones superiores correspondientes a más de un orden de magnitud, lo que podemos relacionar con las diferencias producidas en el método de digestión, que en nuestro caso es más eficiente, produciendo el ataque completo de los óxidos de titanio.

### ➤ Fracción soluble

**Tabla III. 28.** Metales y metaloides en las TSP. Fracción soluble.

<b>PARÁMETRO</b> (ng m <sup>-3</sup> )	<b>Zn</b>	<b>Ba</b>	<b>Mn</b>	<b>Se</b>	<b>Cu</b>	<b>Sr</b>	<b>V</b>
<b>n</b>	35	35	35	35	35	35	35
<b>MEDIA</b>	41,28	16,45	6,33	4,41	4,32	3,89	3,49
<b>MEDIANA</b>	15,73	3,01	4,83	0,23	3,74	2,71	2,99
<b>MINIMO</b>	n.d.	n.d.	1,38	n.d.	0,78	1,14	n.d.
<b>MAXIMO</b>	418,16	65,01	19,23	145,70	14,66	11,47	11,13
<b>DE</b>	78,8	21,3	4,9	24,6	3,0	2,8	2,7
<b>DER (%)</b>	190,8	129,4	76,9	558,1	70,0	73,2	78,7
<b>Q 1</b>	3,07	0,00	3,28	0,14	2,17	1,96	1,45
<b>Q 3</b>	43,60	25,36	6,70	0,33	4,65	4,81	4,79
<b>P 98</b>	285,27	64,20	19,06	47,17	12,12	10,58	9,52
<b>P 95</b>	149,28	62,89	18,84	0,69	10,50	10,13	8,31
<b>P 90</b>	81,08	55,65	13,25	0,59	8,68	8,76	7,37
<b>P 5</b>	0,43	n.d.	2,08	n.d.	1,36	1,36	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	97	69	100	83	100	100	94
<b>SK</b>	3,8	1,2	1,7	5,9	1,8	1,4	0,9
<b>KT</b>	16,2	0,4	2,0	35,0	3,5	0,9	0,4

**Tabla III. 28. (Cont.) Metales y metaloides en las TSP. Fracción soluble.**

<b>PARÁMETRO (ng m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Fe</b>	<b>B</b>	<b>Ni</b>	<b>Al</b>	<b>As</b>	<b>Sb</b>
<b>n</b>	35	35	35	35	35	35
<b>MEDIA</b>	2,83	2,59	1,20	0,358	0,313	0,125
<b>MEDIANA</b>	n.d.	2,05	0,86	0,046	0,238	0,066
<b>MINIMO</b>	n.d.	n.d.	0,11	n.d.	n.d.	n.d.
<b>MAXIMO</b>	18,45	10,50	7,49	1,987	1,539	1,027
<b>DE</b>	4,0	2,6	1,3	0,55	0,30	0,19
<b>DER (%)</b>	142,1	102,2	105,7	153,8	96,7	155,1
<b>Q 1</b>	0,14	n.d.	0,57	n.d.	0,111	0,025
<b>Q 3</b>	4,39	3,69	1,35	0,443	0,431	0,118
<b>P 98</b>	13,96	9,42	4,79	1,770	1,068	0,649
<b>P 95</b>	9,13	8,62	2,50	1,650	0,845	0,415
<b>P 90</b>	6,51	5,25	1,72	1,192	0,587	0,299
<b>P 5</b>	n.d.	n.d.	0,40	n.d.	n.d.	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	49	71	100	54	91	89
<b>SK</b>	2,2	1,4	3,9	1,8	2,2	3,4
<b>KT</b>	5,9	2,0	18,5	2,1	7,0	14,1

<b>PARÁMETRO (ng m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Co</b>	<b>Ti</b>	<b>Pb</b>	<b>Cr</b>	<b>Cd</b>	<b>Mo</b>
<b>n</b>	35	35	35	35	35	35
<b>MEDIA</b>	0,115	0,105	0,100	0,090	0,050	0,027
<b>MEDIANA</b>	0,093	n.d.	0,023	n.d.	0,022	n.d.
<b>MINIMO</b>	0,025	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>MAXIMO</b>	0,384	0,632	0,635	0,550	0,265	0,324
<b>DE</b>	0,09	0,16	0,15	0,16	0,06	0,07
<b>DER (%)</b>	74,7	154,4	148,6	182,0	126,9	257,3
<b>Q 1</b>	0,054	n.d.	n.d.	n.d.	0,009	n.d.
<b>Q 3</b>	0,145	0,102	0,133	0,085	0,065	n.d.
<b>P 98</b>	0,379	0,603	0,504	0,507	0,214	0,271
<b>P 95</b>	0,257	0,495	0,372	0,429	0,190	0,149
<b>P 90</b>	0,195	0,310	0,319	0,373	0,141	0,064
<b>P 5</b>	0,028	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	100	46	74	29	83	17
<b>SK</b>	1,8	2,3	2,1	1,6	1,9	3,5
<b>KT</b>	3,7	4,7	4,4	1,3	3,1	12,4

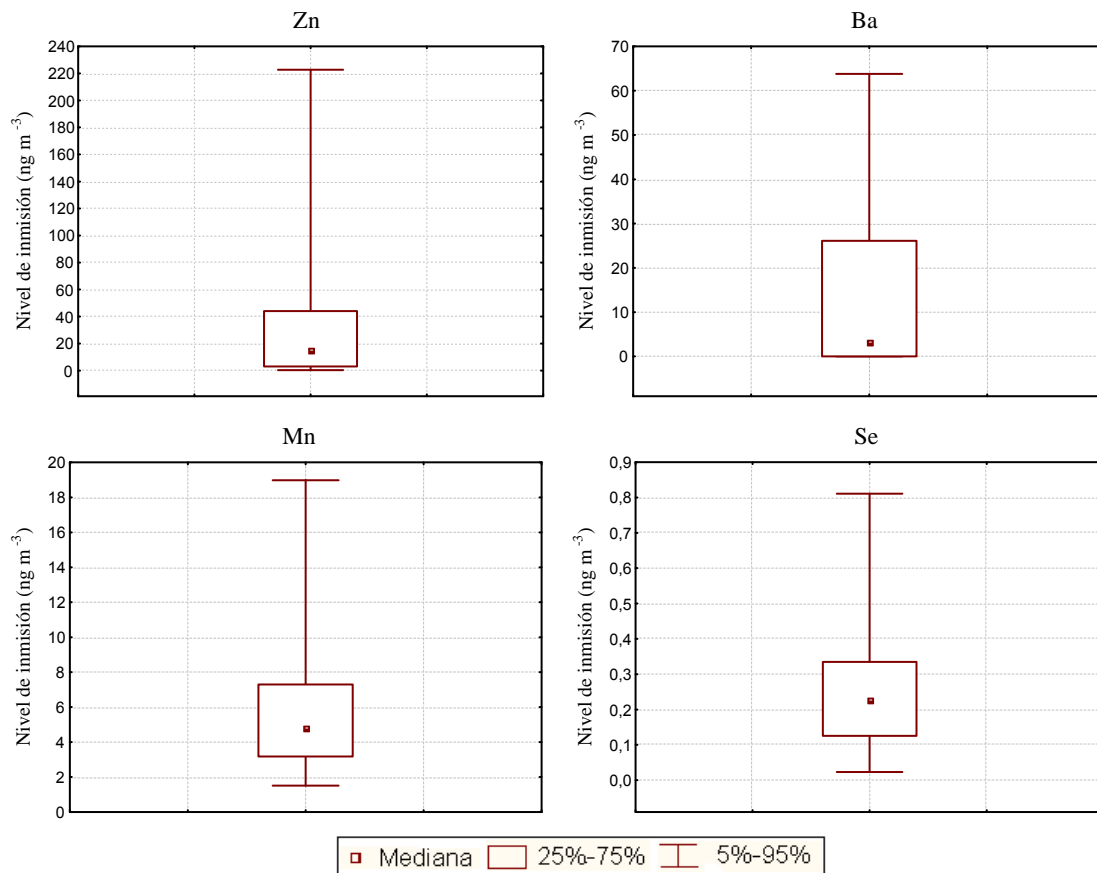
n.d.: No detectado

**Tabla III. 28.** (Cont.) Metales y metaloides en las TSP. Fracción soluble.

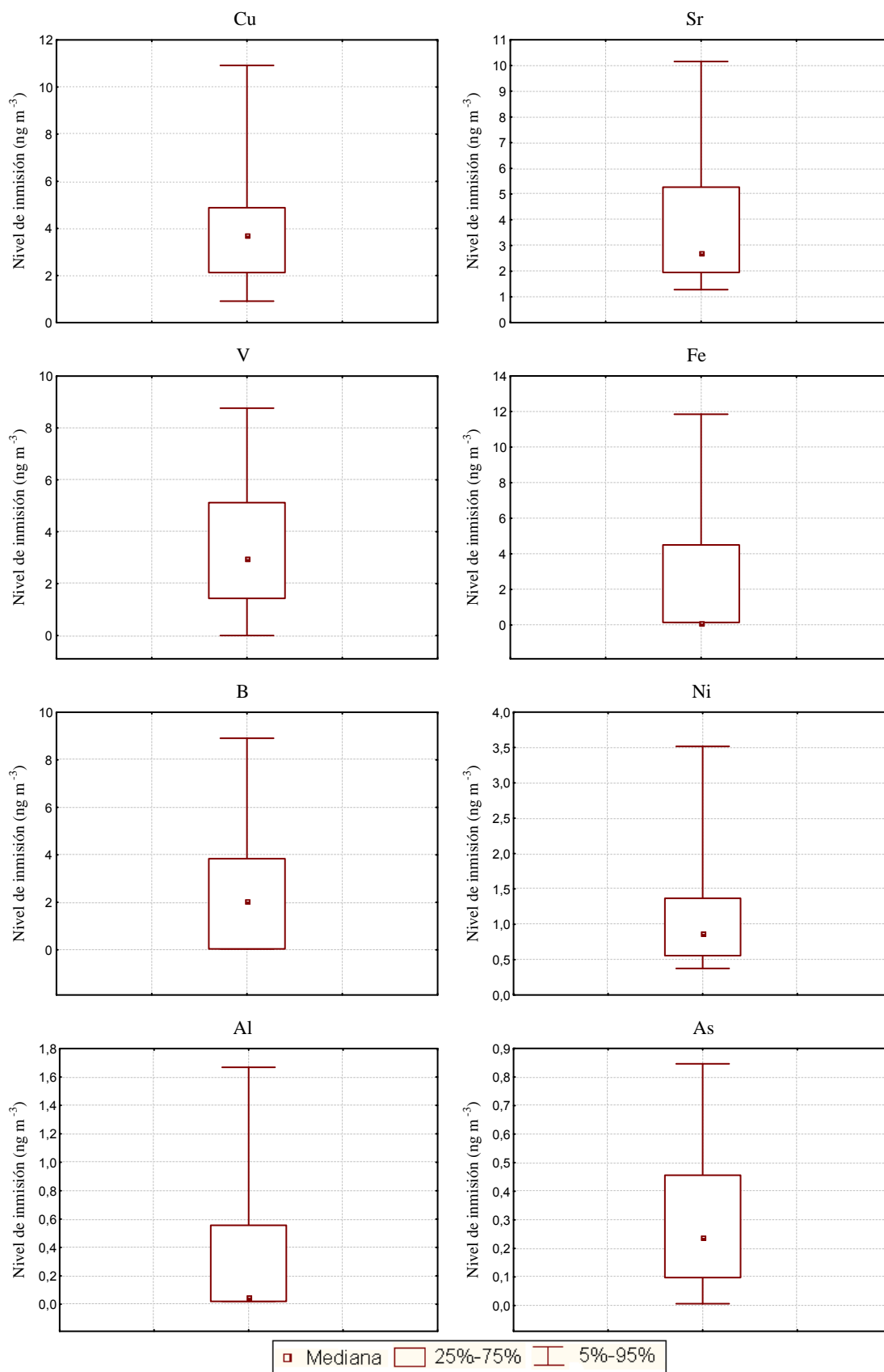
PARÁMETRO (ng m <sup>-3</sup> )	Tl	Th	Cs	U	Ag	Be
<b>n</b>	35	35	35	35	35	35
<b>MEDIA</b>	0,004	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>MEDIANA</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>MINIMO</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>MAXIMO</b>	0,040	0,007	0,014	n.d.	n.d.	n.d.
<b>DE</b>	0,007	0,001	0,002	-	-	-
<b>DER (%)</b>	169,8	-	-	-	-	-
<b>Q 1</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Q 3</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>P 98</b>	0,021	n.d.	0,010	n.d.	n.d.	n.d.
<b>P 95</b>	0,011	n.d.	0,007	n.d.	n.d.	n.d.
<b>P 90</b>	0,004	n.d.	0,005	n.d.	n.d.	n.d.
<b>P 5</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	11	3	11	0	0	0
<b>SK</b>	5,1	5,9	3,5	-	-	-
<b>KT</b>	27,4	35,0	13,3	-	-	-

n.d.: No detectado

Los diagramas de box-plot correspondientes se muestran a continuación:

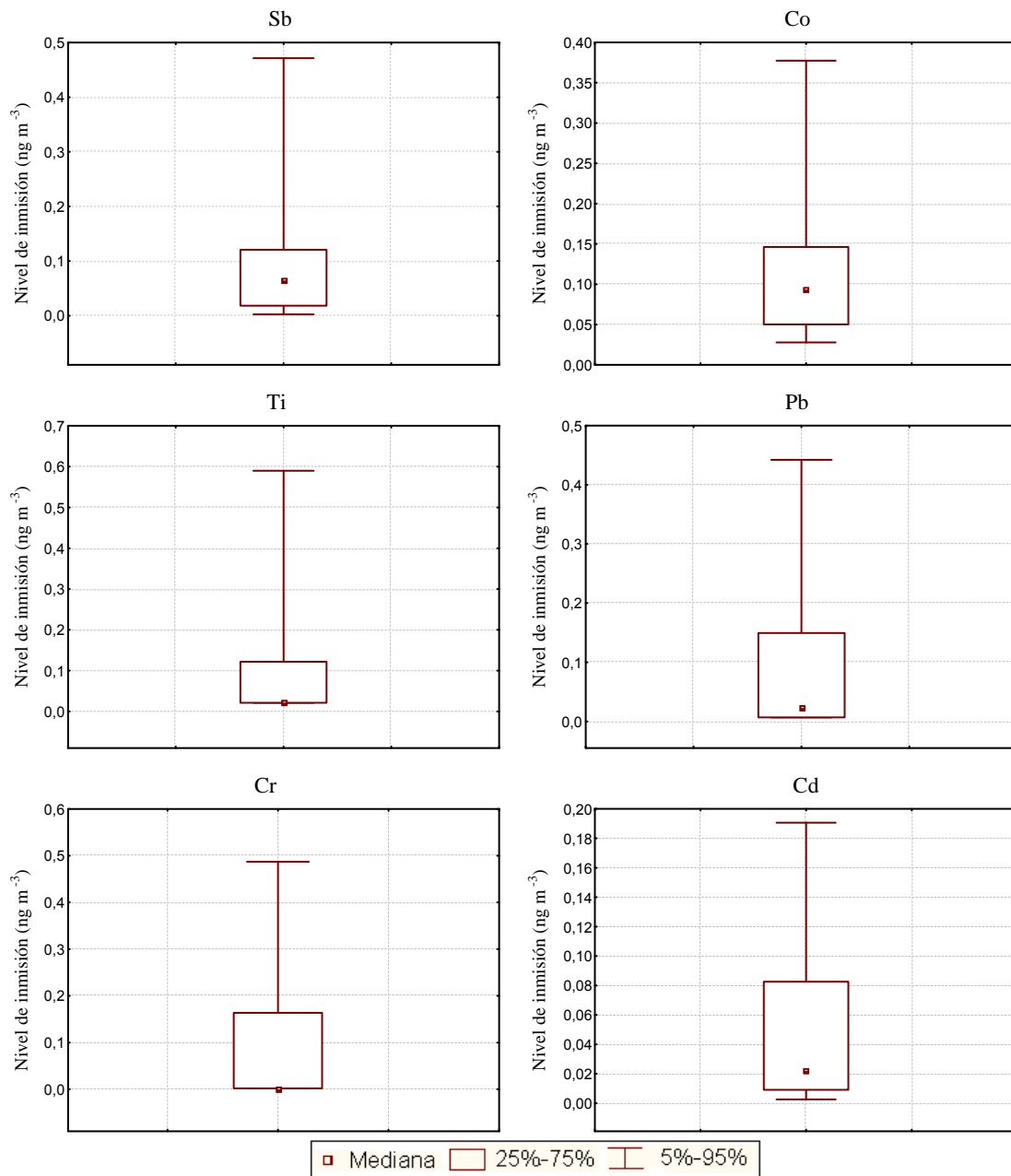


**Figura III. 130.** Diagrama de box-plot de metales y metaloides en las TSP. Fracción soluble.



**Figura III. 130.** (Cont.) Diagrama de box-plot de metales y metaloides en las TSP. Fracción soluble.





**Figura III. 130.** (Cont) Diagrama de box-plot de metales y metaloides en las TSP. Fracción soluble.

En el caso de la fracción soluble, observamos que la abundancia relativa respecto a los contenidos totales es muy diferente, debido a las diferencias que existen en la solubilidad de los distintos metales y metaloides. Los resultados muestran que nos encontramos ante contenidos solubles del mismo orden de magnitud que los obtenidos en estudios anteriores realizados en la ciudad de Sevilla.

### 5.2.3. Sustancias iónicas. Fracción soluble

Las sustancias iónicas han sido determinadas en la fracción soluble de las TSP, obteniendo los resultados que se muestran a continuación:

#### 5.2.3.1. Aniones inorgánicos

Tabla III. 29. Aniones inorgánicos en las TSP. Fracción soluble.

PARÁMETRO (ng m <sup>-3</sup> )	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>
<b>n</b>	35	35	35	35	35	35	35
<b>MEDIA</b>	3866	3694	3538	27,2	27,0	3,40	3,36
<b>MEDIANA</b>	1159	2495	2262	12,6	8,9	1,70	2,14
<b>MINIMO</b>	14	515	713	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>MAXIMO</b>	32254	15960	10059	230,8	276,6	29,56	18,38
<b>DE</b>	6484	3373	2534	41,6	49,8	5,42	3,77
<b>DER (%)</b>	167,7	91,3	71,6	153,3	184,4	159,6	112,4
<b>Q 1</b>	624	1134	1941	5,3	2,5	0,62	1,12
<b>Q 3</b>	3387	5366	4456	36,5	26,8	4,67	4,03
<b>P 98</b>	22105	11958	9379	131,1	152,1	19,73	15,36
<b>P 95</b>	15874	9170	9050	69,8	83,1	8,80	9,34
<b>P 90</b>	10210	7931	7427	60,2	62,4	5,90	6,54
<b>P 5</b>	120,7	744,0	909,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	100	100	100	89	83	77	89
<b>SK</b>	3,0	1,7	1,2	3,7	4,0	3,7	2,6
<b>KT</b>	10,7	3,9	0,6	17,1	19,0	16,6	7,9

n.d.: No detectado

Los diagramas box-plot correspondientes se muestran a continuación:

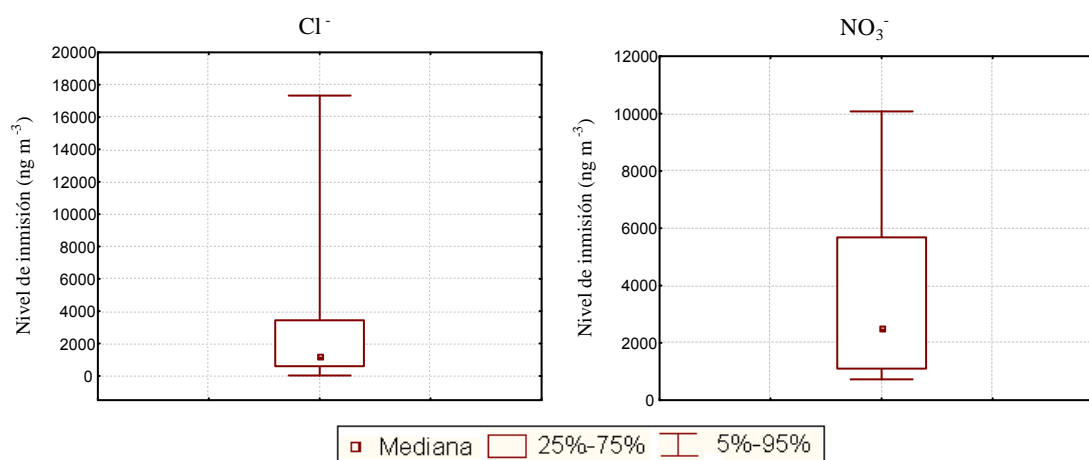
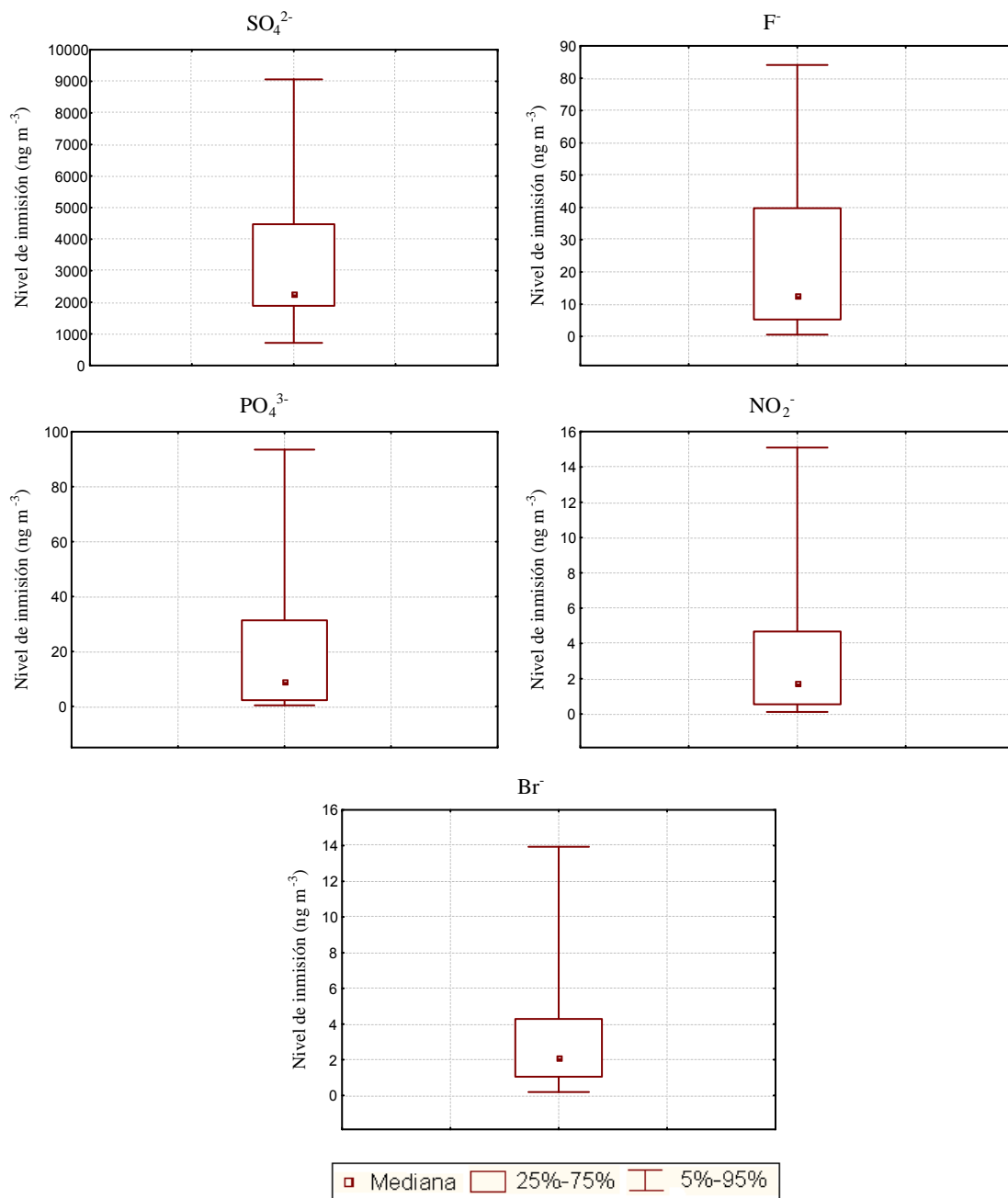


Figura III.131. Diagrama de box-plot de aniones inorgánicos en las TSP. Fracción soluble.



**Figura III.131.** (Cont.) Diagrama de box-plot de aniones inorgánicos en las TSP. Fracción soluble.

Podemos observar que los aniones inorgánicos presentes en la fracción soluble de las TSP presentan una abundancia relativa similar a la del agua de lluvia, siendo los aniones NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y Cl<sup>-</sup> los aniones mayoritarios. El hecho de que las sustancias iónicas sean solubles prácticamente en su totalidad se traduce en esta abundancia relativa tan similar.

### 5.2.3.2. Aniones orgánicos

Tabla III.30. Aniones orgánicos en las TSP. Fracción soluble.

PARÁMETRO (ng m <sup>-3</sup> )	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>
<b>n</b>	35	35	35
<b>MEDIA</b>	84,92	74,16	1,23
<b>MEDIANA</b>	78,75	31,16	n.d.
<b>MINIMO</b>	n.d.	n.d.	n.d.
<b>MAXIMO</b>	497,21	544,96	13,86
<b>DE</b>	101,85	104,49	2,86
<b>DER (%)</b>	119,9	140,8	231,7
<b>Q 1</b>	1,18	5,60	n.d.
<b>Q 3</b>	133,55	109,60	n.d.
<b>P 98</b>	340,86	335,45	12,22
<b>P 95</b>	231,04	206,19	3,81
<b>P 90</b>	162,68	165,50	n.d.
<b>P 5</b>	n.d.	n.d.	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	77	89	6
<b>SK</b>	2,1	2,9	4,1
<b>KT</b>	6,9	11,6	15,6

n.d.: No detectado

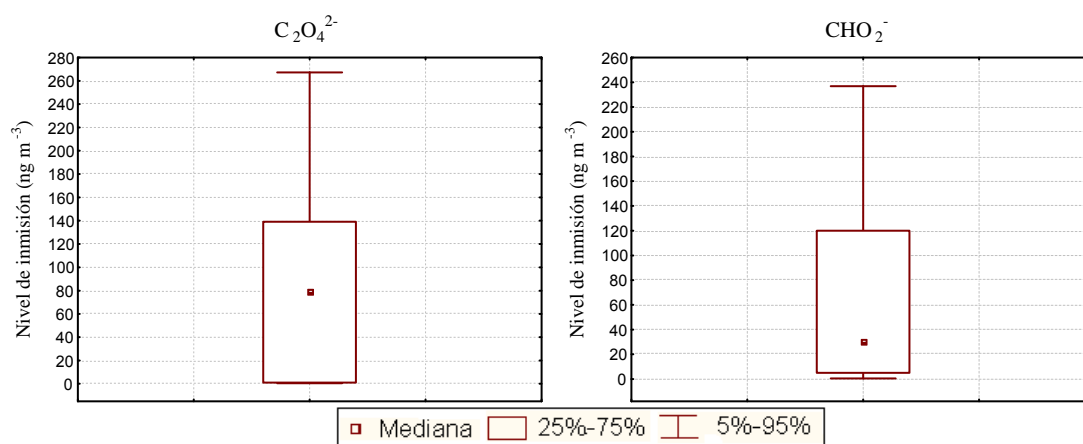


Figura III.132. Diagramas de box-plot de aniones orgánicos en las TSP. Fracción soluble.

En el caso de los aniones orgánicos, observamos que oxalato y formiato presentan niveles de inmisión similares en la fracción soluble de las TSP, mientras que esto no ocurría en el agua de lluvia. En la lluvia, los niveles de oxalato eran bastante inferiores a los de formiato, por lo que podemos pensar que en esta fracción podía aparecer como oxalato de calcio, compuesto muy poco soluble.

5.2.3.3. Cationes

Tabla III.31. Cationes en las TSP. Fracción soluble.

PARÁMETRO (ng m <sup>-3</sup> )	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>
<b>n</b>	35	35	35	35	35	35
<b>MEDIA</b>	3208	2274	373	328	163	n.d.
<b>MEDIANA</b>	1940	2053	242	259	42	n.d.
<b>MINIMO</b>	n.d.	7,89	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>MAXIMO</b>	13754	5284	1585	1633	1874	n.d.
<b>DE</b>	3174	1286	350	285	354	-
<b>DER (%)</b>	98,9	56,5	93,7	86,8	216,5	-
<b>Q 1</b>	1210	1131	153	184	n.d.	n.d.
<b>Q 3</b>	4271	3329	495	411	154	n.d.
<b>P 98</b>	12045	5049	1365	1038	1284	n.d.
<b>P 95</b>	9700	4369	1104	624	596	n.d.
<b>P 90</b>	6853	3933	697	535	323	n.d.
<b>P 5</b>	338	815	61,3	48,5	n.d.	n.d.
<b>%&gt;LOD</b>	97	100	97	97	60	0
<b>SK</b>	1,8	0,5	1,9	3,0	3,9	-
<b>KT</b>	3,2	-0,4	4,0	12,6	17,0	-

n.d.: No detectado

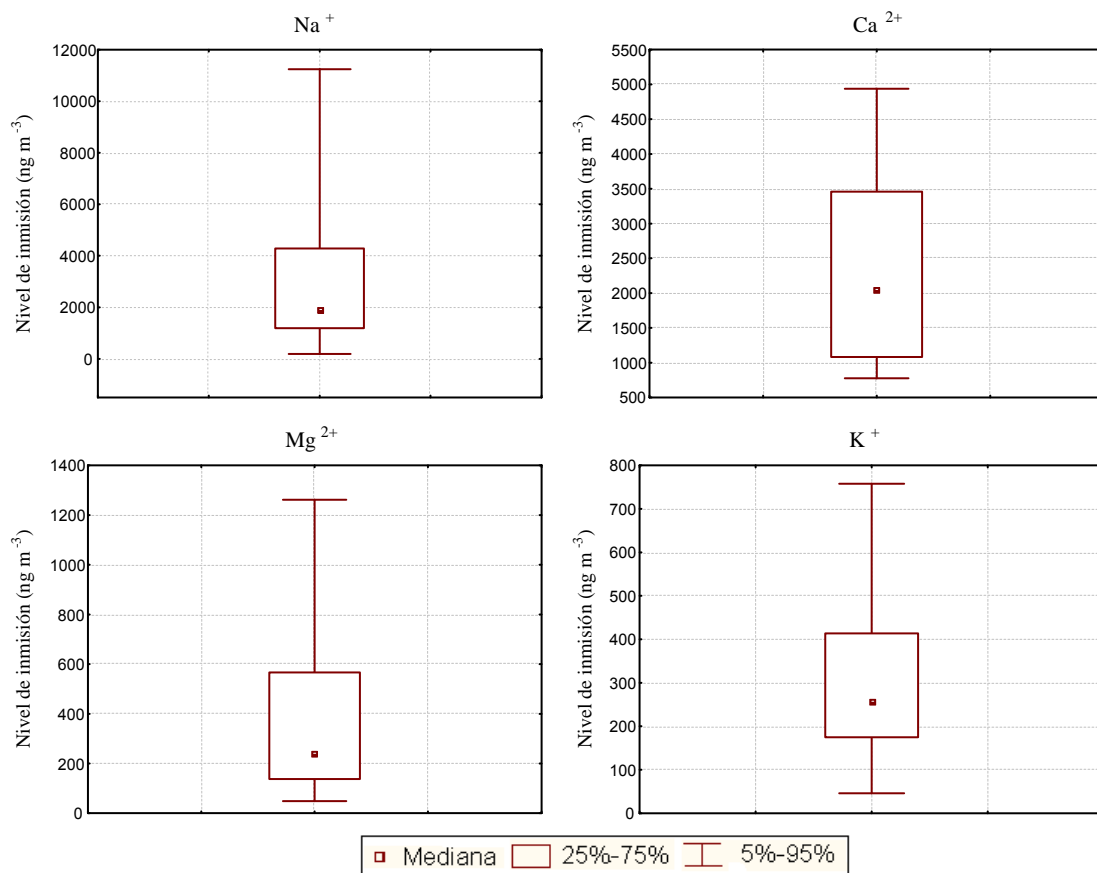
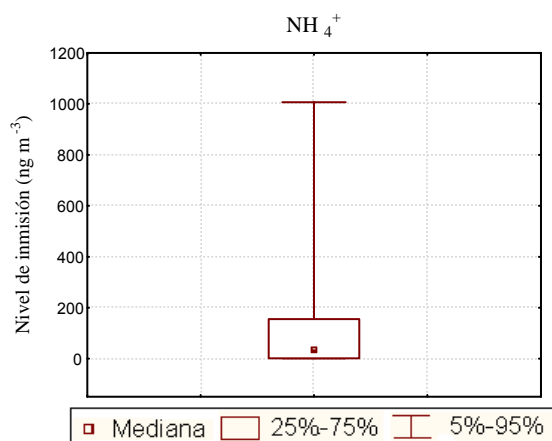


Figura III.133. Diagramas de box-plot de cationes en las TSP. Fracción soluble.



**Figura III.133.** (Cont) Diagramas de box-plot de cationes en las TSP. Fracción soluble.

De manera similar a los aniones, los cationes presentes en la fracción soluble de las TSP también presentan una abundancia relativa similar a la que presentan en el agua de lluvia, siendo  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  los que aparecen en mayores concentraciones.

### 5.3. Estudio de la solubilidad de metales y metaloides

En primer lugar realizaremos el estudio de la solubilidad de los metales y metaloides analizados, utilizando para ello las muestras de partículas atmosféricas anteriores a los episodios de lluvia. Tendremos en cuenta las concentraciones correspondientes a los contenidos totales de cada uno de los metales, y la fracción soluble correspondiente. La relación entre ambas nos permitirá calcular el porcentaje de solubilidad mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Solubilidad (\%)} = \frac{\text{fracción soluble TSP}}{\text{contenido total TSP}} * 100$$

Realizaremos este cálculo a partir de los resultados obtenidos expresados en niveles de inmisión ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

Algunas de las muestras analizadas han presentado valores por debajo del límite de detección para un determinado metal, en el caso de los contenidos totales. Ante esta situación, obtendríamos valores de solubilidad superiores al

100%, lo cual no es posible. Estimamos, por tanto, que estos valores deben ser eliminados de este estudio.

**Tabla III.32.** Solubilidades de metales y metaloides en TSP.

% Solubilidad	V	Ni	As	Mn	Co	Se	Cu
ALT 02	-	21,84	10,29	28,32	19,96	14,25	13,90
ALT 07	-	40,01	6,88	41,01	27,20	2,41	19,60
ALT 13	-	34,05	74,53	27,65	14,57	35,65	22,42
SET 04	-	25,69	19,50	14,81	15,71	110,27	12,50
SET 12	-	12,14	27,59	11,85	10,57	62,73	8,03
SET 14	-	7,44	7,52	4,37	9,96	5,80	7,36
PAT 04	-	14,78	27,79	9,77	11,02	-	13,47
PAT 08	30,64	13,12	17,05	19,17	15,59	39,11	9,11
PAT 12	-	9,79	26,90	10,63	7,33	2,20	6,86
LET 04	43,21	48,87	43,29	42,20	32,73	99,03	31,87
LET 06	-	25,86	21,78	16,82	8,71	13,97	11,03
TRT 04	-	64,82	5,10	19,11	23,38	7,05	8,86
TRT 05	7,39	3,74	15,01	4,33	1,08	-	3,64
<b>MEDIA</b>	<b>27,08</b>	<b>24,78</b>	<b>23,33</b>	<b>19,24</b>	<b>15,22</b>	<b>35,68</b>	<b>12,97</b>
<b>MEDIANA</b>	<b>30,64</b>	<b>21,84</b>	<b>19,50</b>	<b>16,82</b>	<b>14,57</b>	<b>14,25</b>	<b>11,03</b>
<b>DE</b>	<b>18,17</b>	<b>17,97</b>	<b>18,75</b>	<b>12,39</b>	<b>8,71</b>	<b>38,98</b>	<b>7,68</b>
<b>DER</b>	<b>67,1</b>	<b>72,5</b>	<b>80,4</b>	<b>64,4</b>	<b>57,3</b>	<b>109,2</b>	<b>59,2</b>

% Solubilidad	Sr	Cd	Sb	Tl	Ag	Be
ALT 02	5,72	6,64	0,25	3,07	-	2,82
ALT 07	-	23,66	12,88	22,44	-	6,18
ALT 13	-	9,63	21,43	10,94	-	16,50
SET 04	7,29	7,57	4,64	22,99	9,77	6,89
SET 12	6,78	6,04	7,47	18,82	2,06	3,63
SET 14	3,40	1,57	4,18	2,06	0,97	1,70
PAT 04	3,67	2,05	0,26	1,77	0,98	0,81
PAT 08	22,64	15,20	8,64	0,59	2,20	2,90
PAT 12	5,79	5,03	14,01	3,49	0,94	1,36
LET 04	53,68	36,50	4,90	1,65	4,90	1,99
LET 06	49,93	2,88	8,64	7,79	-	1,88
TRT 04	5,63	6,43	6,19	2,01	3,00	1,79
TRT 05	8,55	0,61	1,53	2,30	1,82	0,72
<b>MEDIA</b>	<b>15,73</b>	<b>9,52</b>	<b>7,31</b>	<b>7,69</b>	<b>2,96</b>	<b>3,78</b>
<b>MEDIANA</b>	<b>6,78</b>	<b>6,43</b>	<b>6,19</b>	<b>3,07</b>	<b>2,06</b>	<b>1,99</b>
<b>DE</b>	<b>18,60</b>	<b>10,23</b>	<b>6,03</b>	<b>8,37</b>	<b>2,85</b>	<b>4,26</b>
<b>DER</b>	<b>118,2</b>	<b>107,4</b>	<b>82,4</b>	<b>108,8</b>	<b>96,1</b>	<b>112,6</b>

-: Contenido total no detectado

**Tabla III.32 (Cont) Solubilidades de metales y metaloides en TSP.**

<b>% Solubilidad</b>	<b>B</b>	<b>Zn</b>	<b>Th</b>	<b>Cs</b>	<b>U</b>	<b>Pb</b>
ALT 02	0,01	1,05	3,52	0,77	-	0,06
ALT 07	0,02	13,55	-	1,44	-	0,29
ALT 13	-	2,06	-	2,46	-	1,53
SET 04	-	1,41	1,31	2,76	1,00	0,34
SET 12	1,70	1,65	0,98	1,87	0,84	0,64
SET 14	-	0,06	0,70	0,22	0,58	0,02
PAT 04	0,01	0,11	0,96	0,81	0,85	0,04
PAT 08	37,29	17,54	0,79	1,64	0,90	0,83
PAT 12	27,03	0,68	1,18	0,75	3,88	0,39
LET 04	93,77	21,87	1,26	3,71	0,80	3,72
LET 06	0,01	0,40	1,04	0,83	1,82	0,03
TRT 04	12,14	0,87	0,89	0,94	0,90	0,11
TRT 05	-	0,32	0,23	0,23	0,43	0,06
<b>MEDIA</b>	<b>19,11</b>	<b>4,74</b>	<b>1,17</b>	<b>1,42</b>	<b>1,20</b>	<b>0,62</b>
<b>MEDIANA</b>	<b>1,70</b>	<b>1,05</b>	<b>0,98</b>	<b>0,94</b>	<b>0,88</b>	<b>0,29</b>
<b>DE</b>	<b>31,18</b>	<b>7,58</b>	<b>0,83</b>	<b>1,04</b>	<b>1,01</b>	<b>1,03</b>
<b>DER</b>	<b>163,2</b>	<b>160,0</b>	<b>71,4</b>	<b>73,6</b>	<b>84,3</b>	<b>165,5</b>

<b>% Solubilidad</b>	<b>Ba</b>	<b>Mo</b>	<b>Cr</b>	<b>Ti</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>
ALT 02	0,24	-	-	0,034	0,018	0,000
ALT 07	-	-	-	0,035	2,318	-
ALT 13	2,32	-	-	0,051	0,394	-
SET 04	0,00	0,02	0,04	0,037	0,010	0,124
SET 12	0,00	0,02	0,02	0,022	0,009	0,036
SET 14	0,10	0,27	0,01	0,016	0,004	0,000
PAT 04	-	9,30	0,01	0,017	0,021	0,000
PAT 08	1,79	0,03	0,04	0,013	0,009	0,014
PAT 12	0,19	0,22	2,39	0,083	0,251	0,000
LET 04	3,40	0,02	0,05	0,010	0,008	0,049
LET 06	0,59	-	-	0,018	0,191	0,000
TRT 04	0,09	1,26	0,06	0,018	0,012	0,001
TRT 05	0,42	0,05	0,01	0,028	0,003	0,003
<b>MEDIA</b>	<b>0,83</b>	<b>1,24</b>	<b>0,29</b>	<b>0,029</b>	<b>0,250</b>	<b>0,021</b>
<b>MEDIANA</b>	<b>0,24</b>	<b>0,05</b>	<b>0,04</b>	<b>0,022</b>	<b>0,012</b>	<b>0,001</b>
<b>DE</b>	<b>1,15</b>	<b>3,05</b>	<b>0,78</b>	<b>0,020</b>	<b>0,634</b>	<b>0,038</b>
<b>DER</b>	<b>138,3</b>	<b>245,0</b>	<b>266,6</b>	<b>67,4</b>	<b>253,6</b>	<b>184,2</b>

-: Contenido total no detectado



Podemos observar que los elementos que presentan las mayores solubilidades son V, Ni, As, Mn, Co, Se y Cu, presentando valores superiores al 10%. Por otro lado, los que presentan los menores valores de solubilidad, inferiores al 0,1% son Al, Fe, Ti, Cr, Mo.

En el caso del vanadio, el que presenta la mayor solubilidad de todos los elementos analizados, observamos que la mayoría de las muestras presenta valores de los contenidos totales inferiores al límite de detección. Sin embargo, en la fracción soluble sí se detecta mayoritariamente. Este hecho nos hace pensar que el proceso de digestión, que se realiza a más de 200°C, se pueda producir alguna sustancia procedente del vanadio que se volatilice con facilidad. Por tanto, si esto sucediera, no estaríamos considerando un porcentaje de solubilidad real, ya que este dato se encontraría enmascarado por la volatilización del vanadio en los contenidos totales.

Una vez conocidas las solubilidades de los distintos metales y metaloides, podemos observar que los metales que presentan las mayores solubilidades no se caracterizan por proceder de una única fuente de emisión, ya que aparecen tanto elementos predominantemente naturales, como otros antropogénicos.

Sin embargo, observamos que los metales menos solubles presentan la característica común de proceder de fuentes terrígenas predominantemente. Así, el aluminio, el metal menos soluble de todos los estudiados, se encuentra en altas proporciones en la corteza terrestre. Una de las formas más predominante en los suelos son los aluminosilicatos, que componen en gran proporción los suelos arcillosos de la Cuenca del Guadalquivir. Asimismo, Fe y Ti aparecen también en los suelos, predominantemente en forma de óxidos, lo que también hace que sólo se solubilizase una pequeña fracción de los mismos.

#### **5.4. Estudio de la eliminación de partículas y sus contaminantes metálicos**

El estudio de la eliminación de las partículas por deposición húmeda lo realizaremos sobre los contenidos totales de los distintos contaminantes en las muestras de partículas recogidas antes y después de los episodios de lluvia.

El porcentaje de eliminación ha sido definido del siguiente modo:

$$\% \text{ Eliminación} = \frac{C_{\text{después lluvia}} - C_{\text{antes lluvia}}}{C_{\text{antes lluvia}}} * 100$$

siendo  $C_{\text{después lluvia}}$  los contenidos totales correspondientes a las muestras de partículas recogidas posteriormente a los episodios de lluvia, y  $C_{\text{antes lluvia}}$  los contenidos totales correspondientes a las muestras anteriores a dichos episodios.

Podemos observar que en el caso de que se produzca una disminución de los niveles de contaminantes, el porcentaje de eliminación tendrá signo negativo, mientras que en el caso de que se produzca un aumento, dicho porcentaje presentará signo positivo.

#### 5.4.1. Estudio descriptivo de la eliminación

En la Tabla III.33. se muestran los resultados correspondientes a los porcentajes de eliminación obtenidos para los metales y metaloides en cada pareja de filtros tomados antes y después de cada episodio de lluvia, ordenados de mayor a menor. Nótese que los porcentajes son negativos cuando se produce una disminución de los niveles de contaminantes, mientras que son positivos cuando se produce un aumento.

Si nos fijamos en la estadística global, es decir, correspondiente al conjunto total de muestras, podemos observar que, en general, casi todos los metales y metaloides experimentan una disminución tras los episodios de lluvia. Los metales que presentan un porcentaje de eliminación más elevados son Ba y Zn, superando ambos el 90%. Otros metales como son Pb, B, V, Al, Cs, As, Fe y Mn experimentan disminuciones entre 30-60%. Los metales que presentan los porcentajes de eliminación más pequeños son Sr, Tl y Ti en torno al 10% de eliminación, y Cu con un 2%. Por el contrario, metales como Mo, Th, U, Se y Ag experimentan un aumento en su concentración tras el episodio de lluvia, lo cual suponemos que se debe a emisiones puntuales.

**Tabla III.33** Porcentajes de eliminación de metales y metaloides en las TSP por efecto de la lluvia.

MUESTRA	Ba	Zn	Pb	B	V	Al	Cs	As	Fe	Mn	Cr	Be	Sb
<b>ALCALÁ DEL RÍO</b>													
ALT 02	20000	4196	24,22	813,79	n.d.	11190	0,29	2,17	777	26	n.d.	0,06	0,95
ALT 03	1639	592	7,29	20,30	n.d.	4738	0,18	1,11	570	17	4,42	0,04	1,16
%	-91,8	-85,9	-69,9	-97,5	-	-57,7	-38,8	-48,7	-26,7	-32,5	-	-28,0	22,5
ALT 07	n.d.	3086	20,13	219,62	n.d.	n.d.	0,16	0,47	796	46	n.d.	0,03	0,90
ALT 08	64	57	3,59	39,91	n.d.	289	0,03	0,20	250	25	0,19	0,01	0,59
%	-	-98,2	-82,2	-81,8	-	-	-82,7	-56,4	-68,6	-45,1	-	-59,5	-34,8
ALT 13	1358	938	19,07	n.d.	n.d.	n.d.	0,09	0,39	616	14	n.d.	0,01	0,39
ALT 14	56	73	5,95	0,30	5,21	750	0,07	2,80	592	18	1,92	0,03	0,22
%	-95,9	-92,2	-68,8	-	-	-	-24,6	617,6	-3,9	24,3	-	172,5	-43,5
<b>MEDIA</b>	<b>-93,8</b>	<b>-92,1</b>	<b>-73,6</b>	<b>-89,7</b>	<b>-</b>	<b>-57,7</b>	<b>-48,7</b>	<b>170,8</b>	<b>-33,0</b>	<b>-17,8</b>	<b>-</b>	<b>28,4</b>	<b>-18,6</b>
<b>MEDIANA</b>	<b>-93,8</b>	<b>-92,2</b>	<b>-69,9</b>	<b>-89,7</b>	<b>-</b>	<b>-57,7</b>	<b>-38,8</b>	<b>-48,7</b>	<b>-26,7</b>	<b>-32,5</b>	<b>-</b>	<b>-28,0</b>	<b>-34,8</b>
<b>DE</b>	<b>2,9</b>	<b>6,1</b>	<b>7,4</b>	<b>11,1</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>30,2</b>	<b>387,0</b>	<b>32,8</b>	<b>36,9</b>	<b>-</b>	<b>125,9</b>	<b>35,8</b>
<b>DER</b>	<b>-3,1</b>	<b>-6,7</b>	<b>-10,1</b>	<b>-12,4</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-62,1</b>	<b>226,5</b>	<b>-99,4</b>	<b>-207,8</b>	<b>-</b>	<b>443,8</b>	<b>-192,9</b>
<b>SEVILLA</b>													
SET 04	802	427	34,81	n.d.	n.d.	1599	0,08	1,13	1485	23	4,87	0,03	1,35
SET 05	841	398	13,39	n.d.	n.d.	1176	0,04	0,76	384	9	2,86	0,01	1,62
%	4,8	-6,8	-61,5	-	-	-26,5	-55,6	-33,2	-74,1	-60,5	-41,2	-53,8	19,7
SET 12	923	451	16,64	75,40	n.d.	2670	0,12	3,06	1522	29	8,46	0,05	4,19
SET 13	25913	-	83,56	n.d.	n.d.	24318	0,39	5,00	4339	99	17,38	0,13	7,40
%	2707,6	-	402,1	-	-	810,7	227,2	63,2	185,1	235,7	105,3	168,0	76,5
SET 14	32381	13102	75,25	n.d.	n.d.	25158	1,04	2,64	3933	73	14,20	0,10	4,12
SET 15	1367	617	17,62	16,66	n.d.	5665	0,22	1,49	2258	50	11,91	0,09	3,01
%	-95,8	-95,3	-76,6	-	-	-77,5	-78,6	-43,3	-42,6	-31,8	-16,1	-11,5	-27,0
SET 10	717	537	31,24	n.d.	12,97	3095	0,22	2,20	2032	45	10,23	0,09	9,14
SET 11	34792	-	43,33	n.d.	7,70	14058	0,19	3,74	1417	34	8,60	0,16	5,79
%	4750,1	-	38,7	-	-40,6	354,3	-10,1	70,4	-30,2	-23,7	-15,9	80,0	-36,7

**Tabla III. 33.** Porcentajes de eliminación de metales y metaloides en las TSP por efecto de la lluvia.

MUESTRA	Ba	Zn	Pb	B	V	Al	Cs	As	Fe	Mn	Cr	Be	Sb
<b>MEDIA</b>	<b>1841,7</b>	<b>-51,1</b>	<b>75,7</b>	-	<b>-40,6</b>	<b>265,2</b>	<b>20,7</b>	<b>14,3</b>	<b>9,5</b>	<b>29,9</b>	<b>8,0</b>	<b>45,7</b>	<b>8,1</b>
<b>MEDIANA</b>	<b>1356,2</b>	<b>-51,1</b>	<b>-11,4</b>	-	<b>-40,6</b>	<b>163,9</b>	<b>-32,8</b>	<b>15,0</b>	<b>-36,4</b>	<b>-27,8</b>	<b>-16,0</b>	<b>34,2</b>	<b>-3,6</b>
<b>DE</b>	<b>2333,5</b>	<b>62,6</b>	<b>223,5</b>	-	-	<b>411,5</b>	<b>140,6</b>	<b>60,9</b>	<b>118,5</b>	<b>138,1</b>	<b>65,9</b>	<b>98,9</b>	<b>51,8</b>
<b>DER</b>	<b>126,7</b>	<b>-122,5</b>	<b>295,4</b>	-	-	<b>155,1</b>	<b>678,0</b>	<b>426,3</b>	<b>1241,5</b>	<b>461,6</b>	<b>820,5</b>	<b>216,6</b>	<b>636,7</b>
<b>PALOMARES DEL RÍO</b>													
PAT 04	n.d.	27954	18,43	702,67	n.d.	25451	0,28	1,64	682	30	17,21	0,21	2,74
PAT 05	2669	1878	6,77	51,43	n.d.	5376	0,27	2,00	977	33	9,36	0,05	2,07
%	-	-93,3	-63,3	-92,7	-	-78,9	-3,4	21,6	43,1	9,1	-45,6	-75,6	-24,4
PAT 08	45	246	41,00	4,72	10,83	2372	0,41	2,01	1513	41	5,14	0,06	2,59
PAT 09	14	44	4,39	3,41	3,85	705	0,12	1,10	523	12	0,77	0,01	0,66
%	-69,4	-82,2	-89,3	-27,8	-64,4	-70,3	-70,1	-45,0	-65,4	-71,0	-85,0	-86,0	-74,6
PAT 12	13715	7631	38,46	9,06	n.d.	9568	0,30	0,96	2454	57	12,96	0,13	7,33
PAT 13	85	503	19,07	n.d.	8,82	580	0,07	0,59	814	20	4,16	0,02	2,94
%	-99,4	-93,4	-50,4	-	-	-93,9	-77,1	-37,9	-66,8	-65,1	-67,9	-84,2	-59,9
PAT 15	25473	15726	39,94	n.d.	10,13	14182	0,30	2,30	1943	63	10,69	0,25	5,91
PAT 16	189	636	45,90	n.d.	19,01	7725	0,50	2,95	5481	127	14,92	0,23	13,55
%	-99,3	-96,0	14,9	-	87,6	-45,5	66,4	28,4	182,1	101,4	39,5	-7,3	129,3
<b>MEDIA</b>	<b>-89,3</b>	<b>-91,2</b>	<b>-47,0</b>	<b>-60,2</b>	<b>11,6</b>	<b>-72,2</b>	<b>-21,1</b>	<b>-8,2</b>	<b>23,3</b>	<b>-6,4</b>	<b>-39,7</b>	<b>-63,3</b>	<b>-7,4</b>
<b>MEDIANA</b>	<b>-99,3</b>	<b>-93,3</b>	<b>-56,8</b>	<b>-60,2</b>	<b>11,6</b>	<b>-74,6</b>	<b>-36,8</b>	<b>-8,2</b>	<b>-11,2</b>	<b>-28,0</b>	<b>-56,8</b>	<b>-79,9</b>	<b>-42,2</b>
<b>DE</b>	<b>17,3</b>	<b>6,1</b>	<b>44,3</b>	<b>45,9</b>	<b>107,5</b>	<b>20,3</b>	<b>67,1</b>	<b>38,6</b>	<b>117,8</b>	<b>80,6</b>	<b>55,2</b>	<b>37,6</b>	<b>93,6</b>
<b>DER</b>	<b>-19,4</b>	<b>-6,7</b>	<b>-94,3</b>	<b>-76,2</b>	<b>928,4</b>	<b>-28,1</b>	<b>-318,6</b>	<b>-467,9</b>	<b>506,5</b>	<b>-1260</b>	<b>-138,9</b>	<b>-59,4</b>	<b>-1264</b>
<b>LEBRIJA</b>													
LET 04	88	184	11,89	5,49	17,58	3405	0,21	1,40	1850	46	4,26	0,09	0,80
LET 05	98	60	2,01	64,59	1,65	418	0,02	0,31	101	5	n.d.	0,01	n.d.
%	11,2	-67,4	-83,1	1077,1	-90,6	-87,7	-89,0	-77,8	-94,6	-88,8	-	-92,2	-
LET 06	4093	6091	21,03	385,67	n.d.	11070	0,27	1,26	1227	29	n.d.	0,09	0,57
LET 07	n.d.	5890	19,93	230,43	n.d.	5773	0,35	0,69	2200	51	0,02	0,11	0,58

**Tabla III. 33** Porcentajes de eliminación de metales y metaloides en las TSP por efecto de la lluvia.

<b>MUESTRA</b>	<b>Ba</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>	<b>B</b>	<b>V</b>	<b>Al</b>	<b>Cs</b>	<b>As</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Cr</b>	<b>Be</b>	<b>Sb</b>
%	-	-3,3	-5,2	-40,3	-	-47,8	30,6	-45,1	79,3	76,4	-	18,7	1,1
LET 2	69127	32050	43,32	n.d.	11,17	687	0,29	3,25	1819	62	5,31	0,20	4,31
LET 3	61	53	2,94	11,76	2,43	626	0,03	0,76	201	6	2,39	0,04	n.d.
%	-99,9	-99,8	-93,2	-	-78,2	-8,8	-90,3	-76,5	-88,9	-90,3	-55,0	-79,5	-
<b>MEDIA</b>	<b>-44,3</b>	<b>-56,8</b>	<b>-60,5</b>	<b>518,4</b>	<b>-84,4</b>	<b>-48,1</b>	<b>-49,6</b>	<b>-66,5</b>	<b>-34,7</b>	<b>-34,2</b>	<b>-55,0</b>	<b>-51,0</b>	<b>1,1</b>
<b>MEDIANA</b>	<b>-44,3</b>	<b>-67,4</b>	<b>-83,1</b>	<b>518,4</b>	<b>-84,4</b>	<b>-47,8</b>	<b>-89,0</b>	<b>-76,5</b>	<b>-88,9</b>	<b>-88,8</b>	<b>-55,0</b>	<b>-79,5</b>	<b>1,1</b>
<b>DE</b>	<b>78,6</b>	<b>49,1</b>	<b>48,1</b>	<b>790,1</b>	<b>8,8</b>	<b>39,5</b>	<b>69,4</b>	<b>18,5</b>	<b>98,8</b>	<b>95,8</b>	<b>-</b>	<b>60,7</b>	<b>-</b>
<b>DER</b>	<b>-177,3</b>	<b>-86,4</b>	<b>-79,5</b>	<b>152,4</b>	<b>-10,4</b>	<b>-82,0</b>	<b>-140,</b>	<b>-27,8</b>	<b>-284,6</b>	<b>-279,8</b>	<b>-</b>	<b>-119,</b>	<b>-</b>
<b>TREBUJENA</b>													
TRT 2	30783	16309	22,19	n.d.	6,08	13845	0,25	3,36	864	33	12,21	0,21	1,98
TRT 3	666	512	9,84	29,02	3,21	2009	0,08	1,41	383	16	6,21	0,04	0,57
%	-97,8	-96,9	-55,6	-	-47,3	-85,5	-69,4	-58,1	-55,7	-50,9	-49,1	-82,7	-71,0
TRT 04	22387	9235	20,58	86,46	n.d.	18247	0,24	1,66	1245	31	3,23	0,10	1,07
TRT 05	90	88	11,08	n.d.	22,74	9377	1,00	3,09	5264	118	16,62	0,24	0,54
%	-99,6	-99,1	-46,2	-	-	-48,6	315,2	85,7	322,7	286,6	414,4	147,6	-49,1
TRT 05	90	88	11,08	n.d.	22,74	9377	1,00	3,09	5264	118	16,62	0,24	0,54
TRT 06	264	16655	19,16	284,32	n.d.	23597	0,85	2,42	3301	104	23,16	0,35	1,86
%	192,6	18917	73,0	-	-	151,6	-14,9	-21,7	-37,3	-12,4	39,4	46,2	241,3
<b>MEDIA</b>	<b>-1,6</b>	<b>6240,7</b>	<b>-9,6</b>	<b>-</b>	<b>-47,3</b>	<b>5,8</b>	<b>77,0</b>	<b>2,0</b>	<b>76,6</b>	<b>74,4</b>	<b>134,9</b>	<b>37,1</b>	<b>40,4</b>
<b>MEDIANA</b>	<b>-97,8</b>	<b>-96,9</b>	<b>-46,2</b>	<b>-</b>	<b>-47,3</b>	<b>-48,6</b>	<b>-14,9</b>	<b>-21,7</b>	<b>-37,3</b>	<b>-12,4</b>	<b>39,4</b>	<b>46,2</b>	<b>-49,1</b>
<b>DE</b>	<b>168,2</b>	<b>10978</b>	<b>71,7</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>127,6</b>	<b>208,1</b>	<b>74,8</b>	<b>213,4</b>	<b>184,7</b>	<b>246,1</b>	<b>115,4</b>	<b>174,3</b>
<b>DER</b>	<b>-10438</b>	<b>175,9</b>	<b>-746</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>2182,4</b>	<b>270,3</b>	<b>3813,9</b>	<b>278,7</b>	<b>248,3</b>	<b>182,5</b>	<b>311,5</b>	<b>431,7</b>
<b>ESTADÍSTICA GLOBAL</b>													
<b>MEDIA</b>	<b>487,0</b>	<b>1187,2</b>	<b>-18,6</b>	<b>122,8</b>	<b>-38,9</b>	<b>39,2</b>	<b>-3,8</b>	<b>20,2</b>	<b>9,3</b>	<b>9,5</b>	<b>18,6</b>	<b>-1,6</b>	<b>4,6</b>
<b>MEDIANA</b>	<b>-93,8</b>	<b>-93,3</b>	<b>-61,5</b>	<b>-61,0</b>	<b>-55,9</b>	<b>-48,6</b>	<b>-38,8</b>	<b>-37,9</b>	<b>-37,3</b>	<b>-31,8</b>	<b>-28,7</b>	<b>-28,0</b>	<b>-27,0</b>
<b>DE</b>	<b>1432,9</b>	<b>4905,1</b>	<b>118,4</b>	<b>468,3</b>	<b>64,7</b>	<b>244,1</b>	<b>113,6</b>	<b>162,4</b>	<b>117,8</b>	<b>108,8</b>	<b>136,0</b>	<b>92,8</b>	<b>86,1</b>
<b>DER</b>	<b>294,3</b>	<b>413,2</b>	<b>-635</b>	<b>381,3</b>	<b>-166</b>	<b>623,0</b>	<b>-2962</b>	<b>804,7</b>	<b>1270,9</b>	<b>1146,3</b>	<b>732,4</b>	<b>-5763</b>	<b>1857,9</b>

**Tabla III. 33.** Porcentajes de eliminación de metales y metaloides en las TSP por efecto de la lluvia.

MUESTRA	Cd	Ni	Co	Sr	Tl	Ti	Cu	Ag	Se	U	Th	Mo
<b>ALCALÁ DEL RÍO</b>												
ALT 02	0,69	2,5	0,5	24	0,07	62	13	n.d.	4,49	n.d.	0,10	n.d.
ALT 03	0,64	2,4	0,4	33	0,02	67	19	0,09	n.d.	0,40	0,43	22,65
%	-7,5	-6,5	-24,7	36,7	-68,4	7,9	38,8	-	-	-	350,5	-
ALT 07	0,49	3,3	0,7	n.d.	0,01	61	28	n.d.	0,96	n.d.	n.d.	n.d.
ALT 08	0,25	2,2	0,3	4	0,02	28	14	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	0,15
%	-49,6	-33,8	-58,1	-	86,2	-53,8	-50,4	-	-	-	-	-
ALT 13	0,18	2,3	0,4	n.d.	0,02	53	10	n.d.	0,64	n.d.	n.d.	n.d.
ALT 14	0,26	4,0	0,6	7	0,08	79	14	0,22	0,76	n.d.	0,12	0,03
%	41,8	74,2	40,4	-	289,8	48,5	40,2	-	17,7	-	-	-
<b>MEDIA</b>	<b>-5,1</b>	<b>11,3</b>	<b>-14,1</b>	<b>36,7</b>	<b>102,5</b>	<b>0,9</b>	<b>9,5</b>	<b>-</b>	<b>17,7</b>	<b>-</b>	<b>350,5</b>	<b>-</b>
<b>MEDIANA</b>	<b>-7,5</b>	<b>-6,5</b>	<b>-24,7</b>	<b>36,7</b>	<b>86,2</b>	<b>7,9</b>	<b>38,8</b>	<b>-</b>	<b>17,7</b>	<b>-</b>	<b>350,5</b>	<b>-</b>
<b>DE</b>	<b>45,7</b>	<b>56,1</b>	<b>50,1</b>	<b>-</b>	<b>179,7</b>	<b>51,5</b>	<b>51,9</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>DER</b>	<b>-896,2</b>	<b>497,0</b>	<b>-354,0</b>	<b>-</b>	<b>175,2</b>	<b>5981,2</b>	<b>543,5</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>SEVILLA</b>												
SET 04	0,47	2,1	0,5	22	0,04	58	12	0,03	0,17	0,27	0,26	17,99
SET 05	0,17	1,6	0,2	19	0,02	20	13	0,02	0,26	0,20	0,14	17,80
%	-63,8	-20,7	-56,7	-11,6	-62,2	-64,8	7,2	-20,7	50,7	-22,9	-44,9	-1,1
SET 12	0,79	3,4	0,8	28	0,07	95	115	0,13	0,36	0,31	0,34	19,45
SET 13	1,72	9,0	2,0	108	0,18	217	151	0,49	4,80	0,44	0,69	1,98
%	118,9	165,2	144,7	280,4	171,0	127,1	31,6	291,8	1225,6	41,3	100,6	-89,8
SET 14	0,87	6,5	1,1	92	0,11	133	47	0,27	3,94	0,46	0,48	1,17
SET 15	0,43	4,9	1,1	46	0,05	388	35	0,20	n.d.	0,84	0,69	25,61
%	-50,3	-24,1	-3,2	-49,5	-58,7	192,7	-25,8	-24,8	-	82,4	45,2	2096,5
SET 10	0,52	5,1	0,8	29	0,17	157	193	-	0,40	0,33	0,49	32,87
SET 11	0,72	4,6	0,6	71	0,17	101	67	-	0,77	0,11	0,31	2,34
%	40,1	-8,7	-28,6	141,2	0,1	-35,9	-65,2	-	91,9	-68,1	-36,4	-92,9

Tabla III.33. Porcentajes de eliminación de metales y metaloides en las TSP por efecto de la lluvia.

MUESTRA	Cd	Ni	Co	Sr	Tl	Ti	Cu	Ag	Se	U	Th	Mo
<b>MEDIA</b>	<b>11,2</b>	<b>27,9</b>	<b>14,0</b>	<b>90,1</b>	<b>12,5</b>	<b>54,8</b>	<b>-13,1</b>	<b>82,1</b>	<b>456,1</b>	<b>8,2</b>	<b>16,1</b>	<b>478,2</b>
<b>MEDIANA</b>	<b>-5,1</b>	<b>-14,7</b>	<b>-15,9</b>	<b>64,8</b>	<b>-29,3</b>	<b>45,6</b>	<b>-9,3</b>	<b>-20,7</b>	<b>91,9</b>	<b>9,2</b>	<b>4,4</b>	<b>-45,4</b>
<b>DE</b>	<b>85,3</b>	<b>91,7</b>	<b>89,8</b>	<b>151,3</b>	<b>109,4</b>	<b>124,9</b>	<b>42,0</b>	<b>181,6</b>	<b>666,7</b>	<b>66,8</b>	<b>69,5</b>	<b>1079,7</b>
<b>DER</b>	<b>759,4</b>	<b>328,3</b>	<b>640,1</b>	<b>167,9</b>	<b>873,2</b>	<b>228,0</b>	<b>-321,7</b>	<b>221,2</b>	<b>146,2</b>	<b>817,5</b>	<b>430,7</b>	<b>225,8</b>
<b>PALOMARES DEL RÍO</b>												
PAT 04	0,63	5,0	0,4	45	0,13	127	28	0,26	n.d.	0,31	0,35	1,15
PAT 05	0,53	1,1	0,6	69	0,16	166	28	0,31	n.d.	0,95	1,22	75,62
%	-15,5	-78,6	33,0	53,7	24,7	31,3	0,4	18,9	-	206,5	247,0	6470,2
PAT 08	0,59	3,5	1,3	15	0,38	170	49	0,12	0,62	0,29	0,42	9,29
PAT 09	0,13	0,9	0,3	6	0,01	57	24	0,02	0,07	n.d.	0,09	0,01
%	-78,6	-75,2	-76,0	-62,4	-96,6	-66,3	-51,6	-86,0	-88,4	-	-78,8	-99,9
PAT 12	0,77	5,2	1,7	30	0,17	171	71	0,28	1,05	0,07	0,28	1,39
PAT 13	0,52	3,8	0,8	8	0,09	65	34	0,08	n.d.	0,09	0,13	4,08
%	-32,7	-25,7	-49,8	-72,9	-47,1	-62,0	-52,5	-70,2	-	33,2	-52,6	193,7
PAT 15	0,69	4,6	2,2	99	0,19	206	49	-	0,86	0,09	0,53	2,24
PAT 16	0,87	8,5	2,2	37	0,45	467	114	-	1,34	0,47	1,25	23,01
%	26,5	85,7	0,5	-62,7	137,7	126,4	132,2	-	56,9	443,3	135,6	927,1
<b>MEDIA</b>	<b>-25,1</b>	<b>-23,5</b>	<b>-23,1</b>	<b>-36,1</b>	<b>4,7</b>	<b>7,3</b>	<b>7,1</b>	<b>-45,8</b>	<b>-15,8</b>	<b>227,7</b>	<b>62,8</b>	<b>1872,7</b>
<b>MEDIANA</b>	<b>-24,1</b>	<b>-50,4</b>	<b>-24,6</b>	<b>-62,5</b>	<b>-11,2</b>	<b>-15,4</b>	<b>-25,6</b>	<b>-70,2</b>	<b>-15,8</b>	<b>206,5</b>	<b>41,5</b>	<b>560,4</b>
<b>DE</b>	<b>43,5</b>	<b>76,7</b>	<b>49,0</b>	<b>60,1</b>	<b>101,7</b>	<b>91,2</b>	<b>87,0</b>	<b>56,6</b>	<b>102,7</b>	<b>205,8</b>	<b>155,6</b>	<b>3095,2</b>
<b>DER</b>	<b>-173,5</b>	<b>-326,9</b>	<b>-212,7</b>	<b>-166,6</b>	<b>2172,5</b>	<b>1244,2</b>	<b>1222,4</b>	<b>-123,6</b>	<b>-651,0</b>	<b>90,4</b>	<b>247,7</b>	<b>165,3</b>
<b>LEBRIJA</b>												
LET 04	0,52	7,2	1,2	16	0,14	203	34	0,05	0,64	0,33	0,53	13,38
LET 05	0,10	2,0	0,1	4	0,02	12	34	0,06	0,21	0,16	0,08	10,09
%	-80,7	-71,6	-89,0	-76,1	-86,0	-94,3	-2,2	10,2	-67,3	-53,2	-85,1	-24,6
LET 06	0,28	4,9	1,0	4	0,03	117	37	n.d.	1,71	0,15	0,32	n.d.
LET 07	0,28	9,1	1,8	13	0,03	227	38	n.d.	1,59	0,14	0,47	n.d.

**Tabla III. 33** Porcentajes de eliminación de metales y metaloides en las TSP por efecto de la lluvia.

MUESTRA	Cd	Ni	Co	Sr	Tl	Ti	Cu	Ag	Se	U	Th	Mo
%	-0,3	85,7	73,5	223,0	-8,6	94,6	1,6	-	-6,9	-2,2	46,1	-
LET 2	0,72	4,4	0,6	154	0,19	212	20	-	n.d.	n.d.	0,04	1,06
LET 3	0,06	2,2	0,2	5	n.d.	21	13	-	0,42	0,29	0,19	36,85
%	-91,9	-51,4	-69,6	-96,4	-	-90,2	-36,6	-	-	-	372,2	3360,1
<b>MEDIA</b>	<b>-57,6</b>	<b>-12,4</b>	<b>-28,4</b>	<b>16,8</b>	<b>-47,3</b>	<b>-29,9</b>	<b>-12,4</b>	<b>10,2</b>	<b>-37,1</b>	<b>-27,7</b>	<b>111,1</b>	<b>1667,7</b>
<b>MEDIANA</b>	<b>-80,7</b>	<b>-51,4</b>	<b>-69,6</b>	<b>-76,1</b>	<b>-47,3</b>	<b>-90,2</b>	<b>-2,2</b>	<b>10,2</b>	<b>-37,1</b>	<b>-27,7</b>	<b>46,1</b>	<b>1667,7</b>
<b>DE</b>	<b>50,0</b>	<b>85,6</b>	<b>88,8</b>	<b>178,8</b>	<b>54,8</b>	<b>107,9</b>	<b>21,0</b>	<b>-</b>	<b>42,8</b>	<b>36,1</b>	<b>235,5</b>	<b>2393,3</b>
<b>DER</b>	<b>-86,8</b>	<b>-689,0</b>	<b>-312,8</b>	<b>1063,0</b>	<b>-115,7</b>	<b>-360,3</b>	<b>-170,1</b>	<b>-</b>	<b>-115,3</b>	<b>-130,4</b>	<b>212,1</b>	<b>143,5</b>
<b>TREBUJENA</b>												
TRT 2	0,57	11,8	0,6	106	0,17	127	113	-	1,21	0,13	0,39	0,76
TRT 3	0,17	16,8	0,5	21	0,04	44	84	-	0,41	0,26	0,29	27,81
%	-69,7	42,6	-18,4	-80,2	-78,5	-64,9	-25,7	-	-66,3	101,3	-24,0	3536,3
TRT 04	0,65	11,5	0,8	71	0,11	117	89	0,09	2,60	0,29	0,37	0,25
TRT 05	0,49	19,0	2,6	119	0,10	739	87	0,14	n.d.	0,62	1,46	6,19
%	-24,0	64,5	217,7	66,1	-12,2	530,6	-1,9	64,3	-	111,9	289,5	2424,8
TRT 05	0,49	19,0	2,6	119	0,10	739	87	0,14	n.d.	0,62	1,46	6,19
TRT 06	0,40	11,3	2,7	209	0,12	665	96	0,22	n.d.	0,88	1,52	1,14
%	-18,4	-40,5	4,2	76,3	21,5	-10,0	10,4	51,0	-	41,7	4,2	-81,6
<b>MEDIA</b>	<b>-37,4</b>	<b>22,2</b>	<b>67,8</b>	<b>20,8</b>	<b>-23,1</b>	<b>151,9</b>	<b>-5,8</b>	<b>57,6</b>	<b>-66,3</b>	<b>85,0</b>	<b>89,9</b>	<b>1959,8</b>
<b>MEDIANA</b>	<b>-24,0</b>	<b>42,6</b>	<b>4,2</b>	<b>66,1</b>	<b>-12,2</b>	<b>-10,0</b>	<b>-1,9</b>	<b>57,6</b>	<b>-66,3</b>	<b>101,3</b>	<b>4,2</b>	<b>2424,8</b>
<b>DE</b>	<b>28,1</b>	<b>55,4</b>	<b>130,3</b>	<b>87,6</b>	<b>50,9</b>	<b>329,1</b>	<b>18,3</b>	<b>9,4</b>	<b>-</b>	<b>37,8</b>	<b>173,4</b>	<b>1853,2</b>
<b>DER</b>	<b>-75,2</b>	<b>249,4</b>	<b>192,1</b>	<b>421,8</b>	<b>-220,5</b>	<b>216,7</b>	<b>-318,7</b>	<b>16,3</b>	<b>-</b>	<b>44,5</b>	<b>192,9</b>	<b>94,6</b>
<b>ESTADÍSTICA GLOBAL</b>												
<b>MEDIA</b>	<b>-20,9</b>	<b>4,8</b>	<b>2,3</b>	<b>24,4</b>	<b>13,3</b>	<b>36,3</b>	<b>-2,9</b>	<b>26,0</b>	<b>134,9</b>	<b>76,3</b>	<b>84,6</b>	<b>1432,2</b>
<b>MEDIANA</b>	<b>-24,0</b>	<b>-20,7</b>	<b>-18,4</b>	<b>-11,6</b>	<b>-10,4</b>	<b>-10,0</b>	<b>-1,9</b>	<b>10,2</b>	<b>17,7</b>	<b>41,5</b>	<b>45,2</b>	<b>193,7</b>
<b>DE</b>	<b>54,8</b>	<b>69,5</b>	<b>81,3</b>	<b>116,8</b>	<b>108,1</b>	<b>153,9</b>	<b>47,8</b>	<b>111,6</b>	<b>413,8</b>	<b>138,6</b>	<b>158,5</b>	<b>2045,3</b>
<b>DER</b>	<b>-262,1</b>	<b>1454,5</b>	<b>3467,7</b>	<b>479,1</b>	<b>813,4</b>	<b>424,0</b>	<b>-1639</b>	<b>428,5</b>	<b>306,8</b>	<b>181,8</b>	<b>187,3</b>	<b>142,8</b>



Podemos comprobar que no encontramos una relación directa entre la solubilidad y los porcentajes de eliminación de los diferentes metales, ya que los que presentaban mayores porcentajes de solubilidad eran V, Ni, As, Mn, Co, Se y Cu, y no son estos los que experimentan los mayores porcentajes de eliminación. Por otro lado, los metales más insolubles Ba, Al, Fe y Cr presentan, sin embargo, buenos porcentajes de eliminación.

Los procesos de eliminación están determinados tanto por propiedades de las partículas, como es el tamaño de partícula, solubilidad y características de la precipitación<sup>33</sup>. Otros factores como a disponibilidad de las partículas y la distribución vertical pueden determinar la importancia relativa de los diferentes procesos de eliminación durante un episodio de lluvia. Comprobamos de este modo una vez más la complejidad del sistema atmosférico, en el cual se producen multitud de interacciones.

#### 5.4.2. Estudio de la evolución espacial de la eliminación

Una vez conocidos los porcentajes de eliminación globales para cada uno de los metales y metaloides estudiados, si nos fijamos en los valores obtenidos en cada una de las estaciones de muestreo, podemos observar que estos son diferentes en cada una de ellas.

Hemos visto con anterioridad que en la eliminación de partículas influyen multitud de factores, lo que hace que no se produzca la misma eliminación en cada uno de los puntos de muestreo. Por este motivo, realizaremos el estudio espacial de los porcentajes de eliminación, con objeto de visualizar si dicha eliminación es más eficiente en unas estaciones de muestreo que en otras.

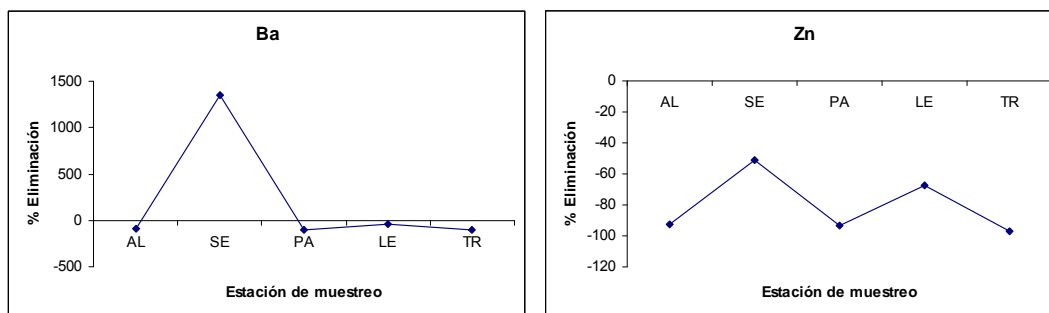


Figura 134. Evolución espacial del porcentaje de eliminación de TSP.

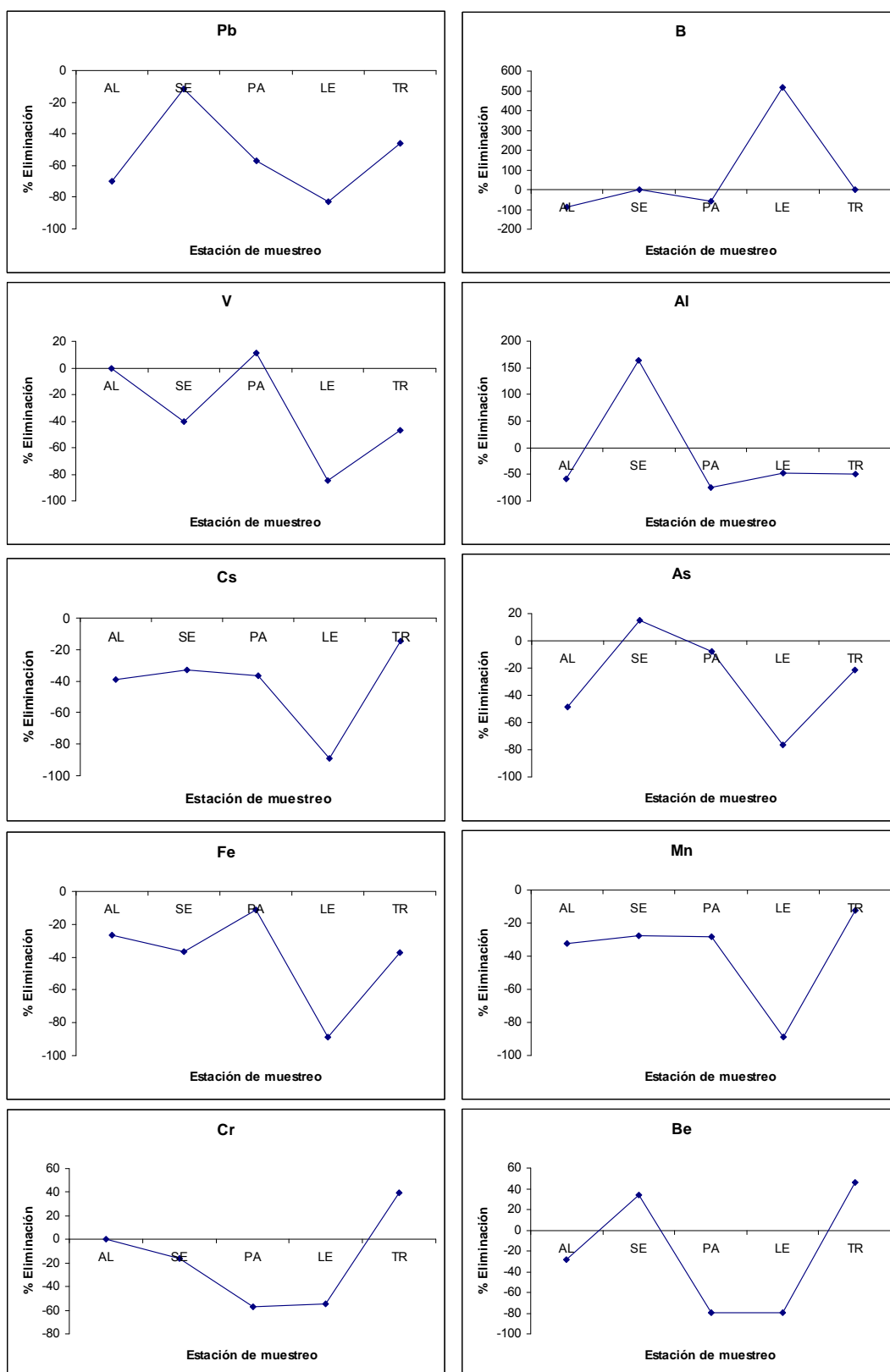


Figura 134. (Cont.) Evolución espacial del porcentaje de eliminación de TSP.

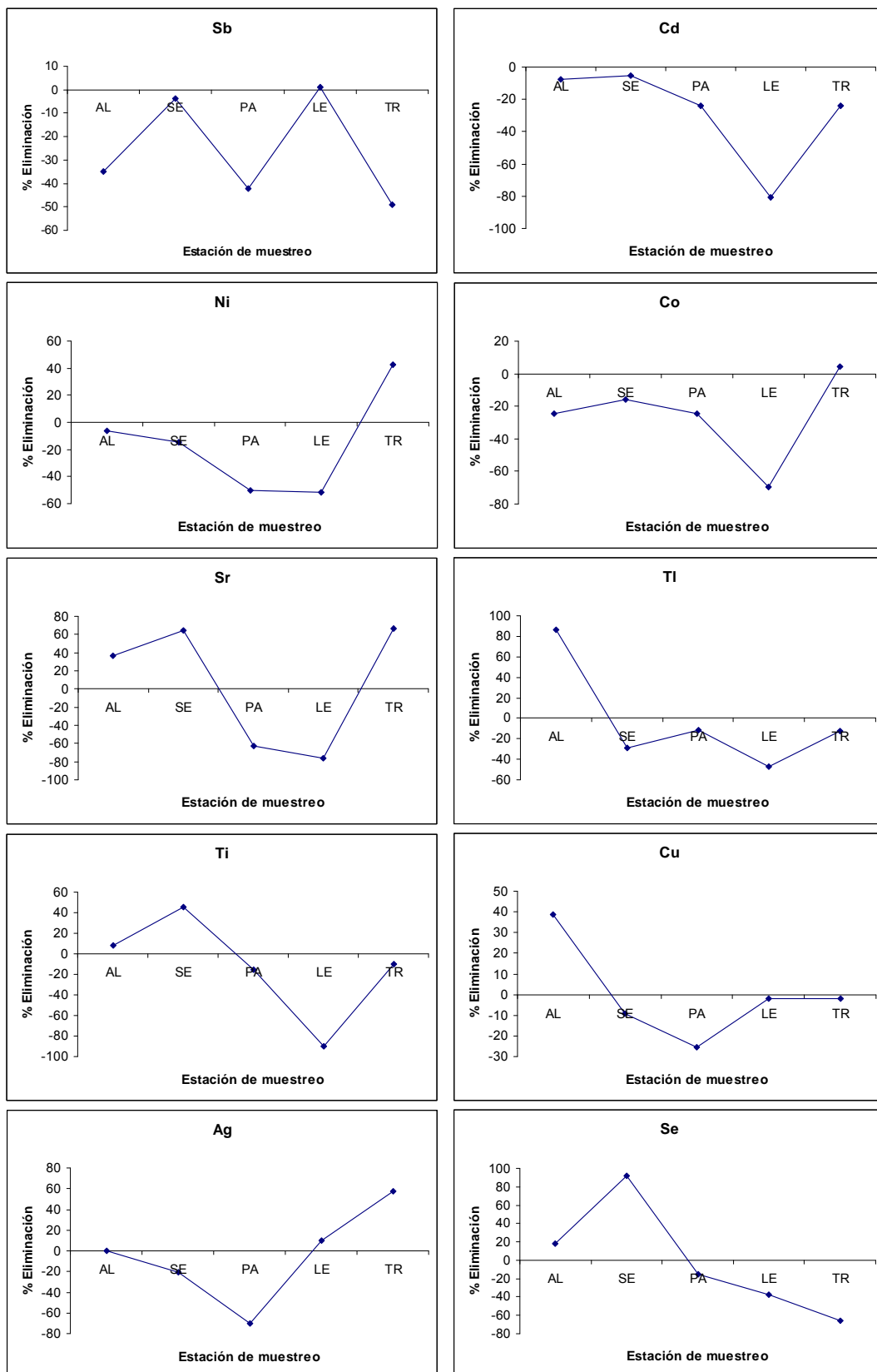
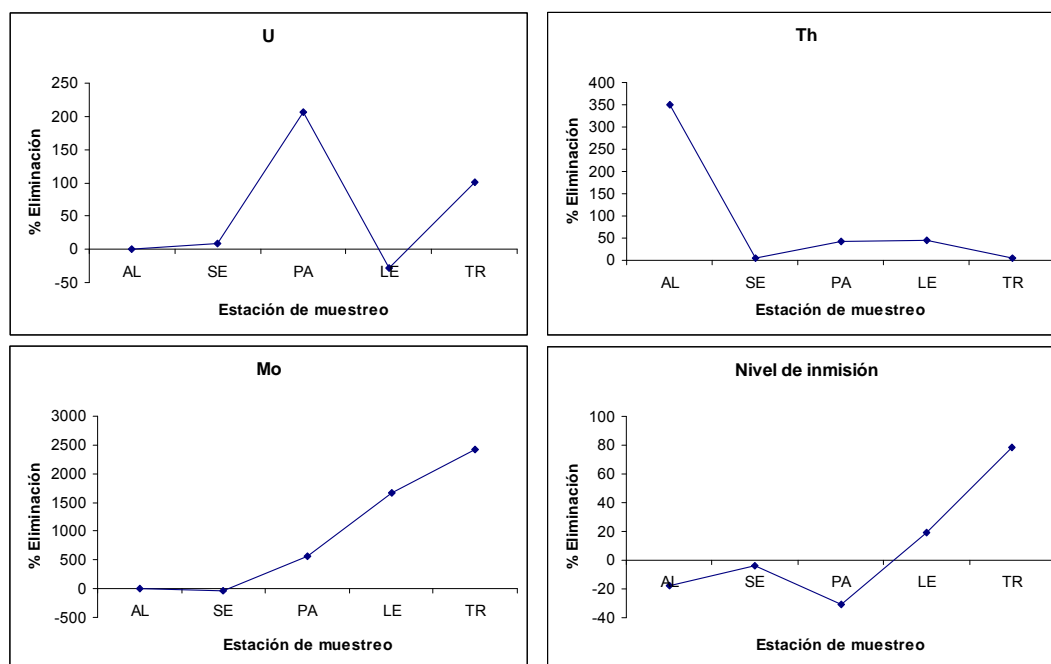


Figura 134. (Cont.) Evolución espacial del porcentaje de eliminación de TSP.



**Figura 134.** (Cont.) Evolución espacial del porcentaje de eliminación de TSP.

Podemos observar que no aparece un perfil definido ni un comportamiento determinado para la eliminación experimentada por los distintos metales y metaloides, si bien uno de los comportamientos que se repite en bastantes ocasiones es que en la zona urbana de Sevilla se produce un aumento de los metales o una disminución menor que en el resto (no olvidemos que las disminuciones tienen signo negativo), lo cual suponemos que se debe a emisiones puntuales que se han producido tras los episodios de lluvia. En la zona urbana, en la cual las emisiones antropogénicas son constantes, no observamos una clara eliminación de los metales presentes en las TSP como consecuencia de los episodios de lluvia.

Estudios realizados con anterioridad en la ciudad de Sevilla<sup>67</sup> relacionaban la concentración de los distintos metales en las partículas atmosféricas en suspensión con las variables meteorológicas, realizando asimismo el estudio de la distribución por tamaños de cada uno de los metales. Este trabajo indicaba que las variables meteorológicas que más influyen en la concentración los metales presentes en el material particulado son la precipitación, la temperatura y la presión atmosférica, si bien esta influencia es muy diferente dependiendo de la fracción en la cual se encuentren los metales. Por tanto, consideramos que no es posible establecer una relación o un perfil

de concentraciones típico en el conjunto de todas nuestras estaciones de muestreo, ya que estamos trabajando con los metales presentes en las partículas en suspensión totales, sin hacer distinción de tamaños, y además cada una de las estaciones se caracteriza por presentar variables meteorológicas diferentes. Para obtener resultados concluyentes sería necesario realizar el estudio de la distribución por tamaños de los distintos metales, así como relacionarlos con las variables meteorológicas características de cada una de las estaciones de muestreo.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2011).<http://www.prtr-es.es/castellano/documentos/particulas-pm10,15673,11,2007.html>
2. Zheng, Yan-ming; Zhong, Wei; Peng, Xiao-ying; Xue, Ji-bin; Ma, Qiao-hong; Cai, Ying, 2009. Chemical characteristics of rainwater at Yunfu city guangdong province. Huanan Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, 1, 111-115.
3. Salve, P. R., Maurya, A., Wate, S. R., Devotta, S., 2008. Chemical Composition of Major Ions in Rainwater. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 80, 242-246.
4. Arsene, C., Olariu, R. J., Mihalopoulos, N., 2007. Chemical composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003-2006). Atmospheric Environment, 41, 9452-9467.
5. Flues, M., et al. 2002. Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to a coal-fired power plant in Brazil. Atmospheric Environment 36, 2397-2404.
6. Demirak, A., 2007. The influence of a coal-fired power plant in Turkey on the chemical composition of rain water in a certain region. Environmental Monitoring and Assessment, 129, 189-196.
7. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2011).<http://www.prtr-es.es/castellano/documentos/sox-oxidos-de-azufre,15598,11,2007.html>
8. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2011).<http://www.prtr-es.es/castellano/documentos/cloro-y-compuestos-inorganicos-como,15667,11,2007.html>
9. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2011). <http://www.prtr-es.es/castellano/documentos/cloruro-de-vinilo,15647,11,2007.html>
10. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2011).<http://www.prtr-es.es/castellano/documentos/cloruros-cl-total,15666,11,2007.html>

11. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2011).<http://www.prtr-es.es/castellano/documentos/nox-oxidos-de-nitrogeno,15595,11,2007.html>
12. De Miguel- Fernández, C., Vázquez Taset, Y. M., 2006. Origen de los nitratos (NO<sub>3</sub>-) y nitritos (NO<sub>2</sub>-) y su influencia en la potabilidad de las aguas subterráneas. *Minería y geología*, 22, 1-9.
13. C & T Ciencia y Trabajo, 2007. Octubre-Diciembre. Año 9, N° 26. ISSN 0718-2449.
14. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2011).<http://www.prtr-es.es/castellano/documentos/bromodifenileteres-pbde,15650,11,2007.html>
15. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2011).<http://www.prtr-es.es/castellano/documentos/fosforo-total,15600,11,2007.html>
16. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2011).<http://www.prtr-es.es/castellano/documentos/fluoruros-como-f-total,15670,11,2007.html>
17. Talbot, R. W., Beecher, K. M., Harriss, R. C., 1988. Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site. *Journal of Geophysical Research*, [Atmospheres], 93, D2, 1638-52.
18. Peña, R.M. García, S., Herrero, C. et al, 2002. Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain. *Atmospheric Environment* 36, 5277-5288.
19. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2011).<http://www.prtr-es.es/castellano/documentos/zn-zinc-y-compuestos,15611,11,2007.html>
20. Fernández-Espinosa, A. J., Ternero-Rodríguez, M., 2004. Study of traffic pollution by metals in Seville (Spain) by physical and chemical speciation methods. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379, 684-699
21. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2011).<http://www.prtr-es.es/castellano/documentos/ni-niquel-y-compuestos,15609,11,2007.html>
22. Nriagu, J.O., 1998. Vanadium in the Environment, Part 1: Chemistry and Biochemistry. *Environment Science Technologie*, 30.
23. Baez, A., Torres, M. C., Garcia, R., Belmont, R., Padilla, H., 2007. Measurement of trace heavy metals and inorganic ions in rains from Rancho Viejo, a rural wooded area and from southwest site of Mexico city. *Progress in Environmental Science and Technology*, 1, 639-647.
24. Sella, S.M, Neves, A. F., Moreira, J. C., Silva-Filho, E. V., 2006. Biogenic vanadium in total suspended particulate matter from Cabo Frio upwelling region, Southeast, Brazil. *Atmospheric Environment*, 40, 6181-6191.
25. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2011).<http://www.prtr-es.es/castellano/documentos/cu-cobre-y-compuestos,15607,11,2007.html>
26. Thorpe, A., Harrison, R.M., 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *Science of the total environment*, 400, 270-282

- 
27. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Medio Rural y Marino (2011). <http://www.prtr-es.es/castellano/documentos/alaclor,15612,11,2007.html>
  28. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Medio Rural y Marino (2011). <http://www.prtr-es.es/castellano/documentos/simazina,15638,11,2007.html>
  29. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Medio Rural y Marino (2011). <http://www.prtr-es.es/castellano/documentos/atrazina,15614,11,2007.html>
  30. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Medio Rural y Marino (2011). <http://www.prtr-es.es/castellano/documentos/lindano,15632,11,2007.html>
  31. Hansen, K., Draaijers, G. P. J., Ivens, W. P., Gundersen, P., Van Leeuwen, N., 1994. Concentration variations in rain and canopy throughfall collected sequentially during individual rain events. *Atmospheric Environment*, 28, 3195-205.
  32. Naik, M. S., Khemani, L. T., Momin, G. A., Rao, P. S. P., Pillai, A. G., Safai, P. D., 1994. Variation in the ionic composition in convective showers in Pune, India. *Tellus*, 46B, 68-75.
  33. Alastuey, A., Querol, X., Chaves, A., Lopez-Soler, A., Ruiz, C. R., 2001. Wet-only sequential deposition in a rural area in north-eastern Spain. *Tellus*, 53B, 40-52.
  34. Montoya-Mayor, R., Fernández-Espinosa, A.J., Ternero-Rodríguez, M., 2011. Assessment of the Sequential Principal Component Analysis (SPCA) chemometric tool to identify the soluble atmospheric pollutants in rainwater. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399, 2031-2041
  35. Vázquez, A., Costoya, M., Peña, R.M., García, S., Herrero, C., 2003. A rainwater quality monitoring network: a preliminary study of the composition of rainwater in Galicia (NW Spain). *Chemosphere* 51, 375-386
  36. Panyakapo, M., Onchang, R., 2008. A four-year investigation on wet deposition in western Thailand. *Journal of Environmental Sciences (Beijing, China)*, 20, 441-448.
  37. Cerón, R. M. B., et al. 2002. Rainwater chemical composition at the end of the mid-summer drought in the Caribbean shore of the Yucatan Peninsula. *Atmospheric Environment* 36, 2367-2374.
  38. Uygur, N., Karaca, F., Alagha, O., 2010. Prediction of sources of metal pollution in rainwater in Istanbul, Turkey using factor analysis and long-range transport models. *Atmospheric Research* 95, 55-64.
  39. John Wright, 2003. *Química medioambiental (Environmental Chemistry)*. <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/f.htm>
  40. Patriarca, M., Menditto, A., Rossi, B., Lyon, T. D. B., Fell, G. S., 2000. Environmental exposure to metals of newborns, infants and young children. *Microchemical Journal*, 67, 351-361.
  41. Duque Macías, F., Martín Polo, J.L, 1972. Estudio de oligoelementos en suelos de pastos de la provincia de Salamanca. II. Cinc. *Centro de Edafología y Biología Aplicada (C.S.I.C.) Salamanca. Pastos*, vol 2, n 2, 237-242

42. Fernández Espinosa, A. J., 2001. Especiación química y física de metales en la materia particulada atmosférica: aplicación al estudio de la contaminación ambiental de la ciudad de Sevilla. Universidad de Sevilla. Fundación Focus-Abengoa. ISBN:84-472-0629-7.
43. Szefer, P., Szefer, K., 1986. Some metals and their possible sources in rainwater of the southern Baltic coast, 1976 and 1978-1980. *Science of the Total Environment*, 57, 79-89.
44. Mendiguchía, C., Moreno, C., García-Vargas, M., 2007. Evaluation of natural and anthropogenic influences on the Guadalquivir River (Spain) by dissolved heavy metals and nutrients. *Chemosphere* 69, 1509–1517.
45. Malavolta, E. and M. F. Moraes. 2007. Níkel-from toxic to essential nutrient. *Better Crops With Plant Food* 91, 26-27.
46. Galán, E., Romero, A., 2008. Contaminación del suelo por metales pesados. Congreso Macla 10, 48-60
47. Galán, E., Fernández-Caliani, J. C., González, I., Aparicio, P., Romero, A., 2008. Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of South–West Spain. *Journal of Geochemical Exploration* 98, 89–106
48. Al-Khashman, Omar A., 2009. Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of Jordan. *Atmospheric Research*, 91, 1, 53-61.
49. Pacyna, J. M., Bartonova, A., Cornille, P., Maenhaut, W., 1989. Modelling of long-range transport of trace elements. A case study. *Atmospheric Environment (1967-1989)*, 23, 107-14.
50. Scudlark, J. R., Conko, K. M., Church, T. M., 1994. Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake Bay: CBAD study year 1 results. *Atmospheric Environment*, 28, 1487-98.
51. Duce, R. A., Hoffman, G. I., 1976. Atmospheric vanadium transport to the ocean. *Atmospheric Environment*, 10: 989-996.
52. García, R., del Torres, C., Padilla, H., Belmont, R., Azpra, E., Arcega-Cabrera, F., Báez, A., 2006. Measurement of chemical elements in rain from Rancho Viejo, a rural wooded area in the State of Mexico, Mexico. *Atmospheric Environment* 40, 6088–6100.
53. Hou, H., Takamatsu, T., Koshikawa M. K., Hosomi, M., 2005. Trace metals in bulk precipitation and throughfall in a suburban area of Japan. *Atmospheric Environment* 39, 3583–3595.
54. Al-Momani, I.F., 2003. Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources. *Atmospheric Environment* 37, 4507–4515
55. Williams, P.T., Radojevic, M., Clarke, A.G., 1988. Dissolution of trace metals from particles of industrial origin and its influence on the composition of rainwater. *Atmospheric Environment* 22, 1433-1442.
56. Molybdenum Statistics and Information». U.S. Geological Survey, 2007
57. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2011).<http://www.prtr-es.es/castellano/documentos/ar-arsenico-y-compuestos,15604,11,2007.html>



- 
58. Autoridad Portuaria de Sevilla (2011). [http://portal.apsevilla.com/wps/portal/puerto\\_es/directorioEmpresas\\_es?WCM\\_GLOBAL\\_CO NTEXT=/APS/puertosevilla/logistica/directorioempresas](http://portal.apsevilla.com/wps/portal/puerto_es/directorioEmpresas_es?WCM_GLOBAL_CO NTEXT=/APS/puertosevilla/logistica/directorioempresas)
  59. Huang, Qin, 2009. Characteristics of acid rain pollution for recent 10 years in an industrial area. *Huanjing Kexue Yu Guanli*, 34, 42-46.
  60. Pasha, G. S. M., Prasad, B. C. N., Shivashankara, G. P., 2008. Chemical composition of bulk precipitation during 2005 Southwest monsoon in Bangalore City, India. *Pollution Research*, 27, 83-86.
  61. Gietl, J.K., Lawrence, R., Thorpe, A. J., Harrison, R. M., 2010. Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road. *Atmospheric Environment* 44, 141-146.
  62. Sánchez de la Campa, A. M., 2004. Geoquímica del material particulado atmosférico de Huelva, Suroeste de España. Universidad de Huelva. Tesis doctoral.
  63. Lundgren, D.A., Paulus, H.J. The mass distribution of large atmospheric particles. *J. Air Pol. Con. Assoc.* 1979, 25, 12.
  64. Lundgren, P.A., Determination of particulate composition, concentration and size distribution changes with time. *Atmos. Environ.* 1971, 5, 645.
  65. Agencia Estatal de Meteorología. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2011) <http://www.aemet.es/es/eltiempo/prediccion/localidades>
  66. The Weather Channel (2011). <http://espanol.weather.com/>
  67. Fernández-Espinosa, A. J., Ternero-Rodríguez, M., 2004. Influence of rain and other meteorological parameters on trace metals in size fractionated particles in polluted urban atmosphere. *Idojárás. Quartely Journal of the Hungarian Meteorological Service*, 108, 1-20.



# **CONCLUSIONES FINALES**



Las conclusiones a las que se han llegado en esta Tesis Doctoral son las siguientes:

1. La red de muestreo diseñada y puesta en marcha ha permitido la obtención de muestras representativas de las distintas matrices ambientales (deposiciones húmeda, seca y total, y partículas totales en suspensión) en la zona de influencia mareal del Río Guadalquivir.
  - a. Se ha evaluado la idoneidad de la red, que ha constado de 6 puntos de muestreo en las márgenes del río desde Alcalá del Río (Sevilla) hasta Chipiona (Cádiz), recomendándose en algunos casos un cambio de ubicación de las mismas para estudios posteriores.
  - b. La modificación y optimización de los prototipos comerciales de captadores automáticos de agua de lluvia ha permitido la corrección del 'efecto de dilución' y la conservación de las muestras mediante refrigeración.
  - c. La intercomparación de los dispositivos de muestreo convencionales de partículas sedimentables y agua de lluvia ha sido satisfactoria.
2. Se han implementado, y validado en su caso, satisfactoriamente, las metodologías analíticas para la determinación de un total de 57 parámetros en las distintas matrices ambientales objeto del estudio.
  - a. Parámetros físico-químicos generales (5) en agua de lluvia.
  - b. Metales y metaloides trazas (25) mediante ICP-MS en agua de lluvia, partículas sedimentables (contenidos totales) y partículas en suspensión (contenidos totales y fracción soluble).
  - c. Compuestos orgánicos trazas (11) mediante GC-MS en agua de lluvia.

- d. Cationes y aniones mayoritarios inorgánicos y orgánicos (16) mediante cromatografía iónica, en agua de lluvia y en la fracción soluble de las partículas en suspensión, habiéndose validado la metodología con materiales de referencia certificados.
  
3. Se ha realizado un estudio espacial de las precipitaciones atmosféricas en el que se han caracterizado todos los puntos de muestreo en cuanto a las diferencias geográficas obtenidas en todos los parámetros medidos. Los puntos que más han destacado por sus mayores niveles han sido Sevilla por sus actividades urbanas y los puntos cercanos a la desembocadura, Chipiona y Trebujena.
  - a. La zona urbana de Sevilla ha destacado por presentar altas concentraciones en la mayoría de variables estudiadas, presentando los máximos más acusados respecto a las demás estaciones en metales como cobre, cinc y bario.
  
  - b. La zona marina se caracteriza por los máximos correspondientes al pH, conductividad eléctrica, potencial redox, sólidos disueltos, sulfato, cloruro, bromuro, sodio, magnesio y aluminio.
  
  - c. Las partículas sedimentables presentan mayores niveles de inmisión en la zona urbana y en la cercana a la desembocadura en la mayoría de metales y metaloides estudiados. Los metales níquel, estroncio y cinc presentan una evolución espacial similar en agua de lluvia y en partículas sedimentables.
  
4. El estudio de la evolución temporal de las precipitaciones atmosféricas ha permitido conocer la variación de los distintos parámetros durante un episodio de precipitación y durante todo el periodo estudiado. Así se ha encontrado que:
  - a. El estudio de la evolución temporal a lo largo de cada episodio individual de agua de lluvia ha establecido el grado de

enriquecimiento de los contaminantes con el tiempo en el que transcurre el episodio: se ha encontrado que todos los elementos alcanzan su máxima concentración en los primeros mililitros de lluvia que posteriormente va disminuyendo hasta llegar al momento de 'efecto de dilución' en el que las concentraciones acumuladas van disminuyendo por la acción del agua limpia que sigue cayendo.

- b. La evolución del agua de lluvia a lo largo de los más de dos años de muestreo ha mostrado un comportamiento general en el que la mayoría de parámetros presentaron concentraciones más altas en el segundo año de muestreo, debido a las menores precipitaciones registradas.
  - c. En cuanto a las variaciones estacionales del agua de lluvia, no se observa una tendencia definida, ya que aproximadamente la mitad de variables aparecen más altas en verano-otoño y la otra mitad en invierno-primavera. En cambio, las partículas sedimentables se caracterizan por presentar concentraciones significativamente más altas en verano-otoño.
5. El uso de herramientas quimiométricas avanzadas convenientemente modificadas, como es el SPCA, ha resultado ser de gran utilidad para la interpretación de los resultados obtenidos en el sistema ambiental complejo estudiado. Así, del estudio quimiométrico de la totalidad de muestras de precipitaciones atmosféricas recogidas pueden destacarse lo siguiente:
- a. Se han identificado las distintas fuentes de contaminantes, como han sido la fuente marina, la fuente terrígena, la fuente agrícola y de fabricación de productos fitosanitarios, distintas fuentes antropogénicas como son la industrial y el tráfico, así como distintas variantes de ellas, que aparecen tanto de forma pura como mezcladas.

- b. Se ha calculado el grado de contribución de las 3 fuentes principales (Agrícola-Suelos, Marina y Antropogénica-Combustión) en cada punto de muestreo. La agrupación de variables encontradas en cada fuente puede ser de utilidad a la hora de establecer trazadores de contaminación de las deposiciones atmosféricas.
  - c. En cuanto al fenómeno de transporte de la contaminación se ha encontrado que se ha identificado el transporte de los contaminantes desde Sevilla hacia su zona metropolitana, así como desde las zonas litorales a las interiores. No obstante, hay que resaltar que para el estudio del transporte de contaminantes a largas distancias y de la influencia de los grandes focos de emisión de contaminantes sobre las áreas circundantes sería necesaria una amplia red de muestreo, tanto en el espacio como en el tiempo.
  - d. En el caso de las partículas sedimentables, se han identificado dos fuentes principales: terrígena y antropogénica. La clasificación de las partículas sedimentables indica la escasa influencia que tiene el transporte de contaminantes sobre ellas.
  - e. Asimismo, el método SPCA ha permitido identificar y caracterizar las muestras interferentes de cada punto de muestreo que deben ser estudiadas y eliminadas antes de caracterizar las fuentes principales.
6. Se ha realizado un estudio de interacción entre las partículas atmosféricas en suspensión y el agua de lluvia.
- a. Los elementos bario, cinc, plomo y boro son los que experimentan un mayor porcentaje de eliminación tras los episodios de lluvia.
  - b. Sin embargo, los elementos que presentan mayores solubilidades son vanadio, níquel, arsénico, manganeso, cobalto, selenio y cobre, poniendo de manifiesto que en la eliminación de los contenidos metálicos influyen multitud de factores además de la solubilidad,



como son la distribución del tamaño de las partículas en suspensión totales.

- c. Se puede concluir que el análisis químico de las precipitaciones atmosféricas de agua de lluvia puede permitir determinar los contaminantes atmosféricos biodisponibles de forma más directa y menos compleja que con las partículas y gases del aire.



# **ANEXOS**



## ANEXO I

### INTERCOMPARACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS DE MUESTREO

En el apartado 2.4.1.2. del Capítulo II se describe el procedimiento llevado a cabo para realizar la intercomparación de los distintos dispositivos de muestreo utilizados. En este anexo se muestran los resultados obtenidos.

#### ➤ Muestreadores de deposición húmeda secuencial y acumulativos

En el caso de los dispositivos de muestreo de deposición húmeda, se recogieron 7 muestras con los tres muestreadores (secuencial, acumulativo automático y acumulativo manual), y se realizó la intercomparación de los mismos dos a dos, aplicando el test de Wilcoxon para valores emparejados, para determinar en qué casos existen diferencias significativas.

Al comparar los dos muestreadores acumulativos, el automático y el manual, se obtuvo que existen diferencias significativas en el volumen de muestra, la concentración de protones, la conductividad eléctrica, el rH y el catión amonio. En la Tabla AI.1 se muestran los resultados obtenidos al aplicar dicho test estadístico, en el caso de las variables que presentan diferencias significativas:

**Tabla AI.1.** Resultados test de Wilcoxon. Variables que presentan diferencias significativas.

WILCOXON MATCHED PAIRS TEST				
Diferencias significativas para $p < ,05000$				
VARIABLE	Valid N	T	Z	p-level
Volumen	7	0,00	2,366432	0,017961
H <sup>+</sup>	7	0,00	2,366432	0,017961
CE	7	0,00	2,366432	0,017961
rH	7	0,00	2,366432	0,017961
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7	0,00	2,366432	0,017961

Podemos observar que aparecen diferencias significativas en un número muy pequeño de variables, sólo en 5 de las 51 variables estudiadas. El volumen de muestra recogido presenta diferencias significativas entre los dos muestreadores estudiados, debido a que los diámetros del embudo colector y

de la boca del pluviómetro son muy diferentes (28 cm y 8,5 cm, respectivamente). El motivo de que presenten diferencias el resto de variables debe ser la falta de automatización en el caso del pluviómetro, que hace que permanezca abierto en todo momento y puedan caer partículas durante el muestreo. Observamos que las variables que presentan diferencias son algunos de los parámetros físico-químicos ( $H^+$ , conductividad eléctrica y rH), y uno de los cationes mayoritarios, el  $NH_4^+$ , no obteniendo diferencias en ningún caso para los metales traza.

El resto de variables presentaron valores de p-level superiores a 0,05, por lo que no existen diferencias significativas.

Al comparar el muestreador secuencial con el muestreador acumulativo automático, por un lado, y con el manual por otro, no se obtuvieron diferencias significativas en el caso de ninguna de las variables estudiadas.

A partir de los resultados obtenidos, podemos concluir que las muestras recogidas con los 3 dispositivos de muestreo de deposición húmeda pueden considerarse equivalentes, ya que sólo se encuentran diferencias significativas en 5 de las 51 variables estudiadas en el caso de la comparación entre los dos muestreadores acumulativos (automático y manual). En el caso de la comparación del muestreador secuencial con los dos muestreadores acumulativos no se encontraron diferencias significativas en ninguna de las variables analizadas.

No obstante, es importante señalar que la intercomparación de los dispositivos de muestreo ha sido realizada en la estación de muestreo de Sevilla, situada en la Facultad de Química, lo cual facilita la limpieza continua del pluviómetro, así como la rápida recogida lo más pronto posible una vez que finaliza el episodio de lluvia. En el caso de la utilización de estos muestreadores en otras estaciones más lejanas, suponemos que no deben ser equivalentes, ya que estos permanecen a la intemperie durante varios días, en los cuales pueden caer partículas atmosféricas, además de producirse cambios en la composición del agua de lluvia debido a las altas temperaturas.

➤ **Muestreadores de deposición seca “dry only” y “dry & wet”**

En el caso de las partículas sedimentables, realizamos la intercomparación entre el muestreador automático (“dry only”), que recoge por separado las partículas de deposición seca, y el muestreador manual estándar de partículas sedimentables (“dry & wet”), el cual recoge tanto las partículas de deposición seca, como el agua de lluvia, en el caso de los períodos húmedos.

Se determinaron los niveles de inmisión en 4 muestras recogidas con los dos muestreadores, no encontrándose diferencias significativas entre ambos. En la Tabla Al.2 se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla Al.2.** Resultados test Wilcoxon. Partículas sedimentables.

WILCOXON MATCHED PAIRS TEST				
Diferencias significativas para $p < ,05000$				
VARIABLE	Valid N	T	Z	p-level
Nivel inmisión	4	4,000000	0,365148	0,715001





---

## ANEXO II

### VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE CATIONES Y ANIONES POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA

En el apartado 3.4.1. del Capítulo II se describen las condiciones experimentales de la técnica de Cromatografía Iónica con detector de Conductividad Eléctrica, que ha sido empleada para la determinación de los cationes y aniones mayoritarios en el agua de lluvia y en la fracción soluble de las partículas en suspensión totales (TSP).

Ha sido realizada la validación de esta metodología para la determinación de cationes y aniones en el agua de lluvia, cuyo procedimiento y resultados se detallan en el presente anexo.

#### 1. Introducción

Un método analítico es un procedimiento que obtiene unos resultados a partir del análisis químico de muestras. Antes de ser usado, es necesario comprobar que dicho método cumple unos determinados requisitos que dependerán de la aplicación que se le quiere dar. Este proceso de verificación se conoce como validación y debe establecer las características de funcionamiento y las limitaciones del método, así como la identificar las influencias que pueden cambiar dichas características<sup>1</sup>.

Para la validación de una metodología hay que considerar diferentes parámetros de la misma<sup>2</sup>. Se pueden emplear varias herramientas, como son patrones y materiales de referencia certificados (CRM), blancos, muestras reales o el mismo empleo de tratamientos estadísticos.

Para comprobar la trazabilidad suele emplearse como herramienta de validación la aplicación de la metodología repetidas veces sobre diferentes muestras con concentración de analito conocida, para luego evaluar la recuperación. Esto puede hacerse sobre patrones y también sobre un CRM adecuado, presentando éste último la ventaja de contar con una matriz similar o igual a la de las muestras reales sobre las que luego se aplicará el método,

con lo que así se puede comprobar también la existencia de interferentes que nos provoquen errores en la cuantificación.

Cuando no existe un CRM adecuado a nuestras necesidades, pueden emplearse muestras reales dopadas con patrones, para así simular las condiciones de la matriz original.

Partiendo de la bibliografía existente y de la metodología establecida por este mismo Grupo de Investigación<sup>3</sup> se han estudiado los límites de detección y cuantificación de la técnica empleada, se ha estudiado la exactitud, precisión y veracidad empleando un CRM, y posteriormente se ha realizado un seguimiento exhaustivo de la estabilidad de la técnica, confeccionándose unas gráficas de control a partir de la cuantificación del patrón de recuperación.

## **2. Estudio de la linealidad y rango de trabajo**

Uno de los primeros pasos que hay que dar a la hora de comprobar la validez de una técnica analítica es estudiar la calibración que se emplea en la cuantificación instrumental de los analitos. En nuestro caso, el intervalo de calibración no ha sido el mismo para cada uno de los cationes y aniones estudiados, sino que éste fue adaptado a cada una de las concentraciones típicas, en función de las concentraciones encontradas en la bibliografía y de experiencias preliminares. Estos intervalos de calibración han oscilado entre los  $2 \mu\text{g l}^{-1}$  del primer punto de la calibración del  $\text{Li}^+$  y los  $5000 \mu\text{g l}^{-1}$  del último punto de las calibraciones del  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . En este apartado se va a comprobar la linealidad de este rango de trabajo.

La linealidad de una calibración frecuentemente se examina en términos del coeficiente de la desviación estándar relativa de la pendiente, estableciéndose el criterio de linealidad siempre que la desviación estándar relativa no sea mayor que el 5%. Es decir, este criterio implica que la linealidad debe ser igual o superior al 95%.

Estos criterios se han aplicado para cada una de las rectas de calibrado que se han empleado para la cuantificación de los cationes y aniones por cromatografía iónica. Los resultados obtenidos son muy similares en todos los

calibrados, por lo que en la Tabla AII.1 sólo se recogen a modo de ejemplo los correspondientes a uno de los calibrados.

**Tabla AII.1.** Parámetros correspondientes a un calibrado. Rango inferior.

Cationes y aniones	Intervalo de calibración ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Ecuación de la recta	r	Linealidad (%)
$\text{Li}^+$	2-20	$y=0,147x+0,728$	0,99920	96,0
$\text{Na}^+$	100-2000	$y=0,036x+1,940$	0,99999	99,7
$\text{NH}_4^+$	50-2000	$y=0,036x+0,330$	0,99878	96,5
$\text{K}^+$	100-1000	$y=0,017x-0,063$	0,99933	97,4
$\text{Ca}^{2+}$	200-5000	$y=0,034x-0,548$	0,99999	99,7
$\text{Mg}^{2+}$	10-1000	$y=0,071x+0,804$	0,99975	97,7
$\text{F}^-$	10-50	$y=0,110x+0,040$	0,99960	97,2
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	20-100	$y=0,007x+0,126$	0,99797	95,0
$\text{CHO}_2^-$	10-100	$y=0,032x+0,042$	0,99749	95,1
$\text{Cl}^-$	100-5000	$y=0,079x-6,030$	0,99962	98,1
$\text{NO}_2^-$	5-50	$y=0,041x-0,030$	0,99945	97,7
$\text{Br}^-$	5-50	$y=0,032x+0,032$	0,99869	96,4
$\text{NO}_3^-$	100-5000	$y=0,035x+0,171$	0,99950	97,8
$\text{PO}_4^{3-}$	10-100	$y=0,018x+0,022$	0,99841	96,0
$\text{SO}_4^{2-}$	200-5000	$y=0,046x+0,864$	0,999999	99,9
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	10-100	$y=0,035x+0,061$	0,99780	95,3

Como se puede comprobar en este ejemplo, la condición de linealidad se cumple en todos los casos, por lo que el rango de calibración puede ser considerado como lineal, y por tanto apto para su empleo en la cuantificación de los distintos cationes y aniones.

Los intervalos mostrados anteriormente son los correspondientes a las determinaciones de cationes y aniones en agua de lluvia. Éste es uno de los objetivos principales de nuestro estudio, y por ello serán las rectas de calibrado utilizadas tanto en la validación de la metodología, como en la determinación de cationes y aniones en dichas muestras. No obstante, estos intervalos de calibración fueron ampliados con objeto de conocer si se mantiene la linealidad,

y las rectas obtenidas serán las empleadas en el caso de las determinaciones analíticas en la fracción soluble de las partículas en suspensión totales, contenidos que resultan ser bastante más elevados.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla AII.2.

**Tabla AII.2.** Parámetros correspondientes a un calibrado. Rango ampliado.

Cationes y aniones	Intervalo de calibración ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Ecuación de la recta	r	Linealidad (%)
$\text{Li}^+$	2-100	$y=0,118x+0,925$	0,99752	96,8
$\text{Na}^+$	100-50000	$y=0,034x+4,639$	0,99999	99,8
$\text{NH}_4^+$	50-10000	$y=0,040x-3,647$	0,99909	98,1
$\text{K}^+$	100-10000	$y=0,017x+0,657$	0,99956	98,7
$\text{Ca}^{2+}$	200-50000	$y=0,032x+0,294$	0,99997	99,7
$\text{Mg}^{2+}$	10-5000	$y=0,062x+3,809$	0,99952	98,6
$\text{F}^-$	10-1000	$y=0,109x-0,965$	0,99897	98,0
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	20-5000	$y=0,007x+0,166$	0,99995	99,5
$\text{CHO}_2^-$	10-1000	$y=0,034x-0,113$	0,99977	98,9
$\text{Cl}^-$	100-100000	$y=0,098x-78,581$	0,99967	98,9
$\text{NO}_2^-$	5-200	$y=0,055x-0,416$	0,99454	95,3
$\text{Br}^-$	5-200	$y=0,031x-0,002$	0,99682	96,4
$\text{NO}_3^-$	100-50000	$y=0,048x-22,822$	0,99915	98,2
$\text{PO}_4^{3-}$	10-1000	$y=0,018x-0,054$	0,99987	99,3
$\text{SO}_4^{2-}$	200-50000	$y=0,061x-27,645$	0,99911	98,1
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	10-1000	$y=0,034x+0,023$	0,99966	98,8

Podemos observar que la buena linealidad se mantiene al ampliar el rango de trabajo. Estas últimas rectas de calibrado serán las empleadas para la determinación de los cationes y aniones presentes en los lixiviados de partículas en suspensión totales. No obstante, como hemos comentado anteriormente, las rectas correspondientes a la Tabla AII.1 (rango inferior) han sido las utilizadas en el caso de todos los estudios relativos a la validación, así como la determinación de los cationes y aniones en las muestras de agua de lluvia, ya que este rango se adapta mejor a las concentraciones de estos analitos presentes en el agua de lluvia.

De este modo, podemos concluir que todos los cationes y aniones estudiados cumplen el requisito de la linealidad, ya que ésta es superior al 95% en todos los casos, por lo que las rectas de calibrado pueden utilizarse para la cuantificación de las muestras.

### 3. Límites de detección y cuantificación

El límite de detección (LOD) de una técnica analítica podría definirse como la concentración mínima de analito que proporciona una señal significativamente distinta de la señal media que se obtiene tras la medida de varios blancos<sup>4</sup>. Si como sucede en la mayoría de técnicas analíticas, la señal aumenta cuando lo hace la concentración de analito, al obtenerse una señal mayor que la producida por la medida del blanco, podremos afirmar que hay analito presente en la muestra. En caso contrario, no se podrá decir que no hay analito presente en la muestra, sino que éste no ha sido detectado, a la vez que se ha de referir el límite de detección de la técnica empleada.

Por otro lado, el límite de cuantificación puede definirse como la concentración mínima de analito que puede ser determinada con exactitud y precisión.

Para calcular el límite de detección existen muchos criterios diferentes. Uno de los más extendidos y empleados en la bibliografía de química analítica es el que establece como límite de detección la concentración de analito que proporciona una señal neta igual a la señal del blanco más tres veces la desviación estándar del blanco. Es decir:

$$Y_{LOD} = Y_b + 3s_b$$

donde  $Y_{LOD}$  es la señal correspondiente al límite de detección,  $Y_b$  es la señal analítica que provoca el blanco y  $S_b$  es la desviación estándar del mismo.

De la misma forma, se puede definir el límite de cuantificación como la concentración de analito que produce una señal igual a la del blanco, más 10 veces su desviación estándar:

$$Y_{LOQ} = Y_b + 10s_b$$

A efectos prácticos se pueden calcular a partir de los datos obtenidos en la recta de regresión de la calibración, es decir, teniendo en cuenta la desviación estándar de la ordenada en el origen y la pendiente. De este modo, el cálculo de los límites de detección (LOD) y los límites de cuantificación (LOQ) pueden calcularse a partir de las siguientes ecuaciones:

$$LOD = \frac{3s_a}{b} \quad LOQ = \frac{10s_a}{b}$$

donde  $s_a$  es la desviación estándar de la ordenada en el origen, y  $b$  es la pendiente de la recta. En nuestro caso, calcularemos los LODs y LOQs de este modo, es decir, a partir de los datos de las rectas de calibrado.

En la Tabla All.3 se muestran los límites de detección y límites de cuantificación obtenidos para uno de los calibrados realizados, en la que podemos observar que los límites de detección y cuantificación obtenidos son lo suficientemente bajos como para permitirnos realizar las determinaciones de estos cationes y aniones en el agua de lluvia.

#### **4. Material de referencia certificado**

La validación de una metodología analítica nos debe conducir a asegurar la no existencia de errores sistemáticos en la determinación, y que por tanto, nos asegure la exactitud del método. Para concluir la veracidad de un método se tienen diferentes herramientas, siendo una de las más empleadas los materiales de referencias certificados (CRM).

**Tabla AII.3.** Límites de detección y cuantificación.

<b>CATIONES Y ANIONES</b>	<b>LOD (<math>\mu\text{g l}^{-1}</math>)</b>	<b>LOQ (<math>\mu\text{g l}^{-1}</math>)</b>
<b>Li<sup>+</sup></b>	1,6	5,5
<b>Na<sup>+</sup></b>	13,6	45,5
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	36,6	122
<b>K<sup>+</sup></b>	54,5	181,8
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	10,9	36,3
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	4,7	15,7
<b>F<sup>-</sup></b>	2,5	8,3
<b>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	10,9	36,4
<b>CHO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	10,5	35,1
<b>Cl<sup>-</sup></b>	228	761
<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	2,4	8,2
<b>Br<sup>-</sup></b>	3,8	12,6
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	46,8	156
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	8,4	28
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	2,34	7,8
<b>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	9,9	32,9

Estos materiales están constituidos por una matriz en la que están presentes unos analitos en concentración perfectamente conocida y estudiada. Para la validación de cada método, lo ideal es emplear un CRM compuesto por la misma matriz y los mismos analitos que las muestras sobre las que luego se aplicará el método propuesto. Los CRM se comercializan acompañados de un certificado de análisis en el que figuran los analitos cuantificados y el valor certificado del mismo, que se emplea como valor de referencia. Si al aplicar de manera repetida el método que se intenta validar sobre el CRM, se concluye que se acepta la hipótesis nula,  $H_0$ , es decir, no existen diferencias significativas respecto del CRM, se puede afirmar que el método es trazable, y que por tanto, al aplicar el método en condiciones iguales sobre muestras reales, los resultados que se arrojen de estos ensayos serán igualmente trazables. Además, los resultados obtenidos para la validación de la

trazabilidad también pueden emplearse para evaluar la incertidumbre del método.

En el mercado existe una gran variedad de CRMs. Para el caso concreto de los cationes y aniones en el agua de lluvia, el CRM elegido para realizar la validación ha sido el BCR-409. Este material de referencia consiste en una matriz de agua de lluvia artificial con un relativo nivel alto de electrolitos, viene en una ampolla de cuarzo, la cual contiene aproximadamente 100mL del material el cual fue previamente esterilizado con radiación gamma ( $^{60}\text{Co}$ , 25 kGy). Los métodos usados para su certificación, fueron los siguientes: conductimetría, coulombimetría, espectrometría atómica de emisión con plasma, polarografía de pulso diferencial, espectrometría de absorción atómica con llama, espectrometría atómica de emisión con llama, valoración, cromatografía iónica, espectrometría de masas con plasma inductivo acoplado, espectrometría de masas con dilución isotópica, potenciometría y por último espectrometría de absorción UV-Vis. En su certificación participaron 24 laboratorios europeos. En la siguiente tabla se presentan los valores certificados con sus incertidumbres para los distintos aniones y cationes analizados.

En la Tabla AII.4 se recogen los valores certificados, junto con su incertidumbre, para los aniones y cationes estudiados.

**Tabla AII.4.** Valores e incertidumbres certificados en el BCR-409.

<b>BCR-409</b>	Valor certificado (mg/L)	Incertidumbre (mg/L)
Calcio	0,621	0,012
Cloruro	4,006	0,070
Potasio	0,166	0,009
Magnesio	0,299	0,049
Sodio	1,906	0,028
Amonio	1,591	0,030
Nitrato	4,842	0,062
Sulfato	5,110	0,067



## 5. Estudio de la precisión

Para realizar este estudio, se ha analizado el material de referencia certificado, en 18 ocasiones. En la Tabla AII.5 podemos ver las concentraciones obtenidas para el CRM empleado, su valor medio y desviación estándar.

**Tabla AII.5.** Valores de los cationes y aniones ( $\text{mg l}^{-1}$ ) en el CRM BCR-409.

Repeticiones (n=18)	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
1	1,874	2,004	0,203	0,535	0,296	4,072	4,968	5,125
2	1,833	1,820	0,176	0,571	0,283	4,094	4,853	5,059
3	1,793	1,830	0,178	0,569	0,254	3,958	4,941	5,117
4	1,891	1,844	0,179	0,569	0,355	3,964	4,900	5,096
5	1,908	1,836	0,180	0,570	0,320	3,956	4,886	5,087
6	1,866	1,915	0,179	0,570	0,324	3,930	4,844	5,050
7	1,849	1,835	0,206	0,551	0,296	3,952	4,862	5,159
8	1,847	1,835	0,193	0,536	0,283	4,041	4,941	5,218
9	1,854	1,830	0,193	0,530	0,322	3,964	4,922	5,183
10	1,846	1,827	0,212	0,539	0,304	3,933	4,888	5,126
11	1,847	1,836	0,180	0,558	0,320	3,942	4,895	5,135
12	1,850	1,831	0,191	0,560	0,324	3,972	4,849	5,172
13	1,829	1,869	0,177	0,555	0,234	3,715	4,572	5,013
14	1,840	1,871	0,179	0,559	0,267	3,936	4,855	5,017
15	1,873	1,855	0,180	0,580	0,316	3,968	4,888	5,038
16	1,798	1,834	0,178	0,585	0,363	3,933	4,828	5,011
17	1,792	1,885	0,178	0,570	0,297	3,968	4,754	5,022
18	1,911	1,858	0,180	0,585	0,359	4,093	4,818	5,023
<b>Media</b>	<b>1,850</b>	<b>1,856</b>	<b>0,186</b>	<b>0,561</b>	<b>0,306</b>	<b>3,966</b>	<b>4,859</b>	<b>5,092</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0,035</b>	<b>0,044</b>	<b>0,011</b>	<b>0,017</b>	<b>0,035</b>	<b>0,083</b>	<b>0,088</b>	<b>0,066</b>

Los resultados obtenidos han sido evaluados con el criterio estadístico del test de Fisher y con el criterio de Hortwitz, que se detallan a continuación.

### a) Test de Fisher

Para realizar un correcto estudio estadístico de los resultados, en primer lugar se evalúa la incertidumbre del método propuesto a través del *test F de Fisher*<sup>5</sup> de dos colas. Para ello hay que calcular el parámetro *F* según la ecuación:

$$F_c = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

donde  $s_1$  y  $s_2$  son la desviación estándar de las medidas realizados sobre el CRM y la desviación estándar que ofrece el certificado, respectivamente. El valor  $F$  calculado ha de compararse con el tabulado, pudiéndose producir dos situaciones diferentes:

a) Si el valor  $F$  calculado es menor que el  $F$  tabulado ( $F_c < F_t$ ), se acepta la hipótesis nula, y se concluye que los valores comparados tienen incertidumbre significativamente iguales.

b) Si el valor  $F$  calculado es mayor que el  $F$  tabulado ( $F_c > F_t$ ) para el ensayo de dos colas, con un nivel de confianza del 95%, se rechaza la hipótesis nula, y se concluye que las incertidumbres, la que da el certificado y la obtenida tras los ensayos, son significativamente diferentes.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla AII.6.

**Tabla AII.6.** Test de Fisher de dos colas.

<b>Ión</b>	<b>F<sub>calc</sub> BCR-409</b>	<b>F<sub>tab</sub> (n<sub>1</sub>=18, n<sub>2</sub>=24)</b>	<b>H<sub>0</sub> BCR-409</b>
<b>Na<sup>+</sup></b>	1,53	2,21	Se acepta
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	2,16	2,21	Se acepta
<b>K<sup>+</sup></b>	1,58	2,21	Se acepta
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	2,00	2,21	Se acepta
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	1,98	2,21	Se acepta
<b>Cl<sup>-</sup></b>	0,71	2,21	Se acepta
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	2,00	2,21	Se acepta
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	1,04	2,21	Se acepta

A la vista de los resultados obtenidos tras la aplicación del test de Fisher, podemos concluir que los métodos comparados tienen incertidumbres significativamente iguales a los materiales de referencia certificados en todos los casos, a un nivel de confianza del 95%.

### **b) Criterio de Hortwitz**

Hortwitz propuso un modelo matemático<sup>6</sup>, que permite calcular la máxima desviación estándar permitida en un experimento en función de la

concentración. Horwitz dedujo una expresión para predecir el valor esperado para la desviación estándar relativa para la precisión intermedia a partir de la concentración de analito,  $c$  (en tanto por 1).

$$RSD_H = 2^{(1-0,5\log c)}$$

El valor de RSD obtenido se compara con el predicho por Horwitz ( $RSD_H$ ) mediante el parámetro Horrat<sup>7</sup>

$$Horrat = \frac{RSD_R}{RSD_H}$$

Si el valor del parámetro Horrat es igual o menor a 2 se puede decir que el método tiene valores aceptables de precisión intermedia.

En la Tabla AII.7 se muestran los resultados obtenidos al aplicar el criterio de Horwitz.

**Tabla AII.7. Criterio de Horwitz.**

Ión	%RSD BCR-409	%RSD <sub>H</sub> BCR-409	Horrat	Criterio
Na <sup>+</sup>	1,87	14,59	0,128	Preciso
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2,38	14,58	0,163	Preciso
K <sup>+</sup>	6,10	20,62	0,295	Preciso
Ca <sup>2+</sup>	3,02	17,46	0,172	Preciso
Mg <sup>2+</sup>	11,36	19,12	0,594	Preciso
Cl <sup>-</sup>	2,10	13,00	0,161	Preciso
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,81	23,26	0,077	Preciso
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,29	33,83	0,038	Preciso

En vista de los resultados obtenidos, podemos decir que el método es preciso en todos los casos, según el criterio de Horwitz.

## 6. Estudio de la veracidad

Una vez evaluada la precisión del método, llevaremos a cabo el estudio de la veracidad, que es la proximidad del valor promedio de la medida con el valor de referencia, la cual nos indicará si existe la presencia o ausencia de

errores sistemáticos. Se han obtenido experimentalmente las concentraciones de los distintos analitos, y éstas se comparan con los valores teóricos certificados.

Para evaluar la veracidad se ha empleado el criterio de la AOAC (Association of Official American Chemists<sup>8</sup>). Este criterio establece el intervalo óptimo dependiendo del nivel de concentración del analito. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla AII.8.

**Tabla AII.8.** Valores de recuperación y valores de la AOAC

<b>Ión</b>	<b>Recuperación BCR-409</b>	<b>Criterio de Aceptación de la AOAC</b>
<b>Na<sup>+</sup></b>	97,7%	80-115%
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	117,5%	75-120%
<b>K<sup>+</sup></b>	111,2%	75-120%
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	90,1%	75-120%
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	102,4%	75-120%
<b>Cl<sup>-</sup></b>	99,3%	80-115%
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	100,5%	80-115%
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	99,7%	80-115%

Como puede comprobarse, los valores medios de recuperación que se han obtenido para estos ensayos, están dentro del rango que la AOAC establece para los distintos rangos de concentraciones. Se puede afirmar, por tanto, que este criterio se cumple satisfactoriamente.

Tras la evaluación de los distintos parámetros, puede concluirse que la metodología analítica propuesta para la cuantificación de cationes y aniones en el agua de lluvia ha presentado buenos resultados en el caso de todos los parámetros evaluados, con lo cual dicha metodología ha sido validada.

---

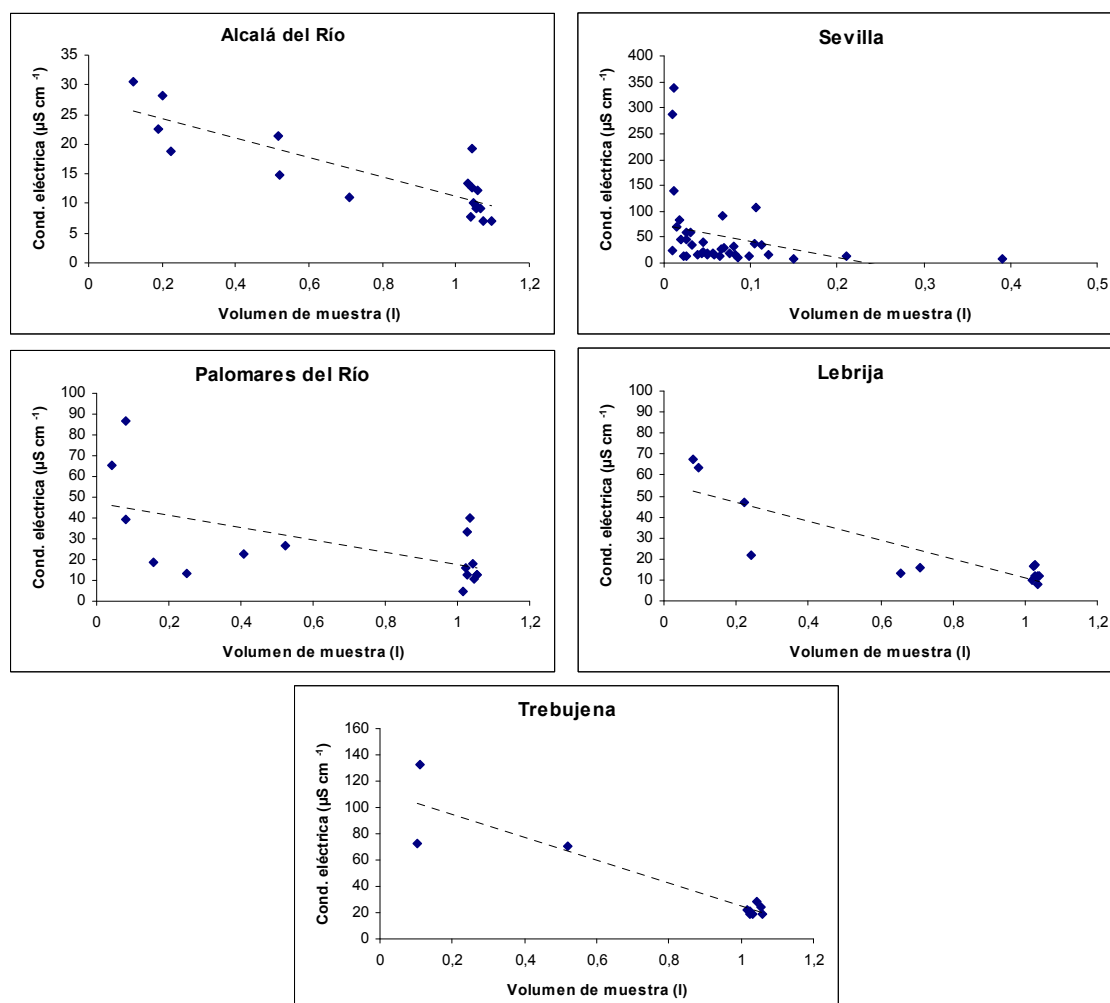
### ANEXO III

## RELACIÓN DEL VOLUMEN DE PRECIPITACIÓN CON LA CONCENTRACIÓN DE ANALITOS

En el apartado 3.1. del Capítulo III se realizó un estudio de la variación temporal de las concentraciones de analitos y de los parámetros físico-químicos que se produce a lo largo de un episodio de lluvia, estudio llevado a cabo con el muestreador secuencial. En dicho estudio comprobábamos cómo la mayoría de analitos experimentan una disminución de concentración a medida que transcurre el episodio de lluvia, detectándose de este modo las mayores concentraciones en los primeros volúmenes del mismo. Esto hace pensar que el volumen de precipitación y, por tanto, el volumen de muestra recogido, deben influir en la concentración de los analitos. Es decir, las muestras de menor volumen deben ser las más concentradas, mientras que al aumentar dicho volumen se produce un efecto de dilución, obteniendo concentraciones las más bajas.

Por otro lado, el muestreador secuencial permite recoger únicamente hasta los primeros 10 l m<sup>-2</sup>, como máximo. Este hecho nos hace pensar en la necesidad de ampliar este estudio al episodio de lluvia completo, con muestras de mayor volumen, para comprobar de este modo si se mantiene esta relación entre la concentración de los analitos y el volumen de muestra.

Para comprobar la relación existente entre el volumen de muestra recogido y la concentración de los analitos, realizamos en primer lugar la representación gráfica de la conductividad eléctrica frente al volumen de muestra, ya que podemos considerar que la conductividad es el parámetro físico-químico que está relacionado con las concentraciones de todos los analitos presentes en la muestra. Realizamos estas representaciones de manera individual para cada punto de muestreo, y lo hacemos con las muestras correspondientes al primer año de muestreo sistemático, es decir, las correspondientes al período Octubre 2006- Agosto 2007. Las representaciones obtenidas se muestran en la Figura AIII.1.



**Figura AIII.1.** Conductividad eléctrica frente al volumen de muestra.

Podemos observar cómo la conductividad eléctrica disminuye a medida que aumenta el volumen de muestra recogido. Comprobamos de este modo que se produce un efecto de dilución sobre la concentración de los analitos, disminuyendo los valores de dichos parámetros.

Puede llamarnos la atención el hecho de que en todos los puntos de muestreo el volumen de muestra máximo se encuentra alrededor de 1 litro, mientras que en Sevilla es de menos de 400 ml. Recordemos que en la estación de muestreo de Sevilla se realizó el muestreo sistemático con el muestreador acumulativo manual o pluviómetro, mientras que en el resto de estaciones se realizó con los muestreadores automáticos acumulativos, por lo que los volúmenes recogidos difieren bastante.

A continuación realizaremos la misma representación para el caso de algunos de los analitos mayoritarios presentes en el agua de lluvia. Para realizar estas representaciones elegimos la estación de muestreo de Sevilla, por dos motivos. Por un lado, se trata de la estación de muestreo en la cual el número de muestras recogidas fue mayor. Por otro lado, en este punto de muestreo, las muestras de agua de lluvia fueron recogidas con el muestreador manual o pluviómetro, el cual no tiene límite de capacidad (salvo que se superen los  $100 \text{ l m}^{-2}$  de precipitación en un mismo episodio de lluvia). En cambio, en el caso de los muestreadores automáticos acumulativos, el muestreo se realizó utilizando una botella de un litro de capacidad, desechándose el resto en caso de episodios de lluvia muy abundantes. Elegimos la estación de muestreo de Sevilla porque de este modo podemos realizar el estudio teniendo en cuenta el episodio de lluvia completo, sin desechar ningún volumen.

Las representaciones correspondientes a los aniones y cationes mayoritarios se muestran en la Figura AIII.2.

Podemos observar cómo la tendencia no es tan definida como en el caso de la conductividad eléctrica, pero sí se comprueba que los valores de concentraciones más elevados corresponden a las muestras con menor volumen y viceversa.

Comprobamos de este modo que el volumen de muestra recogido influye sobre las concentraciones de los analitos determinados, por lo que es necesario corregir las concentraciones determinadas si queremos realizar comparaciones entre distintas muestras de volúmenes muy diferentes. Para eliminar este efecto de influencia del volumen de muestra recogido, emplearemos las técnicas de normalización descritas en el apartado 4.1. del Capítulo II.

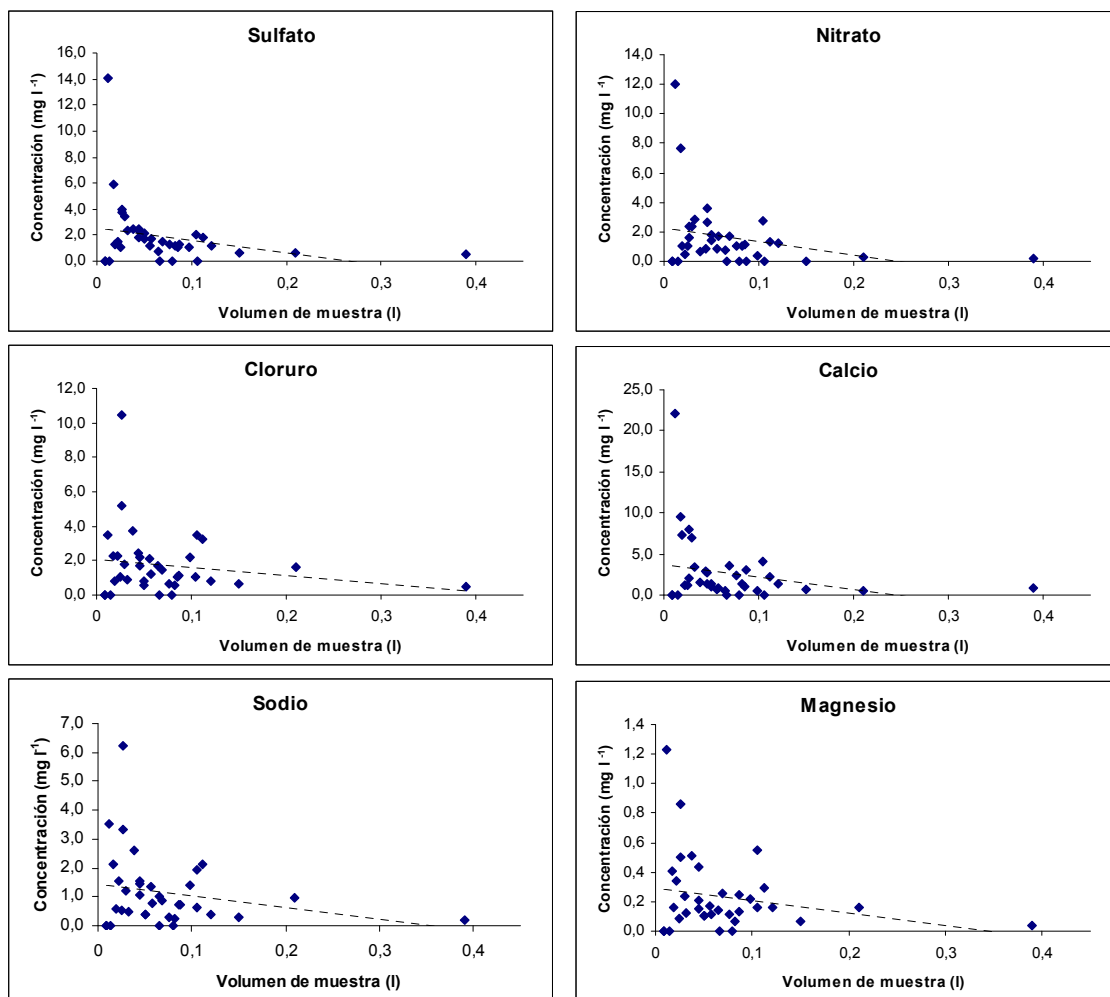


Figura AIII.2. Cationes y aniones mayoritarios frente al volumen de muestra.



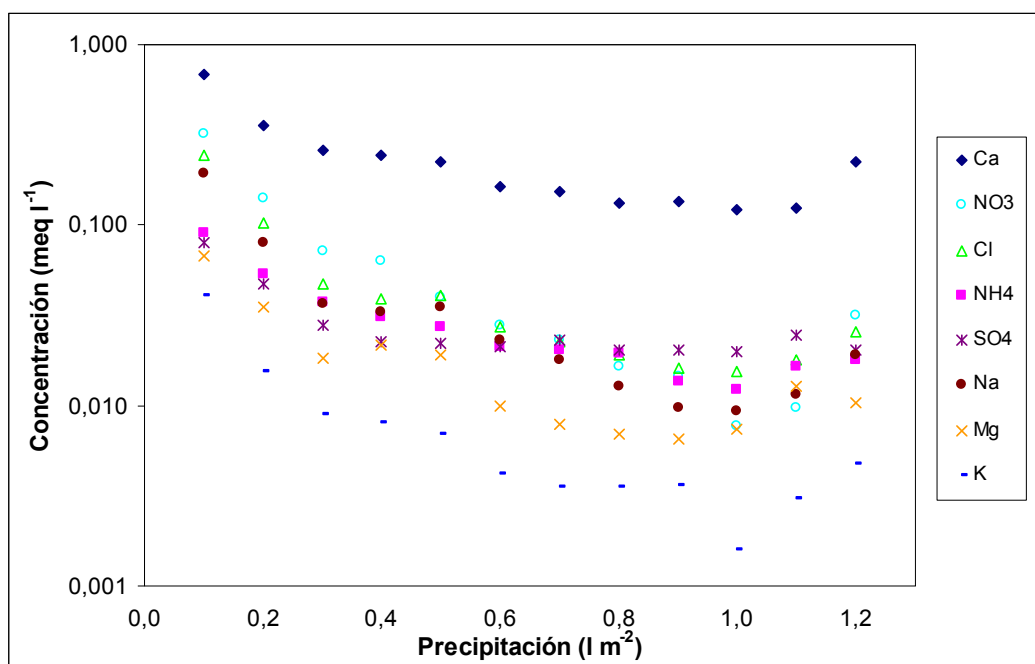
## ANEXO IV

### NEUTRALIZACIÓN DE LA ACIDEZ DEL AGUA DE LLUVIA

En el apartado 3.1. del Capítulo III obteníamos la variación de concentraciones de los distintos analitos y los parámetros fisico-químicos que se produce a medida que avanza un episodio de lluvia, con el muestreador secuencial.

Uno de los parámetros que presenta un gran interés es el pH, el cual se observa que aumenta a medida que se transcurre el episodio de lluvia, en los inicios del mismo. Estudiaremos en este apartado la evolución que experimenta el pH del agua de lluvia, así como la evolución y eficacia de los posibles agentes neutralizantes. Elegimos para ello los resultados correspondientes al episodio número 50, del día 23 de Mayo de 2007, recogido con el muestreador secuencial.

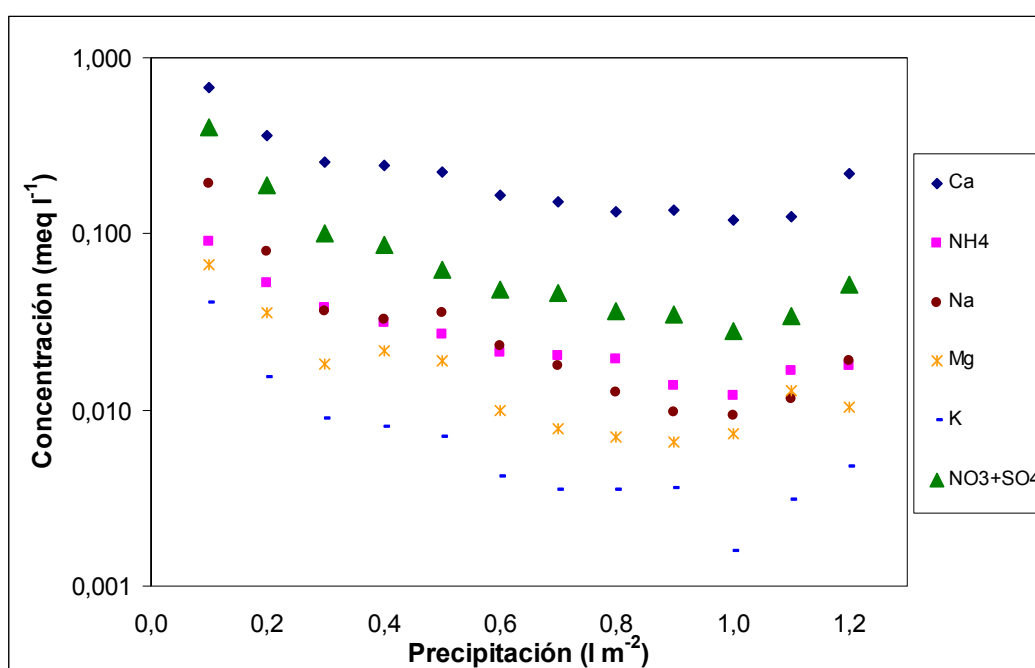
En primer lugar, representamos la variación de los principales cationes y aniones presentes en el agua de lluvia;  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{K}^+$ . Realizamos las representaciones expresando las concentraciones de aniones y cationes en miliequivalentes  $\text{litro}^{-1}$ , para de este modo estudiar los procesos de neutralización. La representación obtenida es la siguiente:



**Figura AIV.1.** Evolución de los cationes y aniones mayoritarios.

Podemos observar que las mayores concentraciones corresponden al calcio, seguido de nitrato, cloruro y sulfato, y correspondiendo las menores concentraciones al potasio.

La lluvia ácida se atribuye a los aniones nitrato y sulfato principalmente, por lo que representamos a continuación la suma de estos dos aniones, junto con los distintos cationes que pueden actuar como agentes neutralizantes, para conocer el efecto que producen. La gráfica obtenida es la mostrada en la Figura AIV.2.



**Figura AIV.2.** Evolución de los cationes mayoritarios y ( $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ ).

De este modo visualizamos las relaciones de concentraciones existentes entre la suma de nitrato y sulfato, y los cationes que pueden neutralizarlos. Observamos de nuevo que el calcio es el catión más abundante, siendo el único que aparece en mayor concentración que la suma de nitrato y sulfato.

Representamos a continuación los  $\text{meq l}^{-1}$  de cada uno de los cationes frente a los  $\text{meq l}^{-1}$  de la suma de nitrato y sulfato, para conocer cuáles ejercen un mayor poder neutralizante:

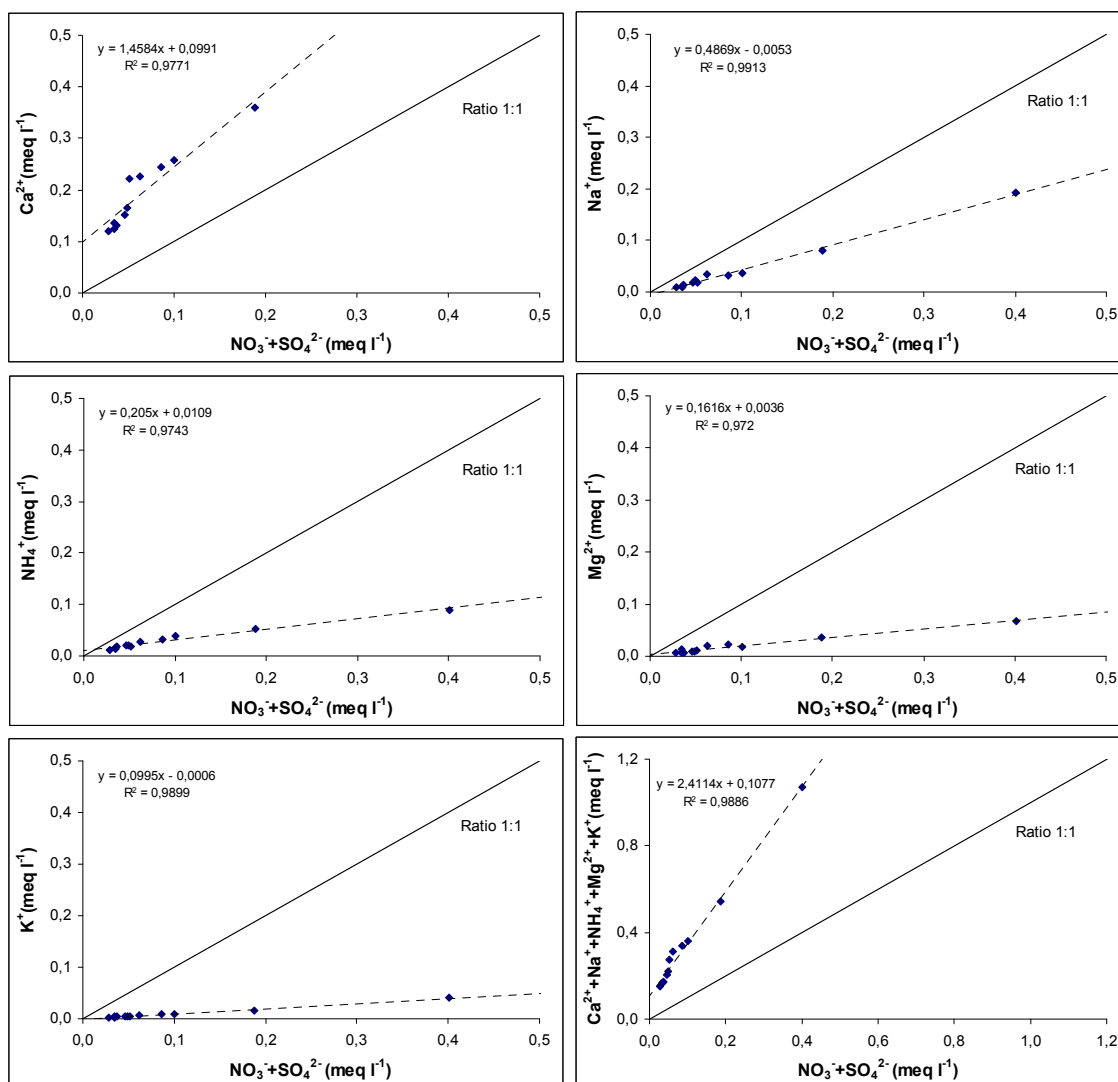
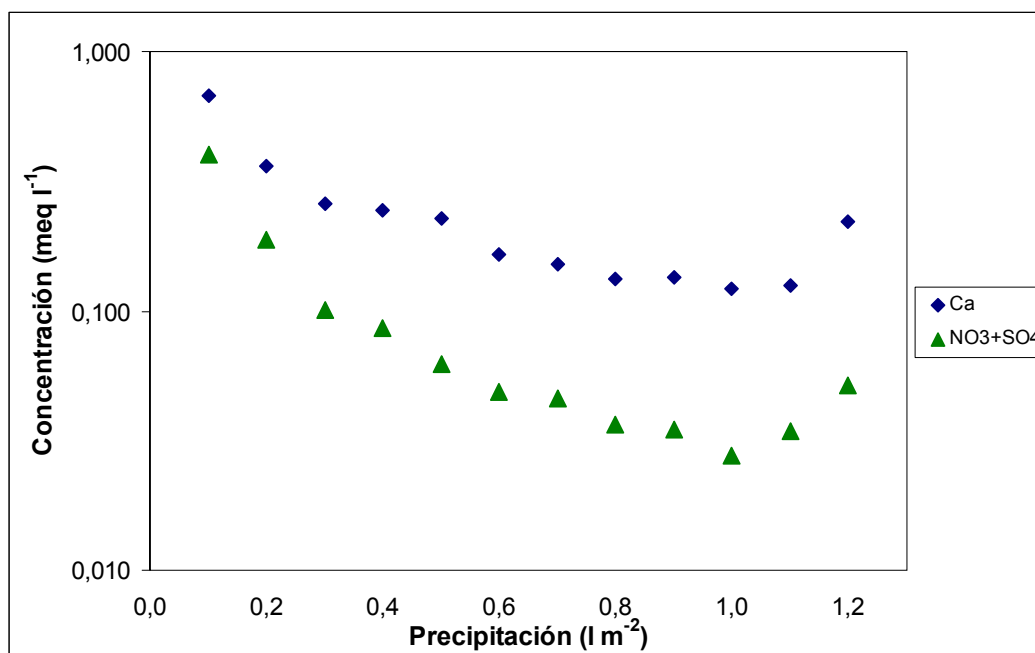


Figura AIV.3. Ratios entre cationes y  $(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ .

Comprobamos de este modo que el catión calcio es el mayor agente neutralizante, ya que tiene un ratio superior a 1:1, lo que indica que hay más equivalentes de calcio que la suma de nitrato y sulfato. El resto de cationes presentan un ratio inferior a 1:1, siendo el orden decreciente de efecto neutralizante el siguiente:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ .

A continuación se representan las variaciones de concentración experimentadas en el catión  $\text{Ca}^{2+}$ , una vez conocido que es el principal agente neutralizante, y la suma de los aniones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , principales agentes acidificantes. El resultado se muestra en la Figura AIV.4.



**Figura AIV.4.** Evolución del calcio y ( $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ ).

Tras obtener esta representación, observamos que a medida que avanza el episodio de lluvia, la diferencia de concentraciones entre el catión calcio y la suma de los aniones nitrato y sulfato está más acentuada, resultado que concuerda con el hecho de que el pH del agua de lluvia aumente progresivamente en los primeros volúmenes del episodio.

Estos resultados son similares a los obtenidos por otros autores en el Norte de España<sup>9</sup>. Estos estudios han demostrado que los procesos de eliminación vienen determinados por las propiedades de las partículas, como el tamaño de la partícula y la solubilidad, así como las características de la precipitación. Otros factores como la disponibilidad de las partículas y la distribución vertical pueden determinar la importancia relativa de los diferentes procesos de eliminación durante un evento. Otro dato importante a tener en cuenta es que entre el 40 y el 80% de la deposición de los iones mayoritarios ocurre en los dos primeros 2 mm.

A pesar de la mayor presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  en las partículas atmosféricas en suspensión, la eliminación de los carbonatos y sulfatos de calcio al principio del evento de lluvia es más eficaz debido a que la eliminación por procesos de lavado se produce más fácilmente en el caso de las partículas

más gruesas<sup>10 11</sup> mientras que la eliminación de las partículas acumuladas en la fracción de tamaño 0,05-1  $\mu\text{m}$  es bastante más ineficiente.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- 1 The fitness for purpose of analytical methods. A laboratory guide to method validation and related topics. EURACHEM, LGC, Teddington, UK 1998. <http://www.eurachem.org/guides/valid.pdf>.
2. Barwick, V., Burke, S., Lawn, R., Roper, P., Walter, R., 2001. Application of referent materials in analytical chemistry. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK. ISBN 0-85404-448-5.
3. Fernández Álvarez, F., 2003. Determinación de arsénico y metales pesados en partículas atmosféricas respirables de la ciudad de Sevilla bajo el nuevo enfoque de las directivas europeas de calidad del aire ambiente. Tesis Doctoral. Departamento de Química Analítica. Facultad de Química, Universidad de Sevilla.
4. Ramis Ramos, G., García Álvarez-Coque, M.C., 2001. Quimiometría. Editorial Síntesis, ISBN: 84-7738-904-7.
5. Miller, J. N., Miller, J. C. Estadística y quimiometría para química analítica. Prentice Hall, Madrid, 2002.
6. W. Horwitz. Evaluation of Analytical Methods used for regulations of foods and drugs. Analytical Chemistry, 1982, 54, 67A-76A.
7. R. Wood. How to validate analytical methods. Trends in Analytical Chemistry, 1999, 18, 624-632.
8. AOAC International. Method Validation Program (OMA/PVM Department), including Appendix D: Guidance for collaborative study procedures to validate characteristics of a method of analysis, 2000
9. Alastuey, A., Querol, X., Chaves, A., Lopez-Soler, A., Ruiz, C.R., 2001. Wet-only sequential deposition in a rural area in north-eastern Spain. Tellus, 53B, 40-52.
10. Pratt, G. C., Krupa, S. V., 1985. Aerosol chemistry in Minnesota and Wisconsin and its relation to rainfall chemistry. Atmospheric Environment (1967-1989), 19, 961-71.
11. Junge, C. E., 1963. Global exchange processes in the atmosphere by natural and artificial tracers. Journal of Geophysical Research, 68, 3849-56.



## **ANEXO V**





**Tabla AV.1.** Parámetros generales. Agua de lluvia.

PUNTO DE MUESTREO	MUESTRA	FECHA DE RECOGIDA	PRECIPITACIÓN (1 m <sup>-2</sup> )	VOLUMEN (ml)	[H <sup>+</sup> ] (mol l <sup>-1</sup> )	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (μS cm <sup>-1</sup> )	POTENCIAL RÉDOX (mV)	rH	SÓLIDOS DISUELTOS (mg l <sup>-1</sup> )
ALCALÁ DEL RÍO	AL01O	19/10/2006	25	1056	2,28E-06	13,17	301,95	28,49	4,66
	AL02O	27/10/2006	112	1068	2,31E-06	12,58	304,95	28,58	4,39
	AL03N	10/11/2006	51	1098	4,73E-07	9,95	302,95	29,89	3,55
	AL04N	23/11/2006	2	1074	4,29E-07	9,74	291,10	29,57	3,55
	AL05N	28/11/2006	39	1042	6,01E-07	10,51	300,61	29,60	3,94
	AL06D	04/12/2006	3	710	2,62E-07	10,11	302,95	30,40	5,61
	AL07D	19/12/2006	15	1054	8,20E-07	12,48	314,61	29,81	4,60
	AL08E	24/01/2007	7	200	1,66E-07	7,36	321,29	31,43	14,53
	AL09F	02/02/2007	25	1032	7,73E-07	18,04	324,95	30,22	6,85
	AL10F	20/02/2007	42	1048	1,67E-06	13,84	309,96	29,04	5,04
	AL11Z	20/03/2007	22	522	1,43E-07	10,00	269,61	29,78	7,58
	AL12Z	28/03/2007	3	190	4,10E-08	5,55	279,61	31,21	11,59
	AL13B	03/04/2007	17	1058	1,36E-06	16,87	267,19	27,74	6,17
	AL14B	17/04/2007	36	1044	2,24E-06	17,23	273,86	27,54	6,27
	AL15Y	08/05/2007	56	1044	2,51E-07	26,31	261,93	29,03	10,00
	AL16Y	29/05/2007	25	518	1,61E-07	14,41	294,44	30,54	11,03
	AL17J	15/06/2007	3	224	3,17E-08	5,49	263,09	30,86	9,74
	AL18J	28/06/2007	0	120	1,50E-08	4,76	301,69	32,84	15,77
	AL19N	05/12/2007	66	536	2,65E-07	8,51	296,87	30,18	6,25
	AL20D	28/12/2007	14	406	8,19E-08	18,71	302,77	31,41	18,31
	AL21E	04/01/2008	40	216	1,45E-07	8,67	346,77	32,43	15,88
	AL22E	16/01/2008	12	316	1,92E-07	11,96	276,92	29,77	14,98
	AL23F	06/02/2008	2	60	2,02E-08	4,02	294,51	32,34	26,62
	AL24F	20/02/2008	43	512	2,46E-08	12,83	292,18	32,09	9,96
	AL25F	25/02/2008	30	150	2,44E-08	3,91	314,30	32,86	10,35
	AL26B	21/04/2008	204	2258	2,60E-07	78,04	343,40	31,80	13,74
	AL27Y	20/05/2008	14	108	3,48E-08	11,93	354,00	33,92	43,93
	AL28J	18/06/2008	43	2374	1,29E-06	44,68	357,84	30,91	7,42
	AL29O	06/10/2008	47	636	4,36E-08	29,48	349,48	33,56	18,44
	AL30N	05/11/2008	54	134	1,72E-09	13,55	346,00	36,25	40,24

**Tabla AV.1. (Cont.)** Parámetros generales. Agua de lluvia.

PUNTO DE MUESTREO	MUESTRA	FECHA DE RECOGIDA	PRECIPITACIÓN (l m <sup>-2</sup> )	VOLUMEN (ml)	[H <sup>+</sup> ] (mol l <sup>-1</sup> )	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (μS cm <sup>-1</sup> )	POTENCIAL RÉDOX (mV)	rH	SÓLIDOS DISUELTOS (mg l <sup>-1</sup> )
ALCALÁ DEL RÍO	AL31D	12/12/2008	20	114	7,21E-08	4,89	351,00	33,18	16,98
	AL32E	15/01/2009	26	426	2,87E-08	6,44	352,63	34,04	6,01
SEVILLA	SE04SM	13/09/2006	-	87	1,14E-04	62,00	310,54	25,39	6,39
	SE06SM	21/09/2006	-	69	3,43E-06	25,54	322,88	28,86	8,84
	SE07SM	23/09/2006	-	44	1,26E-06	10,47	325,21	29,81	5,72
	SE08OM	16/10/2006	92	86	9,79E-07	11,65	319,21	29,82	3,30
	SE09OM	18/10/2006	10	65	8,12E-07	11,14	329,88	30,35	4,19
	SE10OM	19/10/2006	44	26	7,10E-07	20,08	331,88	30,53	19,12
	SE12OM	23/10/2006	13	38	4,04E-07	8,64	334,21	31,10	5,61
	SE14OM	25/10/2006	35	98	1,51E-06	18,17	315,88	29,33	4,51
	SE15OM	26/10/2006	20	22	7,74E-07	3,49	338,88	30,70	3,66
	SE17NM	02/11/2006	18	76	9,49E-07	19,64	334,88	30,39	6,37
	SE18NM	07/11/2006	26	121	1,23E-06	26,71	324,88	29,82	5,45
	SE20NM	16/11/2006	29	150	4,16E-07	16,49	303,88	30,03	2,73
	SE21NM	24/11/2006	2	14	8,97E-07	12,72	330,21	30,27	22,22
	SE22NM	25/11/2006	46	210	9,16E-07	37,37	324,54	30,06	4,42
	SE23DM	02/12/2006	18	80	5,16E-06	34,00	322,54	28,49	10,09
	SE24DM	05/12/2006	18	66	5,62E-07	23,22	328,21	30,61	8,75
	SE25EM	22/01/2007	11	50	9,03E-07	10,78	326,28	30,13	5,24
	SE26EM	28/01/2007	27	112	2,25E-06	51,26	315,61	28,97	11,30
	SE27EM	30/01/2007	6	25	3,19E-07	4,75	332,61	31,25	4,65
	SE28FM	03/02/2007	21	82	1,13E-06	16,94	311,95	29,44	5,06
	SE29FM	08/02/2007	16	45	1,60E-06	13,26	327,95	29,70	7,08
	SE30FM	09/02/2007	0	9	2,54E-08	2,96	232,93	30,02	8,23
	SE31FM	16/02/2007	9	26	1,41E-06	15,50	317,61	29,45	14,48
SE32FM	20/02/2007	14	58	1,54E-06	12,55	331,28	29,84	5,19	
SE33FM	22/02/2007	17	56	9,73E-07	14,51	329,28	30,17	6,34	
SE34ZM	17/03/2007	1	106	3,03E-08	147,30	368,00	34,52	34,84	
SE35ZM	26/03/2007	2	9	2,46E-09	33,70	223,60	31,72	93,88	
SE36ZM	26/03/2007	1	19	1,71E-08	11,30	231,60	30,32	14,90	
SE38ZM	31/03/2007	8	30	3,36E-08	23,02	250,60	30,38	19,23	

**Tabla AV.1. (Cont.)** Parámetros generales. Agua de lluvia.

PUNTO DE MUESTREO	MUESTRA	FECHA DE RECOGIDA	PRECIPITACIÓN (l m <sup>-2</sup> )	VOLUMEN (ml)	[H <sup>+</sup> ] (mol l <sup>-1</sup> )	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (μS cm <sup>-1</sup> )	POTENCIAL RÉDOX (mV)	rH	SÓLIDOS DISUELTOS (mg l <sup>-1</sup> )
SEVILLA	SE39BM	03/04/2007	7	45	1,08E-07	22,91	251,60	29,40	12,74
	SE41BM	06/04/2007	1	17	1,44E-08	18,67	247,60	31,02	27,53
	SE43BM	11/04/2007	6	32	1,00E-07	14,72	232,60	28,81	11,50
	SE44BM	12/04/2007	14	50	3,13E-07	12,17	262,60	28,86	6,05
	SE45BM	21/04/2007	3	12	6,69E-09	21,74	267,19	32,36	45,42
	SE47YM	02/05/2007	90	390	1,82E-06	39,36	272,59	27,67	2,49
	SE50YM	23/05/2007	15	105	1,37E-07	51,08	301,44	30,91	12,19
	SE53JM	15/06/2007	0	68	3,62E-08	81,45	363,00	34,19	30,03
	SE55GM	25/08/2007	7	12	1,35E-08	52,94	327,44	33,83	110,59
	SE57SM	11/09/2007	1	8	3,09E-09	19,41	329,11	35,16	60,83
	SE58SM	12/09/2007	7	30	2,14E-08	18,99	331,44	33,56	15,86
	SE60OM	02/10/2007	23	58	8,19E-08	29,45	336,78	32,58	12,72
	SE61OM	24/10/2007	6	28	7,59E-08	10,15	328,11	32,35	9,07
	SE62NM	20/11/2007	18	260	1,16E-06	39,97	321,78	29,76	3,82
	SE65DM	20-25/12/07	13	58	4,61E-08	33,57	327,10	32,75	14,51
	SE67EM	2,3/01/08	18	124	3,29E-07	21,18	333,10	31,25	4,26
	SE74FM	17/02/2008	10	40	8,82E-09	40,47	283,51	32,68	25,36
	SE75FM	18-19/02/08	6	154	8,52E-07	26,91	281,18	28,63	4,33
	SE76FM	19/02/2008	0	9	3,45E-08	2,27	267,18	30,93	6,29
	SE77FM	20/02/2008	12	62	2,54E-07	17,89	283,51	29,76	7,20
	SE78FM	23/02/2008	28	120	3,18E-07	13,87	321,63	30,88	2,87
	SE80ZM	19,20/03/08	38	140	1,26E-07	61,76	237,30	28,78	11,05
	SE81BM	07/04/2008	6	32	1,67E-08	56,07	352,33	34,50	43,93
	SE82BM	8,9/04/08	76	280	6,12E-08	80,31	358,00	33,56	7,19
	SE83BM	10/04/2008	37	48	3,07E-08	43,54	365,00	34,40	22,74
	SE84BM	17/04/2008	8	68	1,10E-07	36,52	361,00	33,16	13,45
SE85BM	18/04/2008	18	64	1,18E-07	29,85	364,00	33,20	11,68	
SE86BM	19,20/04/08	56	206	5,42E-07	69,77	357,00	31,64	8,47	
SE87YM	17,18/05/08	7	20	6,99E-09	32,34	354,00	35,31	40,54	
SE88YM	22-25/05/08	26	64	2,20E-08	26,61	358,00	34,45	10,42	
SE89OM	10-14/10/08	17	106	2,28E-08	123,74	344,00	33,94	29,27	

**Tabla AV.1.** (Cont.) Parámetros generales. Agua de lluvia.

PUNTO DE MUESTREO	MUESTRA	FECHA DE RECOGIDA	PRECIPITACIÓN (l m <sup>-2</sup> )	VOLUMEN (ml)	[H <sup>+</sup> ] (mol l <sup>-1</sup> )	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (μS cm <sup>-1</sup> )	POTENCIAL RÉDOX (mV)	rH	SÓLIDOS DISUELTOS (mg l <sup>-1</sup> )
SEVILLA	SE90OM	17-20/10/08	9	35	7,14E-08	9,41	358,00	33,43	6,73
	SE91OM	22/10/2008	18	86	2,28E-07	10,30	442,00	35,32	2,98
	SE92OM	27/10/2008	10	38	1,30E-06	2,54	389,00	31,98	1,37
	SE93NM	31-3/11/08	8	36	1,89E-07	6,95	387,00	33,59	4,79
	SE94DM	01/12/2008	2	44	1,98E-07	12,43	379,00	33,27	7,04
	SE95DB	10/12/2008	9	52	2,34E-07	19,82	370,00	32,81	9,46
	SE96DM	13/12/2008	13	48	3,90E-07	12,93	365,00	32,20	6,68
	SE97DM	29/12/2008	19	84	4,98E-07	15,28	367,00	32,05	4,51
	SE98EM	07/01/2009	38	240	4,64E-07	48,45	363,00	31,98	5,04
PALOMARES DEL RÍO	PA01O	16/10/2006	97	1052	1,58E-06	22,21	287,88	28,32	4,15
	PA02O	23/10/2006	45	1028	1,67E-06	55,32	305,21	28,87	10,74
	PA03O	31/10/2006	59	1044	1,90E-06	30,32	289,21	28,21	5,73
	PA04N	03/11/2006	33	1048	6,94E-07	17,98	297,88	29,38	3,41
	PA06N	28/11/2006	39	1052	9,19E-07	21,48	299,54	29,20	4,06
	PA08E	25/01/2007	10	524	5,33E-07	22,92	317,96	30,30	8,75
	PA09E	29/01/2007	30	1036	3,16E-06	67,49	306,61	28,37	12,92
	PA10F	02/02/2007	17	158	1,09E-05	4,73	329,96	28,10	1,18
	PA11F	09/02/2007	36	1022	5,34E-07	26,21	305,29	29,87	5,13
	PA12Z	01/03/2007	32	406	7,13E-07	14,90	312,61	29,87	7,27
	PA13Z	27/03/2007	6	250	1,95E-07	5,35	283,28	29,98	4,26
	PA14B	17/04/2007	29	1028	2,22E-06	20,90	287,52	28,01	3,95
	PA15Y	08/05/2007	54	1016	1,63E-06	7,87	277,93	27,95	1,45
	PA16Y	29/05/2007	0	43	6,99E-09	4,57	290,44	33,12	21,44
	PA17J	12/06/2007	2	80	4,02E-09	11,29	265,75	32,75	28,46
	PA18J	18/06/2007	1	82	2,35E-08	5,22	272,75	31,46	12,82
	PA19N	12/12/2007	88	508	2,46E-07	12,91	298,54	30,31	5,09
	PA20D	27/12/2007	20	512	1,91E-07	19,56	283,77	30,02	7,68
	PA21E	03/01/2008	38	120	7,08E-08	4,45	307,44	31,69	7,43
	PA22E	16/01/2008	6	150	1,09E-07	7,92	232,59	28,74	10,59
PA23F	06/02/2008	20	130	5,03E-08	10,09	296,51	31,61	15,62	
PA24F	26/02/2008	65	2410	8,84E-07	47,52	311,25	29,63	3,95	

**Tabla AV.1. (Cont.)** Parámetros generales. Agua de lluvia.

PUNTO DE MUESTREO	MUESTRA	FECHA DE RECOGIDA	PRECIPITACIÓN (l m <sup>-2</sup> )	VOLUMEN (ml)	[H <sup>+</sup> ] (mol l <sup>-1</sup> )	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (μS cm <sup>-1</sup> )	POTENCIAL RÉDOX (mV)	rH	SÓLIDOS DISUELTOS (mg l <sup>-1</sup> )
PALOMARES DEL RÍO	PA25Z	03/04/2008	59	514	3,21E-07	12,09	356,98	32,09	4,70
	PA26B	22/04/2008	161	512	1,50E-07	20,25	358,54	32,80	7,95
	PA27Y	20/05/2008	10	238	1,63E-07	14,04	355,48	32,62	11,85
	PA28J	17/06/2008	11	492	6,43E-07	10,11	353,11	31,35	4,05
	PA29L	30/07/2008	5	478	3,18E-08	65,19	314,03	32,62	27,50
	PA30O	02/10/2008	58	494	2,53E-07	12,74	330,23	31,37	5,16
	PA31N	05/11/2008	60	2372	1,63E-07	128,49	319,80	31,40	10,92
	PA32D	12/12/2008	35	114	2,52E-08	3,44	329,00	33,34	6,07
	PA33E	15/01/2009	38	142	2,44E-08	2,39	334,00	33,54	3,38
LEBRIJA	LE01O	20/10/2006	74	2254	4,49E-06	37,21	298,61	27,79	6,67
	LE02N	15/11/2006	106	1034	1,12E-06	10,23	303,28	29,15	4,01
	LE03N	22/11/2006	50	1028	1,64E-06	15,13	305,28	28,89	5,98
	LE04D	05/12/2006	56	1040	2,04E-06	15,12	303,61	28,64	5,85
	LE05D	15/12/2006	20	710	1,35E-06	13,57	289,61	28,52	7,79
	LE06F	01/02/2007	71	1034	1,45E-06	15,05	294,61	28,63	5,94
	LE07F	23/02/2007	36	1018	9,05E-07	12,60	289,95	28,88	5,09
	LE08Z	23/03/2007	1	224	1,52E-08	13,00	282,95	32,18	24,48
	LE09Z	28/03/2007	14	654	9,29E-07	10,49	246,27	27,35	6,56
	LE10B	17/04/2007	30	1026	2,82E-06	21,75	279,86	27,54	8,54
	LE11Y	09/05/2007	45	1024	7,46E-07	20,88	291,59	29,10	8,50
	LE12Y	28/05/2007	2	240	1,31E-07	6,39	291,44	30,61	11,16
	LE13J	12/06/2007	4	82	1,70E-08	6,78	275,75	31,84	34,86
	LE14J	29/06/2007	3	94	5,48E-08	7,33	309,69	31,99	32,85
	LE15N	29/11/2007	26	520	2,70E-07	13,04	326,86	31,20	10,51
	LE16E	17/01/2008	46	516	3,88E-08	14,34	206,26	28,73	11,72
	LE17F	27/02/2008	51	2330	5,75E-07	36,07	300,63	29,64	6,50
	LE18Z	31/03/2008	11	458	6,45E-07	8,40	320,11	30,21	7,53
	LE19	21/04/2008	149	754	6,92E-08	26,76	335,66	32,69	14,97
	LE20J	04/06/2008	26	254	6,16E-07	4,85	345,93	31,14	7,70
TREBUJENA	TR01N	22/11/2006	42	1060	2,11E-06	24,75	292,28	28,22	9,57
	TR02D	05/12/2006	24	1042	2,65E-06	36,93	294,61	28,11	14,60

**Tabla AV.1. (Cont.)** Parámetros generales. Agua de lluvia.

PUNTO DE MUESTREO	MUESTRA	FECHA DE RECOGIDA	PRECIPITACIÓN (l m <sup>-2</sup> )	VOLUMEN (ml)	[H <sup>+</sup> ] (mol l <sup>-1</sup> )	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (μS cm <sup>-1</sup> )	POTENCIAL RÉDOX (mV)	rH	SÓLIDOS DISUELTOS (mg l <sup>-1</sup> )
TREBUJENA	TR03D	15/12/2006	10	1032	1,39E-06	24,53	289,95	28,51	9,84
	TR04F	01/02/2007	88	1026	1,41E-06	23,49	305,28	29,02	9,47
	TR05F	23/02/2007	47	1054	1,46E-06	31,62	316,28	29,37	12,47
	TR06Z	28/03/2007	17	520	1,66E-08	44,91	272,61	31,75	36,49
	TR07B	17/04/2007	29	1026	6,86E-06	26,51	282,19	26,85	9,93
	TR08Y	09/05/2007	34	1018	3,57E-07	27,80	233,93	27,75	11,49
	TR09Y	28/05/2007	7	112	7,32E-09	18,15	278,44	32,67	68,47
	TR10J	29/06/2007	1	102	7,42E-06	9,12	338,86	28,74	27,01
	TR11N	29/11/2007	62	536	1,52E-07	18,38	292,54	30,52	14,45
	TR12E	17/01/2008	89	528	7,84E-07	5,51	204,59	26,06	4,19
	TR13F	27/02/2008	55	530	9,47E-07	3,98	300,30	29,20	2,91
	TR14B	22/04/2008	186	2250	2,44E-07	110,37	350,67	32,11	20,71
TR15J	04/06/2008	19	396	1,51E-08	103,60	318,00	33,40	110,53	
CHIPIONA	CH01O	22/10/2008	37	2198	2,06E-09	57,38	320,00	35,20	18,15
	CH02D	01/12/2008	32	2250	3,90E-07	79,53	328,00	30,92	24,53
	CH03E	20/01/2009	31	2158	2,42E-07	46,47	340,00	31,75	14,95
	CH04F	18/02/2009	25	2084	2,09E-06	101,92	328,00	29,46	33,76
	CH05Z	19/03/2009	20	1050	1,85E-07	21,52	448,00	35,71	14,21
	CH06B	16/04/2009	12	132	3,44E-09	7,60	364,00	36,27	40,03
	CH07Y	19/05/2009	41	102	4,83E-09	2,35	374,00	36,32	16,00
	CH08J	25/06/2009	5	192	1,63E-08	8,26	366,00	34,99	29,91
CH09O	28/10/2009	29	1912	1,79E-07	65,92	363,00	32,80	23,95	

**Tabla AV.2.** Concentración de cationes y aniones mayoritarios ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Agua de lluvia.

MUESTRA	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
AL01O	n.d.	2074,12	0,00	168,12	2439,05	310,57	n.d.	n.d.	56,74	882,69	12,40	7,77	3483,37	n.d.	254,76	n.d.
AL02O	n.d.	1589,55	57,86	117,07	564,81	162,53	n.d.	n.d.	n.d.	2170,27	8,71	11,51	685,20	n.d.	656,55	n.d.
AL03N	n.d.	286,47	304,65	105,33	727,50	48,94	n.d.	n.d.	19,38	420,49	10,08	n.d.	1704,57	n.d.	1051,02	n.d.
AL04N	n.d.	628,42	n.d.	90,47	807,76	85,68	n.d.	n.d.	26,94	908,90	21,47	n.d.	484,34	n.d.	483,38	n.d.
AL05N	n.d.	939,99	n.d.	98,40	497,96	90,87	n.d.	n.d.	n.d.	1392,68	9,24	n.d.	344,45	n.d.	490,71	n.d.
AL06D	n.d.	354,44	375,56	72,05	448,98	46,86	n.d.	n.d.	20,71	611,12	11,24	12,78	1865,24	n.d.	1363,44	n.d.
AL07D	n.d.	1293,29	213,01	144,90	633,73	129,12	n.d.	63,49	146,26	1852,15	13,14	73,02	167648,	145,28	644,18	n.d.
AL08E	n.d.	296,20	208,73	142,95	970,69	53,36	17,42	n.d.	18,32	368,38	14,66	3,73	827,33	n.d.	837,94	n.d.
AL09F	n.d.	1017,50	445,99	328,47	1279,14	189,21	n.d.	n.d.	n.d.	1570,78	50,65	14,88	1436,01	51,87	1534,14	n.d.
AL10F	n.d.	663,75	351,63	151,47	822,39	73,49	18,22	62,69	177,10	1066,24	70,87	13,76	834,49	n.d.	1940,60	n.d.
AL11Z	n.d.	495,08	386,16	96,87	655,58	66,14	n.d.	n.d.	18,28	724,36	22,38	6,01	529,95	n.d.	664,88	n.d.
AL12Z	n.d.	351,73	312,60	65,86	510,64	49,65	24,83	7,16	10,07	333,01	23,68	2,69	348,17	n.d.	479,30	n.d.
AL13B	n.d.	693,05	1399,97	132,11	835,46	133,98	n.d.	n.d.	33,58	986,69	41,91	n.d.	1939,38	118,78	2657,01	n.d.
AL14B	n.d.	293,14	608,79	83,35	576,77	50,44	20,40	n.d.	49,90	680,43	50,26	30,09	2836,85	13,50	2582,90	n.d.
AL15Y	n.d.	609,09	271,23	1845,40	3285,12	269,59	66,08	3479,40	147,11	774,18	62,73	n.d.	526,48	178,99	2764,97	791,72
AL16Y	n.d.	277,15	518,89	199,58	1331,44	180,71	14,90	n.d.	22,87	381,53	29,97	7,11	1570,70	n.d.	1028,54	n.d.
AL17J	n.d.	160,57	300,88	153,17	373,26	98,05	5,61	n.d.	n.d.	242,81	7,67	1,72	112,45	5,98	726,53	n.d.
AL18J	n.d.	146,56	141,20	53,48	330,92	64,22	8,48	n.d.	26,88	229,30	9,64	2,45	66,51	n.d.	882,64	n.d.
AL19N	n.d.	597,17	117,85	84,09	785,70	139,18	n.d.	n.d.	n.d.	1109,70	4,38	7,87	702,98	32,72	659,16	n.d.
AL20D	n.d.	159,22	151,21	37,23	804,62	39,26	12,37	n.d.	7,89	518,53	3,84	6,16	1245,47	n.d.	1019,00	n.d.
AL21E	n.d.	739,96	49,77	41,81	211,22	62,75	3,79	14,56	13,11	4647,81	13,96	11,80	457,40	8,79	1211,74	41,17
AL22E	n.d.	455,18	164,42	34,77	210,05	57,14	7,32	24,54	46,44	1094,12	4,93	4,46	672,42	n.d.	850,64	38,04
AL23F	n.d.	385,82	107,80	41,25	324,46	56,68	12,62	n.d.	8,10	503,87	4,17	1,65	442,77	4,24	291,88	0,90
AL24F	n.d.	472,68	525,76	53,36	1117,00	93,87	0,95	n.d.	n.d.	208,31	10,94	5,91	841,28	n.d.	336,71	n.d.
AL25F	n.d.	69,95	53,39	19,40	314,30	17,80	n.d.	4,92	n.d.	145,54	4,56	n.d.	274,90	n.d.	155,95	n.d.
AL26B	n.d.	5278,19	1424,55	605,08	7685,91	659,48	18,97	n.d.	n.d.	2478,54	35,23	37,67	1624,88	30,67	2576,84	n.d.
AL27Y	n.d.	211,83	253,60	100,23	1336,39	58,55	11,49	n.d.	n.d.	76,76	5,58	3,04	806,18	n.d.	515,97	n.d.
AL28J	n.d.	916,81	1277,21	299,85	3976,48	175,78	22,05	n.d.	5,31	1283,90	41,87	19,25	2275,94	n.d.	2886,65	n.d.
AL29O	n.d.	333,79	551,56	136,70	3956,01	205,84	24,49	n.d.	19,99	797,99	54,61	3,33	3121,07	n.d.	3607,03	n.d.
AL30N	n.d.	157,11	34,57	29,07	634,50	27,84	5,42	n.d.	n.d.	553,02	18,18	n.d.	465,54	n.d.	1432,48	n.d.
AL31D	n.d.	206,22	53,77	91,48	563,47	52,83	5,34	n.d.	14,25	414,37	3,03	1,26	122,25	n.d.	702,28	n.d.

**Tabla AV.2.** (Cont.) Concentración de cationes y aniones mayoritarios ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Agua de lluvia.

MUESTRA	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
AL32E	n.d.	407,09	155,27	51,38	580,22	52,17	2,02	n.d.	n.d.	668,89	9,25	n.d.	174,23	n.d.	408,14	n.d.
SE04SM	n.d.	846,34	n.d.	605,28	3477,96	277,16	21,24	n.d.	n.d.	1246,33	n.d.	n.d.	15222,10	30,11	1497,45	n.d.
SE06SM	n.d.	780,11	115,39	481,55	3262,17	232,04	12,51	n.d.	120,07	1283,95	62,64	n.d.	1556,47	8,06	1330,12	n.d.
SE07SM	n.d.	889,74	56,92	336,08	1658,28	250,40	n.d.	n.d.	n.d.	1386,94	41,67	n.d.	507,93	n.d.	1335,33	n.d.
SE08OM	10,14	806,82	165,45	351,58	1059,57	149,82	n.d.	n.d.	185,76	1196,23	20,18	n.d.	1309,05	n.d.	1176,05	n.d.
SE09OM	n.d.	877,60	85,68	228,89	387,88	121,78	n.d.	n.d.	n.d.	1467,96	43,46	n.d.	633,57	n.d.	641,44	n.d.
SE10OM	n.d.	2123,19	245,86	325,78	722,61	293,87	5,40	131,79	52,81	3566,90	38,44	5,49	809,92	n.d.	1286,04	n.d.
SE12OM	n.d.	1286,44	217,32	339,78	783,28	252,93	n.d.	n.d.	n.d.	1865,21	24,97	n.d.	334,48	n.d.	1251,73	n.d.
SE14OM	n.d.	1799,20	73,63	243,67	646,58	279,23	n.d.	23,68	n.d.	2844,78	21,46	n.d.	510,61	n.d.	1374,91	n.d.
SE15OM	n.d.	438,80	-	156,51	334,27	99,17	n.d.	n.d.	38,30	649,89	3,59	n.d.	123,41	n.d.	417,89	n.d.
SE17NM	n.d.	286,11	132,15	198,29	2402,62	113,33	n.d.	n.d.	178,07	606,81	n.d.	n.d.	1045,68	n.d.	1238,33	n.d.
SE18NM	n.d.	578,62	803,27	589,87	2260,40	247,44	n.d.	n.d.	127,74	1275,75	112,33	n.d.	1956,60	n.d.	1817,96	n.d.
SE20NM	2,13	537,67	n.d.	256,25	1374,15	130,42	n.d.	n.d.	421,68	1286,26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1189,05	n.d.
SE22NM	n.d.	2717,53	n.d.	287,21	1502,52	433,91	n.d.	n.d.	394,00	4452,39	38,28	n.d.	757,18	n.d.	1782,15	n.d.
SE25EM	n.d.	252,04	135,02	180,48	936,56	69,12	7,62	n.d.	n.d.	530,13	9,88	n.d.	956,88	n.d.	1147,55	n.d.
SE26EM	n.d.	3106,86	831,81	531,69	3325,41	428,75	n.d.	n.d.	n.d.	4738,68	77,45	n.d.	1924,88	n.d.	2659,80	n.d.
SE27EM	-	178,00	n.d.	100,43	399,27	29,24	5,02	n.d.	59,53	340,21	25,86	n.d.	337,16	n.d.	347,36	n.d.
SE28FM	n.d.	237,69	443,92	115,06	1388,96	71,99	n.d.	n.d.	n.d.	612,93	75,34	n.d.	1141,18	n.d.	1258,76	n.d.
SE29FM	2,51	619,11	81,85	170,64	815,24	88,29	7,16	n.d.	55,92	991,27	23,29	n.d.	1566,65	n.d.	1052,65	n.d.
SE31FM	n.d.	1135,92	n.d.	213,67	2693,60	171,64	8,68	n.d.	25,80	1764,26	18,80	n.d.	544,79	n.d.	1335,82	n.d.
SE32FM	n.d.	580,72	173,65	142,74	622,21	86,89	n.d.	n.d.	111,49	929,10	11,46	n.d.	1264,11	n.d.	1283,56	n.d.
SE33FM	n.d.	979,29	222,90	115,88	541,99	123,15	n.d.	n.d.	n.d.	1543,31	32,78	n.d.	592,79	n.d.	853,48	n.d.
SE34ZM	n.d.	2705,12	4153,16	3808,74	16911,47	761,04	95,14	n.d.	98,83	4842,26	80,48	23,60	12440,14	158,40	10342,35	n.d.
SE36ZM	n.d.	139,34	n.d.	137,23	1796,58	39,93	10,78	n.d.	39,06	210,75	25,68	n.d.	260,98	12,76	309,00	n.d.
SE38ZM	n.d.	467,71	n.d.	283,33	2727,65	92,61	11,68	n.d.	n.d.	693,00	21,81	n.d.	928,54	53,76	1343,43	n.d.
SE39BM	2,42	857,41	467,35	252,15	1634,90	122,73	7,27	n.d.	n.d.	1282,36	23,50	n.d.	2103,69	45,36	1481,86	n.d.
SE41BM	0,63	467,36	189,96	359,46	2108,36	90,68	9,17	6,02	n.d.	495,91	39,03	n.d.	1705,34	53,99	1306,04	n.d.
SE43BM	n.d.	196,98	362,25	244,70	1393,67	50,89	9,22	n.d.	n.d.	389,58	21,04	n.d.	1205,73	62,45	1004,08	n.d.
SE44BM	n.d.	251,55	218,11	151,39	622,70	65,00	n.d.	n.d.	62,97	393,23	16,84	n.d.	1167,01	22,46	1420,72	n.d.
SE45BM	0,81	556,19	43,03	1137,94	3457,72	192,66	27,41	120,53	461,94	552,71	35,81	2,72	1888,93	156,83	2207,23	3,76
SE47YM	n.d.	992,78	n.d.	848,94	3992,47	187,29	n.d.	n.d.	n.d.	2676,76	n.d.	1192,78	791,17	92,46	2962,02	n.d.
SE50YM	n.d.	860,36	1022,10	319,78	5533,65	222,13	n.d.	n.d.	n.d.	1420,08	14,53	n.d.	3811,31	255,53	2872,23	n.d.



**Tabla AV.2.** (Cont.) Concentración de cationes y aniones mayoritarios ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Agua de lluvia.

MUESTRA	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
SE53JM	3,16	3407,69	880,42	2014,14	8358,29	641,40	54,03	n.d.	n.d.	6916,06	36,40	18,16	5364,23	195,53	6543,07	353,28
SE58SM	n.d.	236,17	191,24	172,37	2747,16	142,89	12,80	n.d.	n.d.	365,24	13,97	n.d.	1201,74	55,50	908,91	n.d.
SE60OM	n.d.	5933,02	283,76	5294,59	22037,76	1467,12	24,57	168,27	90,45	1552,95	71,70	7,78	1322,80	14,51	4188,72	n.d.
SE61OM	n.d.	602,51	123,78	4038,97	2219,35	208,96	9,52	n.d.	37,72	1380,74	7,68	3,07	1152,98	25,47	805,05	n.d.
SE62NM	n.d.	6769,97	n.d.	1697,69	2609,21	648,56	n.d.	n.d.	118,86	17997,20	122,22	73,74	5598,19	72,41	5778,86	n.d.
SE65DM	n.d.	794,08	572,24	211,60	3594,72	194,60	n.d.	n.d.	8,82	836,66	69,90	5,56	2580,06	27,19	1834,97	n.d.
SE67EM	n.d.	3038,84	506,43	346,25	3062,45	426,25	n.d.	n.d.	31,13	3298,33	46,82	21,95	1107,89	62,93	1687,89	86,94
SE74FM	n.d.	718,82	318,30	296,42	5472,39	214,00	15,05	n.d.	2,75	1110,57	16,43	4,23	893,94	55,02	1696,51	100,41
SE75FM	n.d.	776,61	918,25	230,56	2324,38	119,37	11,18	232,75	194,51	1079,07	24,34	3,83	1689,83	8,46	2579,86	88,69
SE77FM	n.d.	467,16	740,99	102,87	1207,59	82,20	n.d.	288,57	227,91	693,22	31,63	4,45	1290,66	13,33	1231,17	36,09
SE78FM	n.d.	142,17	544,29	n.d.	1542,83	n.d.	n.d.	n.d.	30,15	n.d.	40,56	8,55	773,53	n.d.	758,46	n.d.
SE80ZM	n.d.	1887,73	1342,21	448,73	5270,83	298,74	29,07	n.d.	31,53	2800,03	39,48	11,95	3480,64	136,96	3455,37	19,80
SE81BM	n.d.	3837,78	283,12	528,65	5195,60	473,04	42,34	280,16	53,37	7768,72	41,82	17,53	1196,53	65,49	4106,48	6,19
SE82BM	n.d.	9116,77	1031,82	557,48	1890,91	940,64	n.d.	n.d.	162,51	20216,48	107,59	67,06	2135,03	34,32	5204,68	n.d.
SE83BM	n.d.	4483,31	288,73	495,42	1547,75	539,36	8,67	n.d.	13,99	8704,07	34,71	23,26	325,36	46,53	2231,16	n.d.
SE84BM	n.d.	1563,52	2407,13	273,84	977,68	201,64	14,10	n.d.	n.d.	1923,20	10,08	18,45	918,87	157,76	1452,31	n.d.
SE85BM	n.d.	849,37	1190,69	264,27	2514,25	118,25	13,96	n.d.	n.d.	467,64	23,37	10,52	955,51	22,19	1417,84	n.d.
SE86BM	n.d.	7914,74	724,33	720,65	1797,52	844,43	n.d.	n.d.	n.d.	4042,51	n.d.	50,45	969,36	104,19	2920,22	n.d.
SE87YM	n.d.	630,41	465,98	384,12	3913,28	180,42	34,67	43,46	24,91	1185,73	33,17	7,13	1713,90	99,91	3025,36	n.d.
SE88YM	n.d.	672,33	451,30	249,44	3131,59	147,44	10,73	n.d.	n.d.	242,94	16,58	7,85	630,11	46,04	1149,55	n.d.
SE89OM	n.d.	2645,86	519,86	620,36	12320,62	430,99	27,66	n.d.	21,47	3684,61	61,27	10,24	2557,05	22,96	16005,75	14,42
SE90OM	n.d.	93,58	284,29	260,51	965,70	32,58	9,49	134,17	27,13	300,49	34,87	1,79	1106,58	38,10	721,02	12,11
SE91OM	n.d.	166,63	553,50	83,22	1077,85	48,01	n.d.	n.d.	n.d.	284,13	4,59	6,48	13543,57	22,06	807,91	n.d.
SE92OM	n.d.	56,85	79,69	88,06	159,78	8,27	n.d.	n.d.	n.d.	163,56	10,73	n.d.	287,56	47,10	108,82	n.d.
SE93NM	n.d.	586,03	162,41	53,35	292,90	59,63	7,61	7,00	8,66	896,09	13,13	2,77	276,51	10,05	418,38	n.d.
SE94DM	n.d.	931,88	256,31	277,54	661,37	112,88	n.d.	n.d.	11,17	1989,83	27,42	7,36	513,54	13,07	863,78	n.d.
SE95DB	n.d.	1306,18	534,25	384,60	966,28	176,55	170,62	n.d.	27,60	3225,63	36,03	9,99	1155,43	n.d.	1524,26	n.d.
SE96DM	n.d.	503,97	430,96	189,04	1763,34	88,94	12,09	n.d.	n.d.	768,43	69,07	8,64	625,24	n.d.	1176,68	n.d.
SE97DM	n.d.	481,99	1022,68	129,45	616,87	15,09	n.d.	n.d.	16,83	732,34	104,93	5,34	1012,30	n.d.	1022,75	n.d.
SE98EM	n.d.	3086,89	1924,09	475,84	3579,44	386,58	n.d.	n.d.	39,89	4691,16	152,63	n.d.	3045,87	n.d.	3470,16	n.d.
PA01O	n.d.	672,76	150,62	474,40	1701,05	98,95	n.d.	n.d.	n.d.	841,99	25,95	n.d.	1285,75	n.d.	1220,90	n.d.
PA02O	n.d.	6453,53	262,81	251,47	1029,49	705,93	n.d.	n.d.	n.d.	11541,87	27,95	40,58	1143,99	n.d.	2844,21	n.d.

**Tabla AV.2. (Cont.)** Concentración de cationes y aniones mayoritarios ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Agua de lluvia.

MUESTRA	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PA03O	n.d.	2506,77	229,12	635,38	1525,09	340,81	n.d.	n.d.	26,61	4087,01	17,99	n.d.	815,24	277,75	2992,42	n.d.
PA04N	n.d.	398,06	464,15	135,07	1767,39	136,31	n.d.	n.d.	30,19	645,95	58,32	35,20	1943,23	n.d.	2098,89	n.d.
PA06N	n.d.	1852,06	237,37	96,36	536,82	193,38	n.d.	n.d.	28,58	2761,00	20,63	14,74	567,96	n.d.	1233,37	n.d.
PA08E	n.d.	656,17	401,31	159,57	2261,25	133,46	36,61	n.d.	11,88	1129,40	23,73	6,48	1939,55	n.d.	3877,60	n.d.
PA09E	n.d.	4729,50	1650,76	287,67	2610,72	571,05	n.d.	n.d.	33,12	8308,72	111,11	38,16	3321,45	n.d.	4571,91	n.d.
PA10F	n.d.	54,52	37,09	37,30	154,05	12,67	n.d.	n.d.	7,51	198,66	1,34	5,47	2915,20	n.d.	363,32	n.d.
PA11F	n.d.	1361,72	739,60	125,46	1845,67	175,66	n.d.	19,59	52,75	1947,02	49,63	10,36	919,57	27,61	1320,88	n.d.
PA12Z	n.d.	1064,89	224,78	101,61	817,40	114,55	10,62	n.d.	10,26	1441,42	13,62	4,17	433,80	n.d.	1039,46	n.d.
PA13Z	n.d.	343,36	226,37	73,00	301,80	42,43	24,03	n.d.	9,76	461,97	7,85	1,74	515,85	n.d.	443,85	n.d.
PA14B	n.d.	749,94	881,06	n.d.	1287,82	107,51	19,87	n.d.	50,78	1008,66	39,93	n.d.	2044,61	n.d.	2337,77	n.d.
PA15Y	n.d.	332,00	187,40	n.d.	396,30	27,99	n.d.	114,41	65,99	619,44	11,01	n.d.	383,32	n.d.	605,81	n.d.
PA16Y	n.d.	122,92	74,66	32,17	438,62	25,03	8,67	n.d.	4,68	153,60	4,39	0,81	368,91	n.d.	312,60	n.d.
PA17J	n.d.	252,40	394,83	78,73	890,21	57,11	29,40	7,50	10,97	313,70	9,55	2,41	1045,06	5,08	1424,86	n.d.
PA18J	n.d.	258,77	76,10	42,46	397,06	42,07	30,11	5,25	7,54	365,89	9,75	2,12	370,12	n.d.	595,10	n.d.
PA19N	n.d.	952,47	52,36	92,17	1328,24	137,27	n.d.	n.d.	n.d.	1434,87	4,25	6,00	172,74	12,26	297,59	8,77
PA20D	n.d.	426,95	435,73	110,49	2925,16	128,90	n.d.	n.d.	49,21	584,36	37,76	7,22	1783,35	25,42	1402,08	n.d.
PA21E	n.d.	188,31	30,25	25,89	140,03	22,50	n.d.	n.d.	5,78	389,71	3,40	0,94	103,69	n.d.	132,81	n.d.
PA22E	n.d.	688,18	100,95	39,74	220,35	70,73	6,27	n.d.	2,96	1101,42	5,90	3,15	455,47	n.d.	585,59	n.d.
PA23F	n.d.	550,52	161,75	51,14	283,72	61,25	13,58	n.d.	4,75	1612,16	1,11	3,63	834,31	n.d.	1046,29	n.d.
PA24F	n.d.	1407,99	1386,17	601,43	2547,25	168,96	50,38	246,93	62,51	2093,86	78,77	14,48	2807,58	n.d.	4144,87	106,53
PA25Z	n.d.	920,48	363,26	208,04	631,14	119,94	31,42	n.d.	18,10	1321,83	15,36	3,71	665,20	5,80	749,62	3,12
PA26B	n.d.	2242,08	118,87	225,65	1044,52	267,78	9,91	n.d.	n.d.	2057,37	n.d.	12,26	451,27	7,32	801,38	n.d.
PA27Y	n.d.	421,74	405,89	98,32	1129,46	90,04	22,83	n.d.	n.d.	152,32	15,80	5,00	1013,47	n.d.	784,23	n.d.
PA28J	n.d.	615,52	297,75	86,40	592,98	96,00	24,18	n.d.	n.d.	349,43	n.d.	6,94	605,02	202,83	667,32	n.d.
PA29L	n.d.	621,57	763,35	365,90	6569,56	219,92	34,15	n.d.	n.d.	987,01	104,55	3,53	7364,78	14,21	3142,13	1,80
PA30O	n.d.	481,67	511,48	92,82	1163,40	115,34	22,05	n.d.	8,14	689,75	18,04	7,65	1126,36	n.d.	1066,67	n.d.
PA31N	n.d.	2585,14	652,51	354,14	18500,34	879,97	47,07	n.d.	n.d.	3642,87	90,10	39,14	3438,42	10,18	14337,44	n.d.
PA32D	n.d.	213,48	69,59	112,90	243,96	36,75	3,77	n.d.	1,95	422,39	4,87	1,10	193,62	n.d.	242,93	n.d.
PA33E	n.d.	170,17	63,61	18,82	111,73	26,75	n.d.	n.d.	2,88	285,89	5,48	1,96	144,24	n.d.	189,04	n.d.
LE01O	n.d.	1111,68	n.d.	161,31	2446,30	203,90	n.d.	n.d.	102,74	3433,26	33,84	11,93	2787,87	118,34	3214,34	n.d.
LE02N	n.d.	449,91	n.d.	n.d.	540,28	63,87	n.d.	n.d.	243,78	1946,23	21,22	17,30	792,71	12,98	677,91	n.d.
LE03N	n.d.	1213,84	105,55	106,31	799,11	176,24	n.d.	n.d.	20,97	1784,70	21,01	12,61	726,24	34,47	1019,45	n.d.

**Tabla AV.2. (Cont.)** Concentración de cationes y aniones mayoritarios ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Agua de lluvia.

MUESTRA	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
LE04D	n.d.	1310,50	100,06	115,65	436,02	151,54	n.d.	n.d.	169,39	1857,31	28,80	4,99	664,30	n.d.	673,61	n.d.
LE05D	n.d.	1250,01	n.d.	87,41	382,20	148,50	n.d.	n.d.	198,77	1682,69	16,60	7,06	359,62	35,91	491,44	n.d.
LE06F	n.d.	831,04	365,50	95,43	620,48	128,26	n.d.	n.d.	252,49	1171,71	35,24	12,43	1729,68	61,28	958,02	n.d.
LE07F	n.d.	636,63	378,77	97,50	349,96	85,26	n.d.	n.d.	58,43	878,52	11,76	n.d.	769,96	28,96	924,63	n.d.
LE08Z	n.d.	172,93	599,03	168,65	962,47	64,32	6,70	n.d.	12,81	191,00	8,46	1,75	1357,14	21,17	831,84	n.d.
LE09Z	n.d.	598,67	254,20	48,62	319,10	71,67	n.d.	n.d.	118,87	612,42	9,60	n.d.	434,89	n.d.	381,85	n.d.
LE10B	n.d.	1307,84	767,55	135,06	714,28	162,38	24,98	n.d.	152,63	1744,88	11,43	8,20	2205,82	22,44	1850,90	n.d.
LE11Y	n.d.	457,88	842,14	215,65	1644,30	160,30	n.d.	n.d.	114,97	603,51	13,99	n.d.	1751,60	19,31	1721,85	n.d.
LE12Y	n.d.	309,50	50,93	123,50	426,23	54,52	7,96	n.d.	26,74	381,58	3,97	1,65	534,57	n.d.	358,34	n.d.
LE13J	n.d.	170,59	237,79	71,43	511,36	47,47	6,15	n.d.	2,45	226,08	4,81	2,97	745,40	11,39	984,15	n.d.
LE14J	n.d.	220,95	79,26	37,67	178,14	28,86	10,87	8,65	12,99	337,24	4,53	2,89	330,51	n.d.	425,21	n.d.
LE15N	n.d.	1073,18	67,51	68,23	865,97	152,92	n.d.	7,84	30,34	1859,79	10,64	13,07	292,00	n.d.	537,76	n.d.
LE16E	n.d.	165,66	149,85	42,28	769,30	35,43	12,22	n.d.	11,76	271,45	11,83	6,17	569,40	n.d.	562,98	30,05
LE17F	n.d.	1561,89	1113,97	387,90	1632,90	178,28	n.d.	n.d.	n.d.	2201,42	36,75	n.d.	2260,17	n.d.	2441,01	n.d.
LE18Z	n.d.	730,40	156,60	143,45	242,68	78,63	4,46	1,97	11,68	1337,36	6,10	5,11	399,42	n.d.	613,70	n.d.
LE19B	n.d.	2334,47	160,18	116,19	479,18	276,92	n.d.	13,99	38,62	4221,78	16,73	13,99	453,12	1,57	1043,55	n.d.
LE20J	n.d.	273,13	767,00	144,27	145,36	42,56	1,91	n.d.	6,25	111,31	2,15	1,44	126,06	n.d.	166,53	n.d.
TR01N	n.d.	3825,26	106,14	305,58	1104,86	477,83	n.d.	22,67	56,53	7418,95	23,18	33,22	1233,25	n.d.	2111,89	n.d.
TR02D	n.d.	1886,67	956,42	234,22	1253,20	254,13	n.d.	24,48	41,51	2140,02	35,32	58,39	741,45	132,11	1379,77	n.d.
TR03D	n.d.	2386,77	90,57	155,74	895,83	275,98	n.d.	n.d.	103,29	7777,67	54,38	31,63	945,99	n.d.	2468,27	n.d.
TR04F	n.d.	1694,82	296,14	77,22	464,09	182,78	n.d.	n.d.	45,73	2879,30	13,61	25,09	1862,98	n.d.	1963,16	n.d.
TR05F	n.d.	2960,19	255,04	125,82	1171,56	337,32	n.d.	61,59	63,00	4845,64	27,59	9,47	1269,59	n.d.	2178,44	n.d.
TR06Z	n.d.	1224,38	315,84	157,66	3954,69	226,03	9,30	11,12	21,58	2257,59	25,64	11,26	761,13	5,47	1418,76	n.d.
TR07B	n.d.	2209,41	766,40	143,54	798,44	248,35	15,61	n.d.	24,78	3546,80	10,29	13,58	1868,41	11,68	2080,46	56,73
TR08Y	n.d.	2184,95	296,39	177,90	1404,01	289,68	19,21	18,99	35,46	3087,58	14,89	12,08	1028,89	n.d.	1515,39	47,82
TR09Y	n.d.	988,20	430,52	258,94	1341,67	155,14	11,65	n.d.	10,54	2163,43	4,64	3,92	1544,81	70,50	1334,88	n.d.
TR10J	n.d.	136,01	77,37	48,16	139,39	29,12	3,27	15,66	20,21	206,84	1,28	3,25	1649,83	19,53	110,93	11,21
TR11N	n.d.	812,65	200,29	99,28	2059,51	187,18	15,56	n.d.	21,85	1381,15	42,49	8,12	691,46	20,58	1037,43	n.d.
TR12E	n.d.	166,26	75,25	n.d.	222,30	34,52	12,27	n.d.	50,75	290,68	6,96	n.d.	159,64	14,92	153,77	12,05
TR13F	n.d.	142,24	97,40	41,13	226,08	28,79	n.d.	n.d.	18,15	240,48	7,83	n.d.	269,41	11,86	252,14	n.d.
TR14B	-	-	-	-	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	7504,73	n.d.	78,03	929,22	n.d.	3425,37	n.d.
TR15J	n.d.	3991,94	2410,42	983,55	11350,47	682,95	26,38	n.d.	8,02	7654,01	30,51	13,61	1339,71	248,75	2576,24	n.d.

**Tabla AV.2.** Concentración de cationes y aniones mayoritarios ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Agua de lluvia.

MUESTRA	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
CH01O	n.d.	1696,54	427,27	269,10	9313,23	299,74	n.d.	n.d.	n.d.	2334,04	35,52	19,77	1363,14	n.d.	5781,00	n.d.
CH02D	n.d.	10102,30	n.d.	672,27	1417,95	1066,56	n.d.	28,53	92,23	19918,33	41,55	62,74	727,99	n.d.	3218,46	n.d.
CH03E	n.d.	5868,02	227,44	272,03	699,62	568,07	37,14	n.d.	18,05	9962,93	19,38	25,79	763,62	n.d.	2082,92	n.d.
CH04F	n.d.	15767,45	246,50	588,22	1944,54	1658,45	n.d.	n.d.	n.d.	31618,36	21,74	70,91	716,09	n.d.	4641,94	n.d.
CH05Z	n.d.	961,88	146,71	1749,01	377,07	132,27	11,41	54,75	59,58	2836,14	27,92	n.d.	343,92	7,47	623,27	n.d.
CH06B	n.d.	541,58	112,63	58,84	730,18	77,67	3,23	n.d.	1,86	1196,29	3,80	4,41	307,10	n.d.	621,93	n.d.
CH07Y	n.d.	134,95	54,34	17,92	242,03	17,65	1,69	n.d.	1,65	206,42	1,07	0,71	124,16	n.d.	169,40	n.d.
CH08J	n.d.	867,25	15,22	37,26	348,46	107,53	n.d.	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CH09O	n.d.	6097,10	416,97	204,87	3281,40	725,38	18,11	n.d.	20,40	9625,13	12,51	22,80	1645,91	n.d.	3407,60	n.d.

**Tabla AV.3.** Concentración de metales y metaloides traza ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Agua de lluvia.

MUESTRA	Be	B	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se
AL01O	-	n.d.	1,01	n.d.	1,08	0,40	1,42	-	n.d.	49,85	3,13	7,95	n.d.	n.d.
AL02O	-	1,54	n.d.	n.d.	1,04	0,38	0,24	-	n.d.	n.d.	0,47	3,07	n.d.	n.d.
AL03N	n.d.	6,13	-	n.d.	0,47	n.d.	3,21	-	0,16	2,04	0,47	6,29	n.d.	31,44
AL04N	n.d.	5,40	n.d.	n.d.	0,10	n.d.	1,39	0,72	0,02	0,80	n.d.	n.d.	n.d.	0,20
AL05N	n.d.	18,12	n.d.	n.d.	0,14	0,14	1,89	0,91	0,04	2,67	1,34	4,86	n.d.	0,30
AL06D	n.d.	22,49	n.d.	n.d.	0,78	0,04	1,34	n.d.	0,08	0,28	1,58	6,84	0,13	n.d.
AL07D	n.d.	53,32	n.d.	n.d.	0,20	0,19	0,89	26,28	0,03	13,50	n.d.	5,61	n.d.	n.d.
AL08E	n.d.	2,52	-	n.d.	0,05	n.d.	1,20	-	0,02	0,16	0,80	4,55	0,07	2,00
AL09F	n.d.	5,02	-	n.d.	0,47	n.d.	3,09	-	n.d.	n.d.	2,38	11,38	n.d.	11,82
AL10F	n.d.	2,85	-	n.d.	0,54	0,32	1,04	-	n.d.	n.d.	1,55	43,37	n.d.	7,50
AL11Z	n.d.	3,46	n.d.	n.d.	0,50	0,11	0,92	-	0,13	n.d.	1,13	5,71	n.d.	n.d.
AL12Z	n.d.	0,81	n.d.	n.d.	0,41	n.d.	0,47	-	0,04	n.d.	0,61	4,69	n.d.	n.d.
AL13B	n.d.	2,60	n.d.	n.d.	1,47	n.d.	1,16	-	0,21	n.d.	2,14	9,63	0,29	n.d.
AL14B	-	n.d.	2,60	n.d.	2,92	0,39	1,26	-	n.d.	0,19	0,50	7,83	n.d.	n.d.
AL15Y	-	n.d.	70,23	n.d.	2,87	0,58	8,80	-	0,09	1,16	3,90	76,05	n.d.	n.d.
AL16Y	-	n.d.	8,06	n.d.	1,51	0,22	1,43	-	0,04	0,57	4,10	31,54	n.d.	n.d.
AL17J	n.d.	0,54	0,34	n.d.	0,42	n.d.	0,03	-	0,04	n.d.	0,80	2,38	n.d.	n.d.
AL18J	-	n.d.	0,86	n.d.	0,31	0,05	0,05	-	0,01	0,03	0,09	0,49	n.d.	n.d.
AL19N	-	3,48	-	n.d.	0,27	0,42	0,19	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
AL20D	-	2,87	-	n.d.	0,33	0,12	4,71	-	-	n.d.	0,95	5,17	n.d.	-
AL21E	-	1,42	-	n.d.	0,08	0,05	1,39	-	-	0,24	n.d.	n.d.	n.d.	-
AL22E	-	1,79	-	n.d.	0,47	n.d.	1,46	-	-	n.d.	0,42	4,90	n.d.	-
AL23F	-	2,68	-	n.d.	0,11	0,01	0,04	-	-	n.d.	17,70	11,82	n.d.	-
AL24F	-	1,54	-	n.d.	0,32	0,10	2,45	-	-	n.d.	1,03	n.d.	n.d.	-
AL26B	n.d.	18,45	16,23	n.d.	6,12	0,39	3,24	5,12	n.d.	1,18	0,15	2,56	n.d.	n.d.
AL27Y	n.d.	n.d.	2,05	0,27	1,28	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	0,18	0,05	n.d.	n.d.	n.d.
AL28J	n.d.	1,77	27,56	n.d.	2,64	1,18	8,45	n.d.	n.d.	0,86	0,13	3,84	n.d.	n.d.
AL29O	n.d.	0,97	14,12	n.d.	1,61	0,11	1,81	3,14	0,02	0,26	1,22	0,87	n.d.	n.d.
AL30N	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,78	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,20	0,21
AL31D	n.d.	n.d.	3,06	n.d.	0,15	n.d.	3,23	n.d.	n.d.	0,06	0,20	0,66	n.d.	n.d.

**Tabla AV.3. (Cont.)** Concentración de metales y metaloides traza ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Agua de lluvia.

MUESTRA	Be	B	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se
AL32E	n.d.	0,58	0,61	n.d.	0,33	n.d.	1,47	n.d.	n.d.	0,14	n.d.	1,75	n.d.	n.d.
SE04SM	n.d.	81,91	56,88	n.d.	n.d.	2,28	12,51	-	0,68	6,83	18,20	246,88	n.d.	n.d.
SE06SM	n.d.	17,14	10,83	n.d.	0,45	0,90	0,90	-	1,17	2,62	n.d.	42,41	n.d.	n.d.
SE07SM	-	0,77	0,79	n.d.	0,53	0,29	0,78	-	n.d.	1,75	3,80	38,72	n.d.	n.d.
SE08OM	n.d.	10,12	13,50	n.d.	0,56	4,50	3,37	-	n.d.	14,62	n.d.	44,98	n.d.	n.d.
SE09OM	n.d.	4,25	8,50	n.d.	n.d.	0,51	2,21	-	0,35	26,35	n.d.	26,35	n.d.	n.d.
SE10OM	-	1,29	1,22	n.d.	0,51	0,17	0,54	-	0,03	6,85	2,99	24,69	n.d.	n.d.
SE12OM	-	0,72	n.d.	-	0,56	0,19	0,38	-	n.d.	0,93	2,87	18,67	n.d.	n.d.
SE14OM	-	1,58	n.d.	n.d.	0,93	0,34	0,55	-	n.d.	0,91	2,00	18,40	n.d.	n.d.
SE15OM	n.d.	1,73	3,45	n.d.	n.d.	n.d.	0,42	-	n.d.	0,98	n.d.	8,63	n.d.	n.d.
SE17NM	-	n.d.	n.d.	n.d.	1,73	0,28	0,66	-	n.d.	0,78	0,79	15,48	n.d.	n.d.
SE18NM	n.d.	4,75	23,73	n.d.	0,95	n.d.	6,49	-	n.d.	3,16	n.d.	41,14	n.d.	n.d.
SE20NM	n.d.	9,81	21,58	n.d.	n.d.	60,81	3,14	-	n.d.	0,98	n.d.	23,54	n.d.	n.d.
SE21NM	n.d.	6,48	n.d.	n.d.	0,07	0,05	0,08	n.d.	n.d.	0,54	0,62	11,89	0,04	0,04
SE22NM	n.d.	25,13	n.d.	n.d.	0,52	n.d.	5,15	n.d.	0,07	0,93	0,01	37,66	n.d.	n.d.
SE23DM	n.d.	3,11	n.d.	n.d.	0,97	n.d.	1,66	n.d.	0,22	0,42	0,70	30,25	0,05	0,21
SE24DM	n.d.	8,10	n.d.	n.d.	0,34	0,06	n.d.	n.d.	0,02	0,66	0,74	39,94	0,02	n.d.
SE25EM	n.d.	3,27	8,50	n.d.	0,52	2,29	2,03	-	n.d.	0,59	n.d.	72,58	n.d.	n.d.
SE26EM	n.d.	7,32	23,73	n.d.	n.d.	n.d.	5,86	-	n.d.	0,00	1,46	66,05	n.d.	n.d.
SE27EM	-	n.d.	n.d.	n.d.	0,74	0,11	0,45	-	n.d.	0,28	0,25	11,90	n.d.	n.d.
SE28FM	n.d.	4,29	15,92	n.d.	n.d.	n.d.	0,81	-	n.d.	n.d.	0,38	26,27	n.d.	n.d.
SE29FM	n.d.	2,94	8,42	n.d.	0,18	n.d.	n.d.	-	n.d.	n.d.	0,22	12,30	n.d.	n.d.
SE30FM	-	n.d.	1,10	n.d.	n.d.	0,11	0,03	-	n.d.	0,25	0,26	5,20	n.d.	n.d.
SE31FM	-	n.d.	n.d.	n.d.	0,90	0,16	0,05	-	0,01	0,28	0,68	11,51	0,07	n.d.
SE32FM	-	n.d.	n.d.	n.d.	2,35	0,21	0,89	-	n.d.	0,43	1,02	31,97	0,17	n.d.
SE33FM	n.d.	4,39	6,59	n.d.	0,44	n.d.	1,46	-	0,29	0,81	n.d.	90,07	n.d.	n.d.
SE34ZM	n.d.	43,18	66,94	1,32	11,42	1,26	24,70	13,39	7,76	2,43	31,91	123,20	n.d.	n.d.
SE35ZM	-	0,90	1,95	0,63	1,76	0,31	0,38	-	0,03	1,55	6,30	29,99	0,31	n.d.
SE36ZM	-	n.d.	1,52	n.d.	0,75	0,17	0,46	-	n.d.	0,60	1,51	11,61	0,09	n.d.
SE38ZM	-	n.d.	1,50	n.d.	1,25	0,32	0,51	-	0,03	2,91	3,09	60,06	0,11	n.d.
SE39BM	-	n.d.	2,63	n.d.	1,75	0,30	1,32	-	n.d.	0,92	1,85	36,87	0,10	n.d.
SE41BM	-	n.d.	0,32	n.d.	0,57	0,15	0,17	-	0,01	4,86	1,42	18,90	0,09	n.d.

**Tabla AV.3.** (Cont.) Concentración de metales y metaloides traza ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Agua de lluvia.

MUESTRA	Be	B	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se
SE43BM	-	n.d.	0,84	n.d.	0,96	0,22	0,72	-	n.d.	3,67	1,79	31,73	n.d.	n.d.
SE44BM	n.d.	1,05	2,37	n.d.	0,93	0,09	1,01	-	0,11	2,88	1,87	57,76	0,24	n.d.
SE45BM	n.d.	2,74	1,71	0,14	0,64	0,11	0,12	-	0,04	0,53	3,09	8,59	0,12	n.d.
SE47YM	n.d.	5,03	n.d.	n.d.	4,23	n.d.	2,81	-	0,74	n.d.	10,31	64,01	n.d.	n.d.
SE50YM	n.d.	3,02	n.d.	n.d.	2,72	n.d.	2,27	-	0,23	n.d.	3,71	46,34	n.d.	n.d.
SE53JM	n.d.	35,75	27,44	n.d.	0,84	0,74	17,22	2,34	0,34	n.d.	12,52	89,72	n.d.	n.d.
SE55GM	-	9,51	-	0,24	0,65	0,54	1,02	-	-	1,33	5,96	44,25	0,21	-
SE57SM	-	1,42	-	n.d.	0,16	0,17	0,62	-	-	1,75	2,72	19,65	n.d.	-
SE58SM	-	0,89	-	n.d.	0,45	0,22	2,30	-	-	0,39	1,94	20,79	n.d.	-
SE60OM	-	4,81	-	n.d.	0,91	0,33	0,58	-	-	n.d.	3,05	23,21	n.d.	-
SE61OM	-	2,95	-	n.d.	0,27	0,25	0,87	-	-	0,43	1,23	48,33	n.d.	-
SE62NM	-	10,47	-	n.d.	0,68	0,62	4,33	-	-	n.d.	n.d.	49,30	10,13	-
SE65DM	-	5,14	-	0,31	1,06	0,50	0,84	-	-	0,78	1,65	13,90	0,54	-
SE67EM	-	6,39	-	n.d.	0,98	n.d.	5,58	-	-	n.d.	3,05	24,03	n.d.	-
SE74FM	-	2,44	-	0,16	0,96	0,30	8,17	-	-	0,95	2,88	2,47	0,38	-
SE75FM	-	5,96	-	n.d.	1,24	0,47	7,69	-	-	1,72	2,16	28,72	n.d.	-
SE77FM	-	3,11	-	n.d.	0,78	0,25	2,19	-	-	1,27	1,85	14,06	0,62	-
SE78FM	-	2,67	-	n.d.	0,56	n.d.	5,84	-	-	n.d.	1,06	23,38	n.d.	-
SE80ZM	-	13,77	-	n.d.	1,33	0,51	14,39	-	-	2,41	5,31	196,26	n.d.	-
SE81BM	n.d.	7,02	3,15	1,01	2,96	n.d.	0,37	24,01	0,05	0,97	0,49	49,31	n.d.	n.d.
SE85BM	n.d.	n.d.	5,47	2,33	5,69	n.d.	4,59	49,85	n.d.	1,03	n.d.	15,89	n.d.	n.d.
SE88YM	n.d.	3,17	5,88	2,08	5,35	n.d.	4,59	39,30	n.d.	1,30	n.d.	77,72	n.d.	n.d.
SE90OM	n.d.	0,84	56,62	n.d.	0,70	n.d.	7,98	n.d.	n.d.	0,21	0,12	2,69	n.d.	n.d.
SE91OM	n.d.	n.d.	12,49	n.d.	1,34	0,06	3,81	n.d.	n.d.	0,33	0,33	15,81	n.d.	n.d.
SE92OM	n.d.	n.d.	2,82	n.d.	0,07	0,02	0,97	n.d.	n.d.	0,42	n.d.	6,16	n.d.	n.d.
SE93NM	n.d.	n.d.	0,26	n.d.	0,20	n.d.	1,30	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SE95DB	n.d.	0,86	8,98	n.d.	0,14	n.d.	16,09	n.d.	n.d.	0,65	0,09	19,47	n.d.	n.d.
SE96DM	n.d.	1,86	4,45	0,27	1,24	0,05	1,25	n.d.	n.d.	0,28	4,01	15,49	n.d.	n.d.
SE97DM	n.d.	n.d.	4,30	n.d.	1,45	n.d.	4,72	n.d.	n.d.	0,16	n.d.	5,14	n.d.	n.d.
PA01O	-	n.d.	n.d.	n.d.	2,05	0,37	1,83	-	n.d.	8,22	2,13	21,62	n.d.	n.d.
PA02O	-	n.d.	n.d.	n.d.	2,44	0,31	0,80	-	n.d.	0,70	0,19	25,29	n.d.	n.d.
PA03O	-	n.d.	n.d.	n.d.	1,95	0,38	0,40	-	n.d.	0,28	0,40	9,81	n.d.	n.d.

**Tabla AV.3. (Cont.)** Concentración de metales y metaloides traza ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Agua de lluvia.

MUESTRA	Be	B	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se
PA04N	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,65	n.d.	2,85	-	n.d.	0,22	0,45	15,70	n.d.	n.d.
PA06N	n.d.	9,79	n.d.	n.d.	0,42	n.d.	2,51	16,88	0,03	4,20	n.d.	8,49	n.d.	n.d.
PA08E	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,88	n.d.	2,79	-	0,04	0,22	1,12	50,03	0,44	n.d.
PA09E	n.d.	n.d.	10,03	n.d.	2,83	n.d.	4,04	-	0,08	15,85	7,13	39,36	n.d.	n.d.
PA10F	n.d.	n.d.	0,56	n.d.	0,38	n.d.	0,16	-	0,02	0,04	n.d.	12,70	n.d.	n.d.
PA11F	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,73	n.d.	0,46	-	n.d.	n.d.	n.d.	2,87	n.d.	n.d.
PA12Z	n.d.	n.d.	1,72	n.d.	1,18	n.d.	1,02	-	n.d.	n.d.	n.d.	4,81	n.d.	n.d.
PA13Z	n.d.	n.d.	4,75	n.d.	0,53	n.d.	0,81	-	0,07	n.d.	0,70	5,22	n.d.	n.d.
PA14B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,31	n.d.	1,61	-	0,24	n.d.	2,41	34,40	n.d.	n.d.
PA15Y	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,24	n.d.	0,66	-	0,22	n.d.	1,97	14,63	n.d.	n.d.
PA16Y	n.d.	0,07	1,20	n.d.	0,24	n.d.	0,53	-	0,02	n.d.	0,18	1,51	0,01	n.d.
PA17J	n.d.	0,24	1,14	n.d.	1,03	n.d.	0,07	-	0,02	n.d.	0,30	4,00	0,04	n.d.
PA18J	n.d.	0,24	0,88	n.d.	0,34	0,02	1,11	-	0,04	n.d.	0,25	13,31	n.d.	n.d.
PA19N	-	1,56	-	n.d.	n.d.	n.d.	1,06	-	-	0,38	0,92	11,55	n.d.	-
PA20D	-	1,68	-	n.d.	0,79	n.d.	4,00	-	-	n.d.	2,08	10,11	n.d.	-
PA21E	-	0,75	-	n.d.	0,10	n.d.	0,45	-	-	0,21	0,27	4,21	n.d.	-
PA22E	-	1,49	-	0,10	0,30	n.d.	1,13	-	-	0,42	0,33	7,22	0,09	-
PA23F	-	1,60	-	n.d.	0,39	n.d.	1,29	-	-	0,39	0,46	41,38	n.d.	-
PA24F	-	28,98	-	n.d.	1,89	5,28	11,28	-	-	10,87	6,56	98,63	n.d.	-
PA25Z	n.d.	1,47	7,27	2,62	5,00	n.d.	1,16	29,25	n.d.	0,64	n.d.	2,86	0,11	0,76
PA26B	n.d.	2,22	4,46	2,67	3,91	n.d.	0,82	19,13	n.d.	0,52	n.d.	10,76	n.d.	n.d.
PA27Y	n.d.	1,75	2,45	1,20	2,05	n.d.	1,02	9,51	n.d.	0,26	n.d.	7,80	n.d.	0,36
PA28J	n.d.	2,22	5,23	2,68	3,30	0,46	1,36	18,27	n.d.	0,84	n.d.	4,02	n.d.	n.d.
PA29L	n.d.	6,23	41,27	0,56	3,18	0,17	0,32	2,59	0,05	1,32	2,83	5,07	n.d.	n.d.
PA30O	n.d.	3,42	9,37	n.d.	0,80	0,04	2,28	n.d.	0,04	1,81	0,42	29,48	n.d.	n.d.
PA31N	n.d.	18,65	18,80	n.d.	5,11	n.d.	10,24	n.d.	0,19	2,91	0,17	11,53	n.d.	n.d.
PA32D	n.d.	0,52	0,82	n.d.	0,17	n.d.	0,70	n.d.	0,03	0,07	n.d.	4,65	n.d.	n.d.
PA33E	n.d.	0,44	2,31	n.d.	0,06	0,02	0,61	n.d.	0,01	0,11	0,14	2,43	n.d.	n.d.
LE01O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,12	n.d.	2,66	-	n.d.	0,72	1,25	20,95	n.d.	n.d.
LE02N	n.d.	n.d.	14,61	n.d.	1,96	n.d.	0,70	-	n.d.	5,06	n.d.	0,87	n.d.	n.d.
LE03N	n.d.	5,28	n.d.	n.d.	0,32	n.d.	2,65	14,13	0,03	3,37	n.d.	n.d.	0,12	n.d.
LE04D	n.d.	3,72	n.d.	n.d.	0,28	n.d.	2,01	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.



**Tabla AV.3.** (Cont.) Concentración de metales y metaloides traza ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Agua de lluvia.

MUESTRA	Be	B	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se
LE05D	n.d.	5,52	n.d.	n.d.	0,16	n.d.	0,82	0,77	n.d.	0,41	n.d.	1,10	0,09	n.d.
LE06F	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,92	n.d.	0,93	-	n.d.	n.d.	n.d.	15,09	n.d.	n.d.
LE07F	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,65	n.d.	0,58	-	0,18	n.d.	1,56	2,82	n.d.	n.d.
LE08Z	n.d.	0,67	3,78	n.d.	1,20	n.d.	0,63	-	0,05	0,30	1,05	9,73	0,08	n.d.
LE09Z	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,42	n.d.	0,27	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LE10B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,57	n.d.	1,17	-	0,18	n.d.	1,63	3,60	n.d.	n.d.
LE11Y	n.d.	n.d.	3,80	n.d.	2,41	n.d.	1,31	-	n.d.	n.d.	n.d.	2,14	n.d.	n.d.
LE12Y	n.d.	n.d.	2,22	n.d.	0,53	n.d.	2,09	-	0,05	n.d.	0,43	4,35	n.d.	n.d.
LE13J	n.d.	0,44	3,80	0,14	0,81	0,01	0,63	-	0,02	n.d.	0,23	8,83	0,04	n.d.
LE14J	n.d.	0,16	0,61	n.d.	n.d.	0,50	0,44	-	0,02	0,09	n.d.	1,38	n.d.	n.d.
LE15N	-	2,27	-	n.d.	0,37	n.d.	0,70	-	-	0,75	0,63	2,29	n.d.	-
LE16E	n.d.	n.d.	8,61	n.d.	0,71	n.d.	2,80	n.d.	0,04	0,24	n.d.	0,44	n.d.	n.d.
LE17F	n.d.	39,38	29,23	n.d.	n.d.	4,66	9,65	n.d.	0,12	2,61	n.d.	25,74	n.d.	n.d.
LE18Z	n.d.	1,91	6,78	n.d.	0,73	0,03	0,91	n.d.	0,02	0,50	n.d.	2,04	n.d.	n.d.
LE19B	n.d.	3,20	3,24	n.d.	0,62	n.d.	1,47	n.d.	0,02	0,35	n.d.	20,62	n.d.	n.d.
LE20J	n.d.	0,96	5,04	0,24	0,45	0,03	0,93	n.d.	0,02	0,16	0,11	4,42	n.d.	n.d.
TR01N	n.d.	4,98	n.d.	n.d.	0,35	n.d.	2,78	n.d.	0,04	0,97	n.d.	3,33	n.d.	0,14
TR02D	n.d.	6,35	n.d.	n.d.	0,57	n.d.	2,50	0,95	0,22	n.d.	0,42	0,35	0,03	n.d.
TR03D	n.d.	11,35	n.d.	n.d.	0,15	n.d.	2,04	0,17	n.d.	1,61	0,54	10,95	n.d.	n.d.
TR04F	n.d.	5,28	-	n.d.	0,82	1,40	1,99	-	0,08	0,50	0,38	13,46	0,16	1,89
TR05F	n.d.	9,05	-	n.d.	1,15	1,42	0,93	-	0,19	0,65	2,20	60,75	0,26	16,29
TR06Z	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,07	n.d.	1,57	-	0,11	n.d.	0,93	n.d.	n.d.	n.d.
TR07B	n.d.	n.d.	15,98	n.d.	1,85	n.d.	1,39	-	0,17	n.d.	1,60	6,65	n.d.	n.d.
TR08Y	n.d.	n.d.	1,05	n.d.	1,51	n.d.	1,65	-	0,18	n.d.	1,55	19,61	n.d.	n.d.
TR09Y	n.d.	0,29	1,91	0,09	0,67	n.d.	2,53	-	0,04	0,04	0,85	22,32	0,04	n.d.
TR10J	n.d.	0,27	6,53	n.d.	0,18	0,02	0,51	-	0,01	0,09	0,06	2,37	n.d.	n.d.
TR11N	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
TR12E	n.d.	n.d.	6,16	n.d.	0,14	n.d.	1,14	n.d.	n.d.	0,30	n.d.	0,74	n.d.	n.d.
TR13F	n.d.	n.d.	5,87	n.d.	0,33	n.d.	2,25	5,79	0,04	0,46	n.d.	5,67	n.d.	n.d.
TR14B	n.d.	32,67	50,05	n.d.	2,18	n.d.	8,66	n.d.	0,11	13,93	n.d.	37,86	n.d.	n.d.
TR15J	n.d.	7,75	8,64	0,73	0,60	0,13	1,71	5,18	0,11	0,59	0,84	17,92	n.d.	n.d.
CH01O	n.d.	4,03	85,22	n.d.	2,12	0,07	1,99	n.d.	0,10	0,87	1,90	n.d.	n.d.	n.d.

**Tabla AV.3. (Cont.)** Concentración de metales y metaloides traza ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Agua de lluvia.

MUESTRA	Be	B	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se
CH02D	n.d.	6,57	12,20	n.d.	0,51	0,09	2,23	n.d.	0,15	0,77	n.d.	11,15	n.d.	n.d.
CH03E	n.d.	6,01	16,21	5,00	3,79	2,55	1,57	14,69	n.d.	1,68	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CH04F	n.d.	6,93	5,87	5,08	3,54	2,43	1,76	54,55	n.d.	1,56	n.d.	4,45	n.d.	n.d.
CH05Z	n.d.	3,56	5,83	2,22	1,58	1,53	1,47	41,13	n.d.	0,82	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CH06B	n.d.	0,73	1,38	0,25	0,29	0,24	0,10	8,03	n.d.	0,10	n.d.	0,07	n.d.	n.d.
CH07Y	n.d.	0,40	0,92	0,24	0,22	0,21	0,41	3,17	n.d.	27,51	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CH08J	n.d.	0,42	0,66	0,44	0,33	0,57	0,82	9,16	n.d.	0,15	n.d.	0,05	n.d.	n.d.

MUESTRA	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Hg	Pb	Cs	Tl	Th	U	Rb	Si
AL01O	2,43	0,13	-	n.d.	-	0,07	6,30	-	n.d.	0,13	n.d.	0,10	n.d.	-	-
AL02O	1,56	0,10	-	n.d.	-	n.d.	4,73	-	n.d.	0,09	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
AL03N	1,73	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	5,35	-	-	-	-	-	-	n.d.	-
AL04N	1,77	n.d.	0,52	n.d.	n.d.	n.d.	4,34	0,12	n.d.	-	-	-	-	-	-
AL05N	1,57	0,07	0,63	n.d.	n.d.	n.d.	3,95	0,02	0,13	-	-	-	-	-	-
AL06D	0,87	0,25	0,32	0,01	n.d.	0,05	4,24	n.d.	0,67	-	-	-	-	-	-
AL07D	1,19	0,12	0,55	0,04	n.d.	n.d.	5,78	0,04	0,39	-	-	-	-	-	-
AL08E	1,45	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	3,64	-	-	-	-	-	-	n.d.	-
AL09F	3,87	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	5,75	-	-	-	-	-	-	n.d.	-
AL10F	0,92	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	10,26	-	-	-	-	-	-	n.d.	-
AL11Z	1,61	0,15	n.d.	0,08	-	n.d.	2,37	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
AL12Z	0,84	n.d.	n.d.	0,03	-	0,01	1,37	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
AL13B	2,96	n.d.	n.d.	0,17	-	n.d.	3,58	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
AL14B	1,20	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	3,50	-	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
AL15Y	7,77	n.d.	-	n.d.	-	0,17	7,83	-	1,48	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
AL16Y	3,01	n.d.	-	n.d.	-	0,12	3,60	-	0,53	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
AL17J	1,51	n.d.	0,03	0,03	-	0,02	4,84	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
AL18J	0,73	0,01	-	n.d.	-	0,04	0,43	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
AL19N	15,66	1,72	-	0,17	n.d.	0,33	48,51	-	0,38	-	-	-	-	0,17	-
AL20D	60,00	0,36	-	0,04	n.d.	0,08	57,32	-	0,29	-	-	-	-	0,13	-
AL21E	12,43	n.d.	-	n.d.	n.d.	0,02	21,71	-	0,09	-	-	-	-	0,03	-
AL22E	14,21	n.d.	-	0,03	n.d.	0,51	33,12	-	0,30	-	-	-	-	0,06	-





**Tabla AV.3. (Cont.)** Concentración de metales y metaloides traza ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Agua de lluvia.

MUESTRA	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Hg	Pb	Cs	Tl	Th	U	Rb	Si
SE95DB	3,53	0,45	n.d.	0,04	-	0,07	29,93	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
SE96DM	2,57	0,04	n.d.	n.d.	-	n.d.	6,97	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
SE97DM	1,85	n.d.	n.d.	0,07	-	n.d.	8,45	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA01O	2,86	n.d.	-	0,10	-	0,12	6,91	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA02O	4,08	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	12,14	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA03O	21,06	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	7,75	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA04N	2,68	0,11	-	n.d.	-	0,13	11,19	-	n.d.	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA06N	2,03	0,03	0,62	n.d.	n.d.	n.d.	11,16	n.d.	n.d.	-	-	-	-	-	-
PA08E	1,88	n.d.	-	n.d.	-	0,11	9,68	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA09E	5,43	n.d.	-	0,31	-	n.d.	8,47	-	0,43	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA10F	0,16	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	2,64	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA11F	1,76	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	4,73	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA12Z	1,13	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	5,21	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA13Z	0,81	n.d.	n.d.	0,04	-	n.d.	2,95	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA14B	3,86	n.d.	n.d.	0,17	-	n.d.	11,42	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA15Y	2,55	n.d.	n.d.	0,14	-	n.d.	6,84	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA16Y	1,03	n.d.	0,01	0,01	-	0,01	1,26	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA17J	1,72	n.d.	n.d.	0,02	-	0,04	2,63	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA18J	0,85	n.d.	n.d.	0,02	-	0,01	1,95	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA19N	21,31	n.d.	-	n.d.	0,07	n.d.	38,65	-	2,64	-	-	-	-	n.d.	-
PA20D	50,95	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	98,73	-	n.d.	-	-	-	-	n.d.	-
PA21E	5,62	n.d.	-	n.d.	0,03	n.d.	22,28	-	n.d.	-	-	-	-	n.d.	-
PA22E	8,78	n.d.	-	n.d.	0,06	n.d.	67,31	-	n.d.	-	-	-	-	0,09	-
PA23F	10,61	n.d.	-	n.d.	0,02	n.d.	50,30	-	n.d.	-	-	-	-	0,06	-
PA24F	92,59	n.d.	-	3,24	0,10	n.d.	954,68	-	n.d.	-	-	-	-	n.d.	-
PA25Z	0,95	n.d.	n.d.	n.d.	-	0,60	3,57	-	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA26B	1,67	n.d.	n.d.	n.d.	-	0,60	3,02	-	0,12	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA27Y	1,86	n.d.	n.d.	n.d.	-	0,31	3,09	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA28J	0,79	n.d.	n.d.	n.d.	-	0,57	1,35	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA29L	16,85	6,81	n.d.	0,03	-	0,47	21,34	-	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA30O	2,59	19,64	n.d.	0,04	-	1,00	7,55	-	n.d.	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA31N	16,81	71,16	n.d.	0,20	-	1,19	19,01	-	n.d.	0,34	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
PA32D	0,67	0,20	n.d.	n.d.	-	0,01	2,67	-	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	-	-

**Tabla AV.3.** (Cont.) Concentración de metales y metaloides traza ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Agua de lluvia.

MUESTRA	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Hg	Pb	Cs	Tl	Th	U	Rb	Si
PA33E	0,42	5,90	n.d.	0,01	-	0,70	3,03	-	0,08	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
LE01O	3,89	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	9,10	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
LE02N	0,65	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	6,54	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
LE03N	2,52	0,14	0,18	n.d.	n.d.	n.d.	4,92	0,02	n.d.	-	-	-	-	-	-
LE04D	2,04	n.d.	0,27	n.d.	n.d.	n.d.	7,11	n.d.	n.d.	-	-	-	-	-	-
LE05D	1,26	0,03	0,13	n.d.	n.d.	n.d.	4,27	0,04	0,03	-	-	-	-	-	-
LE06F	1,10	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	5,06	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
LE07F	2,18	n.d.	0,03	0,11	-	n.d.	6,97	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
LE08Z	1,76	n.d.	n.d.	0,04	-	0,04	2,03	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
LE09Z	0,42	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	2,01	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
LE10B	3,50	n.d.	n.d.	0,12	-	n.d.	5,69	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
LE11Y	2,03	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	3,74	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
LE12Y	1,12	n.d.	n.d.	0,03	-	0,03	1,50	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
LE13J	1,21	n.d.	n.d.	0,02	-	0,12	1,43	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
LE14J	0,21	n.d.	-	n.d.	-	0,02	0,76	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
LE15N	24,38	n.d.	-	n.d.	0,07	n.d.	15,83	-	n.d.	-	-	-	-	n.d.	-
LE16E	1,81	9,76	n.d.	n.d.	-	0,22	1,91	-	0,15	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
LE17F	7,55	223,82	n.d.	3,70	-	10,94	80,11	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
LE18Z	1,14	11,02	n.d.	0,03	-	0,50	22,18	-	0,07	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
LE19B	2,84	14,16	n.d.	n.d.	-	1,01	2,62	-	0,10	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
LE20J	0,59	2,12	n.d.	n.d.	-	0,12	2,23	-	0,15	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
TR01N	3,58	0,09	0,82	0,22	0,02	0,02	3,85	n.d.	n.d.	-	-	-	-	-	-
TR02D	4,04	0,10	0,35	n.d.	n.d.	0,02	7,38	n.d.	0,45	-	-	-	-	-	-
TR03D	3,02	n.d.	0,31	n.d.	n.d.	0,11	6,63	0,03	0,01	-	-	-	-	-	-
TR04F	2,14	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	7,05	-	-	-	-	-	-	n.d.	-
TR05F	4,78	n.d.	-	0,34	-	0,74	9,69	-	-	-	-	-	-	n.d.	-
TR06Z	13,85	n.d.	n.d.	0,05	-	n.d.	1,47	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
TR07B	3,55	n.d.	n.d.	0,12	-	n.d.	4,12	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
TR08Y	5,33	n.d.	n.d.	0,11	-	n.d.	4,32	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
TR09Y	3,53	n.d.	0,01	0,02	-	0,02	0,87	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
TR10J	0,21	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	0,58	-	0,07	0,00	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
TR11N	n.d.	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	4,06	-	n.d.	-	-	-	-	n.d.	-
TR12E	0,58	13,60	n.d.	0,04	-	1,24	0,61	-	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	-	-

**Tabla AV.3.** (Cont.) Concentración de metales y metaloides traza ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Agua de lluvia.

MUESTRA	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Hg	Pb	Cs	Tl	Th	U	Rb	Si
TR13F	0,98	9,65	n.d.	0,04	-	0,14	1,80	-	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
TR14B	19,73	4,15	n.d.	n.d.	-	n.d.	57,03	-	n.d.	0,15	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
TR15J	37,55	1,20	n.d.	n.d.	-	n.d.	4,81	-	0,08	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
CH01O	47,65	8,14	n.d.	n.d.	-	0,08	11,27	-	0,22	0,09	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
CH02D	8,96	29,76	n.d.	0,10	-	3,58	17,32	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
CH03E	3,09	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	0,81	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
CH04F	8,39	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
CH05Z	0,99	n.d.	20,47	n.d.	-	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
CH06B	1,93	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	0,75	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
CH07Y	0,56	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	0,02	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
CH08J	0,88	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	0,11	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-

**Tabla AV.4.** Concentración de compuestos orgánicos persistentes traza ( $\text{ng l}^{-1}$ ). Agua de lluvia.

MUESTRA	SIMAZINA	ATRAZINA	TERBUTRIN	METALA- CLORO	ALACLORO	LINDANO	DIME- TOATO	CAFEINA	METIL- DIHIDRO- JASMONATO	TRICLOSAN	TRIS- CLOROETIL- FOSFATO
AL26B	8,58	5,51	4,43	57,71	21,90	n.d.	n.d.	5,73	280,37	7,66	284,11
AL30N	11,10	3,14	8,13	6,15	1,67	n.d.	100,12	5,82	92,21	11,87	289,51
PA24F	n.d.	4,06	n.d.	n.d.	6,29	n.d.	n.d.	8,55	341,26	6,83	293,18
PA31N	9,98	3,51	11,93	3,31	1,36	n.d.	101,57	8,89	232,33	8,88	944,53
LE17F	n.d.	4,42	n.d.	n.d.	5,41	n.d.	n.d.	3,91	57,23	6,62	83,57
TR14B	n.d.	5,52	n.d.	n.d.	6,37	n.d.	n.d.	3,82	47,34	7,43	64,58
CH02D	11,17	3,67	5,25	3,56	1,39	n.d.	n.d.	6,00	490,84	11,59	636,34

**Tabla AV.5.** Niveles de inmisión. Partículas sedimentables.

PUNTO DE MUESTREO	MUESTRA	FECHA DE RECOGIDA	NIVEL DE INMISIÓN (mg m <sup>-2</sup> día <sup>-1</sup> )	PUNTO DE MUESTREO	MUESTRA	FECHA DE RECOGIDA	NIVEL DE INMISIÓN (mg m <sup>-2</sup> día <sup>-1</sup> )	PUNTO DE MUESTREO	MUESTRA	FECHA DE RECOGIDA	NIVEL DE INMISIÓN (mg m <sup>-2</sup> día <sup>-1</sup> )
ALCALÁ DEL RÍO	ALPS01	27/10/2006	71	SEVILLA	SEPS01	29/11/2006	76	PALOMARES DEL RÍO	PAPS01	29/01/2007	44
	ALPS02	23/11/2006	19		SEPS02	27/12/2006	56		PAPS02	01/03/2007	32
	ALPS03	19/12/2006	21		SEPS03	25/01/2007	32		PAPS03	29/03/2007	46
	ALPS04	16/01/2007	21		SEPS04	22/02/2007	93		PAPS04	08/05/2007	47
	ALPS05	20/02/2007	34		SEPS05	22/03/2007	77		PAPS05	08/06/2007	73
	ALPS06	20/03/2007	48		SEPS06	20/04/2007	140		PAPS06	05/07/2007	65
	ALPS07	17/04/2007	40		SEPS07	14/05/2007	29		PAPS07	30/07/2007	59
	ALPS08	29/05/2007	68		SEPS08	11/06/2007	90		PAPS08	06/09/2007	126
	ALPS09	28/06/2007	126		SEPS09	09/07/2007	73		PAPS09	09/10/2007	77
	ALPS10	29/07/2007	140		SEPS10	30/07/2007	78		PAPS10	12/12/2007	59
	ALPS11	07/09/2007	174		SEPS11	10/09/2007	112		PAPS11	16/01/2008	41
	ALPS12	09/10/2007	70		SEPS12	21/11/2007	80		PAPS12	15/02/2008	59
	ALPS13	05/12/2007	63		SEPS13	08/01/2008	41		PAPS13	14/03/2008	42
	ALPS14	16/01/2008	23		SEPS14	12/03/2008	47		PAPS14	22/04/2008	43
	ALPS15	14/02/2008	45		SEPS15	14/04/2008	91		PAPS15	20/05/2008	30
	ALPS16	14/03/2008	43		SEPS16	12/05/2008	122		PAPS16	17/06/2008	26
	ALPS17	21/04/2008	53		SEPS17	11/06/2008	154		PAPS17	30/07/2008	46
	ALPS18	20/05/2008	34		SEPS18	09/07/2008	51		PAPS18	03/09/2008	58
	ALPS19	18/06/2008	21		SEPS19	02/09/2008	54		PAPS19	02/10/2008	58
	ALPS20	29/07/2008	58		SEPS20	30/09/2008	88		PAPS20	05/11/2008	33
	ALPS21	03/09/2008	96		SEPS21	28/10/2008	13		PAPS21	12/12/2008	35
	ALPS22	06/10/2008	56		SEPS22	25/11/2008	40		PAPS22	15/01/2009	19
	ALPS23	05/11/2008	19		SEPS24	22/01/2009	19	LEBRIJA	LEPS01	15/11/2006	50
	ALPS24	12/12/2008	23		SEPS25	19/02/2009	42		LEPS02	15/12/2006	17
	ALPS25	15/01/2009	10		SEPS26	19/03/2009	44		LEPS03	16/01/2007	8



**Tabla AV.5. (Cont) Niveles de inmisión. Partículas sedimentables.**

<b>PUNTO DE MUESTREO</b>	<b>MUESTRA</b>	<b>FECHA DE RECOGIDA</b>	<b>NIVEL DE INMISIÓN (mg m<sup>-2</sup> día<sup>-1</sup>)</b>	<b>PUNTO DE MUESTREO</b>	<b>MUESTRA</b>	<b>FECHA DE RECOGIDA</b>	<b>NIVEL DE INMISIÓN (mg m<sup>-2</sup> día<sup>-1</sup>)</b>		
LEBRIJA	LEPS04	23/02/2007	5	TREBUJENA	TRPS08	28/07/2007	511		
	LEPS05	23/03/2007	15		TRPS09	06/09/2007	347		
	LEPS06	17/04/2007	11		TRPS10	16/10/2007	165		
	LEPS07	28/05/2007	31		TRPS11	29/11/2007	25		
	LEPS08	29/06/2007	40		TRPS12	17/01/2008	18		
	LEPS09	28/07/2007	45		TRPS13	27/02/2008	33		
	LEPS10	06/09/2007	94		TRPS14	31/03/2008	79		
	LEPS11	16/10/2007	50		TRPS15	22/04/2008	87		
	LEPS12	29/11/2007	52		TRPS16	04/06/2008	123		
	LEPS13	17/01/2008	25		TRPS17	25/06/2008	203		
	LEPS14	15/02/2008	17		TRPS18	29/07/2008	299		
	LEPS15	14/03/2008	20		TRPS19	03/09/2008	386		
	LEPS16	21/04/2008	20		TRPS20	29/09/2008	146		
	LEPS17	04/06/2008	20		CHIPIONA	CHPS02	01/12/2008	35	
	LEPS18	25/06/2008	25			CHPS03	20/01/2009	19	
	LEPS19	29/07/2008	34			CHPS04	18/02/2009	33	
	LEPS20	03/09/2008	42			CHPS05	19/03/2009	88	
	TREBUJENA	TRPS01	15/12/2006			14	CHPS06	16/04/2009	90
		TRPS02	16/01/2007			30	CHPS07	19/05/2009	55
		TRPS03	23/02/2007			15	CHPS08	25/06/2009	67
TRPS04		23/03/2007	132	CHPS09		31/07/2009	42		
TRPS05		17/04/2007	50	CHPS10		24/08/2009	64		
TRPS06		28/05/2007	101	CHPS11		22/09/2009	47		
TRPS07		29/06/2007	308	CHPS12		28/10/2009	29		

**Tabla AV.6.** Niveles de inmisión metales y metaloides ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ ). Partículas sedimentables.

MUESTRA	Al	Fe	Ti	B	Mn	Sr	Ba	Zn	Cu	Cr	Pb	V	Ni
ALPS04	807,1	435,3	74,16	0,60	12,68	3,76	6,51	7,96	4,46	1,19	1,37	0,67	0,70
ALPS05	891,0	540,2	91,50	0,22	15,41	3,94	n.d.	4,26	5,15	1,40	2,08	1,32	1,04
ALPS06	1340,5	853,1	143,50	n.d.	23,11	5,63	1,15	0,88	4,02	2,26	2,06	2,11	1,30
ALPS07	835,0	554,9	90,60	n.d.	14,58	4,40	n.d.	n.d.	4,21	1,37	1,83	1,51	0,96
ALPS08	1309,9	861,7	140,54	n.d.	19,39	8,28	n.d.	n.d.	4,70	2,32	3,40	2,94	1,54
ALPS09	2308,8	1796,8	272,78	n.d.	34,72	17,80	11,94	5,27	7,14	4,81	4,30	6,43	3,38
ALPS10	2777,8	2196,9	342,97	5,26	44,45	20,48	14,07	6,08	7,04	5,52	4,82	8,07	2,83
ALPS11	3128,2	2970,4	449,18	21,90	56,51	22,32	36,97	19,42	8,79	7,97	5,97	8,62	3,78
ALPS12	2088,8	1416,1	198,29	1,15	29,32	6,05	6,69	5,94	6,82	3,57	4,63	3,25	1,98
ALPS13	1375,0	1101,1	171,65	3,06	22,38	10,07	16,82	9,42	8,39	2,86	2,40	3,37	1,48
ALPS14	642,4	410,8	67,65	n.d.	11,31	2,95	n.d.	0,20	13,29	1,09	1,40	1,24	0,66
ALPS15	1026,8	677,4	106,38	n.d.	15,30	7,38	n.d.	n.d.	4,63	1,67	1,60	2,73	0,98
PAPS01	1671,7	1111,3	172,54	0,84	31,27	6,23	29,92	74,62	14,48	6,61	15,13	n.d.	2,27
PAPS02	1042,2	505,2	101,36	2,44	16,85	4,77	3,68	15,74	8,78	9,40	4,19	n.d.	1,36
PAPS03	1704,8	873,9	156,85	4,44	36,44	6,71	7,91	17,08	10,08	10,21	6,15	n.d.	1,93
PAPS04	1330,8	708,9	122,43	0,44	22,19	6,72	11,05	19,73	7,60	8,25	6,94	n.d.	1,56
PAPS05	2202,0	1144,0	209,93	0,61	34,03	13,04	13,97	18,32	8,41	9,39	6,40	n.d.	2,20
PAPS06	2017,2	875,6	193,81	1,28	23,03	10,28	6,50	8,36	7,85	10,68	3,87	n.d.	2,47
PAPS07	1997,2	1036,9	196,95	0,50	25,56	10,01	7,86	12,79	10,34	4,26	6,28	1,72	1,88
PAPS08	4666,9	2352,1	503,44	31,93	64,09	23,22	51,84	45,38	11,17	11,25	7,63	11,35	4,19
PAPS09	3583,6	1706,5	332,70	2,43	48,09	6,56	3,83	49,36	8,81	7,73	10,38	3,26	3,51
PAPS10	1733,4	1080,0	183,77	2,48	29,06	10,74	19,76	35,16	10,30	9,26	7,09	n.d.	2,08
PAPS11	1223,0	698,0	112,05	0,61	22,54	6,44	6,80	23,79	6,92	8,43	6,45	n.d.	1,66
PAPS12	1665,9	938,6	147,60	0,59	34,48	11,53	10,33	29,46	9,01	21,65	6,53	n.d.	1,84

**Tabla AV.6.** (Cont) Niveles de inmisión metales y metaloides ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ ). Partículas sedimentables.

MUESTRA	Al	Fe	Ti	B	Mn	Sr	Ba	Zn	Cu	Cr	Pb	V	Ni
LEPS03	247,4	184,8	23,65	1,98	5,32	0,76	0,43	7,69	2,68	0,41	1,04	0,08	0,36
LEPS04	214,3	133,5	18,51	1,73	3,57	0,26	n.d.	n.d.	1,56	0,26	0,91	0,11	0,28
LEPS05	438,6	352,9	53,41	1,20	10,83	0,80	n.d.	n.d.	4,97	22,75	1,45	n.d.	9,31
LEPS06	286,0	149,0	23,06	13,29	2,88	1,12	n.d.	n.d.	1,91	1,74	0,75	n.d.	0,51
LEPS07	697,5	457,8	64,17	0,41	11,76	3,50	n.d.	n.d.	3,06	1,25	8,29	0,91	1,08
LEPS08	1087,4	658,4	104,22	0,09	14,17	7,47	n.d.	n.d.	2,75	1,53	1,60	2,26	0,97
LEPS09	1285,6	776,1	119,84	n.d.	16,75	8,76	n.d.	n.d.	3,58	1,94	1,37	2,25	2,57
LEPS10	2462,2	1685,3	263,80	19,42	26,04	12,45	n.d.	n.d.	5,88	4,44	3,12	3,55	2,33
LEPS11	1587,5	1219,8	156,94	n.d.	20,08	3,24	12,09	38,00	54,38	5,75	12,50	n.d.	1,79
LEPS12	966,8	611,7	88,45	0,93	13,57	22,79	9,47	14,85	2,50	1,58	1,77	1,94	0,90
LEPS13	463,7	290,0	41,74	n.d.	7,84	1,87	n.d.	n.d.	2,06	0,73	1,04	0,65	0,51
LEPS14	375,8	252,1	36,74	3,16	5,64	3,23	n.d.	n.d.	2,16	0,90	0,92	0,04	0,73
TRPS02	478,8	309,6	47,72	1,48	9,12	14,03	3,30	4,89	2,30	0,46	0,94	1,14	0,45
TRPS03	299,2	171,7	30,17	6,15	5,60	5,85	n.d.	n.d.	1,69	0,19	0,63	0,78	0,34
TRPS04	2240,3	1483,9	226,33	27,89	36,05	55,56	2,60	n.d.	6,90	3,58	2,37	4,67	2,28
TRPS05	800,8	491,2	83,30	2,13	11,30	19,60	n.d.	n.d.	3,13	0,87	0,87	1,76	1,15
TRPS06	1812,8	1199,5	182,87	7,58	23,26	32,97	n.d.	n.d.	2,60	3,53	12,65	2,95	1,72
TRPS07	6477,6	3581,1	591,07	341,87	71,20	109,16	n.d.	n.d.	6,53	9,30	4,79	21,37	4,74
TRPS08	9903,6	5469,7	929,83	510,25	109,84	213,74	35,31	n.d.	9,38	12,17	7,85	32,66	7,10
TRPS09	7770,6	4137,0	660,65	314,83	85,41	104,28	n.d.	n.d.	6,86	9,52	7,26	23,64	5,36
TRPS10	5193,6	2759,9	454,72	16,24	52,03	9,00	78,65	10,27	4,29	5,69	11,08	12,94	3,77
TRPS11	633,6	382,2	51,43	1,99	8,16	5,54	5,57	4,17	3,52	5,64	1,43	n.d.	1,62
TRPS12	538,3	228,5	37,33	5,55	4,69	6,27	148,74	61,50	2,20	0,46	0,93	0,74	0,52
TRPS13	787,8	400,9	62,24	2,00	9,29	11,08	42,52	18,14	1,47	0,79	1,28	1,31	0,55

**Tabla AV.6.** (Cont) Niveles de inmisión metales y metaloides ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ ). Partículas sedimentables.

MUESTRA	Co	As	Th	Cs	Sb	U	Be	Cd	Ag	Tl	Mo	Se
ALPS04	0,23	0,14	0,14	0,07	0,04	0,04	0,03	0,02	0,013	0,008	n.d.	n.d.
ALPS05	0,29	0,18	0,16	0,08	0,08	0,04	0,03	0,03	0,026	0,011	n.d.	n.d.
ALPS06	0,46	0,24	0,27	0,14	0,06	0,07	0,05	0,02	0,019	0,017	n.d.	n.d.
ALPS07	0,28	0,14	0,16	0,08	0,07	0,05	0,03	0,03	0,004	0,012	n.d.	n.d.
ALPS08	0,46	0,44	0,26	0,14	0,10	0,08	0,04	0,03	0,022	0,018	n.d.	n.d.
ALPS09	0,99	1,03	0,55	0,25	0,14	0,16	0,07	0,04	0,029	0,030	n.d.	n.d.
ALPS10	1,12	1,15	0,67	0,29	0,15	0,18	0,08	0,06	0,047	0,033	n.d.	n.d.
ALPS11	1,62	1,31	0,73	0,38	0,23	0,22	0,09	0,07	0,054	0,053	n.d.	n.d.
ALPS12	0,82	0,44	0,44	0,22	0,17	0,11	0,07	0,07	0,079	0,030	n.d.	n.d.
ALPS13	0,60	0,43	0,31	0,17	0,10	0,09	0,04	0,03	0,018	0,020	n.d.	n.d.
ALPS14	0,27	0,07	0,12	0,06	0,06	0,03	0,02	0,02	0,008	0,008	n.d.	n.d.
ALPS15	0,38	0,23	0,21	0,11	0,07	0,06	0,04	0,02	0,009	0,013	n.d.	n.d.
PAPS01	0,77	0,58	0,30	0,15	0,89	0,10	0,05	0,19	0,083	0,020	1,090	n.d.
PAPS02	0,39	0,31	0,22	0,08	0,39	0,06	0,03	0,11	0,040	0,014	0,436	n.d.
PAPS03	0,58	0,58	0,33	0,16	0,36	0,11	0,06	0,15	0,072	0,033	0,442	n.d.
PAPS04	0,46	0,40	0,26	0,12	0,35	0,08	0,04	0,10	0,042	0,021	0,344	n.d.
PAPS05	0,74	0,73	0,44	0,22	0,41	0,14	0,06	0,08	0,091	0,029	0,462	n.d.
PAPS06	0,60	0,61	0,40	0,19	0,31	0,12	0,06	0,05	0,069	0,022	0,361	n.d.
PAPS07	0,70	0,77	0,41	0,18	0,30	0,13	0,05	0,06	0,047	0,024	1,090	n.d.
PAPS08	1,59	1,19	0,98	0,43	0,55	0,28	0,11	0,19	0,081	0,064	0,984	n.d.
PAPS09	1,23	0,68	0,69	0,30	0,43	0,20	0,10	0,13	0,068	0,042	0,465	n.d.
PAPS10	0,65	0,68	0,34	0,17	0,64	0,12	0,05	0,13	0,064	0,026	0,706	n.d.
PAPS11	0,48	0,33	0,22	0,11	0,61	0,08	0,03	0,11	0,049	0,017	0,674	n.d.
PAPS12	0,75	0,64	0,30	0,15	0,63	0,11	0,05	0,10	0,060	0,038	0,829	n.d.

**Tabla AV.6.** (Cont) Niveles de inmisión metales y metaloides ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ ). Partículas sedimentables.

MUESTRA	Co	As	Th	Cs	Sb	U	Be	Cd	Ag	Tl	Mo	Se
LEPS03	0,13	n.d.	0,04	0,02	0,05	0,01	0,01	0,02	0,008	0,004	n.d.	n.d.
LEPS04	0,09	n.d.	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	0,004	n.d.	n.d.
LEPS05	0,27	n.d.	0,08	0,04	0,24	0,03	0,02	0,04	0,015	0,007	0,801	n.d.
LEPS06	0,10	n.d.	0,04	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	n.d.	0,003	n.d.	n.d.
LEPS07	0,31	0,12	0,12	0,07	0,04	0,04	0,02	0,02	0,011	0,009	n.d.	n.d.
LEPS08	0,36	0,22	0,20	0,12	0,03	0,06	0,04	0,02	0,007	0,013	n.d.	n.d.
LEPS09	0,44	0,20	0,25	0,14	0,03	0,07	0,05	0,02	0,012	0,015	n.d.	n.d.
LEPS10	0,92	0,44	0,49	0,25	0,22	0,13	0,07	0,04	0,036	0,031	n.d.	n.d.
LEPS11	0,71	0,48	0,29	0,14	0,26	0,09	0,05	0,29	0,024	0,020	0,941	n.d.
LEPS12	0,35	0,10	0,19	0,11	0,04	0,09	0,03	0,01	0,007	0,012	n.d.	n.d.
LEPS13	0,19	0,05	0,08	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0,005	0,008	n.d.	n.d.
LEPS14	0,18	n.d.	0,06	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,005	0,004	n.d.	n.d.
TRPS02	0,21	n.d.	0,10	0,05	0,02	0,05	0,02	0,01	0,004	0,006	n.d.	n.d.
TRPS03	0,15	n.d.	0,05	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01	0,007	0,003	n.d.	n.d.
TRPS04	0,95	0,32	0,50	0,25	0,05	0,23	0,07	0,03	0,021	0,028	n.d.	n.d.
TRPS05	0,37	n.d.	0,16	0,08	0,01	0,08	0,03	0,01	0,007	0,008	n.d.	n.d.
TRPS06	0,84	0,19	0,40	0,21	0,04	0,15	0,06	0,02	0,019	0,023	n.d.	n.d.
TRPS07	2,17	0,91	1,26	0,73	0,14	0,50	0,22	0,04	0,064	0,073	n.d.	n.d.
TRPS08	3,77	1,26	2,39	1,25	0,16	1,13	0,31	0,05	0,105	0,135	n.d.	n.d.
TRPS09	2,87	0,87	1,85	0,92	0,12	0,74	0,23	0,05	0,073	0,104	n.d.	n.d.
TRPS10	1,55	0,60	1,12	0,47	0,10	0,43	0,17	0,08	0,088	0,066	0,873	n.d.
TRPS11	0,27	0,07	0,11	0,07	0,08	0,04	0,02	0,02	0,007	0,007	0,027	n.d.
TRPS12	0,18	0,07	0,08	0,04	0,02	0,04	0,02	0,01	0,007	0,007	n.d.	n.d.
TRPS13	0,31	0,07	0,15	0,07	0,04	0,06	0,03	0,01	0,008	0,009	n.d.	n.d.

**Tabla AV.7. Niveles de inmisión. Partículas en suspensión.**

PUNTO DE MUESTREO	MUESTRA	FECHA DE RECOGIDA	NIVEL DE INMISIÓN ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	PUNTO DE MUESTREO	MUESTRA	FECHA DE RECOGIDA	NIVEL DE INMISIÓN ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	PUNTO DE MUESTREO	MUESTRA	FECHA DE RECOGIDA	NIVEL DE INMISIÓN ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
ALCALÁ DEL RÍO	ALT01	06/03/2007	88	SEVILLA	SET01	05/07/2006	41	SEVILLA	SET23	14/05/2007	73
	ALT02	25/03/2007	50		SET02	12/09/2006	125		SET24	28/05/2007	54
	ALT03	28/03/2007	42		SET03	14/09/2006	22		SET25	11/06/2007	94
	ALT04	28/06/2007	129		SET04	18/09/2006	28		SET26	18/06/2007	102
	ALT05	11/07/2007	167		SET05	16/10/2006	25		SET27	29/06/2007	102
	ALT06	27/07/2007	110		SET06	27/10/2006	76		SET28	16/07/2007	58
	ALT07	05/12/2007	119		SET07	13/11/2006	54		SET29	26/07/2007	126
	ALT08	28/12/2007	43		SET08	30/11/2006	35		SET30	18/12/2007	-
	ALT09	01/02/2008	66		SET09	11/12/2006	30		SET31	26/12/2007	52
	ALT10	14/02/2008	229		SET10	11/01/2007	92		SET32	10/01/2008	282
	ALT11	20/02/2008	37		SET11	23/01/2007	96		SET33	15/01/2008	63
	ALT12	10/03/2008	35		SET12	25/01/2007	43		SET34	01/02/2008	182
	ALT13	05/04/2008	57		SET13	06/02/2007	103		SET35	14/02/2008	271
	ALT14	21/04/2008	70		SET14	06/03/2007	61		SET36	20/02/2008	41
	ALT15	07/05/2008	120		SET15	19/03/2007	54		SET37	10/03/2008	128
	ALT16	20/05/2008	77		SET16	23/03/2007	55		SET38	04/04/2008	75
	ALT17	18/06/2008	220		SET17	27/03/2007	144		SET39	23/04/2008	60
	ALT18	29/07/2008	155		SET18	03/04/2007	59		SET40	30/07/2008	106
	ALT19	03/09/2008	126		SET19	13/04/2007	52		SET41	03/09/2008	109
	ALT20	06/10/2008	90		SET20	17/04/2007	119		SET42	13/11/2008	42
	ALT21	05/11/2008	36		SET21	03/05/2007	66	PALOMARES DEL RÍO	PAT01	09/02/2007	15
	ALT22	12/12/2008	37		SET22	08/05/2007	97	PALOMARES DEL RÍO	PAT02	06/03/2007	-

**Tabla AV.7. (Cont.) Niveles de inmisión. Partículas en suspensión.**

<b>PUNTO DE MUESTREO</b>	<b>MUESTRA</b>	<b>FECHA DE RECOGIDA</b>	<b>NIVEL DE INMISIÓN (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>	<b>PUNTO DE MUESTREO</b>	<b>MUESTRA</b>	<b>FECHA DE RECOGIDA</b>	<b>NIVEL DE INMISIÓN (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>	
PALOMARES DEL RÍO	PAT03	20/03/2007	75	LEBRIJA	LET03	27/02/2008	75	
	PAT04	25/03/2007	45		LET04	10/03/2008	20	
	PAT05	27/03/2007	39		LET05	21/04/2008	24	
	PAT06	14/05/2007	20		LET06	07/05/2008	91	
	PAT07	29/05/2007	81		LET07	25/06/2008	144	
	PAT08	12/06/2007	73		LET08	29/07/2008	123	
	PAT09	18/06/2007	38		LET09	03/09/2008	84	
	PAT10	29/06/2007	80		TREBUJENA	TRT01	06/03/2007	70
	PAT11	27/07/2007	262			TRT02	23/03/2007	62
	PAT12	12/12/2007	238	TRT03		28/03/2007	34	
	PAT13	27/12/2007	51	TRT04		17/04/2007	59	
	PAT14	01/02/2008	101	TRT05		12/06/2007	238	
	PAT15	15/02/2008	148	TRT06		29/06/2007	425	
	PAT16	26/02/2008	287	CHIPIONA	CHT01	22/10/2008	54	
	PAT17	10/03/2008	950		CHT02	01/12/2008	51	
	PAT18	05/04/2008	81		CHT03	20/01/2009	83	
	PAT19	22/04/2008	54		CHT04	18/02/2009	117	
	LEBRIJA	LET01	01/02/2008		74	CHT05	19/03/2009	112
		LET02	15/02/2008		72	CHT06	16/04/2009	109

**Tabla AV.8.** Niveles de inmisión metales y metaloides ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Partículas en suspensión. Contenidos totales.

MUESTRA	Al	Fe	Ba	Zn	Ti	Cu	Mn	Sr	Pb	B	Cr	Ni	Mo
ALT 02	11190	777	20000	4196	62,1	13,4	25,8	24,2	24,2	813,8	n.d.	2,54	n.d.
ALT 07	n.d.	796	n.d.	3086	60,6	28,2	45,8	n.d.	20,1	219,6	n.d.	3,33	n.d.
ALT 13	n.d.	616	1358	938	53,0	9,9	14,2	n.d.	19,1	n.d.	n.d.	2,31	n.d.
SET 04	1599	1485	802	427	58,1	12,4	22,8	21,6	34,8	n.d.	4,9	2,06	17,99
SET 12	2670	1522	923	451	95,4	115,0	29,4	28,5	16,6	75,4	8,5	3,39	19,45
SET 14	25158	3933	32381	13102	132,6	46,8	72,8	91,6	75,2	n.d.	14,2	6,48	1,17
SET 10	3095	2032	717	537	157,2	192,8	44,8	29,4	31,2	n.d.	10,2	5,08	32,87
PAT 04	25451	682	n.d.	27954	126,7	27,8	30,2	44,6	18,4	702,7	17,2	5,00	1,15
PAT 08	2372	1513	45	246	169,9	48,5	41,3	14,9	41,0	4,7	5,1	3,50	9,29
PAT 12	9568	2454	13715	7631	171,2	71,1	57,5	30,0	38,5	9,1	13,0	5,17	1,39
PAT 15	14182	1943	25473	15726	206,4	49,3	63,2	99,1	39,9	n.d.	10,7	4,59	2,24
LET 04	3405	1850	88	184	203,4	34,3	45,6	15,7	11,9	5,5	4,3	7,19	13,38
LET 06	11070	1227	4093	6091	116,8	37,1	28,7	4,1	21,0	385,7	n.d.	4,92	n.d.
LET 02	687	1819	69127	32050	212,4	19,8	62,4	153,8	43,3	n.d.	5,3	4,44	1,06
TRT 02	13845	864	30783	16309	126,5	112,9	32,5	106,3	22,2	n.d.	12,2	11,79	0,76
TRT 04	18247	1245	22387	9235	117,2	88,5	30,6	71,5	20,6	86,5	3,2	11,55	0,25
TRT 05	9377	5264	90	88	738,8	86,8	118,5	118,8	11,1	n.d.	16,6	19,00	6,19
ALT 03	4738	570	1639	592	67,0	18,5	17,4	33,1	7,3	20,3	4,4	2,38	22,65
ALT 08	289	250	64	57	28,0	14,0	25,2	3,6	3,6	39,9	0,2	2,21	0,15
ALT 14	750	592	56	73	78,7	13,9	17,6	6,5	5,9	0,3	1,9	4,03	0,03
SET 05	1176	384	841	398	20,4	13,3	9,0	19,1	13,4	n.d.	2,9	1,63	17,80



**Tabla AV.8. (Cont) Niveles de inmisión metales y metaloides ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Partículas en suspensión. Contenidos totales.**

<b>MUESTRA</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Ba</b>	<b>Zn</b>	<b>Ti</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Sr</b>	<b>Pb</b>	<b>B</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>
SET 13	24318	4339	25913	13669	216,7	151,4	98,7	108,3	83,6	n.d.	17,4	9,00	1,98
SET 15	5665	2258	1367	617	388,2	34,7	49,6	46,2	17,6	16,7	11,9	4,92	25,61
SET 11	14058	1417	34792	16455	100,8	67,0	34,1	70,8	43,3	n.d.	8,6	4,64	2,34
PAT 05	5376	977	2669	1878	166,3	27,9	32,9	68,6	6,8	51,4	9,4	1,07	75,62
PAT 09	705	523	14	44	57,2	23,5	12,0	5,6	4,4	3,4	0,8	0,87	0,01
PAT 13	580	814	85	503	65,1	33,8	20,1	8,1	19,1	n.d.	4,2	3,84	4,08
PAT 16	7725	5481	189	636	467,3	114,4	127,2	36,9	45,9	n.d.	14,9	8,53	23,01
LET 05	418	101	98	60	11,6	33,5	5,1	3,8	2,0	64,6	n.d.	2,04	10,09
LET 07	5773	2200	n.d.	5890	227,3	37,7	50,7	13,2	19,9	230,4	0,0	9,13	n.d.
LET 03	626	201	61	53	20,9	12,6	6,1	5,5	2,9	11,8	2,4	2,16	36,85
TRT 03	2009	383	666	512	44,4	83,9	16,0	21,1	9,8	29,0	6,2	16,81	27,81
TRT 06	23597	3301	264	16655	664,9	95,8	103,8	209,4	19,2	284,3	23,2	11,30	1,14
SET 26	1480	6728	99	378	155,3	39,9	182,4	12,2	105,0	37,8	11,3	11,76	9,84
PAT 18	9196	1612	9936	7704	163,0	35,8	38,3	31,8	47,6	n.d.	8,0	5,69	n.d.
TRT 01	9093	1087	16717	10825	120,6	133,6	36,2	49,9	15,8	91,1	19,1	68,95	n.d.
CHT 01	1406	837	39	72	116,5	62,1	24,8	16,3	8,0	n.d.	2,1	2,66	10,62
CHT 02	193	167	12	21	27,7	15,3	6,6	7,5	2,3	n.d.	n.d.	1,97	n.d.
CHT 03	818	380	47	119	67,4	39,8	16,7	20,7	5,8	4,6	4,3	3,05	20,61
CHT 04	3493	981	4829	9136	111,3	29,1	28,7	15,7	20,6	1342,4	3,7	3,80	n.d.
CHT 05	1843	1115	65	42	177,5	28,3	29,9	27,9	10,2	35,9	2,0	5,67	1,83
CHT 06	850	560	41	36	108,6	10,5	17,7	18,0	3,7	58,3	n.d.	1,96	1,37

**Tabla AV.8.** Niveles de inmisión metales y metaloides ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Partículas en suspensión. Contenidos totales.

MUESTRA	As	Sb	Co	Cd	Se	Th	Cs	U	Ag	Be	Tl	V
ALT 02	2,17	0,95	0,50	0,69	4,49	0,10	0,29	n.d.	n.d.	0,06	0,07	n.d.
ALT 07	0,47	0,90	0,72	0,49	0,96	n.d.	0,16	n.d.	n.d.	0,03	0,01	n.d.
ALT 13	0,39	0,39	0,41	0,18	0,64	n.d.	0,09	n.d.	n.d.	0,01	0,02	n.d.
SET 04	1,13	1,35	0,47	0,47	0,17	0,26	0,08	0,27	0,03	0,03	0,04	n.d.
SET 12	3,06	4,19	0,82	0,79	0,36	0,34	0,12	0,31	0,13	0,05	0,07	n.d.
SET 14	2,64	4,12	1,10	0,87	3,94	0,48	1,04	0,46	0,27	0,10	0,11	n.d.
SET 10	2,20	9,14	0,81	0,52	0,40	0,49	0,22	0,33	-	0,09	0,17	12,97
PAT 04	1,64	2,74	0,44	0,63	n.d.	0,35	0,28	0,31	0,26	0,21	0,13	n.d.
PAT 08	2,01	2,59	1,32	0,59	0,62	0,42	0,41	0,29	0,12	0,06	0,38	10,83
PAT 12	0,96	7,33	1,68	0,77	1,05	0,28	0,30	0,07	0,28	0,13	0,17	n.d.
PAT 15	2,30	5,91	2,19	0,69	0,86	0,53	0,30	0,09	-	0,25	0,19	10,13
LET 04	1,40	0,80	1,15	0,52	0,64	0,53	0,21	0,33	0,05	0,09	0,14	17,58
LET 06	1,26	0,57	1,03	0,28	1,71	0,32	0,27	0,15	n.d.	0,09	0,03	n.d.
LET 02	3,25	4,31	0,62	0,72	n.d.	0,04	0,29	n.d.	-	0,20	0,19	11,17
TRT 02	3,36	1,98	0,60	0,57	1,21	0,39	0,25	0,13	-	0,21	0,17	6,08
TRT 04	1,66	1,07	0,81	0,65	2,60	0,37	0,24	0,29	0,09	0,10	0,11	n.d.
TRT 05	3,09	0,54	2,58	0,49	n.d.	1,46	1,00	0,62	0,14	0,24	0,10	22,74
ALT 03	1,11	1,16	0,38	0,64	n.d.	0,43	0,18	0,40	0,09	0,04	0,02	n.d.
ALT 08	0,20	0,59	0,30	0,25	n.d.	0,04	0,03	n.d.	n.d.	0,01	0,02	n.d.
ALT 14	2,80	0,22	0,57	0,26	0,76	0,12	0,07	n.d.	0,22	0,03	0,08	5,21
SET 05	0,76	1,62	0,20	0,17	0,26	0,14	0,04	0,20	0,02	0,01	0,02	n.d.

**Tabla AV.8.** Niveles de inmisión metales y metaloides ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Partículas en suspensión. Contenidos totales.

MUESTRA	As	Sb	Co	Cd	Se	Th	Cs	U	Ag	Be	Tl	V
SET 13	5,00	7,40	2,00	1,72	4,80	0,69	0,39	0,44	0,49	0,13	0,18	n.d.
SET 15	1,49	3,01	1,06	0,43	n.d.	0,69	0,22	0,84	0,20	0,09	0,05	n.d.
SET 11	3,74	5,79	0,58	0,72	0,77	0,31	0,19	0,11	-	0,16	0,17	7,70
PAT 05	2,00	2,07	0,59	0,53	n.d.	1,22	0,27	0,95	0,31	0,05	0,16	n.d.
PAT 09	1,10	0,66	0,32	0,13	0,07	0,09	0,12	n.d.	0,02	0,01	0,01	3,85
PAT 13	0,59	2,94	0,84	0,52	n.d.	0,13	0,07	0,09	0,08	0,02	0,09	8,82
PAT 16	2,95	13,55	2,21	0,87	1,34	1,25	0,50	0,47	-	0,23	0,45	19,01
LET 05	0,31	n.d.	0,13	0,10	0,21	0,08	0,02	0,16	0,06	0,01	0,02	1,65
LET 07	0,69	0,58	1,78	0,28	1,59	0,47	0,35	0,14	n.d.	0,11	0,03	n.d.
LET 03	0,76	n.d.	0,19	0,06	0,42	0,19	0,03	0,29	-	0,04	n.d.	2,43
TRT 03	1,41	0,57	0,49	0,17	0,41	0,29	0,08	0,26	-	0,04	0,04	3,21
TRT 06	2,42	1,86	2,68	0,40	n.d.	1,52	0,85	0,88	0,22	0,35	0,12	n.d.
SET 26	2,17	2,51	2,14	2,35	0,37	0,27	0,19	0,34	0,18	0,04	0,18	n.d.
PAT 18	0,34	1,61	1,26	0,44	1,00	0,34	0,25	0,12	n.d.	0,12	0,09	n.d.
TRT 01	0,22	0,46	2,13	0,21	1,25	0,27	0,22	0,19	0,09	0,13	0,05	n.d.
CHT 01	1,09	1,17	0,59	0,24	0,24	0,22	0,11	0,22	0,09	0,03	0,06	n.d.
CHT 02	0,44	0,19	0,17	0,08	n.d.	0,02	0,02	n.d.	n.d.	0,01	0,01	n.d.
CHT 03	0,76	0,09	0,51	0,13	n.d.	0,24	0,08	0,39	0,12	0,00	0,01	n.d.
CHT 04	1,43	0,75	1,13	0,45	3,62	0,01	0,17	n.d.	n.d.	0,14	0,02	n.d.
CHT 05	2,36	0,50	0,80	0,21	n.d.	0,32	0,15	0,11	0,07	0,08	0,06	16,22
CHT 06	0,19	0,06	0,47	0,02	n.d.	0,18	0,08	0,08	0,03	0,05	0,01	n.d.

**Tabla AV.9.** Niveles de inmisi3n cationes y aniones ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Part3culas en suspensi3n. Fracci3n soluble.

MUESTRA	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{CHO}_2^-$	$\text{F}^-$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$\text{Li}^+$
ALT 02	2024	1994	1879	5043	455	469	195	n.d.	n.d.	4,99	n.d.	1,94	0,83	1,70	n.d.	n.d.
ALT 07	15960	10059	4125	11240	3439	1633	423	497,22	314,45	544,96	230,78	n.d.	n.d.	15,10	n.d.	n.d.
ALT 13	4163	3095	983	2576	2396	205	194	48,19	n.d.	99,32	13,56	14,09	2,14	1,85	n.d.	n.d.
SET 04	999	713	880	401	14	152	66	n.d.	155,36	4,66	n.d.	n.d.	n.d.	0,86	11,45	n.d.
SET 12	1394	1171	861	192	301	414	49	n.d.	67,87	6,22	3,36	n.d.	0,72	0,69	n.d.	n.d.
SET 14	2495	2125	2109	2167	2120	359	271	5,37	38,53	10,61	11,91	2,77	3,47	1,49	n.d.	n.d.
SET 25	2693	2370	1722	1395	1144	82	242	n.d.	160,66	1,60	7,08	3,02	2,84	n.d.	n.d.	n.d.
PAT 04	5818	4440	1082	2109	2147	231	102	144,41	n.d.	65,38	17,70	62,83	3,51	1,42	n.d.	n.d.
PAT 08	2859	2139	3199	1940	1086	222	376	1,07	152,86	17,96	6,80	18,98	3,70	n.d.	13,86	n.d.
PAT 12	4845	2007	1870	772	1159	567	136	93,91	99,33	87,16	56,55	59,87	n.d.	4,67	n.d.	n.d.
LET 04	6349	2262	3605	731	205	361	232	111,96	1873,53	31,16	2,85	7,71	1,89	0,78	n.d.	n.d.
LET 06	6992	5907	2053	4284	3335	386	339	150,25	n.d.	132,89	5,10	17,43	1,72	5,41	n.d.	n.d.
TRT 04	2180	3162	2079	2708	2015	259	345	2,40	122,46	10,01	5,26	22,32	4,29	0,55	n.d.	n.d.
TRT 05	751	1774	3459	2982	2009	108	669	32,30	28,60	9,61	5,24	6,98	1,78	n.d.	n.d.	n.d.
ALT 03	797	1990	1676	1275	22	232	106	n.d.	153,11	n.d.	7,46	93,52	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ALT 08	5772	3140	1545	1515	864	436	194	267,29	1006,44	148,55	53,15	61,65	2,99	3,11	n.d.	n.d.
ALT 14	1101	2164	832	953	651	46	182	140,84	84,31	70,79	20,81	78,59	1,29	0,85	n.d.	n.d.
SET 05	910	1892	778	1813	163	200	169	n.d.	n.d.	8,74	n.d.	n.d.	1,24	3,25	n.d.	n.d.

**Tabla AV.9. (Cont) Niveles de inmisión cationes y aniones ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Partículas en suspensión. Fracción soluble.**

MUESTRA	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{CHO}_2^-$	$\text{F}^-$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$\text{Li}^+$
SET 13	4345	2164	5284	1904	1036	758	138	3,19	420,38	17,52	12,56	4,13	2,18	2,00	n.d.	n.d.
SET 15	515	716	909	1038	602	355	136	n.d.	206,64	2,72	8,58	276,60	1,05	29,56	n.d.	n.d.
SET 26	1246	1523	2717	1481	723	193	272	n.d.	25,40	n.d.	7,34	2,31	1,18	n.d.	n.d.	n.d.
PAT 05	2902	3672	1949	1191	199	218	186	170,97	324,90	69,20	63,60	n.d.	7,38	4,82	n.d.	n.d.
PAT 09	1446	993	1878	1229	400	93	215	1,30	51,88	4,75	3,55	8,85	0,91	1,12	n.d.	n.d.
PAT 13	4728	2084	2129	420	647	409	120	78,75	319,99	69,26	33,14	19,48	2,13	0,99	n.d.	n.d.
LET 05	729	1447	911	1532	1018	50	284	108,01	n.d.	n.d.	n.d.	3,79	1,18	n.d.	n.d.	n.d.
LET 07	8782	8032	2641	4258	1778	535	360	139,12	n.d.	119,90	29,12	21,42	0,94	6,10	n.d.	n.d.
TRT 06	5050	5716	8	n.d.	7231	n.d.	n.d.	127,98	n.d.	158,52	23,06	15,05	4,87	6,10	n.d.	n.d.
CHT 01	1167	1832	4022	4153	2382	175	567	3,07	n.d.	n.d.	5,36	1,20	3,54	n.d.	n.d.	n.d.
CHT 03	795	6521	2727	13754	32254	503	1585	215,51	46,51	193,05	45,21	18,91	18,38	5,60	n.d.	n.d.
CHT 02	1942	6317	3463	9041	17329	302	1262	141,09	n.d.	125,18	84,15	3,96	13,94	4,72	n.d.	n.d.
CHT 05	5682	9059	4939	3502	5754	127	633	66,21	41,80	76,38	19,78	37,40	6,44	n.d.	n.d.	n.d.
CHT 06	817	4182	3593	7085	15250	192	1036	113,23	n.d.	28,53	19,97	31,35	3,77	3,86	n.d.	n.d.
CHT 04	8558	4472	2721	6505	9920	535	617	98,39	n.d.	236,87	39,77	n.d.	6,61	4,67	n.d.	n.d.
PAT 18	10075	9047	3799	5022	4868	386	638	79,88	n.d.	170,16	62,60	42,15	5,48	2,84	n.d.	n.d.
TRT 01	2421	3638	1180	6063	10403	282	716	126,48	n.d.	67,11	42,77	5,06	4,29	3,76	n.d.	n.d.

**Tabla AV.9.** (Cont.) Niveles de inmisión metales y metaloides ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Partículas en suspensión. Fracción soluble.

<b>MUESTRA</b>	<b>Zn</b>	<b>Mn</b>	<b>Cu</b>	<b>Ba</b>	<b>V</b>	<b>Sr</b>	<b>B</b>	<b>Ni</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Sb</b>
ALT 02	44,01	7,30	1,86	47,30	4,45	1,38	n.d.	0,56	0,22	0,64	n.d.	0,10	n.d.
ALT 07	418,16	18,78	5,53	63,82	0,90	1,95	n.d.	1,33	0,03	n.d.	18,45	0,20	0,12
ALT 13	19,30	3,92	2,22	31,46	5,12	1,14	3,06	0,79	0,29	0,23	2,42	0,06	0,08
SET 04	6,01	3,37	1,55	n.d.	2,99	1,57	0,96	0,53	0,22	0,19	n.d.	0,07	0,06
SET 12	7,46	3,48	9,24	n.d.	3,85	1,93	1,28	0,41	0,85	0,23	n.d.	0,09	0,31
SET 14	7,24	3,18	3,44	33,11	3,19	3,12	8,91	0,48	0,20	0,23	n.d.	0,11	0,17
SET 25	14,04	12,46	3,87	1,43	1,22	6,03	4,09	1,55	0,31	0,34	n.d.	0,18	0,07
PAT 04	30,54	2,95	3,74	32,46	5,82	1,63	n.d.	0,74	0,46	0,51	n.d.	0,05	0,01
PAT 08	43,19	7,92	4,42	0,81	3,32	3,38	1,76	0,46	0,34	0,24	n.d.	0,21	0,22
PAT 12	52,17	6,11	4,88	26,10	2,49	1,74	2,45	0,51	0,26	n.d.	6,17	0,12	1,03
LET 04	40,32	19,23	10,92	3,01	7,60	8,43	5,15	3,52	0,61	0,64	n.d.	0,38	0,04
LET 06	24,63	4,83	4,09	24,32	7,03	2,04	n.d.	1,27	0,28	0,24	2,34	0,09	0,05
TRT 04	80,44	5,86	7,84	19,21	4,12	4,02	10,50	7,49	0,08	0,18	n.d.	0,19	0,07
TRT 05	0,28	5,13	3,16	0,38	1,68	10,15	2,05	0,71	0,46	0,33	n.d.	0,03	0,01
ALT 03	17,60	5,46	4,21	21,48	1,43	2,56	4,27	0,86	0,12	0,03	n.d.	0,09	0,39
ALT 08	81,51	18,98	4,12	n.d.	0,94	2,33	3,25	1,37	0,10	0,33	6,13	0,15	0,10
ALT 14	3,08	4,22	2,90	n.d.	4,33	2,13	5,33	1,33	1,54	0,81	7,97	0,13	0,03
SET 05	2,86	2,32	1,85	61,22	6,97	1,29	n.d.	1,00	0,09	0,13	n.d.	0,06	0,02

**Tabla AV.9. (Cont.) Niveles de inmisión metales y metaloides ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Partículas en suspensión. Fracción soluble.**

MUESTRA	Zn	Mn	Cu	Ba	V	Sr	B	Ni	As	Se	Fe	Co	Sb
SET 13	4345	2164	5284	1904	1036	758	138	3,19	420,38	17,52	12,56	4,13	2,18
SET 15	515	716	909	1038	602	355	136	n.d.	206,64	2,72	8,58	276,60	1,05
SET 26	1246	1523	2717	1481	723	193	272	n.d.	25,40	n.d.	7,34	2,31	1,18
PAT 05	2902	3672	1949	1191	199	218	186	170,97	324,90	69,20	63,60	n.d.	7,38
PAT 09	1446	993	1878	1229	400	93	215	1,30	51,88	4,75	3,55	8,85	0,91
PAT 13	4728	2084	2129	420	647	409	120	78,75	319,99	69,26	33,14	19,48	2,13
LET 05	729	1447	911	1532	1018	50	284	108,01	n.d.	n.d.	n.d.	3,79	1,18
LET 07	8782	8032	2641	4258	1778	535	360	139,12	n.d.	119,90	29,12	21,42	0,94
TRT 06	5050	5716	8	n.d.	7231	n.d.	n.d.	127,98	n.d.	158,52	23,06	15,05	4,87
CHT 01	1167	1832	4022	4153	2382	175	567	3,07	n.d.	n.d.	5,36	1,20	3,54
CHT 03	795	6521	2727	13754	32254	503	1585	215,51	46,51	193,05	45,21	18,91	18,38
CHT 02	1942	6317	3463	9041	17329	302	1262	141,09	n.d.	125,18	84,15	3,96	13,94
CHT 05	5682	9059	4939	3502	5754	127	633	66,21	41,80	76,38	19,78	37,40	6,44
CHT 06	817	4182	3593	7085	15250	192	1036	113,23	n.d.	28,53	19,97	31,35	3,77
CHT 04	8558	4472	2721	6505	9920	535	617	98,39	n.d.	236,87	39,77	n.d.	6,61
PAT 18	10075	9047	3799	5022	4868	386	638	79,88	n.d.	170,16	62,60	42,15	5,48
TRT 01	2421	3638	1180	6063	10403	282	716	126,48	n.d.	67,11	42,77	5,06	4,29





**Tabla AV.9.** (Cont.) Niveles de inmisión metales y metaloides ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Partículas en suspensión. Fracción soluble.

<b>MUESTRA</b>	<b>Al</b>	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Ti</b>	<b>Th</b>	<b>Mo</b>	<b>U</b>	<b>Ag</b>	<b>Cs</b>	<b>Tl</b>	<b>Cr</b>	<b>Be</b>
SET 13	1,25	0,63	0,26	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SET 15	1,11	0,02	n.d.	0,45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SET 26	0,21	0,02	0,10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PAT 05	0,69	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,32	n.d.	n.d.	0,01	0,04	n.d.	n.d.
PAT 09	0,05	0,03	0,03	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.
PAT 13	0,03	0,34	0,10	0,14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,36	n.d.
LET 05	0,11	0,01	0,01	0,21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LET 07	n.d.	n.d.	0,01	0,04	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TRT 06	n.d.	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CHT 01	0,56	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CHT 03	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,25	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	n.d.
CHT 02	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,16	n.d.
CHT 05	n.d.	0,02	0,02	0,63	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,38	n.d.
CHT 06	n.d.	n.d.	n.d.	0,59	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,55	n.d.
CHT 04	n.d.	0,04	0,02	0,12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PAT 18	n.d.	0,10	0,02	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,18	n.d.
TRT 01	n.d.	n.d.	n.d.	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,27	n.d.

## **ANEXO VI**



**Tabla AVI.1.** Resultados del test de Kolmogorov-Smirnov. Variables que presentan diferencias significativas entre los años 2006-07 y 2007-08. Agua de lluvia. Diferencias significativas para  $p < 0,05$

variable	Max Neg Diferenc	Max Pos Diferenc	p-level	Mean Group 1	Mean Group 2	Std. Dev. Group 1	Std. Dev. Group 2	Valid N Group 1	Valid N Group 2
<b>ALCALÁ DEL RÍO</b>									
rH	-0,644444	0,00	$p < .01$	29,65538	31,11908	0,867505	1,157198	18	10
Sr	-0,833333	0,00	$p < .001$	2,055441	17,59618	1,658608	17,53468	18	9
Mo	-1,00000	0,00	$p < .025$	0,119324	15,73135	0,074989	18,92370	7	4
Ba	-0,833333	0,00	$p < .001$	4,547187	27,19763	2,252868	18,30762	18	9
K <sup>+</sup>	-0,088889	0,600000	$p < .025$	224,9472	131,7070	409,2553	185,2796	18	10
<b>SEVILLA</b>									
pH	-0,605263	0,00	$p < .001$	6,238684	7,045397	0,773095	0,450409	38	21
CE	-0,377193	0,052632	$p < .05$	26,68890	33,85352	26,45019	19,80481	38	21
rH	-0,682957	0,026316	$p < .001$	29,81771	32,13362	1,560284	1,736364	38	21
SD	-0,429825	0,052632	$p < .025$	8,307890	11,07646	8,465151	6,490819	38	21
As	-1,00000	0,00	$p < .005$	0,124189	2,919227	0,084973	4,809557	13	4
Sr	-0,761404	0,026316	$p < .001$	10,81164	53,47715	35,46798	38,16501	38	15
Ba	-0,721053	0,00	$p < .001$	18,78710	104,4222	28,03584	109,8984	38	15
Pb	-0,909091	0,00	$p < .005$	0,275471	1,031778	0,214965	1,115942	11	6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0,541063	0,043478	$p < .01$	483,5296	688,0334	851,3929	551,5939	23	18
Ca <sup>2+</sup>	-0,394737	0,041118	$p < .05$	2472,906	3845,118	3136,068	4606,123	32	19
<b>PALOMARES DEL RÍO</b>									
pH	-0,596591	0,096591	$p < .025$	6,179583	6,567470	0,667556	0,326780	16	11
rH	-0,659091	0,028409	$p < .01$	29,34584	30,80027	1,018604	1,450805	16	11
Sr	-0,573864	0,00	$p < .05$	3,203266	18,83549	4,673716	28,13954	16	11
Ba	-0,636364	0,051136	$p < .025$	6,353634	113,6959	3,561081	280,4810	16	11
<b>LEBRIJA</b>									
E	-0,666667	0,166667	$p < .05$	290,1793	305,9089	16,05490	51,15761	14	6
Sb	-1,00000	0,00	$p < .025$	0,053339	2,557531	0,042804	4,700012	4	5

**Tabla AVI.1.** (Cont.) Resultados del test de Kolmogorov-Smirnov. Variables que presentan diferencias significativas entre los años 2006-07 y 2007-08. Agua de lluvia. Diferencias significativas para  $p < 0,05$

variable	Max Neg Differnc	Max Pos Differnc	p-level	Mean Group 1	Mean Group 2	Std. Dev. Group 1	Std. Dev. Group 2	Valid N Group 1	Valid N Group 2
<b>CONJUNTO TOTAL DE MUESTRAS</b>									
pH	-0,511792	0,00	$p < .001$	6,215764	6,773769	0,674234	0,500377	96	53
E	-0,335692	0,037736	$p < .001$	297,9849	316,9898	29,05754	39,05814	96	53
rH	-0,537343	0,010417	$p < .001$	29,49997	31,27132	1,303906	1,809772	96	53
Al	-0,416667	0,062500	$p < .025$	9,763206	12,23180	15,99573	13,72900	48	20
Fe	-0,600000	0,00	$p < .05$	7,570888	18,90916	9,202819	15,53095	10	11
As	-0,630952	0,00	$p < .05$	0,122023	1,977834	0,101534	4,000762	28	6
Sr	-0,565278	0,010417	$p < .001$	5,906653	28,10803	22,62266	32,77618	96	45
Mo	-0,844444	0,00	$p < .001$	0,145085	20,15326	0,224076	51,80166	30	18
Sb	-0,449275	0,024960	$p < .005$	0,284227	0,933935	0,506296	2,230754	54	23
Ba	-0,527174	0,009058	$p < .001$	10,46350	70,75980	18,89761	152,8272	96	46

**Tabla AVI.2.** Resultados del test de Mann-Whitney U. Variables que presentan diferencias significativas entre los años 2006-07 y 2007-08. Agua de lluvia. Diferencias significativas para  $p < 0,05$

variable	Rank Sum Group 1	Rank Sum Group 2	U	Z	p-level	Z adjusted	p-level	Valid N Group 1	Valid N Group 2	2*1 sided exact p
<b>ALCALÁ DEL RÍO</b>										
rH	200,0000	206,0000	29,00000	-2,92473	0,003448	-2,92473	0,003448	18	10	0,002520
Sr	180,0000	198,0000	9,000000	-3,70328	0,000213	-3,70328	0,000213	18	9	0,000041
Mo	28,00000	38,00000	0,00	-2,64575	0,008151	-2,64575	0,008151	7	4	0,006061
Ba	188,0000	190,0000	17,00000	-3,29180	0,000996	-3,29180	0,000996	18	9	0,000466
K <sup>+</sup>	307,0000	99,00000	44,00000	2,205531	0,027418	2,205531	0,027418	18	10	0,027254

**Tabla AVI.2.** (Cont.) Resultados del test de Mann-Whitney U. Variables que presentan diferencias significativas entre los años 2006-07 y 2007-08. Agua de lluvia. Diferencias significativas para  $p < 0,05$

variable	Rank Sum Group 1	Rank Sum Group 2	U	Z	p-level	Z adjusted	p-level	Valid N Group 1	Valid N Group 2	2*1 sided exact p
<b>SEVILLA</b>										
pH	889,0000	881,0000	148,0000	-3,97363	0,000071	-3,97380	0,000071	38	21	0,000034
CE	1007,000	763,0000	266,0000	-2,10555	0,035244	-2,10555	0,035244	38	21	0,035163
rH	881,0000	889,0000	140,0000	-4,10028	0,000041	-4,10028	0,000041	38	21	0,000018
SD	989,0000	781,0000	248,0000	-2,39051	0,016826	-2,39051	0,016826	38	21	0,016301
As	91,00000	62,00000	0,00	-2,94392	0,003241	-2,94392	0,003241	13	4	0,000840
Sr	786,0000	645,0000	45,00000	-4,73879	0,000002	-4,73879	0,000002	38	15	0,000000
Ba	817,0000	614,0000	76,00000	-4,12670	0,000037	-4,12670	0,000037	38	15	0,000010
Pb	71,00000	82,00000	5,000000	-2,81411	0,004892	-2,81411	0,004892	11	6	0,003070
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	380,0000	481,0000	104,0000	-2,70585	0,006813	-2,70585	0,006813	23	18	0,006125
Ca <sup>2+</sup>	711,0000	615,0000	183,0000	-2,35734	0,018407	-2,35734	0,018407	32	19	0,017880
<b>PALOMARES DEL RÍO</b>										
pH	178,0000	200,0000	42,00000	-2,26993	0,023212	-2,26993	0,023212	16	11	0,022850
rH	166,0000	212,0000	30,00000	-2,86209	0,004209	-2,86209	0,004209	16	11	0,003261
Sr	184,0000	194,0000	48,00000	-1,97386	0,048399	-1,97386	0,048399	16	11	0,050076
Ba	184,0000	194,0000	48,00000	-1,97386	0,048399	-1,97386	0,048399	16	11	0,050076
<b>LEBRIJA</b>										
E	123,0000	87,00000	18,00000	-1,97949	0,047762	-1,97949	0,047762	14	6	0,050671
Sb	10,00000	35,00000	0,00	-2,44949	0,014306	-2,44949	0,014306	4	5	0,015873
<b>CONJUNTO TOTAL DE MUESTRAS</b>										
pH	5902,500	5272,500	1246,500	-5,14492	0,000000	-5,14498	0,000000	96	53	
E	6287,000	4888,000	1631,000	-3,62028	0,000294	-3,62031	0,000294	96	53	
rH	5657,000	5518,000	1001,000	-6,11839	0,000000	-6,11839	0,000000	96	53	
Al	1491,000	855,0000	315,0000	-2,22083	0,026363	-2,22085	0,026362	48	20	0,025972
Fe	78,00000	153,0000	23,00000	-2,25337	0,024236	-2,25337	0,024236	10	11	0,024155
As	435,0000	160,0000	29,00000	-2,48465	0,012969	-2,48465	0,012969	28	6	0,010915

**Tabla AVI.2.** (Cont.) Resultados del test de Mann-Whitney U. Variables que presentan diferencias significativas entre los años 2006-07 y 2007-08. Agua de lluvia. Diferencias significativas para  $p < 0,05$

variable	Rank Sum Group 1	Rank Sum Group 2	U	Z	p-level	Z adjusted	p-level	Valid N Group 1	Valid N Group 2	2*1 sided exact p
Sr	5612,000	4399,000	956,0000	-5,32514	0,000000	-5,32514	0,000000	96	45	0,000000
Mo	481,0000	695,0000	16,00000	-5,40915	0,000000	-5,40915	0,000000	30	18	0,000000
Sb	1829,000	1174,000	344,0000	-3,08292	0,002050	-3,08292	0,002050	54	23	0,001741
Ba	5823,000	4330,000	1167,000	-4,53794	0,000006	-4,53794	0,000006	96	46	0,000003

**Tabla AVI.3.** Resultados del test de Kolmogorov-Smirnov. Variables que presentan diferencias significativas entre Verano-Otoño e Invierno-Primavera. Agua de lluvia. Diferencias significativas para  $p < 0,05$

variable	Max Neg Diferenc	Max Pos Diferenc	p-level	Mean Group 1	Mean Group 2	Std. Dev. Group 1	Std. Dev. Group 2	Valid N Group 1	Valid N Group 2
<b>ALCALÁ DEL RÍO</b>									
CE	-0,709091	0,109091	$p < .005$	18,58038	25,47217	22,43358	16,55716	10	22
SD	-0,663636	0,109091	$p < .005$	9,523319	13,12449	11,67051	8,599039	10	22
B	0,00	0,607143	$p < .05$	13,93227	3,367816	17,75357	4,511212	8	14
<b>SEVILLA</b>									
pH	-0,390877	0,038462	$p < .025$	6,180256	6,741860	0,794858	0,634268	26	43
V	-0,494048	0,00	$p < .005$	0,614269	1,792199	0,415432	2,221299	21	32
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0,558824	0,029412	$p < .005$	240,8347	740,5775	203,6585	791,9254	17	34
<b>PALOMARES DEL RÍO</b>									
CE	0,00	0,565217	$p < .05$	37,67902	17,76086	39,16499	18,34743	8	23
SD	0,00	0,565217	$p < .05$	11,64371	5,429328	12,22254	5,717407	8	23
Sr	-0,086957	0,608696	$p < .025$	8,847295	9,050804	8,514114	20,87301	8	23
Mg <sup>2+</sup>	0,00	0,565217	$p < .05$	309,9334	108,2606	286,7017	114,2828	8	23
Br <sup>-</sup>	0,00	0,666667	$p < .05$	22,70922	6,140228	15,36804	7,756455	6	21

**Tabla AVI.3.** (Cont.) Resultados del test de Kolmogorov-Smirnov. Variables que presentan diferencias significativas entre Verano-Otoño e Invierno-Primavera. Agua de lluvia. Diferencias significativas para  $p < 0,05$

variable	Max Neg Differnc	Max Pos Differnc	p-level	Mean Group 1	Mean Group 2	Std. Dev. Group 1	Std. Dev. Group 2	Valid N Group 1	Valid N Group 2
<b>LEBRIJA</b>									
pH	-0,690476	0,00	$p < .05$	5,868704	6,609923	0,401433	0,750715	6	14
Cl <sup>-</sup>	-0,071429	0,785714	$p < .025$	2093,997	1020,733	661,9952	1117,457	6	14
<b>CONJUNTO TOTAL DE MUESTRAS</b>									
pH	-0,283333	0,053571	$p < .005$	6,298087	6,571217	0,753864	0,643935	56	120
CE	-0,285714	0,008333	$p < .005$	26,09768	40,72553	28,33951	48,09581	56	120
SD	-0,323810	0,008333	$p < .001$	9,726266	16,13833	10,03777	18,25476	56	120
B	-0,020664	0,297425	$p < .025$	9,416794	5,538281	15,00348	9,058961	41	72
Al	-0,052632	0,434396	$p < .01$	18,72617	8,799492	22,94231	13,85115	19	71
Fe	-0,561404	0,00	$p < .05$	7,013626	18,65623	9,472489	16,59854	9	19
Ni	0,00	0,292192	$p < .025$	3,867055	1,688221	8,487708	4,038775	45	74
Ba	-0,090185	0,356760	$p < .001$	24,75340	28,30878	58,79252	97,57543	53	109
Cs	0,00	0,850000	$p < .005$	0,132211	0,040388	0,101931	0,032550	6	20
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0,264041	0,033788	$p < .05$	259,8610	502,1288	214,4293	587,9334	41	109
Mg <sup>2+</sup>	-0,019231	0,308030	$p < .005$	245,6273	187,7081	249,3943	243,9394	52	114
CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-0,022727	0,355037	$p < .005$	90,88695	68,10507	98,65455	160,4095	37	88
Cl <sup>-</sup>	-0,027027	0,270270	$p < .025$	2484,214	2178,671	3174,616	4196,289	51	111
Br <sup>-</sup>	-0,023529	0,300569	$p < .05$	19,40252	26,13601	19,48228	129,0137	31	85



**Tabla AVI.4.** Resultados del test de Mann-Whitney U. Variables que presentan diferencias significativas entre Verano-Otoño e Invierno-Primavera. Agua de lluvia. Diferencias significativas para  $p < 0,05$

variable	Rank Sum Group 1	Rank Sum Group 2	U	Z	p-level	Z adjusted	p-level	Valid N Group 1	Valid N Group 2	2*1 sided exact p
<b>ALCALÁ DEL RÍO</b>										
CE	99,00000	429,0000	44,00000	-2,68328	0,007291	-2,68328	0,007291	10	22	0,006180
SD	100,0000	428,0000	45,00000	-2,64263	0,008227	-2,64263	0,008227	10	22	0,007104
B	122,0000	131,0000	26,00000	2,047571	0,040603	2,047571	0,040603	8	14	0,042149
<b>SEVILLA</b>										
pH	675,0000	1740,000	324,0000	-2,90997	0,003615	-2,91005	0,003614	26	43	0,003236
V	380,0000	1051,000	149,0000	-3,40056	0,000673	-3,40056	0,000673	21	32	0,000479
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	266,0000	1060,000	113,0000	-3,51672	0,000437	-3,51672	0,000437	17	34	0,000270
<b>PALOMARES DEL RÍO</b>										
CE	177,0000	319,0000	43,00000	2,212090	0,026961	2,212090	0,026961	8	23	0,026382
SD	177,0000	319,0000	43,00000	2,212090	0,026961	2,212090	0,026961	8	23	0,026382
Sr	173,0000	323,0000	47,00000	2,031511	0,042204	2,031511	0,042204	8	23	0,042870
Mg <sup>2+</sup>	188,0000	308,0000	32,00000	2,708682	0,006755	2,708682	0,006755	8	23	0,005379
Br <sup>-</sup>	134,0000	244,0000	13,00000	2,916059	0,003545	2,916059	0,003545	6	21	0,002013
<b>LEBRIJA</b>										
pH	35,00000	175,0000	14,00000	-2,30940	0,020922	-2,30940	0,020922	6	14	0,020021
Cl <sup>-</sup>	93,00000	117,0000	12,00000	2,474358	0,013348	2,474358	0,013348	6	14	0,011713
<b>CONJUNTO TOTAL DE MUESTRAS</b>										
pH	3987,500	11588,50	2391,500	-3,07623	0,002097	-3,07625	0,002096	56	120	
CE	3908,000	11668,00	2312,000	-3,32875	0,000872	-3,32875	0,000872	56	120	
SD	3795,000	11781,00	2199,000	-3,68767	0,000226	-3,68767	0,000226	56	120	
B	2780,000	3661,000	1033,000	2,645354	0,008161	2,645354	0,008161	41	72	0,007848
Al	1086,500	3008,500	452,5000	2,194911	0,028171	2,194920	0,028170	19	71	0,027340
Fe	82,00000	324,0000	37,00000	-2,38581	0,017042	-2,38581	0,017042	9	19	0,016075
Ni	0,00	0,292192	p < .025	3,867055	1,688221	8,487708	4,038775	45	74	

**Tabla AVI.4.(Cont.)** Resultados del test de Mann-Whitney U. Variables que presentan diferencias significativas entre Verano-Otoño e Invierno-Primavera. Agua de lluvia. Diferencias significativas para  $p < 0,05$

variable	Rank Sum Group 1	Rank Sum Group 2	U	Z	p-level	Z adjusted	p-level	Valid N Group 1	Valid N Group 2	2*1 sided exact p
Ba	5101,000	8102,000	2107,000	2,789810	0,005274	2,789810	0,005274	53	109	
Cs	133,0000	218,0000	8,000000	3,164619	0,001553	3,164619	0,001553	6	20	0,000556
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2491,000	8834,000	1630,000	-2,54914	0,010799	-2,54914	0,010799	41	109	0,010485
Mg <sup>2+</sup>	5194,000	8667,000	2112,000	2,966319	0,003014	2,966319	0,003014	52	114	
CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2858,000	5017,000	1101,000	2,850190	0,004370	2,850190	0,004370	37	88	0,004095
Cl <sup>-</sup>	4894,000	8309,000	2093,000	2,659575	0,007824	2,659575	0,007824	51	111	
Br <sup>-</sup>	2234,000	4552,000	897,0000	2,623454	0,008705	2,623454	0,008705	31	85	0,008310

**Tabla AVI.5.** Resultados del test de Kolmogorov-Smirnov. Variables que presentan diferencias significativas entre Verano-Otoño e Invierno-Primavera. Partículas sedimentables. Diferencias significativas para  $p < 0,05$

variable	Max Neg Differnc	Max Pos Differnc	p-level	Mean Group 1	Mean Group 2	Std. Dev. Group 1	Std. Dev. Group 2	Valid N Group 1	Valid N Group 2
<b>ALCALÁ DEL RÍO</b>									
Al	0,00	0,833333	$p < .05$	2080,971	1007,601	866,6398	275,4404	6	6
Ti	0,00	0,833333	$p < .05$	251,5071	106,6958	133,0791	30,04816	6	6
Cr	0,00	0,833333	$p < .05$	4,321070	1,685571	2,345670	0,503501	6	6
Fe	0,00	0,833333	$p < .05$	1652,751	649,6602	882,6615	181,7469	6	6
Zn	0,00	1,000000	$p < .05$	9,014864	1,780950	5,323203	2,174984	6	3
Cs	0,00	0,833333	$p < .05$	0,232918	0,102532	0,105426	0,032576	6	6
Th	0,00	0,833333	$p < .05$	0,476018	0,197387	0,224135	0,059122	6	6
U	0,00	0,833333	$p < .05$	0,132372	0,055063	0,064456	0,017094	6	6

**Tabla AVI.5.** (Cont.) Resultados del test de Kolmogorov-Smirnov. Variables que presentan diferencias significativas entre Verano-Otoño e Invierno-Primavera. Partículas sedimentables. Diferencias significativas para  $p < 0,05$

variable	Max Neg Diferenc	Max Pos Diferenc	p-level	Mean Group 1	Mean Group 2	Std. Dev. Group 1	Std. Dev. Group 2	Valid N Group 1	Valid N Group 2
<b>PALOMARES DEL RÍO</b>									
Al	0,00	0,857143	$p < .05$	2799,641	1548,632	1274,174	385,1868	5	7
Ti	0,00	0,857143	$p < .05$	282,1358	146,1089	138,0819	37,88660	5	7
Cs	0,00	0,857143	$p < .05$	0,253742	0,141863	0,113587	0,044181	5	7
Th	0,00	0,857143	$p < .05$	0,565775	0,296626	0,269399	0,074873	5	7
U	0,00	0,857143	$p < .05$	0,171537	0,098359	0,069516	0,025368	5	7
<b>CONJUNTO TOTAL DE MUESTRAS</b>									
Be	-0,010582	0,465608	$p < .025$	0,082213	0,041010	0,072582	0,039550	21	27
Al	-0,010582	0,470899	$p < .025$	2714,936	1237,264	2428,289	1194,019	21	27
Ti	0,00	0,529101	$p < .005$	272,2262	119,1894	225,3659	110,2883	21	27
V	-0,003268	0,535948	$p < .025$	7,349319	2,744708	8,813393	4,790618	17	18
Fe	0,00	0,492063	$p < .01$	1643,036	730,6775	1328,111	668,5222	21	27
Co	0,00	0,492063	$p < .01$	1,018431	0,473265	0,899011	0,408895	21	27
Ni	-0,037037	0,455026	$p < .025$	2,596965	1,628912	1,657815	1,780325	21	27
As	0,00	0,503759	$p < .025$	0,655606	0,324909	0,396465	0,241985	19	21
Sr	-0,015873	0,455026	$p < .025$	25,51777	12,84263	48,08491	22,35739	21	27
Cs	-0,010582	0,518519	$p < .005$	0,290041	0,125374	0,295921	0,136253	21	27
Tl	0,00	0,417989	$p < .05$	0,035774	0,016619	0,033197	0,014581	21	27
Th	0,00	0,481481	$p < .01$	0,596382	0,239459	0,587547	0,238238	21	27
U	-0,010582	0,502646	$p < .01$	0,211512	0,084759	0,265666	0,096859	21	27

**Tabla AVI.6.** Resultados del test de Mann-Whitney U. Variables que presentan diferencias significativas entre Verano-Otoño e Invierno-Primavera. Partículas sedimentables. Diferencias significativas para  $p < 0,05$

variable	Rank Sum Group 1	Rank Sum Group 2	U	Z	p-level	Z adjusted	p-level	Valid N Group 1	Valid N Group 2	2*1 sided exact p
<b>ALCALÁ DEL RÍO</b>										
Al	52,00000	26,00000	5,000000	2,081666	0,037374	2,081666	0,037374	6	6	0,041126
Ti	52,00000	26,00000	5,000000	2,081666	0,037374	2,081666	0,037374	6	6	0,041126
Cr	52,00000	26,00000	5,000000	2,081666	0,037374	2,081666	0,037374	6	6	0,041126
Fe	52,00000	26,00000	5,000000	2,081666	0,037374	2,081666	0,037374	6	6	0,041126
Zn	39,00000	6,000000	0,00	2,323790	0,020137	2,323790	0,020137	6	3	0,023810
Cs	52,00000	26,00000	5,000000	2,081666	0,037374	2,081666	0,037374	6	6	0,041126
Th	52,00000	26,00000	5,000000	2,081666	0,037374	2,081666	0,037374	6	6	0,041126
U	52,00000	26,00000	5,000000	2,081666	0,037374	2,081666	0,037374	6	6	0,041126
<b>PALOMARES DEL RÍO</b>										
Al	47,00000	31,00000	3,000000	2,354794	0,018534	2,354794	0,018534	5	7	0,017677
Ti	47,00000	31,00000	3,000000	2,354794	0,018534	2,354794	0,018534	5	7	0,017677
Cs	47,00000	31,00000	3,000000	2,354794	0,018534	2,354794	0,018534	5	7	0,017677
Th	47,00000	31,00000	3,000000	2,354794	0,018534	2,354794	0,018534	5	7	0,017677
U	47,00000	31,00000	3,000000	2,354794	0,018534	2,354794	0,018534	5	7	0,017677
<b>CONJUNTO TOTAL DE MUESTRAS</b>										
Be	662,0000	514,0000	136,0000	3,065442	0,002174	3,065442	0,002174	21	27	0,001775
Al	657,0000	519,0000	141,0000	2,961529	0,003061	2,961529	0,003061	21	27	0,002595
Ti	659,0000	517,0000	139,0000	3,003094	0,002673	3,003094	0,002673	21	27	0,002233
V	381,0000	249,0000	78,00000	2,475369	0,013310	2,475369	0,013310	17	18	0,012592
Fe	661,0000	515,0000	137,0000	3,044659	0,002330	3,044659	0,002330	21	27	0,001917
Co	643,0000	533,0000	155,0000	2,670571	0,007573	2,670571	0,007573	21	27	0,006966
Ni	646,0000	530,0000	152,0000	2,732919	0,006278	2,732919	0,006278	21	27	0,005690
As	491,0000	329,0000	98,00000	2,749022	0,005978	2,749022	0,005978	19	21	0,005305

**Tabla AVI.6.** (Cont.) Resultados del test de Mann-Whitney U. Variables que presentan diferencias significativas entre Verano-Otoño e Invierno-Primavera. Partículas sedimentables. Diferencias significativas para  $p < 0,05$

<b>variable</b>	<b>Rank Sum Group 1</b>	<b>Rank Sum Group 2</b>	<b>U</b>	<b>Z</b>	<b>p-level</b>	<b>Z adjusted</b>	<b>p-level</b>	<b>Valid N Group 1</b>	<b>Valid N Group 2</b>	<b>2*1 sided exact p</b>
Sr	619,0000	557,0000	179,0000	2,171788	0,029872	2,171788	0,029872	21	27	0,029724
Cs	662,0000	514,0000	136,0000	3,065442	0,002174	3,065442	0,002174	21	27	0,001775
Tl	635,0000	541,0000	163,0000	2,504310	0,012270	2,504310	0,012270	21	27	0,011671
Th	659,0000	517,0000	139,0000	3,003094	0,002673	3,003094	0,002673	21	27	0,002233
U	656,0000	520,0000	142,0000	2,940746	0,003274	2,940746	0,003274	21	27	0,002795