



DETERMINACIÓN DE LA FRACCIÓN SOLUBLE DE METALES EN AEROSOLES CON IMPACTO EN LOS ECOSISTEMAS MARINOS

Eva María Delgado Delgado

Trabajo entregado para la obtención del grado de **MÁSTER
EN TECNOLOGÍA AMBIENTAL**

“Investigación”

Diciembre / 2021

Directores:

Dr. Sergio Rodríguez González

Dra. Jessica López Darías

Dr. Sergio Rodríguez González, DNI: 45532569-K, Científico Titular del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en el Instituto de Productos Naturales y Agrobiología, y Dra. Jessica López Darías, DNI: 78562307-B, investigadora posdoctoral de la Universidad de La Laguna.

INFORMAN:

Que el trabajo titulado “Determinación de la fracción soluble de metales en aerosoles con impacto en los ecosistemas marinos” presentado por **D. Eva María Delgado Delgado, con D.N.I.: 79071261 K**, ha sido realizado en bajo mi dirección, y AUTORIZO su presentación y defensa como **Trabajo Fin de Máster** (Modalidad: “Investigación”), para el Máster Universitario en Tecnología Ambiental de la Universidad de Huelva.

En Huelva, a 8 de diciembre de 2021

Fdo.: Dr. Sergio Rodríguez González y Dra. Jessica López Darías.

Resumen.

En este trabajo se ha hecho una puesta a punto de un método para determinar la solubilidad del hierro (Fe), plomo (Pb) y vanadio (V) en muestras de aerosoles atmosféricos transportados desde el Norte de África hasta América en la Capa de Aire Sahariano (CAS). Este método se basa en la técnica de extracción de fase sólida y cuantificación mediante espectrofotometría de absorción atómica. Además, los datos de concentración de hierro, plomo y vanadio solubles determinados en este estudio, en muestras tomadas en Tenerife, Barbados y Miami fueron interpretados usando información complementaria de estas muestras (composición elemental, sulfato, nitrato y amonio). Se observa que la solubilidad del Fe aumenta conforme el polvo va envejeciendo durante el transporte de este a través del Atlántico. Siendo los porcentajes del 1.5% en Tenerife, 11% en Barbados y 31% en Miami. La solubilidad del Pb durante el avance del polvo en el Atlántico se mantiene en un 9% en Tenerife, 17% en Barbados, y alcanza el 24% en Miami. Y la solubilidad del V es del 8% en Tenerife, 27% en Barbados y 46% en Miami.

Los coeficientes de correlación calculados han dado los siguientes resultados: el hierro soluble (sFe) correlaciona en Tenerife con el polvo ($r = 0,90$) y el sulfato (SO_4^-) ($r = 0,58$); en Barbados deja de mostrar correlación con el polvo y el SO_4^- y en Miami correlaciona con el amonio (NH_4^+) ($r = 0,58$), el plomo soluble (sPb) ($r = 0,59$) y el vanadio soluble (sV) ($r = 0,96$). El sPb correlaciona en Tenerife, Barbados y Miami con el sV ($r = 0,55$; $r = 0,76$ y $r = 0,96$); en Barbados correlaciona con el sFe ($r = 0,85$), y en Miami con el NH_4^+ ($r = 0,59$) y el sFe ($r = 0,71$).

En base a estos datos y la bibliografía consultada, la presencia de estos metales coincide con posibles aportes de las fuentes antropogénicas localizadas en el Norte de África: 1) emisiones de combustión de fuelóleo pesado; 2) uso intensivo de tierras para la agricultura y la ganadería; 3) minería; 4) emisiones del tráfico y; 5) emisiones de vertederos.

Los resultados obtenidos indican que: 1) la mezcla de polvo con contaminantes ácidos aumenta la solubilidad del Fe durante el transporte de la CAS; 2) existen fuentes adicionales antropogénicas; 3) la deposición de estos metales solubles en el agua de mar tiene consecuencias en los ecosistemas marinos.

Abstract.

In this work, a method has been developed to determine the solubility of iron (Fe), lead (Pb) and vanadium (V) in atmospheric aerosol samples transported from North Africa to America in the Saharan Air Layer (CAS). This method is based on solid-phase extraction and quantification by atomic absorption spectrophotometry. In addition, the soluble iron, lead and vanadium concentration data determined in this study on samples taken in Tenerife, Barbados and Miami were interpreted using complementary information from these samples (elemental composition, sulphate, nitrate and ammonium). It is observed that the solubility of Fe increases as the dust ages during transport across the Atlantic. The percentages are 1.5% in Tenerife, 11% in Barbados and 31% in Miami. The solubility of Pb during the advance of the dust in the Atlantic remains at 9% in Tenerife, 17% in Barbados, and reaches 24% in Miami. And the solubility of V is 8% in Tenerife, 27% in Barbados and 46% in Miami.

The correlation coefficients calculated gave the following results: soluble iron (sFe) correlates in Tenerife with dust ($r = 0.90$) and sulphate (SO_4^{2-}) ($r = 0.58$); in Barbados it no longer correlates with dust and SO_4^{2-} and in Miami it correlates with ammonium (NH_4^+) ($r = 0.58$), soluble lead (sPb) ($r = 0.59$) and soluble vanadium (sV) ($r = 0.96$). In Tenerife, Barbados and Miami, sPb correlates with sV ($r = 0.55$, $r = 0.76$ and $r = 0.96$); in Barbados it correlates with sFe ($r = 0.85$), and in Miami with NH_4^+ ($r = 0.59$) and sFe ($r = 0.71$).

Based on these data and the literature consulted, the presence of these metals is consistent with possible contributions from anthropogenic sources located in North Africa: 1) emissions from heavy fuel oil combustion; 2) intensive land use for agriculture and livestock; 3) mining; 4) traffic emissions and; 5) landfill emissions.

The results obtained indicate that: 1) the mixing of dust with acid pollutants increases the solubility of Fe during CAS transport; 2) there are additional anthropogenic sources; 3) the deposition of these soluble metals in seawater has consequences for marine ecosystems.

Agradecimientos.

Gracias a mi tutor el Dr. Sergio Rodríguez y mi cotutora la Dra. Jessica López Darias por seguir inspirándome a qué camino escoger para mi futuro.

Gracias a mis padres y mis abuelos, por hacer posible con su esfuerzo que yo llegara hasta aquí.

Gracias a mis amigas por aguantar mis dramas durante el máster y por saber siempre cómo animarme para seguir.

Y gracias en especial, a Natalia, Kevin y Jowi, por devolverme la paz en este año tan turbulento.

ÍNDICE

Resumen.	4
Abstract.	5
Agradecimientos.	6
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. Estado del arte del problema.....	9
1.2. Aspectos relevantes.	11
1.3. Objetivos	21
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	22
2.1. Área en Estudio.....	22
2.2. Muestreos.	23
2.2.1. Muestreo de los aerosoles.	23
2.3. Técnicas de medida.	25
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	28
3.1. Datos y su tratamiento.....	28
3.1.1. Tratamiento de las muestras para la extracción de la fase soluble.....	28
3.1.2. Análisis cuantitativo por espectrofotometría de absorción atómica.....	32
3.1.3. Relación entre fracción soluble y concentración total.	35
3.1.2. Estudio de series temporales de polvo y metales solubles.....	38
3.1.3. Series temporales de metales y metales solubles.....	43
3.1.4. Estudio de series temporales de sulfato, amonio y hierro, plomo y vanadio soluble.	46
3.2. Posibles fuentes antropogénicas emisoras.....	51
3.2.1. Argelia.	53
3.2.2. Túnez.....	54
3.2.3. Libia.	54
3.3. Metales traza solubles y otros contaminantes analizados, y sus posibles fuentes.	56
3.3.3. Solubilidad del hierro.	56
3.3.4. Solubilidad del plomo.	57
3.3.5. Solubilidad del vanadio.	58
3.3.6. Sulfato y amonio.	59
3.4. Impacto sobre el medio marino.	60
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.....	62
CAPÍTULO 5. REFERENCIAS.....	63

ACRÓNIMOS.

BLOOM – Proliferación de algas.

CAS – Capa de Aire Sahariano.

GEI - Gases de Efecto Invernadero.

HCNL (High Nutrient – Low Chlorophyll) - Regiones con alto contenido en nutrientes y bajo contenido de clorofila.

IC- Cromatografía Iónica.

INFN - Instituto Nacional de Física Nuclear.

LABEC - Laboratorio di tecniche nucleari per l'Ambiente ei Beni Culturali.

PST – Partículas en Suspensión Totales.

SEMALL - Servicio de Medio Ambiente de la Universidad de La Laguna.

SPE (Solid Phase Extraction).

ZCI - Zona de Convergencia Intertropical.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Estado del arte del problema.

El suministro de polvo del desierto transportado puede afectar en la biogeoquímica local y planetaria (Knippertz et al., 2014).

Aproximadamente la mitad de la productividad primaria de la Tierra es consecuencia de los microorganismos marinos. La producción primaria está dominada por el fitoplancton microscópico, localizándose en la zona eufótica (parte superior de los océanos con una profundidad media de 4 km) (Knippertz et al., 2014). El fitoplancton requiere una amplia gama de elementos para sostener todas sus funciones celulares. A parte de nitrógeno (N) y fósforo (P), existen pruebas de que el suministro de hierro (Fe) limita la productividad en grandes áreas del océano (Knippertz et al., 2014).

La deposición de aerosoles atmosféricos es una importante fuente de nutrientes y metales traza al océano abierto, que aumenta la productividad del océano y capta el carbono, influyendo en las concentraciones de dióxido de carbono (CO₂) atmosférico y en el clima (Paytana et al., 2008).

El mecanismo de bomba biológica de carbono es una parte importante en el ciclo global del carbono. Explicado de forma simple, este proceso tiene la capacidad de extraer el carbono desde las aguas superficiales, secuestrándolo hasta sedimentar en el fondo del océano.

Se estima que el hundimiento de la materia orgánica generada a partir de la fotosíntesis marina reduce aproximadamente un 30% la concentración de CO₂ en la atmósfera. Por esta razón se considera el océano un sumidero de CO₂.

La bomba biológica es aquella en la cual se da la fotosíntesis, alimentación, respiración y descomposición. La fotosíntesis y la alimentación del zooplancton son importantes para la operación de la bomba. La importancia de la actividad del fitoplancton depende de la actividad de la fotosíntesis. La conversión del carbono presente en el CO₂ a moléculas orgánicas a través de la fotosíntesis y quimiosíntesis, es un proceso que repone el presupuesto de oxígeno (O₂) (Chapman, 2013). Esta conversión requiere nutrientes para el crecimiento de los productores primarios, y la deposición atmosférica juega un papel importante como proveedora de esos nutrientes en las regiones del océano abierto.

El consumo de partículas por parte del zooplancton conecta la productividad primaria y los flujos de las partículas a las profundidades del océano. El zooplancton expulsa por actividad fecal una fracción del carbono orgánico producido por el fitoplancton, el cual se hunde sedimentando en el fondo.

Se ha observado que la profundidad que alcanzan los rayos del sol influye en la producción de la fotosíntesis en todo el océano. La capacidad del fitoplancton de absorber carbono depende de la luz solar que alcance y penetre en la capa superior del océano (zona eufótica) (Buesseler et al., 2020).

Y la bomba biológica depende de la fracción orgánica primaria producida que sobrevive a la degradación en la zona eufótica y que es exportada de la superficie a las profundidades del océano.

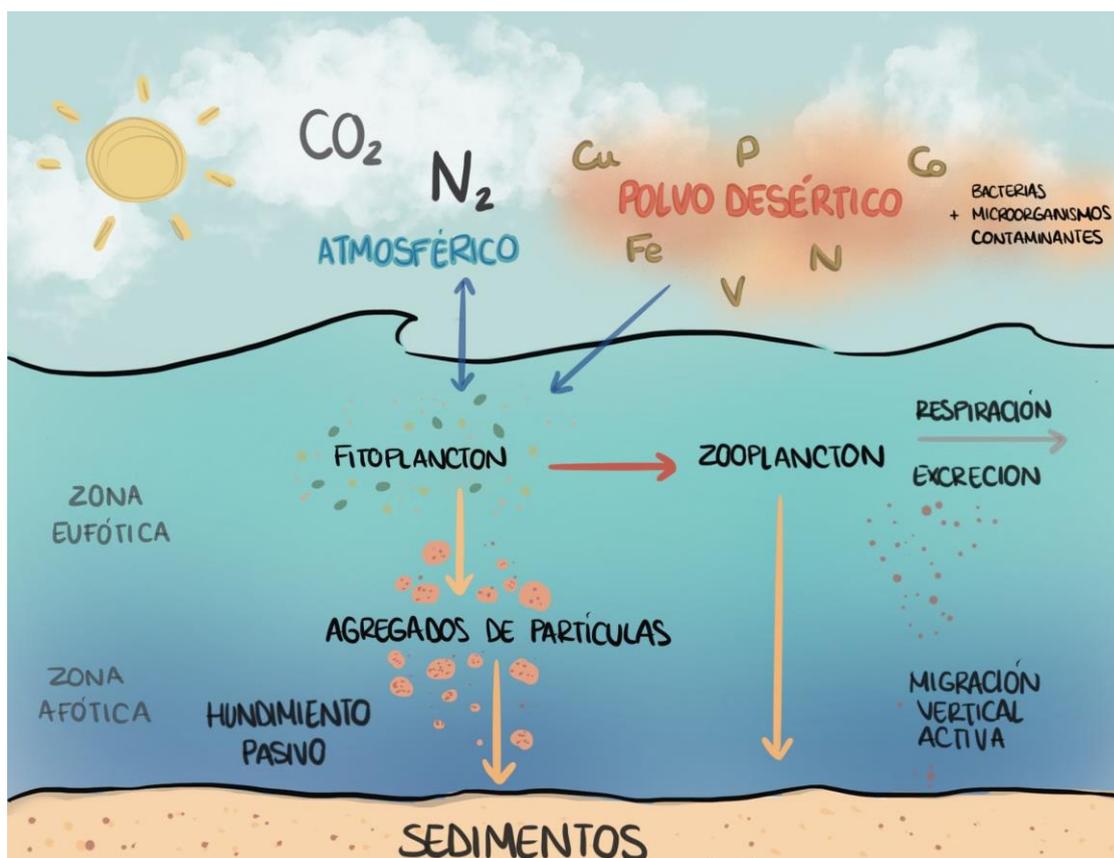


Figura 1.1. Ilustración de la bomba de carbono con la intervención del polvo desértico.

El N y P son macronutrientes limitantes (Falkowski, 1998; Moore et al., 2013). Y recientemente el Fe se ha identificado como un micronutriente limitante del crecimiento de la comunidad de fitoplancton, sobre todo en aquellas regiones de altas concentraciones de nitrato (NO_3^-) y baja clorofila (HNLC), en el Océano del Sur y el Océano Pacífico Ecuatorial y Subártico, que representan un 30% de los océanos (Mahowald et al., 2018). Se estima que el 30% de la fijación de N_2 oceánica está limitada por el suministro de Fe del polvo (Moore & Braucher, 2008).

En los ecosistemas marinos el papel más importante del polvo mineral es actuar como fuente de Fe. Este actúa para aumentar directamente la producción primaria en aguas superficiales de regiones bajas en clorofila con alto contenido en nitratos donde la producción primaria es limitada en Fe (Knippertz et al., 2014). El Fe apoya la productividad mundial de las exportaciones representando entre 30-50% (Duce et al., 2008; Jickells et al., 2014; Krishnamurthy et al., 2010).

A través de un modelo estimado sobre la deposición de polvo atmosférico y el suministro de Fe asociado, este impulsa el 5% de la productividad oceánica y el 18% de la exportación de carbono en aguas profundas (Moore & Braucher, 2008).

En las zonas de HNLC existe una relación proporcional entre los insumos de Fe atmosférico, y la producción biológica y exportación de carbono (Martin et al., 1991; Tagliabue et al., 2017).

La deposición atmosférica de metales lixiviables puede representar una fuente importante de metales en el océano abierto, junto con otras fuentes (Mahowald et al., 2011).

1.2. Aspectos relevantes.

El transporte de polvo desértico norteafricano ocurre principalmente en la Capa de Aire Sahariano (CAS), una corriente de aire que tiene lugar a latitudes de 1-5 km frente al Norte de África (representando aproximadamente un 50% del polvo atmosférico mundial) (Tegen et al. 1994) y a menos de 3-4 km en el Atlántico Norte Occidental y el Caribe (Prospero y Carlson, 1972; Tsamalis et al., 2013). Se estima que al año entran al océano 450 Tg/año de polvo, del cual un 43% aproximado ocurre en el Atlántico (Huneeus et al., 2011; Jickells, 2005).

La calima de polvo desértico es un fenómeno habitual en el subtrópico del hemisferio norte, en el denominado Cinturón de Polvo (Domínguez-Rodríguez et al., 2019), el cual está localizado al norte de la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT), un cinturón de bajar presiones en el que convergen los vientos alisios del hemisferio Norte y Sur.

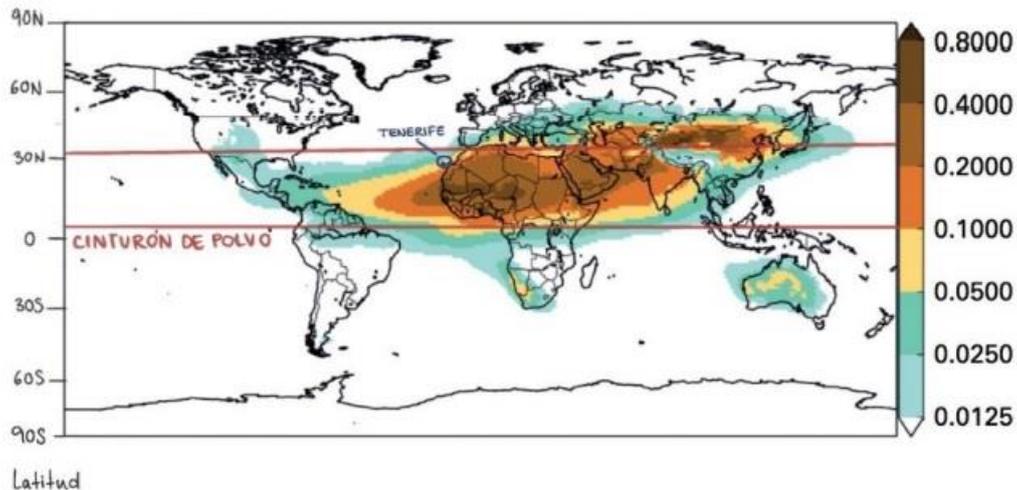


Figura 1.2. Profundidad óptica del polvo global, señalizando el Cinturón de Polvo y las ubicaciones del estudio. Adaptación de Domínguez – Rodríguez et al., 2020.

Desempeñan un papel importante en el clima preindustrial y su frecuencia ha sido perturbada durante el Antropoceno, muchas veces directamente por la actividad humana (Mahowald et al., 2011).

Actividades humanas que podemos señalar como la producción de energía, desarrollo de industrias y el uso de tierras, ha alterado la emisión de los aerosoles en los últimos 160 años (Penner et al., 2001; Hansen et al., 2005).

El polvo mineral representa una pequeña fracción de la masa atmosférica, pero tienen un impacto desproporcionadamente grande en el clima y la biogeoquímica.

Influye en la fertilidad de los suelos y la actividad biológica de los océanos; cambian el sistema climático directamente por absorción y dispersión de la radiación (Knippertz et al., 2014). Debido a las propiedades ópticas que difieren de las de los gases atmosféricos, alterando la reflexión, absorción y transmisión de la radiación en las capas de aire (Mahowald et al., 2011). E indirectamente sobre el tiempo de vida de las nubes (Knippertz et al., 2014). Afectando al equilibrio global de la radiación a través de sus interacciones con las nubes también, actuando como núcleos de condensación de estas o núcleos de condensación de hielo.

Los componentes atmosféricos que más interactúan con la radiación son las nubes y el vapor de agua, por lo que cualquier cambio modificará significativamente a su vez el balance radiativo del globo (Penner et al., 2001).

La mayoría de los aerosoles antropogénicos tienden a enfriar el clima (Forster et al., 2007), motivo por el que opacaron el calentamiento que se produjo en el siglo XX por el aumento de los gases de efecto invernadero (GEI) (Hansen et al., 2005).

Las partículas de aerosol una vez en el aire se coagulan, y los gases de baja volatilidad se condensan en la superficie de las partículas, dando lugar a cambios en la composición de estas (Martin et al., 1991; Seinfeld et al., 2006). Cuando los aerosoles caen a la superficie, modifican tanto la biogeoquímica de la tierra (Swap et al., 1992; Field et al., 1992) como la superficie oceánica (Duce et al., 1986; Martin et al., 1991).

Estos aerosoles se depositan de dos formas sobre el océano. A través de la deposición seca o, a través de la deposición húmeda (Mahowald et al., 2018).

- 1) **Deposición húmeda:** Asociada a las precipitaciones, muy eficientes a la hora de eliminar la mayoría de los aerosoles (Seinfeld et al., 1998).
- 2) **Deposición seca:** Debida a la mezcla gravitacional o turbulenta de la partícula. Se produce sedimentación gravitacional de las partículas más grandes. Su eliminación de la atmósfera es más rápida que la de las partículas más pequeñas.

Algunas partículas se eliminan cerca de su área de origen, otras son transportadas largas distancias antes de eliminarse de la atmósfera. Una vez los aerosoles son emitidos a la atmósfera, se mezclan con la capa límite atmosférica y se transportan kilómetros (Mahowald et al., 2011).

La vida media de las partículas de aerosoles pequeñas varía entre 2-4 semanas (Seinfeld et al., 1998; Rasch et al., 2000; Textor et al., 2006).

El polvo del desierto es uno de los aerosoles que más influencia tiene en la transferencia de Fe y P a la atmósfera (Mahowald et al., 2008; Mahowald et al., 2009).

En el caso del N, existen dos formas de aerosoles que alcanzan la atmósfera: los NO_3^- y el amonio (NH_4^+). Ambos aerosoles secundarios, formados a partir de los NO y emisiones de NH_3 , respectivamente (Mahowald et al., 2011). La producción de NO en el suelo se debe principalmente a los procesos bacterianos de nitrificación y desnitrificación (Sateesh et al., 2005), aunque se hayan dado aumentos significativos por un incremento del uso de fertilizantes (Bouwman et al., 2002).

Por otro lado, el NH_3 es principalmente producto de los suelos y la agricultura. Entre el 10-30% de N de los fertilizantes puede volatilizarse como NH_3 , dependiendo esta pérdida de N del tipo de fertilizante, las propiedades del suelo, condiciones meteorológicas y prácticas agrícolas (Bouwman et al., 1997; Beusen et al., 2008).

El NH_3 junto a los sulfatos (SO_4^-) en la atmósfera se dividen entre la fase aerosol y gaseosa. Los NO_3^- no neutralizados se pueden detectar en regiones con temperaturas frías de la atmósfera, mientras que los nitratos de amonio (NO_3NH_4^+) generalmente se encuentran con el amonio (Adams et al., 1999). Estas cantidades de NO_3NH_4^+ son sensibles al SO_4^- presente en la atmósfera, dándose el aerosol de sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) (Adams et al., 1999).

La quema de vegetación por incendios forestales o antropogénicos también representan un impacto enorme en el clima y la biogeoquímica (Bouwman et al., 1993). Las estimaciones de la quema de biomasa en el clima actual se basan en la combinación de modelos y satélites (van der Werf et al., 2006). Los principales eventos de quema de biomasa pueden emitir aerosoles en la troposfera libre (Freitas et al., 2006; Val Martin et al., 2010), teniendo consecuencias en el transporte a largo plazo de los aerosoles producto de esta combustión. Se cree que estos contienen tanto P como Fe soluble, lo que tendrá repercusiones en la tierra y biogeoquímica oceánica (Mahowald et al., 2008; Mahowald et al., 2009; Guieu et al., 2005; Mahowald et al., 2005).

El tipo e intensidad de estas consecuencias del transporte de polvo dependen de sus propiedades física y químicas, las cuales dependen a su vez de la composición, distribución del tamaño del grano de los sedimentos de origen; de los procesos de fraccionamiento durante el arrastre y; el transporte, mezcla y reacciones con otros aerosoles y gases (Knippertz et al., 2014).

La cantidad de metales en el material de la corteza y en los suelos varía según el tipo de elemento, y en base a los elementos también se diferencia entre regiones por las diferencias geológicas (Claquin et al., 1999).

Se ha estimado que las fuentes de aerosoles con metales en su composición están dominadas por el polvo del desierto en el caso del Al, Ti, Mn y Fe; por otro lado, las fuentes de combustión también contribuyen a estos elementos y pueden ser especialmente importantes para la presencia de Cu, Zn y Pb (Hamme et al., 2010).

Las emisiones volcánicas son inferiores frente a las de polvo del desierto, pero durante eventos explosivos pueden alcanzar mayores concentraciones (Hamme et al., 2010). Estas erupciones pueden ser una fuente natural importante de Cd, sobre todo durante dichos fenómenos (Mahowald et al., 2018). Elementos como el cobre (Cu) pueden resultar tóxicos para el fitoplancton en regiones de alta deposición de polvo (Jordi et al., 2012; Paytan et al., 2009); así como se ha demostrado que la adición de Fe aumenta las tasas de crecimiento, cambiando la composición de la comunidad y la acumulación de la biomasa (de Baar, 2005; Boyd et al., 2007).

La disolución de metales a partir de la deposición de aerosoles atmosféricos en los océanos juega un papel importante en la biogeoquímica marina, tanto en la mejora como en la inhibición de las tasas de crecimiento del fitoplancton y modificando su estructura como comunidad (Mahowald et al., 2018).

Esta deposición se considera tanto a escalas cortas de tiempo, donde el fitoplancton responde directamente a las entradas de metales en aerosoles, como a largas escalas de tiempo en la que los ciclos biogeoquímicos se ven afectados (Mahowald et al., 2018).

Las partículas depositadas en los océanos sobre las aguas superficiales pueden durar periodos de días a semanas antes de hundirse (Croot et al., 2004; Chester & Jickells, 2012). Las escalas de tiempo para las interacciones polvo-sistema biogeoquímica pelágico en aguas superficiales abarcan desde 100 días a unos pocos años (Knippertz et al., 2014).

Se han observado solubilidades diferentes en varias regiones oceánicas, para distintos metales (como el Fe, tendiendo a ser menos soluble que el Mn o Co, pero más soluble que el Ti). (Baker et al., 2013; Baker et al., 2014).

Esta diferencia de solubilidad entre los metales se debe a sus diversas fuentes y el procesamiento atmosférico. Existen pruebas de que los aerosoles de fuentes de combustión suelen ser más solubles que los de fuentes de polvo. Lo que implica que, aunque las emisiones totales de combustiones sean pequeñas en comparación con las de polvo, suministran metales más biodisponibles en regiones con altas emisiones de este tipo (Mahowald et al., 2018).

Se ha estudiado la solubilidad del Fe presente en los brotes de polvo africanos que atraviesan el Atlántico en el agua de mar, con el fin de imitar la disolución del Fe en el océano como resultado de la deposición seca. Durante el transporte hacia el oeste a través del Atlántico, la contribución del Fe soluble por polvo se observó que disminuye, mientras que la contribución por los procesos atmosféricos aumenta, debido a la mezcla del polvo con contaminantes ácidos (lo cual se ha observado que aumenta la solubilidad del Fe) (Rodríguez et al., 2021).

En tiempos preindustriales el polvo del desierto era la principal fuente de Fe al océano. Durante el transcurso del Antropoceno, grandes cantidades de productos químicos se han transferido desde la atmósfera al océano, actuando como nutrientes (en el caso del nitrógeno, fósforo y hierro), toxinas (plomo, cobre y mercurio) y reguladores de pH (dióxido de carbono). Teniendo estos, repercusiones sobre los ecosistemas oceánicos, interviniendo en el secuestro de carbono y con repercusiones en el clima (Duce et al., 2009; Mahowald, 2011).

Son tres las posibles fuentes y procesos por los que podemos encontrar Fe soluble: 1) polvo, 2) emisiones de fuel-oil pesado, asociadas a un exceso de vanadio (V) y níquel (Ni); y 3) procesos atmosféricos influenciados por la presencia de contaminantes ácidos (Rodríguez et al., 2021).

Las fuentes antropogénicas son menores que las naturales, pero parecen ser más solubles, por lo que este Fe antropogénico puede ser una fuente cuantitativamente importante de Fe a favor del viento de las grandes regiones de emisión industrial (Sholkovitz et al., 2012).

Gran parte del Fe orgánicamente complejo aumenta su solubilidad y tiempo de residencia en el medio marino. El suministro de Fe para fotosíntesis del reservorio de Fe de las profundidades oceánicas es relativamente bajo en comparación con el suministro de nitratos (NO_3^-) y fosfatos (PO_4^{3-}). Es complementado en muchas áreas con insumos externos de sedimentos, hielo, río, polvo y emisiones antropogénicas que se producen en la atmósfera (Jickells et al., 2005).

En experimentos de incubación con comunidades naturales se ha observado que la respuesta del crecimiento de fitoplancton a las adiciones de aerosoles depende de componentes específicos que estos puedan contener y difiere entre especies (Paytana et al., 2008). Se han observado efectos tóxicos con algunos aerosoles, en lo que las especies afectadas por la toxicidad fueron *Picoeukaryotes* y *Synechococcus*, pero no a *Prochlorococcus*.

Aún se está investigando qué componentes específicos de los aerosoles afectan al fitoplancton a nivel de comunidad o de especies individuales. El estudio de Paytana, 2008 demuestra que considerar que la deposición de aerosoles equivale a un enriquecimiento de Fe y/o P, que estimula el crecimiento del fitoplancton uniformemente en todos los grupos taxonómicos es una simplificación incorrecta.

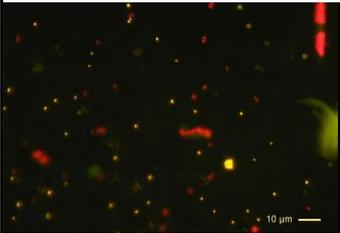
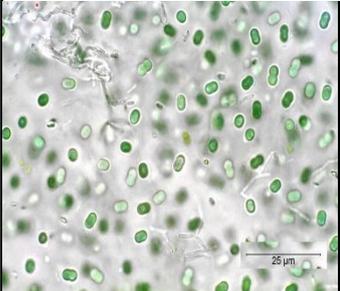
La respuesta selectiva de los distintos taxones que estudió Paytana, 2008 demuestra que la deposición de polvo en el océano provoca cambios en la comunidad fitoplanctónica. A escala local estos cambios pueden afectar al pastoreo de los niveles tróficos superiores, lo que podría afectar a la pesca marina en las comunidades costeras. Afectando a la producción de exportación, ya que el tamaño de las células, densidad y agregación según las especies puede afectar a las tasas de hundimiento (Paytana et al., 2008).

También es posible que otros elementos presentes en los aerosoles o efectos sinérgicos entre los elementos puedan contribuir a que se den efectos tóxicos. Las emisiones antropogénicas están aumentando la deposición atmosférica de Cu y este aumento puede hacer que a mayores concentraciones la toxicidad de este metal sea mayor afectando a las diferentes especies como *Picoeukaryotes* y *Synechococcus* (Paytana et al., 2008).

En el fitoplancton marino se encuentra el picoplancton, aquella fracción compuesta de células con un tamaño entre 0,2 - 3 μm , componente de menor tamaño y más abundante de la Tierra. Comprende 3 grupos principales: *Prochlorococcus*, *Synechococcus* y *Pycoeucariota* (Fuhrman y Campbell 1998; Partensky et al. 1999).

Se cree que el picoplancton contribuye aproximadamente a un 10% de la producción primaria neta global, distribuyéndose en la capa fótica debido al pequeño tamaño de las células y su alta flotabilidad (Raven 1998; Le Quéré et al. 2005). Se encuentran desde en aguas superficiales hasta los 150-200 m de profundidad (Flombaum et al. 2013).

Tabla 1.1. Tipos de picoplancton en los que se ha estudiado el comportamiento ante intrusiones de polvo desértico. Fuente: Wikipedia.

<p><i>Pycoeucariota</i></p>	<p>Eucariota picoplantónico de $\leq 3 \mu$</p>	 <p>Figura 1.4.</p>
<p><i>Prochlorococcus</i></p>	<p>Cianobacteria de tamaño entre 0,6-0,8 μ. Uno de los organismos fotosintéticos más abundante. Constituido por células cocoides y sin movilidad. Tienen mayor ventaja en aguas pobres en nutrientes, ya que requieren de menos cantidad. Contienen un pigmento inusual, la clorofila b.</p>	 <p>Figura 1.5.</p>
<p><i>Synechococcus</i></p>	<p>Cianobacteria unicelular de tamaño entre 0,8-1,5 μ. Muy extendidas en el medio marino, aunque se encuentran principalmente en aguas superficiales. Son uno de los componentes más importantes del picoplancton oceánico. Constituido por células cocoides, gram -, con paredes celulares estructuradas y sin movilidad. Contiene ficobilisomas, antenas que captan la luz azul.</p>	 <p>Figura 1.6.</p>

Esta diversidad en el fitoplancton afecta a los ciclos marinos del C, N y P a través de las distintas necesidades metabólicas y la cantidad de carbono que se exporta a las profundidades del océano (Weber y Deutsch 2010).

El crecimiento del fitoplancton en el océano está directamente influenciado por la disponibilidad de macronutrientes y micronutrientes necesarios para la síntesis de nuevas células (Mackey et al. 2012). Los aerosoles proporcionan muchos metales traza biológicamente necesarios para el crecimiento del fitoplancton (Mackey et al. 2012). Los aerosoles de origen antropogénico pueden estar enriquecidos >10 veces en relación con la abundancia media de la corteza terrestre, en metales como el Ni, Cu, Zn, Pb y Cd (Chen et al., 2008; Chase et al., 2011).

Actualmente se dispone de abundante información sobre el contenido de metales traza en los aerosoles atmosféricos recogidos en distintos lugares del mundo (Duce et al., 1991; Chen et al., 2008; Trapp et al., 2010), y parece que las fuentes antropogénicas parecen tener una solubilidad fraccional de los metales y biodisponibilidad más alta que las fuentes minerales (Sedwick et al., 2007; Sholkovitz et al., 2010, 2012). Los aerosoles antropogénicos tienden a tener una solubilidad fraccional del metal mucho mayor en comparación con el aerosol mineral (Mackey et al. 2012).

El V de forma natural participa en la síntesis de clorofila en organismos fotosintéticos y es un micronutriente para varias especies marinas y terrestres. Pero su liberación a la atmósfera es por causas antropogénicas, por lo que se considera un contaminante ambiental producto de actividad industrial.

En ensayos sobre microalgas de Cordero et al., 2005 han evidenciado la disminución de crecimiento de la población de estas en presencia de Pb en agua de mar. Resultando este metal el que mayor índice de letalidad provocó a la población microalgal de *Tetraselmis chuii*.

En estudios de Mackey et al., 2012 se observó en experimentos con agua del Mar de Sargazos en incubación que la adición de aerosoles duplicaba las concentraciones de Cd, Co, Cu, Fe, Mn y Ni.

El Co derivado de los aerosoles es biodisponible y puede favorecer el crecimiento del fitoplancton.

El mar de Sargazos se encuentra en la región del océano Atlántico septentrional, delimitado por cuatro corrientes que forman un giro oceánico.

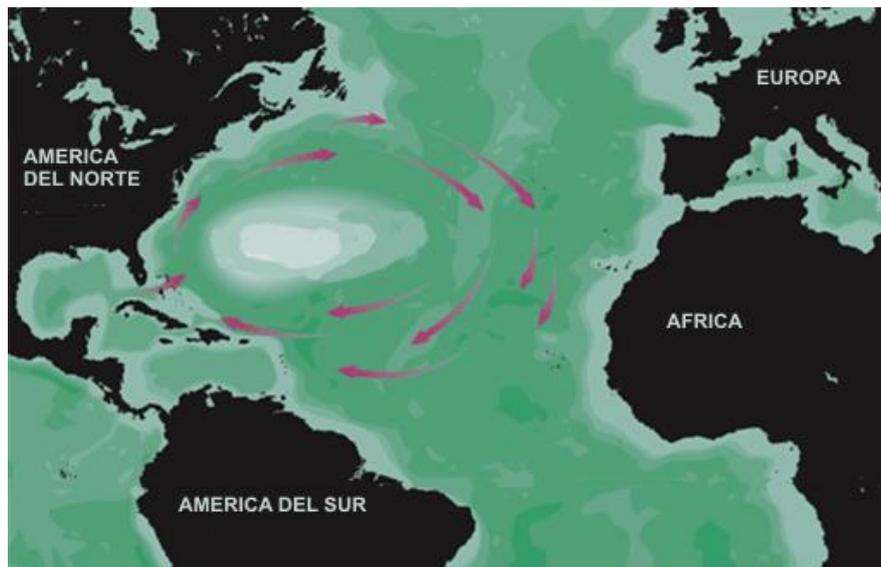


Figura 1.7. Mar de Sargazos y su circulación. Fuente: Google imágenes.

Se recogieron muestras de agua en océano abierto y en la zona costera de este mar. Los resultados mostraron que:

- Se produjo mayor reducción de metales disueltos en las muestras de océano abierto.
- Dos poblaciones de algas (*picoeucariotas* y *synechococcus*) incrementaron en respuesta a las adiciones en ambas muestras (océano abierto y costa).
- La composición de la comunidad de fitoplancton varió en función de la química del aerosol añadido. *Synechococcus* multiplicó su abundancia ante el enriquecimiento con aerosoles de mayor contenido metálico en agua de océano abierto.

Resumen de lo que demuestran dichos experimentos:

- La deposición atmosférica aporta metales biológicamente importantes al agua de mar.
- Estos metales se consumen en escalas de tiempo acordes con el crecimiento celular.
- Las respuestas de crecimiento pueden diferir entre distintas poblaciones.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general.

- Estudio de la fracción soluble de metales en aerosoles muestreados en varios lugares del Atlántico tropical y subtropical, a través de la determinación analítica.

1.3.2. Objetivos específicos.

- Puesta a punto del método de análisis por espectrofotometría de absorción atómica y uso del método SPE para el análisis de metales traza presentes en muestras de aerosoles.
- Identificar posibles fuentes de metales traza presente en aerosoles y su impacto en los ecosistemas marinos.

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Área en Estudio.

Este Trabajo de Fin de Máster (TFM) se basa en los registros de composición y propiedades de los metales traza estudiados en la composición del polvo desértico han sido obtenidos de diferentes observatorios ubicados en el Atlántico Norte. La red de observatorios son Tenerife (Izaña), Barbados y Miami.



Figura 2.1. Localización de los observatorios.

Es interesante el análisis de estas muestras para la determinación de la fracción soluble de metales presente en aerosoles, con el fin de estudiar sus posibles fuentes antropogénicas y sus consecuencias en el medio marino.

Los 3 puntos de muestreo elegidos se encuentran rodeando además el mar de Sargazos (Figura 1.7.), dónde ya se realizado algunos estudios donde ya se han visto los efectos de metales solubles en microorganismos marinos (Mackey et al. 2012).

2.2. Muestreos.

2.2.1. Muestreo de los aerosoles.

La instrumentación utilizada para la recolección de muestras de aerosoles son los captadores de alto volumen (30 m³/h) con cabezales adaptados para retener y seleccionar el tipo de material particulado a muestrear. El muestreo se ha realizado con equipos para la retención de partículas PM₁₀ adaptados para muestrear Partículas en Suspensión Totales (PST).

Estos captadores reciben el aire a muestrear del exterior gracias a un sistema de bombeo, capaz de aspirar un determinado caudal de aire que pasa a través de las toberas, donde las partículas son separadas y se diferencian según su diámetro. En base a esto las partículas que no son de interés quedan retenidas, mientras las de interés pasan para ser recogidas en un filtro de celulosa.

Estos captadores y la metodología empleada se basa en la norma UNE - EN 12341:2015 "Calidad del aire - Determinación de la fracción PM₁₀ de la materia particulada en suspensión. - Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia".

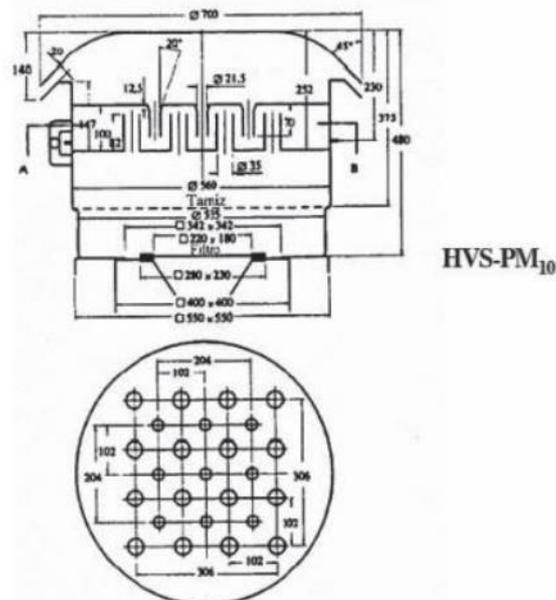


Figura 2.2. Cabezales de captadores de alto volumen según la UNE-EN 12341:2015. Fuente: UNE-EN 12341:2015.



Figura 2.3. Ejemplo de captador de alto volumen con cabezal adaptado para PM10 según la norma UNE-EN 12341. No corresponde a la imagen anterior, es otro modelo. Fuente: MCV.

2.3. Técnicas de medida.

2.3.1. Metales disueltos en el SEMALL.

Los datos de solubilidad se obtuvieron en los laboratorios del SEMALL (Servicio de Medio Ambiente de la Universidad de La Laguna). El equipo utilizado para la determinación de metales solubles en agua de mar ha sido el *Agilent Technologies GTA 120* (Figura 2.10). Con el software de *SpectrAA*. Esta técnica ofrece mayor sensibilidad de detección, ya que puede bajar a niveles de ppb.



Figura 2.4. Equipo Agilent Technologies GTA 120.

2.2.2. Metales totales hechos en Italia.

Para el desarrollo de este TFM se han contado con los datos obtenidos a través de la técnica PIXE por el Instituto Nacional de Física Nuclear (INFN) de Florencia, de composición total de elementos en los filtros muestreados en Tenerife, Barbados y Miami. Los elementos analizados fueron: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ba, Pb, Cd, Sn y Sb.

El INFN de Italia, es la agencia de investigación dedicada al estudio de los componentes fundamentales de la materia y las leyes que los rigen, bajo la supervisión del Ministerio de Educación, Universidades e Investigación (MIUR).

El laboratorio LABEC (Laboratorio di tecniche nucleari per l'Ambiente e Beni Culturali) de la Sección INFN de Florencia se estableció con el objetivo principal de realizar aplicaciones de técnicas nucleares analíticas basadas en aceleradores como IBA y AMS, en el campo de los problemas relacionados con el medio ambiente.

El PIXE es una técnica utilizada para la determinación de la composición elemental de un material o muestra. Cuando un material es expuesto a un haz de iones, se producen interacciones atómicas que emiten radiación electromagnética de longitudes de onda correspondientes a la de rayos X del espectro electromagnético específico de un elemento (Figura 2.5).

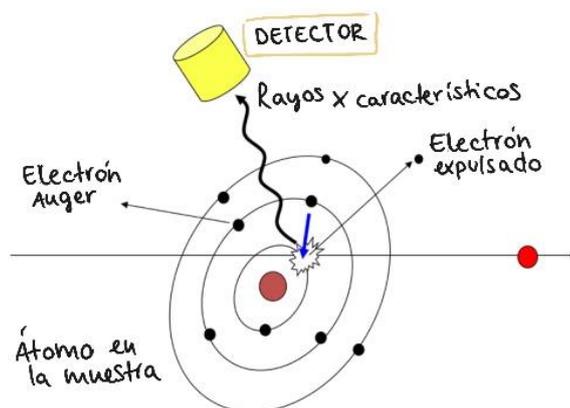


Figura 2.5. Esquema de los principios de la técnica PIXE. Adaptación propia. Fuente: CMAM.

El equipo principal es un acelerador de tándem (voltaje terminal de 3 MV HVEE Tandetrón), equipado con tres fuentes de iones independientes (dos para IBA y una para AMS), 6 líneas de haz y 6 estaciones finales de medición (Figura 2.6). Tres líneas de haz ofrecen configuraciones de haz externo de última generación, siendo uno de ellos para el análisis de PIXE de alta corriente y rendimiento (30-60 s / muestra) de aerosoles atmosféricos recogidos en filtros de diarios, por hora y segregados por tamaño.



Figura 2.6. Acelerador Tandetrón 3MV del laboratorio de haz de iones INFN LABEC en Florencia. Fuente: IonBeamCenters.eu INFN.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Datos y su tratamiento.

Este estudio ha sido diseñado para medir la solubilidad de diferentes metales traza (Fe, Pb y V) en el agua de mar, recolectada en Tenerife, pretendiendo imitar la disolución de estos en el océano como resultado de la deposición seca de los aerosoles transportados por la Capa de Aire Sahariano.

3.1.1. Tratamiento de las muestras para la extracción de la fase soluble.



Figura 3.1. Muestras cortadas y preparadas para analizar en laboratorio.

Para realizar la determinación de la fracción soluble de los metales presentes en muestras de aerosoles retenidas en filtros de celulosa se ha llevado a cabo el siguiente procedimiento:

Cortado de filtros y preparación de las muestras.

Con unas tijeras de titanio (para evitar contaminación por Fe), se cortan los filtros doblados a la mitad en las medidas apropiadas (~ 5 x 3 cm) según el tamaño inicial de los filtros (ya que no todos tenían el mismo tamaño porque habían sido utilizados para otros análisis).

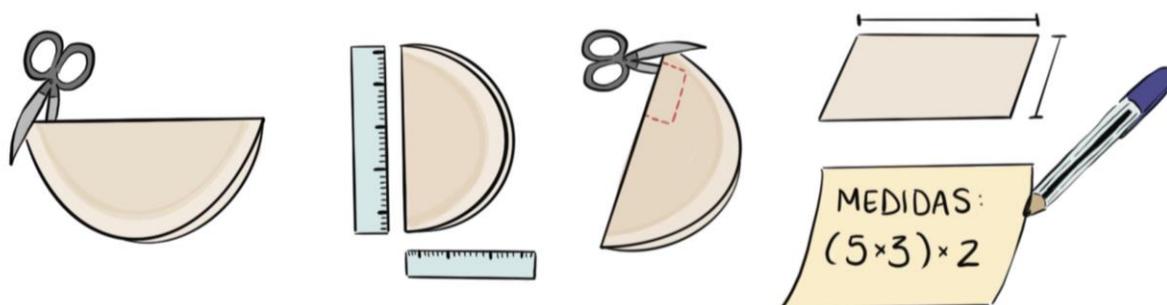


Figura 3.2. Ilustración del cortado de filtros.

Los filtros cortados se introducen en botes de polietileno de tapa morada con 25 mL de agua de mar.

Estos botes se agitan manualmente durante 30 s y después en ultrasonido durante 20 minutos para homogeneizar la mezcla y asegurarnos de que solubilizan los metales presentes, en el agua de mar.

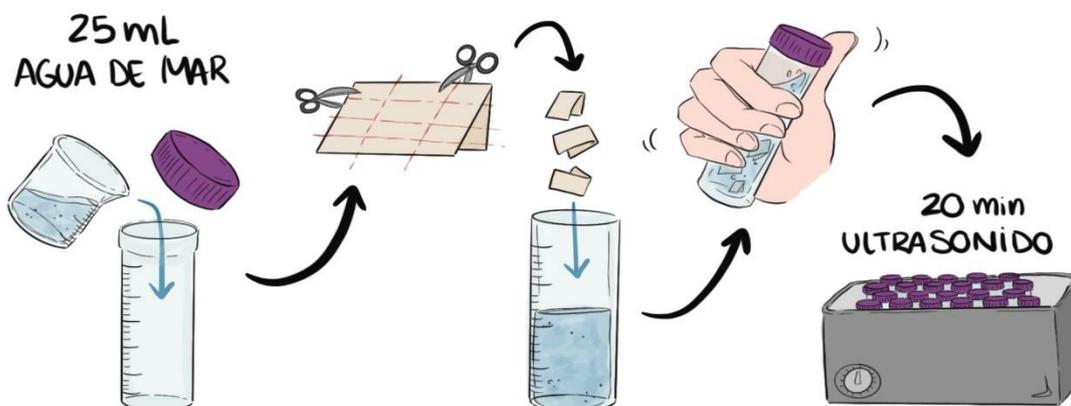


Figura 3.3. Preparación de filtros en agua de mar para el análisis.

Tras sacar los botes agitados del ultrasonido, se filtran inmediatamente con unas jeringas (20 mL) y filtros de disco. La disolución filtrada se introduce en un nuevo bote de polietileno de tapa azul, donde se le añaden 20 mL de 8 HQ (0,5 M) para complejar el agua de mar.

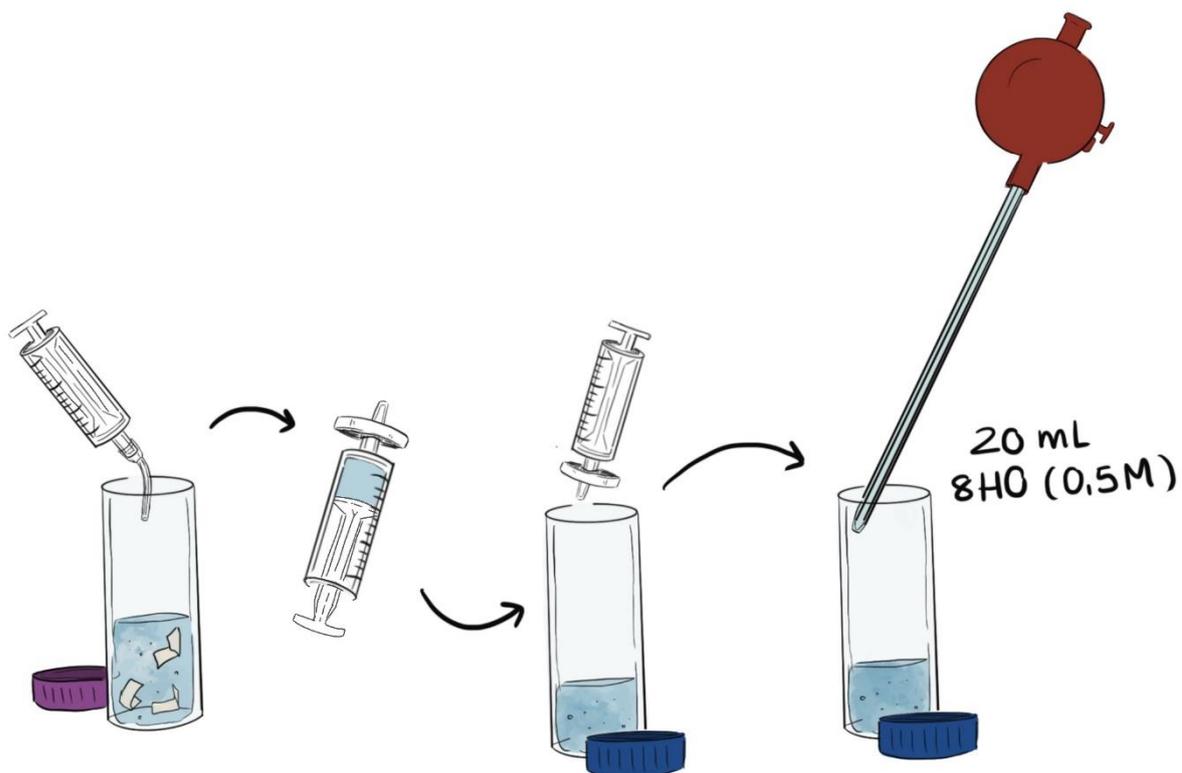


Figura 3.4. Continuación de la preparación de las muestras para el análisis.

SPE (Solid Phase Extraction).

La extracción de fase sólida (SPE) es una técnica que permite concentrar un analito y remover las impurezas presentes en una muestra. Su fundamento se basa en la separación selectiva del analito en una fase sólida donde queda retenido (sorbente) y una fase líquida (muestra).

Esta técnica consta de 4 fases:

- 1) Acondicionamiento del cartucho.
- 2) Carga de la muestra.
- 3) Lavado (eliminación del material no deseado).
- 4) Elución selectiva de los compuestos de interés.



PASOS		(mL)
1	HNO ₃ (2M)	10
2	H ₂ O MQ	25
3	MeOH	10
4	H ₂ O MQ	10
5	NH ₄ Ac (0,01M)	10
6	Muestra	
7	NH ₄ Ac (0,01M)	10
8	Secar a vacío 10 min	
9	Elución HNO ₃ (2M)	2,5

Figura 3.5. Equipo SPE con cartuchos y procedimiento a seguir para el análisis de las muestras.

3.1.2. Análisis cuantitativo por espectrofotometría de absorción atómica.

El GTA 120 es un horno de grafito (figura 2.3) cuya función es determinar metales a través de la absorción atómica. Es una de las formas de espectrofotometría de absorción atómica de mayor sensibilidad, lo que la hace idónea para el análisis de metales traza necesitando poca cantidad de muestra.

La energía requerida para la atomización se obtiene aplicando una diferencia de potencial eléctrico a través de un tubo de grafito dentro del cual ha sido colocada la muestra. El tubo se alinea con la luz de la lámpara espectral, así el vapor atómico que se genera por la muestra cuando el horno está encendido, absorberá luz proveniente de la lámpara del elemento a determinar.

El brazo inyector automático capta un volumen definido de solución de muestra (que estará totalmente disponible para la atomización) y lo introduce en el tubo de grafito. Esta cantidad de muestra permanece en la cavidad hasta que finaliza la atomización y absorción de luz por los átomos del analito producidos. En el tubo de grafito se genera una nube de átomos que se expone a la luz de una lámpara de cátodo hueco (elegida según el analito a analizar). Mientras esto ocurre, hay una corriente constante de gas argón (Ar) tanto dentro como fuera del tubo. La corriente interior de Ar ayuda a mantener el entorno inerte dentro del tubo, previniendo la formación de óxidos estables de elementos refractarios.

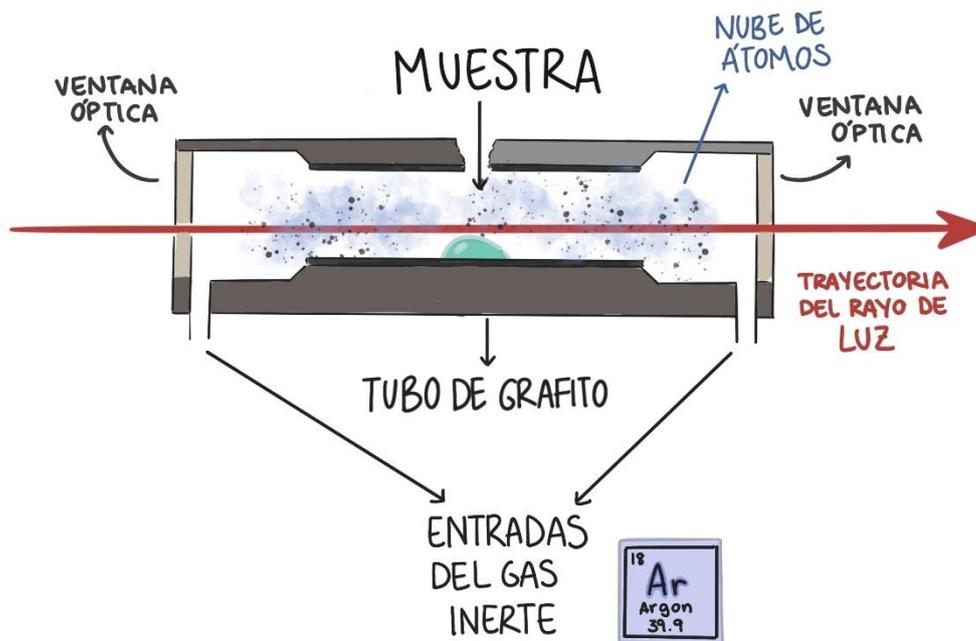


Figura 3.6. Representación gráfica de lo que ocurre en el interior del tubo de grafito.

En el proceso de atomización existen 4 etapas esenciales:

- 1) Secado (se elimina el diluyente).
- 2) Calcinación (se destruye la matriz orgánica de la muestra).
- 3) Atomización (los átomos se llevan a su estado fundamental).
- 4) Barrido (se eliminan los restos que puedan haber quedado en el tubo).

Cada metal tenía su propio patrón, modificadores y lámpara. Por ejemplo, para el análisis del Pb soluble se utilizaron los siguientes patrones y modificadores, así como la lámpara apropiada para el Pb.

Tabla 3.1. Ejemplo del procedimiento utilizado para preparar las muestras y analizar el Pb en el horno de grafito.

BLANCO	1 mL (1000 µL) de HNO ₃ + H ₂ O Milli-Q	Matraz de 100 mL. Micropipeta.
PATRÓN 20 ppb	20 µL MULTIPATRÓN + 1000 µL HNO ₃ + H ₂ O Milli-Q	Matraz de 100 mL. Micropipeta.
MODIFICADOR (1) (NH₄)₂HPO₄ (1%)	0,5002 g de (NH ₄) ₂ HPO ₄ + H ₂ O Milli-Q	Matraz de 50 mL. Micropipeta. Espátula y zapata. Pesa.
MODIFICADOR (2) Pd (500 ppm)	2,5 mL de Pd (10 g/L) + H ₂ O Milli-Q	Matraz de 50 mL. Pipeta de plástico.
TESTIGO 10 ppb	500 µL de BLANCO y 500 µL de PATRÓN 20 ppb	2 viales.

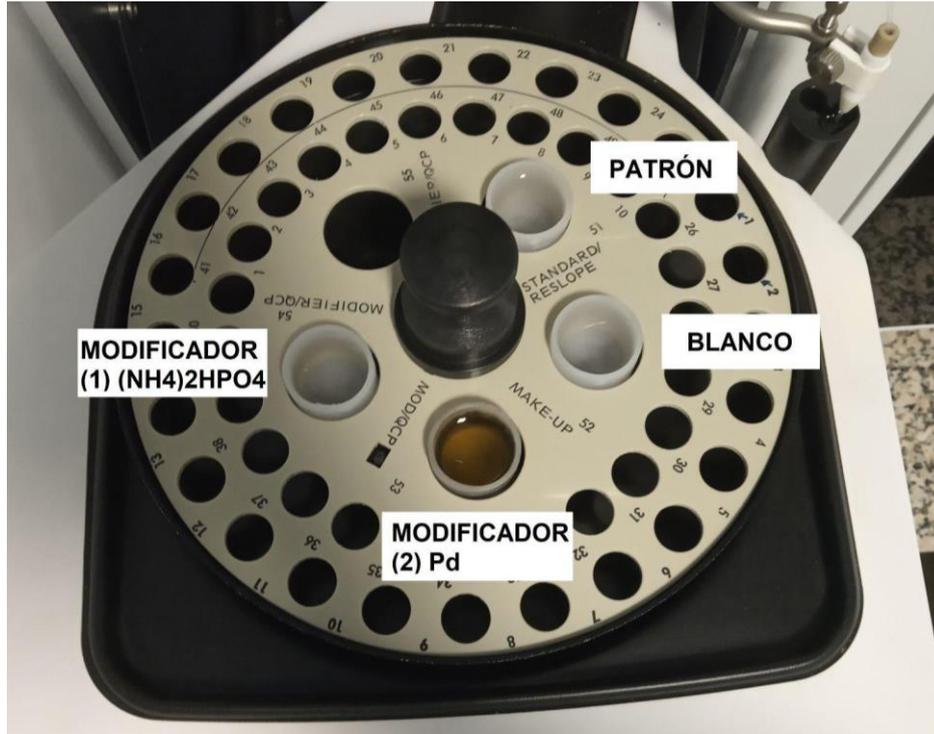


Figura 3.7. Ruleta del equipo con los modificadores, patrón y blanco utilizados para el análisis del Pb en muestras en agua de mar.

El polvo desértico se transporta hacia el oeste, y puede contener de forma natural en su composición elementos traza del propio suelo como el Fe, V, Pb, Ni, etc. Con el análisis de las muestras de los meses de junio, julio y agosto de 2016 se quiere averiguar si existe una correlación significativa o no entre el polvo y la presencia de dichos elementos en su composición, o la posible incorporación de estos metales traza a partir de otros focos emisores antropogénicos.

3.1.3. Relación entre fracción soluble y concentración total.

Los niveles de polvo, y por ende de los metales traza incluidos en su composición; son más altos, incrementando de Tenerife a Barbados en comparación con Miami, donde son más bajos. Esto se debe a la proximidad geográfica con el Norte de África, foco emisor principal.

Tabla 3.2. Concentraciones promedio del polvo, elementos totales, sulfato, amonio y elementos solubles del conjunto de muestras de Tenerife, Barbados y Miami 2016.

		Tenerife	Barbados	Miami
Polvo	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	62,70	52,98	6,15
Fe	ng/m^3	1535,89	1365,20	321,62
Pb	ng/m^3	9,68	7,19	2,33
V	ng/m^3	19,80	12,95	5,80
sol Fe	ng/m^3	9,22	102,87	40,91
sol Pb	ng/m^3	0,42	0,79	0,67
sol V	ng/m^3	0,73	2,42	1,48
SO₄²⁻	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1,54	4,94	1,77
NH₄⁺	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,25	0,20	0,28
NO₃⁻	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	1,02	1,35	1,42
FFeS	%	1,40	11,52	31,00
FPbS	%	9,07	17,34	23,79
FVS	%	8,04	27,27	46,46

A continuación, se presentan diferentes figuras con las gráficas que representan el porcentaje de solubilidad de los diferentes metales analizados (Fe, V y Pb) por espectrofotometría de absorción atómica frente a la concentración total del metal analizado por PIXE, en los diferentes lugares de muestreo. Las ecuaciones utilizadas para el cálculo del porcentaje han sido las siguientes:

$$FFeS = \frac{\text{sol Fe}}{\text{Fe total}} \cdot 100$$

$$FPbS = \frac{\text{sol Pb}}{\text{Pb total}} \cdot 100$$

$$FVS = \frac{\text{sol V}}{\text{V total}} \cdot 100$$

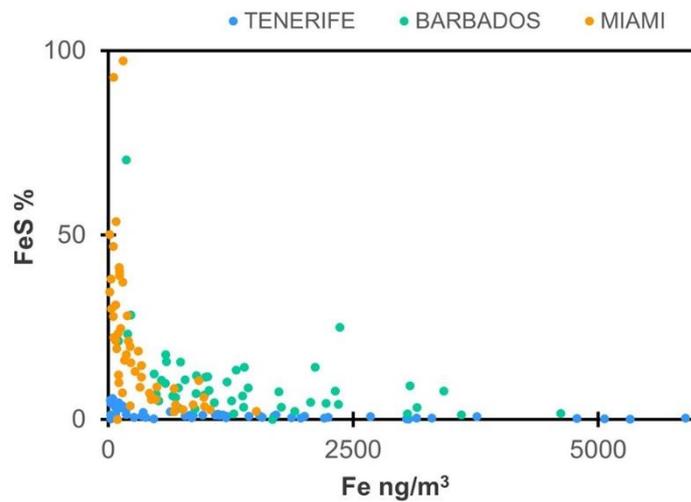


Figura 3.8. Solubilidad del hierro (Fe-S %) frente al hierro total presente en las muestras de Tenerife, Barbados y Miami.

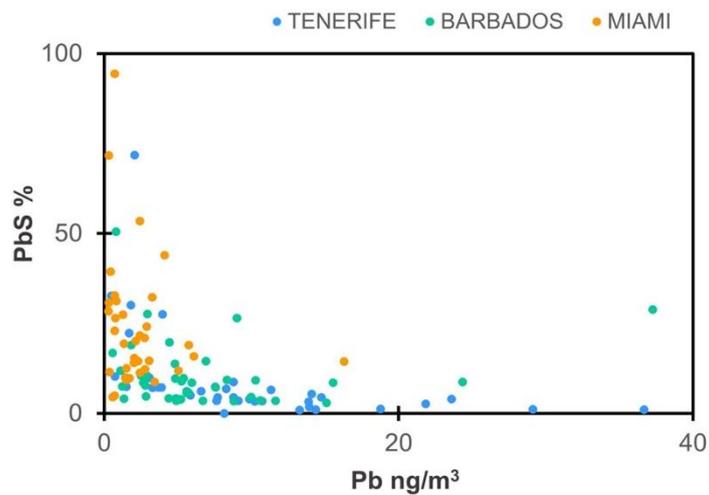


Figura 3.9. Solubilidad del plomo (Pb-S %) frente al plomo total presente en las muestras de Tenerife, Barbados y Miami.

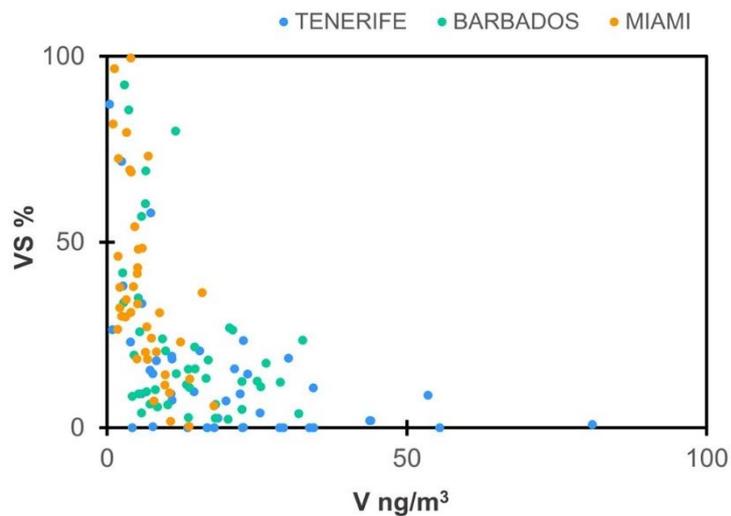


Figura 3.10. Solubilidad del cobre (V-S %) frente al vanadio total presente en las muestras de Tenerife, Barbados y Miami.

De cada una de las figuras (3.8, 3.9 y 3.10) cabe a resaltar dos puntos:

1. Se observa un comportamiento hiperbólico. Las fracciones solubles altas aparecen a concentraciones totales bajas y viceversa.
2. Los valores más altos de solubilidad se observan conforme nos alejamos del Norte de África (foco emisor de polvo), aumentando progresivamente de Tenerife a Miami.

En la figura 3.8 podemos observar cómo el porcentaje de hierro soluble es bajo en Tenerife, se mantiene por debajo del 5% de solubilidad.

Conforme avanzamos en distancia recorrida aumenta su solubilidad en Barbados, rondando el 25 % de solubilidad y alejándose de las concentraciones totales, lo que nos indica un aporte antropogénico o influencia de contaminantes que actúan sobre el Fe presente de forma natural.

Mientras que en Miami hay un visible aumento de la concentración, alcanzando el 100% en algunas muestras. En este caso se observa cómo la mayoría de Fe soluble muestra mucha correlación con el Fe total, posiblemente por lo citado anteriormente, que la solubilidad del Fe natural se ve influenciada por el aporte antropogénico de contaminantes ácidos, o propias emisiones de Fe por procesos industriales.

En la figura 3.9 podemos ver un comportamiento similar al del Fe soluble. En Tenerife se observan solubilidades del Pb de hasta un 27%.

En Barbados aumentan ligeramente la concentración de Pb total presente que se hace más soluble, pero mantiene unos porcentajes similares a Tenerife.

Y en Miami vuelve a alcanzar solubilidades de aproximadamente el 100%. Esto nos indica una vez más, un aporte notable antropogénico de este metal.

En la figura 3.10 se observa a simple vista que las solubilidades del V son significativas en los tres puntos de muestreo. La existencia de tanto V soluble en muestras con poca correlación con el V total presente en el polvo de forma natural nos indica también un claro aporte antropogénico.

3.1.2. Estudio de series temporales de polvo y metales solubles.

Se ha hecho una matriz de correlación, como análisis complementario. Aquellos valores que más correlación representen serán lo más próximos a 1.

Tabla 3.3. Matriz dónde se representan los coeficientes de correlación de las muestras de Tenerife.

Tenerife

	<i>polvo</i>	SO_4^{2-}	NH_4^+	<i>sol Fe</i>	<i>sol Pb</i>	<i>sol V</i>
<i>polvo</i>	1	0,90	0,19	0,56	-0,03	0,05
SO_4^{2-}		1	0,27	0,58	-0,05	0,04
NH_4^+			1	0,28	0,30	0,32
<i>sol Fe</i>				1	0,09	0,04
<i>sol Pb</i>					1	0,55
<i>sol V</i>						1

Tabla 3.4. Matriz dónde se representan los coeficientes de correlación de las muestras de Barbados

Barbados

	<i>polvo</i>	SO_4^{2-}	NH_4^+	<i>sol Fe</i>	<i>sol Pb</i>	<i>sol V</i>
<i>polvo</i>	1	0,30	0,00	0,37	-0,10	-0,03
SO_4^{2-}		1	0,00	0,34	0,14	0,08
NH_4^+			0	0,00	0,00	0,00
<i>sol Fe</i>				1	0,85	0,76
<i>sol Pb</i>					1	0,82
<i>sol V</i>						1

Tabla 3.5. Matriz dónde se representan los coeficientes de correlación de las muestras de Miami.

Miami

	<i>polvo</i>	SO_4^{2-}	NH_4^+	<i>sol Fe</i>	<i>sol Pb</i>	<i>sol V</i>
<i>polvo</i>	1	0,52	-0,10	0,04	-0,10	-0,03
SO_4^{2-}		1	0,34	0,22	0,05	0,11
NH_4^+			1	0,58	0,59	0,52
<i>sol Fe</i>				1	0,71	0,96
<i>sol Pb</i>					1	0,70
<i>sol V</i>						1

A continuación, se hace una comparación a partir de los datos de concentraciones de polvo y las concentraciones solubles de los metales elegidos (ng/m^3); con el fin de observar si existe una relación entre los episodios de polvo desértico en esas fechas y las cantidades de metal soluble presente en las muestras. Se han dividido las gráficas según el metal a estudiar en las diferentes zonas de estudio (Tenerife, Barbados y Miami).

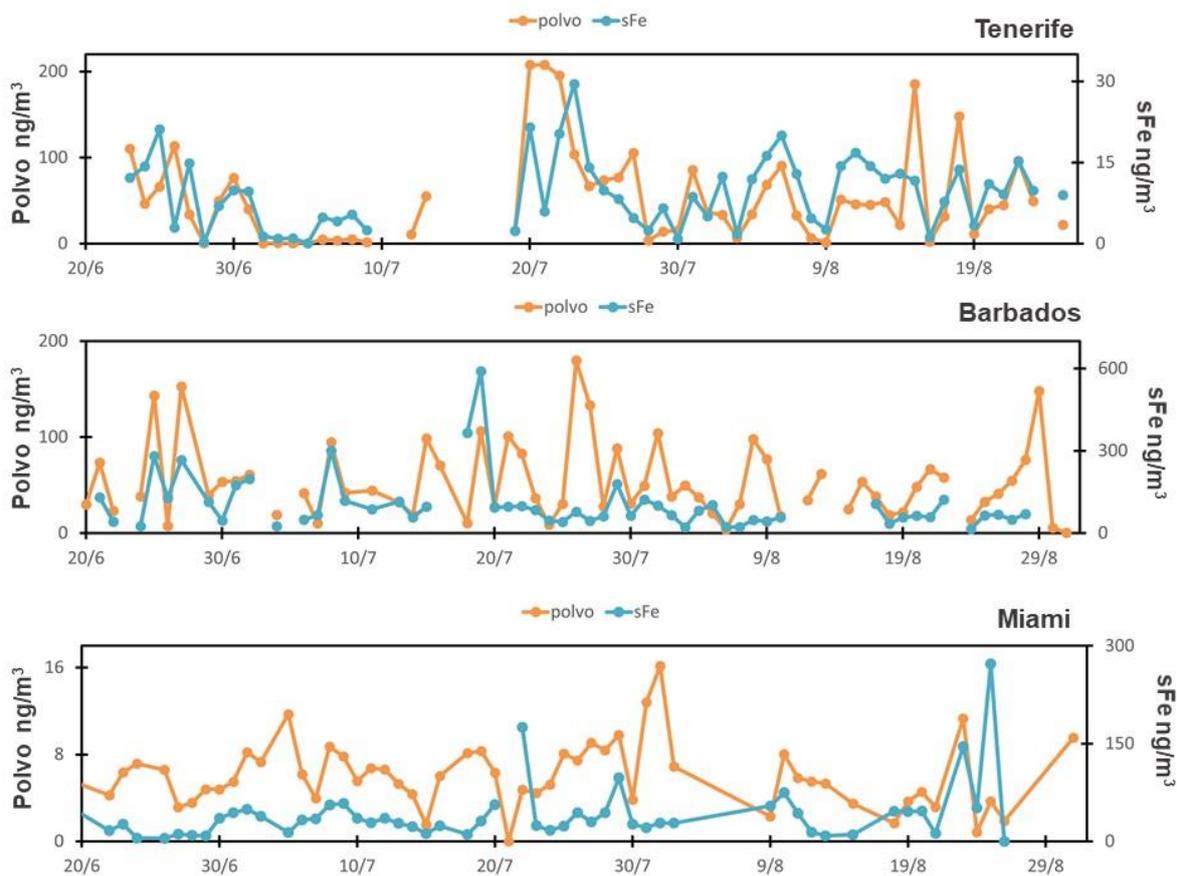


Figura 3.11. Representación de los datos de polvo (8% Al) y el sFe (ng/m³) en Tenerife, Barbados y Miami.

En la Figura 3.11 observamos como en Tenerife los picos de Fe soluble coinciden con los picos de polvo en el tiempo, indicándonos la presencia mayormente natural de este mineral en los aerosoles. El coeficiente de correlación estimado entre el polvo y sFe es de $r = 0,56$.

En Barbados se observa menor coincidencia entre los picos de Fe soluble y los de polvo en el tiempo. El coeficiente en este caso es de $r = 0,37$. Las concentraciones de Fe aumentan en la escala, siendo el mayor pico de Fe soluble es 590 ng/m³ el 19 de julio de 2016.

Y en Miami sigue una tendencia diferenciada del polvo, y las concentraciones de hierro soluble disminuyen con respecto a las muestras de Barbados. Siendo el mayor pico de hierro soluble 272 ng/m³ el 25 de agosto de 2016. El coeficiente de correlación en esta zona es de $r = 0,04$.

Estos coeficientes nos muestran cómo el Fe presente en las muestras de la zona más cercana (Tenerife) al foco emisor existe una correlación significativa con el polvo desértico, pero a medida que avanza en distancia este Fe se vuelve más soluble y pierde relación con el polvo.

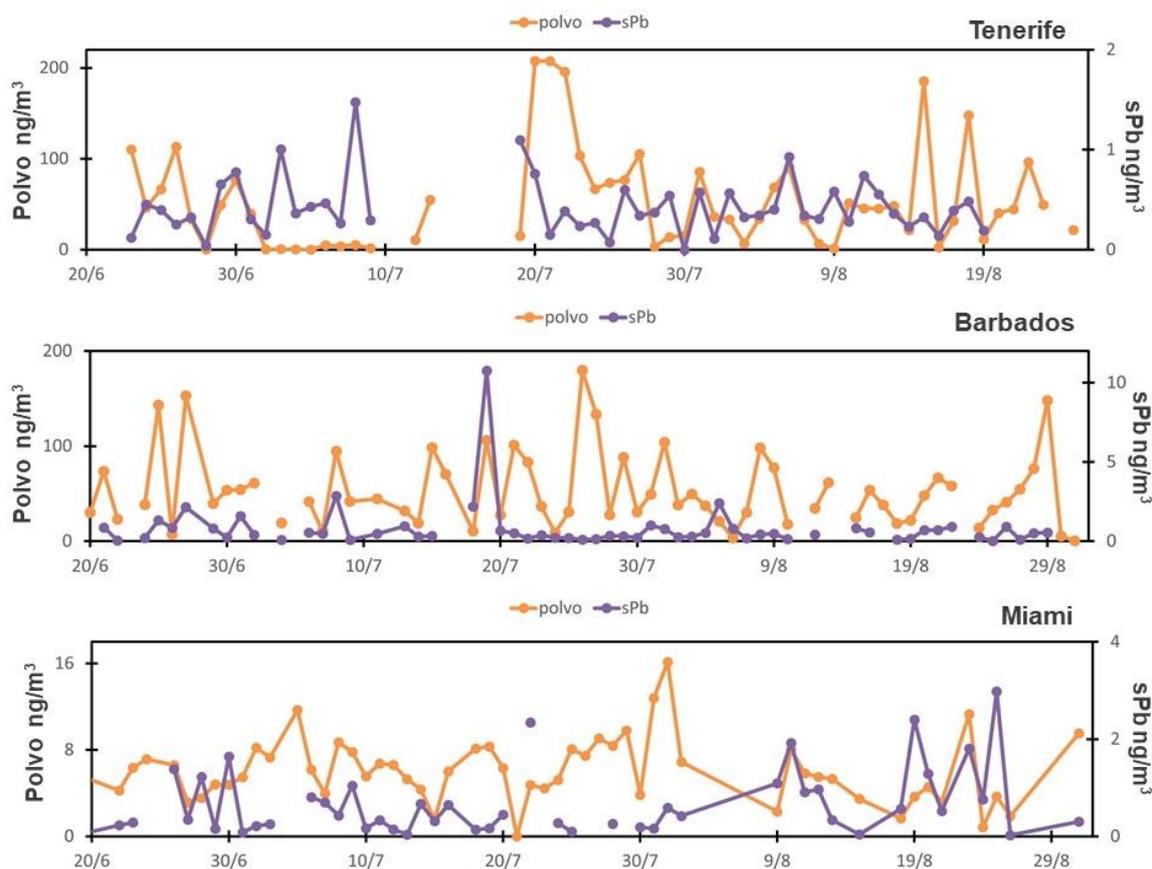


Figura 3.12. Representación de los datos de polvo (8% Al) y el sPb (ng/m^3) en Tenerife, Barbados y Miami.

En la figura 3.12 se observa como en Tenerife las concentraciones de plomo soluble coinciden en menor medida con los picos de polvo (con respecto al Fe en la figura 3.7). Las cantidades son muy bajas, el pico más significativo de plomo soluble ($1,48 \text{ ng}/\text{m}^3$) ocurre entre el 3 y 8 de julio de 2016, dónde se ve que no coincide con el episodio de polvo desértico. Lo que podría indicar el aporte antropogénico de dicho metal. El coeficiente de relación del Pb soluble con respecto al polvo es de $r = 0,37$.

En Barbados es donde más se nota que el episodio de polvo guarda relación con la presencia de Pb soluble en las muestras. Existe un pico significativo el 19 de julio de 2016, de $10,75 \text{ ng}/\text{m}^3$ de plomo soluble. El coeficiente de correlación para esta zona es de $r = -0,10$.

Y en Miami volvemos a ver que en general las concentraciones tanto de polvo, como de plomo soluble disminuyen con respecto a Barbados. Siendo el pico más alto $2,98 \text{ ng}/\text{m}^3$ el 25 de agosto de 2016. El coeficiente de correlación para esta zona es de $r = -0,10$.

Los valores de dichos coeficientes nos indica que no existe relación alguna entre el polvo desértico y la presencia de este Pb soluble, por lo que se vuelve a deducir que tenga un origen antropogénico.

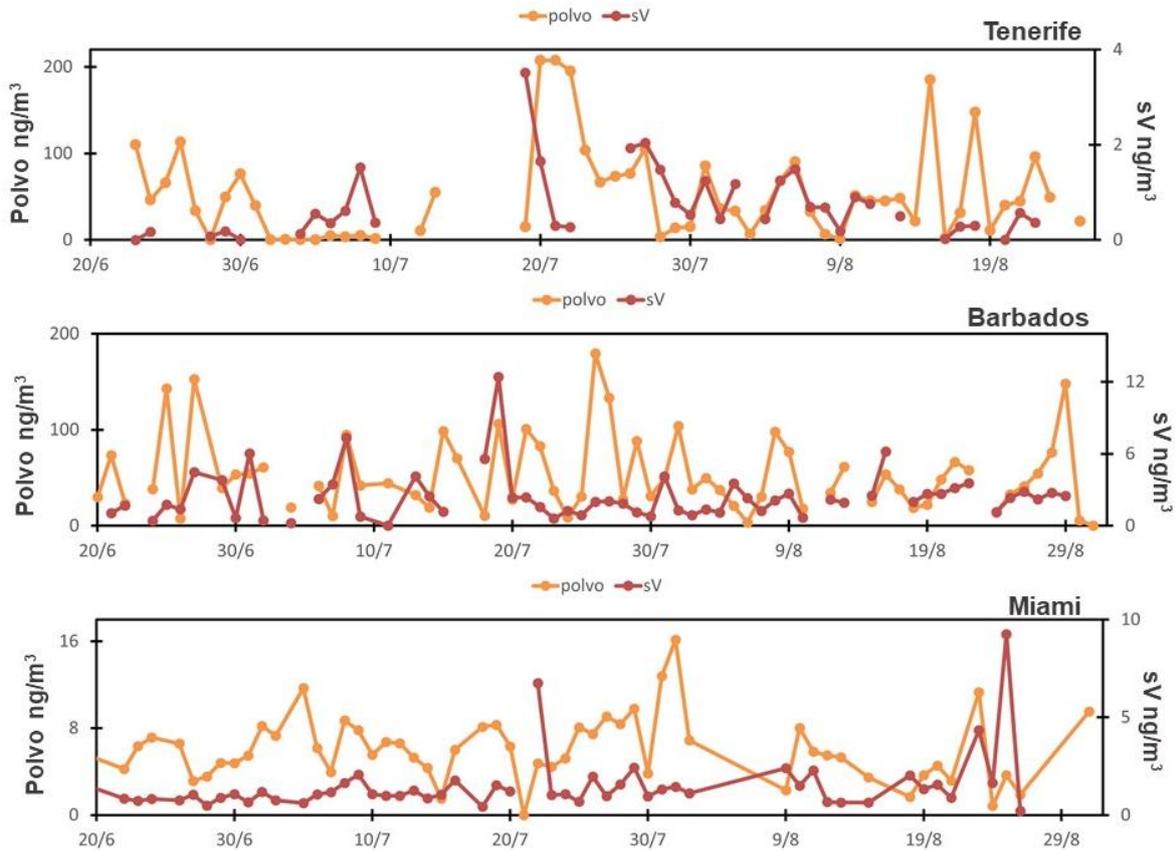


Figura 3.13. Representación de los datos de polvo (8% Al) y el sV (ng/m^3) en Tenerife, Barbados y Miami.

En la figura 3.13 se observa como en Tenerife como las concentraciones de vanadio soluble vuelven a mostrar cierta correlación, dándose picos significativos entre las fechas del 5 al 8 de julio dónde hay menos relación entre este metal y el polvo (en la figura 3.8 ocurría lo mismo en estas fechas con el Pb). Pero no es en estas fechas dónde está el mayor pico, sino el 19 de julio de 2016 con $3,52 \text{ ng}/\text{m}^3$. El coeficiente de correlación es de $r = 0,05$. En Barbados vuelve a aumentar el vanadio su solubilidad siendo su pico más alto de concentración de $12 \text{ ng}/\text{m}^3$ el 19 de julio de 2016. El coeficiente de correlación es de $r = -0,03$.

Y en Miami, donde vuelve a disminuir las solubilidades del vanadio y concentración de polvo, tenemos dos picos de $6,76 \text{ ng}/\text{m}^3$ (el 22 de julio de 2016) y de $9,25 \text{ ng}/\text{m}^3$ (el 25 de agosto de 2016); no coincidiendo ninguno de los dos con el polvo. El coeficiente de correlación es de $r = -0,03$. Estos valores nos muestran que la relación entre el polvo desértico y el V soluble presente es insignificante. Por lo que se vuelve a deducir que su principal fuente es antropogénica.

De estas gráficas podemos sacar que los picos de solubilidad más altos en Barbados coinciden con la fecha del 19 de julio de 2016 para los tres metales. En Miami coinciden con dos fechas, el 22 de julio de 2016 y el 25 de agosto de 2016 para los tres metales también. Y además en Tenerife se observa cómo el Pb y el V solubles tienen solubilidades significativas cuando la concentración de polvo es más baja.

En las tablas 3.2, 3.3 y 3.4 se muestran los citados coeficientes de correlación entre el polvo, sulfato, amonio y metales solubles entre sí.

En Tenerife se puede ver que existen relaciones muy significativas entre el polvo y el SO_4^{2-} ($r = 0,90$); y entre el Pb y el V solubles ($r = 0,55$).

En Barbados los valores más significativos son de nuevo entre el Pb y el V solubles ($r = 0,82$). Por otro lado, están los valores del Fe soluble con respecto al Pb soluble ($r = 0,85$) y al V soluble ($r = 0,76$).

Y en Miami es dónde más valores significativos encontramos, apareciendo relación entre el NH_4^+ con el Fe soluble ($r = 0,58$), el Pb soluble ($r = 0,59$) y V soluble ($r = 0,52$). Aparte, el Fe soluble tiene muy alta correlación con el V soluble ($r = 0,96$).

3.1.3. Series temporales de metales y metales solubles.

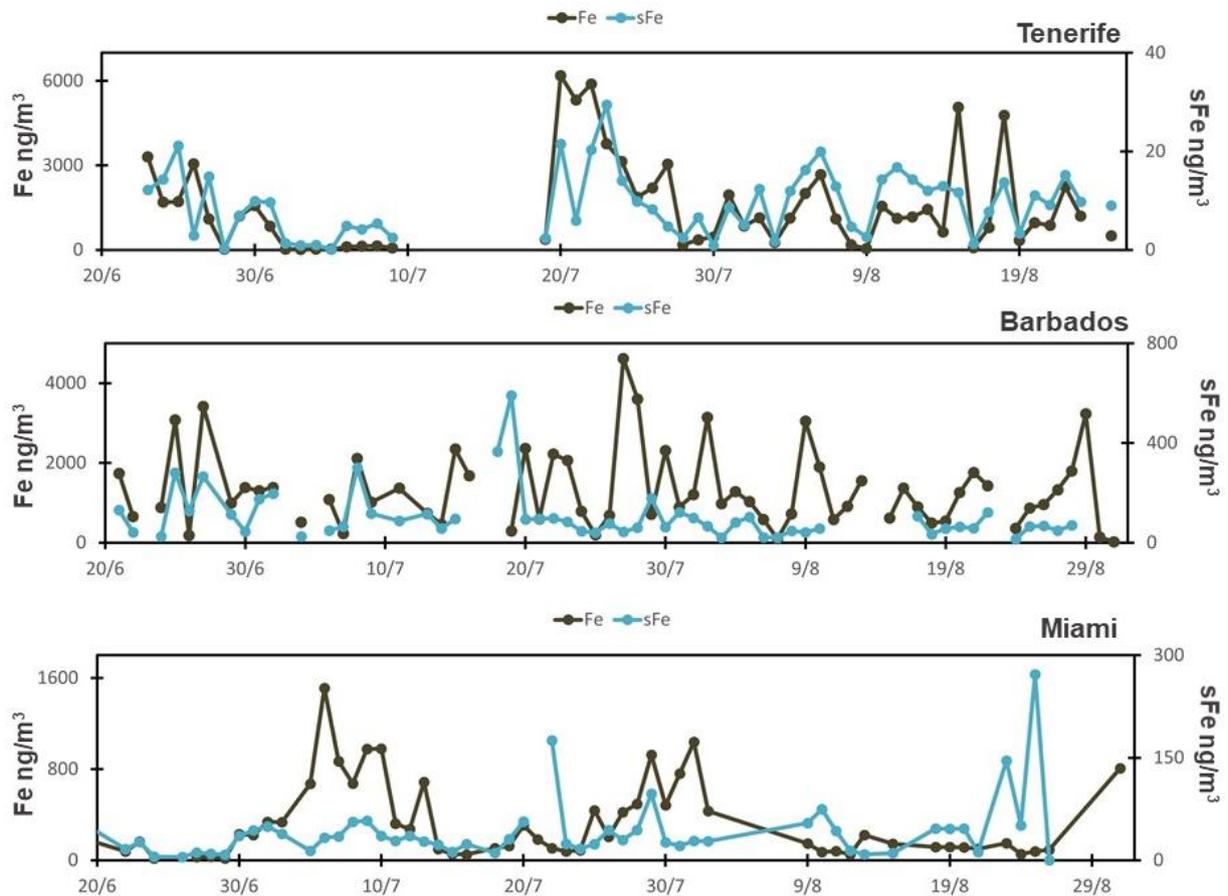


Figura 3.14. Comparación de la concentración presente en las muestras de Fe total (ng/m^3) vs. concentración de Fe soluble (ng/m^3).

Si observamos la gráfica 3.14 y la gráfica 3.8, se ve que en Tenerife y Barbados el Fe total (ng/m^3) y el polvo (ng/m^3) siguen un patrón similar; pero en Miami este se diferencia, debido probablemente a que durante el transporte a través del océano Atlántico el Fe total presente en los aerosoles se va volviendo más soluble y disminuye su total en la composición del polvo.

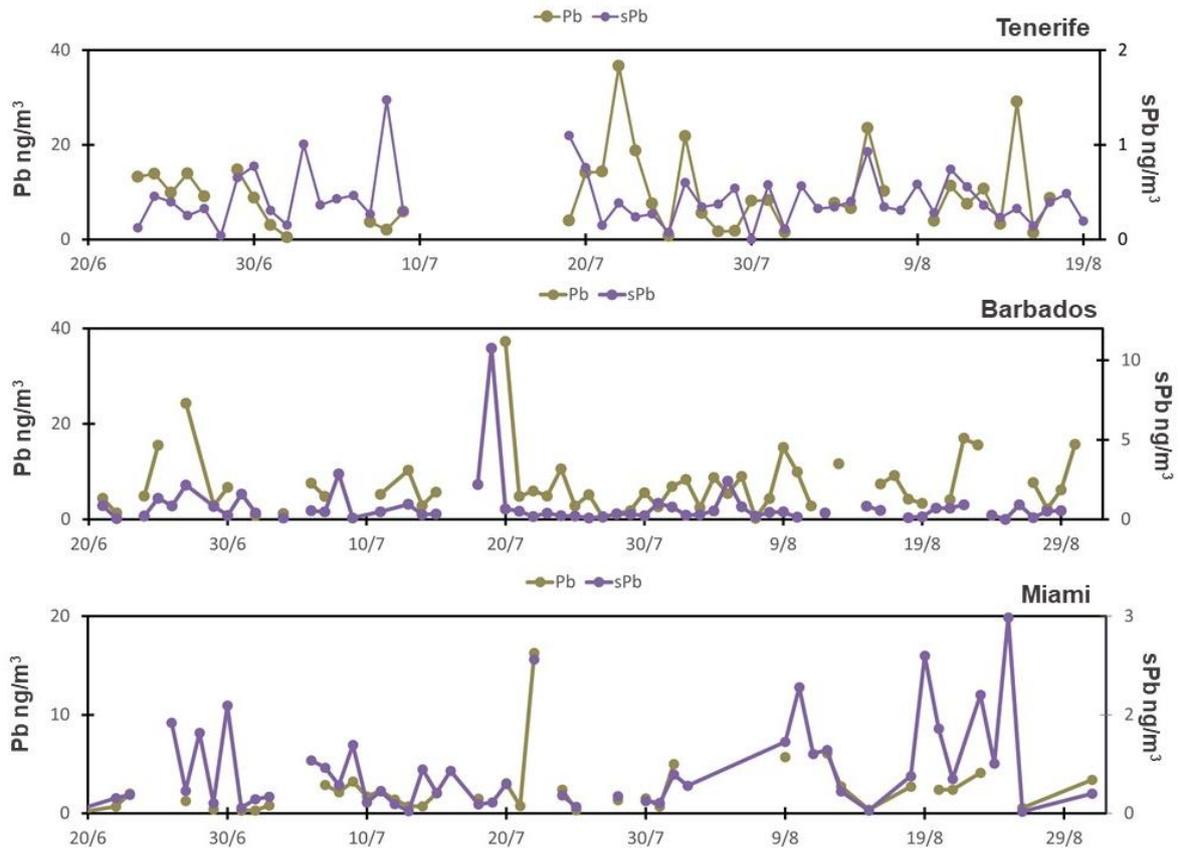


Figura 3.15. Comparación de la concentración presente en las muestras de Pb total (ng/m³) vs. concentración de Pb soluble (ng/m³).

En el caso de la gráfica 3.15 respecto a la gráfica 3.9, no existe ninguna correlación entre el patrón que sigue el Pb total (ng/m³) y el polvo (ng/m³). Y se vuelve a ver que el Pb soluble aumenta significativamente en Miami.

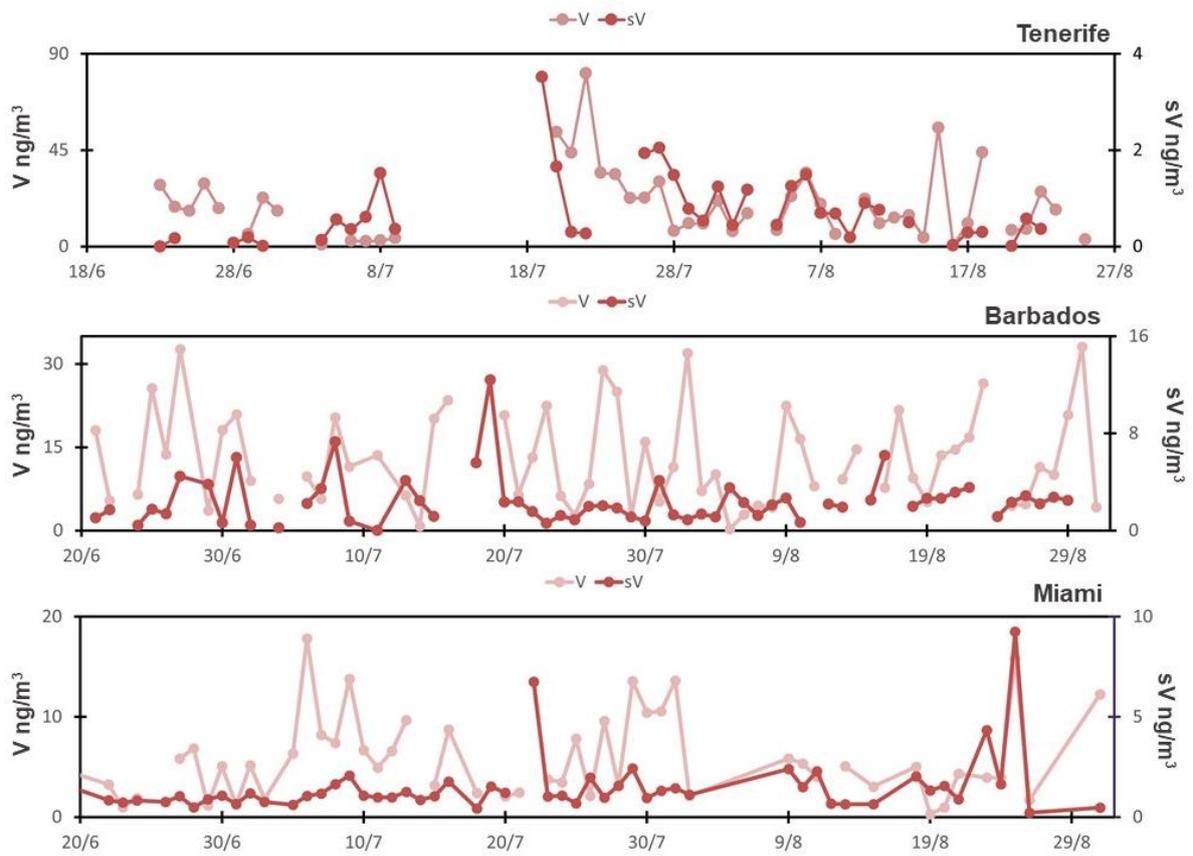


Figura 3.16. Comparación de la concentración presente en las muestras de V total (ng/m^3) vs. concentración de V soluble (ng/m^3).

Para la figura 3.16 respecto a la figura 3.10, el V total (ng/m^3) muestra cierta correlación con el patrón del polvo (ng/m^3) en Tenerife, Barbados y Miami.

Cuando las concentraciones de metal soluble aumentan, disminuyen las concentraciones del metal total.

3.1.4. Estudio de series temporales de sulfato, amonio y hierro, plomo y vanadio soluble.

Para el análisis de sulfato (SO_4^-), se ha restado el sulfato marino del sulfato total, para ver la relación entre el SO_4^- que no procede del propio aerosol marino en Barbados y Miami. Para esto se ha calculado el sulfato marino multiplicando las concentraciones de Na total (PIXE, ng/m^3) por 0,25; y se ha restado a las concentraciones del ión SO_4^- (ng/m^3).

$$\text{Sulfato Marino} = 0,25 \cdot \text{Na} \quad (\text{ng/m}^3)$$

$$\text{Sulfato no Marino} = \text{Sulfato total} - \text{Sulfato Marino} \quad (\text{ng/m}^3)$$

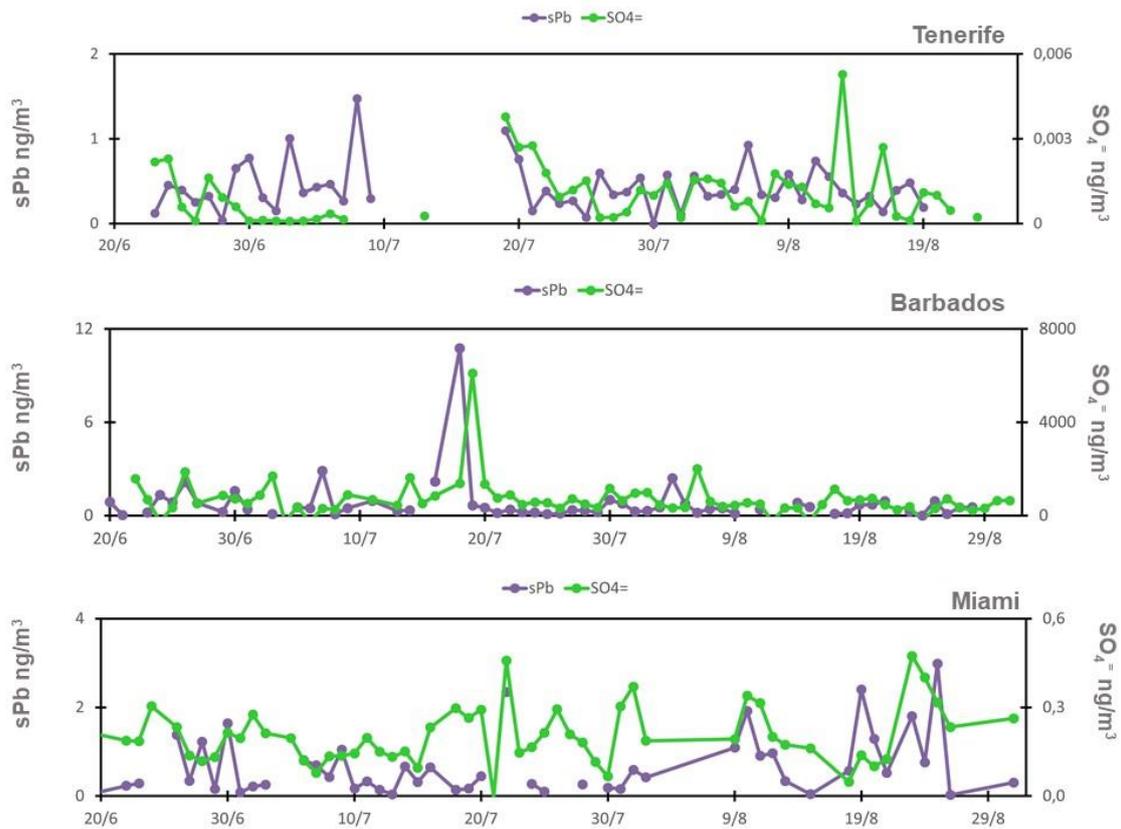


Figura 3.17. Comparación entre las concentraciones de SO_4^- no marino (ng/m^3) y el Pb soluble (ng/m^3) en Tenerife, Barbados y Miami.

Según los datos de las tablas 3.2, 3.3 y 3.4 el coeficiente de correlación del SO_4^- para cada uno de los lugares de estudio en relación con el Pb soluble es $r = -0,03$ (Tenerife), $r = 0,14$ (Barbados) y $r = 0,05$ (Miami). Estos valores nos dicen que existe una baja correlación entre las concentraciones de SO_4^- y el Pb soluble; aunque en las gráficas podamos ver que algunos picos de las series coinciden.



Figura 3.18. Comparación entre las concentraciones de SO₄⁼ no marino (ng/m³) y el V soluble (ng/m³) en Tenerife, Barbados y Miami.

Los datos de las tablas 3.2, 3.3 y 3.4, nos dan unos valores de coeficientes de correlación entre el SO₄⁼ y el V soluble de $r = 0,04$ (Tenerife), $r = 0,08$ (Barbados) y $r = 0,11$ (Miami). Una vez más tenemos valores de correlación muy bajos, por lo que las concentraciones de V soluble tampoco guardan una relación estrecha con las concentraciones de SO₄⁼.

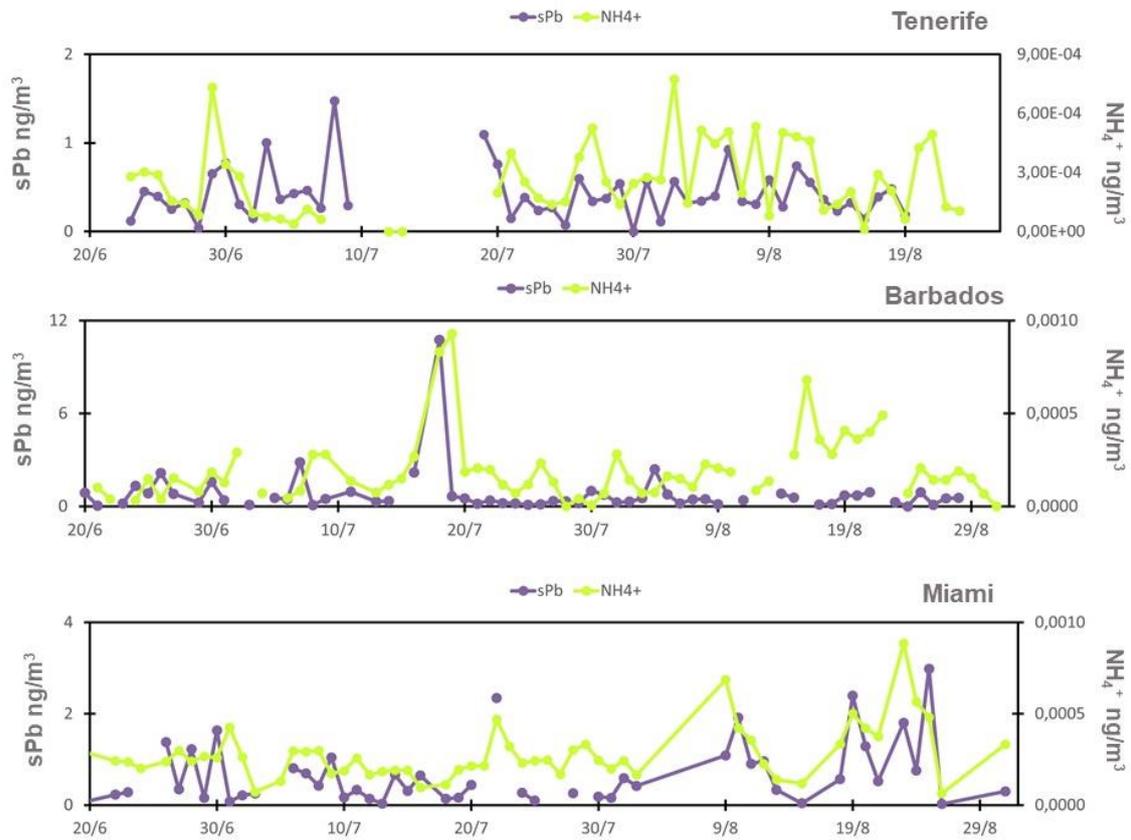


Figura 3.19. Comparación entre las concentraciones de NH_4^+ (ng/m^3) y el Pb soluble (ng/m^3) en Tenerife, Barbados y Miami.

En el caso del NH_4^+ y el Pb soluble, los valores de los coeficientes según los datos de las tablas 3.2, 3.3 y 3.4 son $r = 0,30$ (Tenerife), $r = 0$ (Barbados) y $r = 0,59$ (Miami).

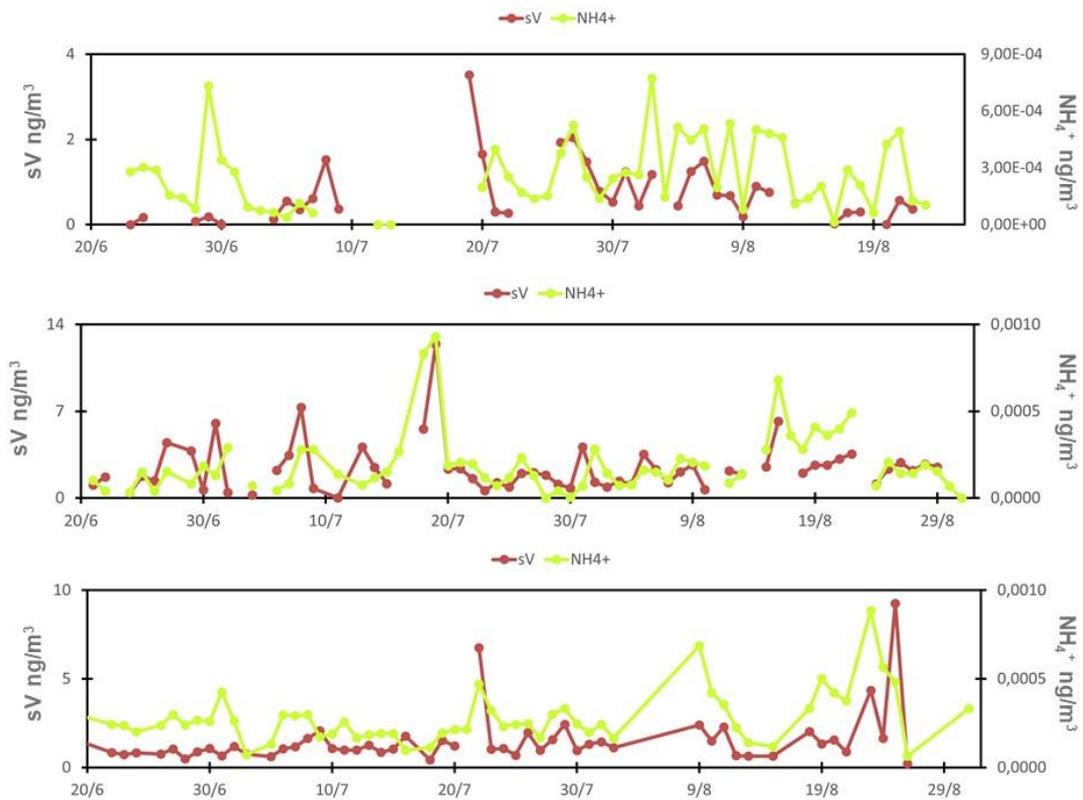


Figura 3.20. Comparación entre las concentraciones de NH_4^+ (ng/m^3) y el V soluble (ng/m^3) en Tenerife, Barbados y Miami.

Y en el caso del NH_4^+ y el V soluble, los valores de los coeficientes según los datos de las tablas 3.2, 3.3 y 3.4 son $r = 0,32$ (Tenerife), $r = 0$ (Barbados) y $r = 0,52$ (Miami).

Los valores de NH_4^+ muestran una relación significativa con el Pb y V solubles.

3.2. Posibles fuentes antropogénicas emisoras

Las fuentes de aerosoles son ubicuas en el planeta, abarcando desiertos, bosques, pastizales, océanos y áreas antropogénicas (Mahowald et al., 2011). Los seres humanos han sido capaces de modificar las fuentes de polvo mediante los usos dados a la tierra (Gillette et al., 1988; Neff et al., 2005) o a través de la fertilización de plantas terrestres (Mahowald et al., 2007). De estas diferentes fuentes se emiten partículas de diversa composición química, tamaño y distribución espacial y temporal.

Las emisiones de fuentes naturales, como por parte de los océanos, volcanes, desiertos, vegetación e incendios forestales son dominantes a escala global frente a las emisiones de fuentes antropogénicas, por parte de industrias, tráfico, quema de residuos y biomasa, agricultura y minería. Estas últimas son responsables de romper el equilibrio natural y tienen consecuencias sobre el medio.

El polvo del desierto, transportado desde las regiones secas y carentes de vegetación durante los eventos de viento fuerte, es por su concentración uno de los aerosoles más importantes, por ello domina como fuente de muchos metales traza (Jickells et al., 2001; Sholkovitz et al., 2012).

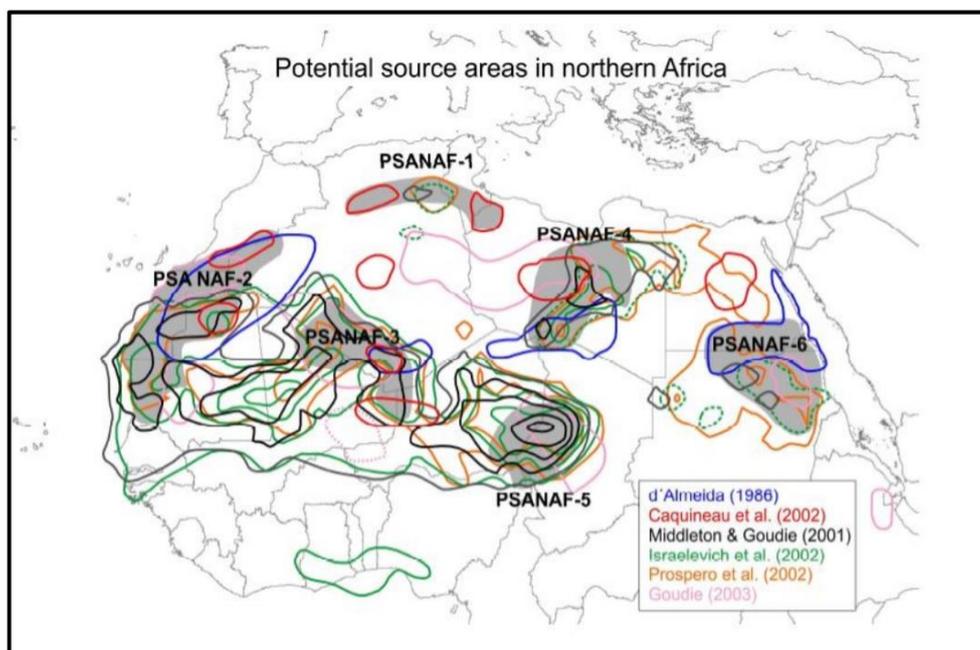


Figura 3.21. Mapa dónde se representa de forma más específicas las zonas potenciales de emisión de polvo en el Norte de África según Brooks & Legrand (2000), Caquineau et al. (2002), Prospero et al. (2002), Israelevich et al. (2002), Goudie (2003), Schepanski et al. (2009).

En la figura 3.21 se ha diferenciado en estudios anteriores distintas zonas potenciales emisoras del polvo mineral en el Norte de África, siendo estas las citadas a continuación:

PSA NAF-1: Zona de chotts en Túnez y Norte de Argelia.

PSA NAF-2: Estructuras de las montañas del Atlas y región costera occidental.

PSA NAF-3: Frontera entre Malí y Argelia.

PSA NAF-4: Libia central.

PSA NAF-5: Regiones del Chad (depresión de Bodélé).

PSA NAD-6: Sur de Egipto.

La mayoría de polvo mineral está dominado por silicatos (aluminicos), feldspatos y minerales de arcilla con cantidades variables de carbonatos, sulfatos y minerales con hierro en su composición (Knippertz et al., 2014). Lo normal es que sus componentes presenten una baja solubilidad. Pero al incorporarse a su composición metales traza, de los cuales una pequeña fracción son solubles, representan un posible impacto negativo en el medio.

La presencia de insumos de trazas metálicas puede alterar la composición de la biota marina y su productividad biológica (Ahlgren et al., 2014; Browning et al., 2014; Saito et al., 2008).

Entre las especies de origen antropogénico se pueden encontrar hollín, sulfato, NO_3^- , NH_4^+ y numerosos metales traza como el V, Ni, Hg, As, Fe, etc.

Cómo ya se ha mencionado anteriormente, el aire fluye originalmente desde el Mediterráneo de norte a sur a través de Libia, Túnez y por el norte de Argelia. Luego se transporta hacia el oeste a lo largo de la ladera sur de las montañas del Atlas hacia el océano Atlántico Norte (Rodríguez et al., 2011). Al pasar sobre estas localizaciones, los contaminantes de origen antropogénico pertenecientes a las industrias, el uso de tierras y los núcleos de población se incorporan a la corriente de aire.

3.2.1. Argelia.

La economía de este país depende principalmente del sector secundario y primario. Es uno de los principales productores y exportadores de gas natural y petróleo; y también es uno de los mayores productores de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) y fosfato (H_3PO_4).

Por otro lado, cuentan con extensas áreas para agricultura y ganadería, destacando como productores de aceite de oliva. Responsable a su vez la actividad de este sector del impacto de la desertificación y deforestación de las zonas naturales del país, por tala directa de los bosques e incendios para ganar terreno de cultivo o sobrepastoreo.

Dependen menos del sector terciario debido a la baja actividad turística.

Hay un gran aporte a las emisiones contaminantes por parte del tráfico rodado ya que la media de los vehículos del lugar es de 17 años, lo que implica que consumen más combustible y emiten más GEI.

También existe también un aporte de emisiones por parte de los vertederos por un inadecuado sistema de recolección de los residuos domésticos y su mala gestión (MATE, 2002).

Otro problema ambiental de Argelia es que los efluentes (ya sean sólidos, líquidos o gaseosos) de las industrias se descargan sin tratamiento previo al medio natural (MATE, 2001).



Figura 3.22. Localización de Argelia. Fuente: Google Earth.

3.2.2. Túnez.

La economía de Túnez es más diversa y está más orientada al mercado, por ello cuenta con más actividad turística y depende de la agricultura y textil. Aparte de esto, también se encarga de exportaciones de derivados del petróleo y gas natural y minería de fosfatos, hierro y cinc.



Figura 3.23. Localización de Túnez. Fuente: Google Earth.

3.2.3. Libia.

La economía de Libia se basa en el petróleo (siendo un 95% de sus exportaciones), en el gas natural; y en menor medida cuenta con la producción de yeso, potasio y sal marina.



Figura 3.24. Localización de Libia. Fuente: Google Earth.

En base a esa información podemos diferenciar diferentes posibles focos emisores de metales traza y otros contaminantes que son transportados entremezclados con el polvo desértico a través del Atlántico.

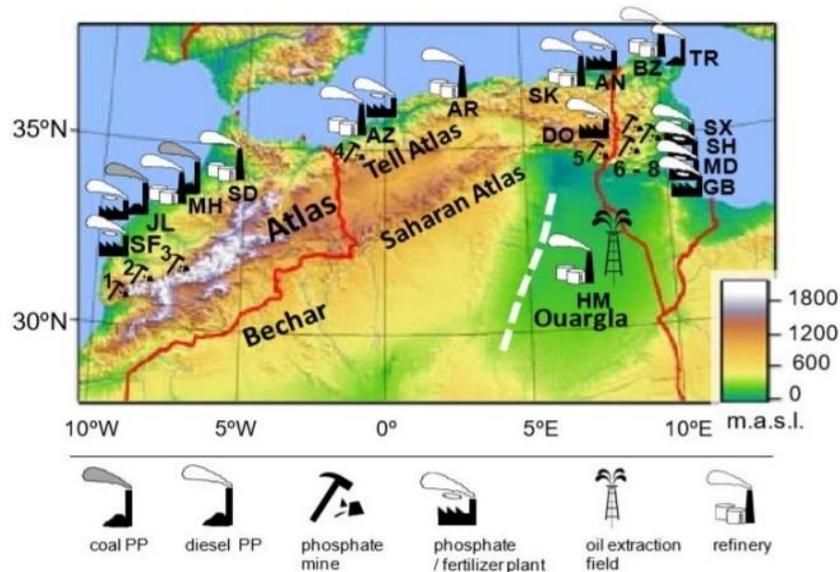


Figura 3.25. Ubicación de las principales industrias de Marruecos, Argelia y Túnez. Fuente: Rodríguez et al., 2011.

Los focos emisores que comparten dichos países son:

1. La extracción y tratamiento de derivados del petróleo y gas natural, así como su exportación a otros países.
2. Uso de tierras para agricultura intensiva y ganadería.
3. Minas de yeso, fosfatos, potasio, hierro, cinc y sal marina.
4. Emisiones a partir del tráfico rodado por el uso de vehículos antiguos y en malas condiciones.
5. Emisiones de vertederos mal gestionados de residuos domésticos.

El polvo desértico sobre el Atlántico se mezcla regularmente con estos contaminantes (Baker y Jickells, 2017; Rodríguez et al., 2011, 2020; Trapp et al., 2010), vinculados a las emisiones de la industria del norte de África. La presencia de estos incorpora metales traza adicionales como es el caso del Fe, Pb y V, que en condiciones normales no tienen tanta presencia en la composición del suelo y no son tan solubles.

3.3. Metales traza solubles y otros contaminantes analizados, y sus posibles fuentes.

Los metales elegidos para estudiar su comportamiento al mezclarse con los aerosoles atmosféricos y su deposición en el medio marino han sido el Fe, Pb y V. Aparte de estos se han valorado también los datos de concentraciones de SO_4^{2-} y NH_4^+ , calculados con anterioridad a través de la técnica de cromatografía iónica (IC).

3.3.3. Solubilidad del hierro.

La solubilidad del Fe va aumentando conforme avanza en distancia desde el foco emisor (Norte de África) hasta el último punto de muestreo (Miami). El Tenerife se observó (figura 3.4) que la solubilidad del Fe era inferior al 5%. En la figura 3.7 el Fe total tiene una relación lineal con el polvo gráficamente. La correlación entre el polvo y el Fe soluble en la primera zona de muestreo es de $r = 0,56$. Estos valores están dentro del rango de relación típica entre el polvo (8% Al) – Fe (suelen encontrarse entre 0,4 – 0,5) y el contenido medio de Fe en el polvo africano de 3-4% (Rodríguez et al., 2020; Pérez García-Pando et al., 2016; Scheuven et al., 2013).

Hay un aumento de la solubilidad del Fe conforme se produce el transporte atmosférico hacia el oeste, aumentando el porcentaje en Barbados a un 25% y alcanzando 100% en Miami. En Barbados la relación con el polvo disminuye a $r = 0,37$ y en Miami a $r = 0,04$. Estudios anteriores han encontrado la solubilidad del Fe contenido en aerosoles de polvo del desierto con solubilidades aproximadas al 0,45%.

En Miami es donde más valores significativos encontramos. El Fe soluble muestra relación con el Pb soluble ($r = 0,71$) y el V soluble ($r = 0,96$).

Estos datos con valores tan altos nos indican entradas adicionales que dan resultados máximos de Fe soluble. Estas contribuciones podrían deberse a las combustiones de fuelóleo pesado (HFO) y debido a la disolución del Fe por agentes contaminadores ácidos (Rodríguez et al., 2020). El HFO se utiliza para el transporte marítimo y para la generación de energía, por lo que su combustión se asocia a emisiones de cenizas y precursores de HNO_3 y H_2SO_4 (Becagli et al., 2012).

El Fe soluble incrementa al aumentar las proporciones de NO_3^- , SO_4^{2-} y NH_4^+ (en Miami el Fe soluble respecto al NH_4^+ tiene una $r = 0,58$). Estos compuestos forman sales con ácidos nítricos y sulfúricos, con una acidez elevada tras ser emitidos (Chen y Grassian, 2013; Li et al., 2017; Longo et al., 2016). La reacción del polvo en presencia de ácidos contribuye a la disolución del Fe.

3.3.4. Solubilidad del plomo.

El plomo (Pb) se encuentra de forma natural en el ambiente, pero la actividad de la industrialización y otras actividades del ser humano han colaborado a un aumento de su concentración en este.

La solubilidad del Pb aumenta también conforme avanza en distancia desde el foco emisor (Norte de África) hasta el último punto de muestreo (Miami). El Tenerife se observó (figura 3.5) que la solubilidad del Pb era aproximadamente del 27%. El Pb total de la figura 3.8 no muestra apenas relación con el polvo. La correlación entre el polvo y el Pb soluble en Tenerife es de $r = -0,03$; y tanto en Barbados como en Miami es de $r = -0,10$. Es decir, que entre el polvo y el Pb no existe relación.

Sin embargo, en Tenerife entre el Pb y el V la $r = 0,55$. En Barbados es de $r = 0,82$ y en Miami de $r = 0,72$. Lo que nos indica que están estrechamente relacionados.

Hay un aumento de la solubilidad del Pb conforme se produce el transporte atmosférico hacia el oeste, aumentando hasta el 100% en Miami.

Una de las fuentes antropogénicas de Pb a la atmósfera más comunes han sido los vehículos de motor con gasolina (por los aditivos antidetonantes a base de derivados de metal), aunque la actual normativa limita su utilización, quedan muchos vehículos que continúan usando gasolina con Pb y siguen circulando, contribuyendo a las emisiones como es el caso de Argelia, Túnez y Libia.

Otras fuentes antropogénicas son las industrias químicas, aquellas donde se llevan a cabo procesos de fundición y recuperación de metales, las industrias mineras, combustión de carbón e incineración de residuos.

Es altamente peligroso para el medio ambiente por su elevada toxicidad, no sufre degradación química ni biológica, por lo que permanece en el medio durante largos períodos de tiempo.

3.3.5. Solubilidad del vanadio.

La solubilidad del vanadio (V) alcanza a aumentar a través del paso por Tenerife, Barbados y Miami, alcanzando niveles próximos al 100% (figura 3.6).

La correlación entre el polvo y el V soluble en Tenerife es de $r = 0,05$; y tanto en Barbados como en Miami es de $r = - 0,03$. Aparte de estos datos de los coeficientes, en las gráficas anteriores se ve que no guarda relación con los episodios de polvo ni con el V total que se ha podido analizar de estos, sino que existe un aporte adicional de V más soluble.

Cómo se citó en el apartado anterior el V soluble guarda buena relación con el Pb soluble (desde Tenerife), con el Fe soluble (desde Barbados) y con el NH_4^+ (en Miami).

En Miami es donde más valores significativos encontramos. El Fe soluble muestra relación con el Pb soluble ($r = 0,71$) y el V soluble ($r = 0,96$).

El vanadio (V) puede liberarse a la atmósfera en forma de aerosoles derivados de procesos naturales (Schlesinger et al., 2017). En la actualidad la mayor fuente de V natural en la atmósfera es por erosión eólica de zonas desérticas. Otras fuentes naturales de importancia serían las emisiones volcánicas a través de las cenizas y los incendios forestales (Schlesinger et al., 2017).

Las emisiones antropogénicas de V a la atmósfera superan las fuentes naturales en un factor de 1,7 según Schlesinger et al., 2017. El origen principal de las emisiones antropogénicas de V a la atmósfera reside en el uso de combustibles (derivados del petróleo) pesados, carbones bituminosos, betún y su combustión en refinerías, además de la combustión de carbón. Otras fuentes son la minería, extracción de minerales y su procesamiento en la industria metalúrgica (Schlesinger et al., 2017). El impacto del ser humano sobre el ciclo global del V es paralelo a el impacto sobre el ciclo del Pb.

3.3.6. Sulfato y amonio.

El SO_4^- es un contaminante secundario, producto de la oxidación del SO_2 . El anión sulfato tiene varias fuentes de emisión naturales como la sal marina, el yeso (sulfato cálcico) del suelo. El SO_4^- es un contaminante secundario, producto de la oxidación del SO_2 (contaminante primario) de origen antropogénico.

La existencia de NH_4^+ reside en la neutralización de ácidos presentes en los aerosoles por las emisiones de NH_3 de vertederos, emisiones del sector agrícola (por el uso de fertilizantes) y la descomposición de la materia orgánica.

En las figuras 3.12, 3.13, 3.14 y 3.15 se estudió la relación entre las concentraciones de SO_4^- y NH_4^+ con las concentraciones del Pb y V. En ellas se puede ver cómo correlacionan a periodos, aunque sus coeficientes de correlación sean bajos.

En Miami el amonio muestra coeficientes significativos con el Pb ($r = 0,59$) y el V ($r = 0,52$); al contrario que en Barbados y Tenerife. En Tenerife el sulfato una buena relación con el Fe ($r = 0,58$); pero para Barbados y Miami no muestra ningún otro valor destacable.

3.4. Impacto sobre el medio marino.

Se ha comprobado el impacto potencial del polvo al depositarse en el océano en la biogeoquímica marina. Esto se debe a que proporciona cantidades considerables de nutrientes, representando una fuente importante de nutrientes primarios como el Fe, Ca y P, particularmente en el océano Atlántico Norte. Este potencial se debe a la presencia de Fe soluble en el agua de mar, estando un 70% asociado con la disolución de partículas de polvo submicrónicas (Ravelo-Pérez, 2016). Además, al transporte de este polvo desértico se incorporan contaminantes y metales traza que también influyen sobre el medio marino.

La deposición de polvo desértico en el agua de mar alcanza los arrecifes de coral del Caribe, teniendo repercusiones sobre la vitalidad de los arrecifes de coral y esponjas. Se ha encontrado coincidencias entre los tiempos de muerte de arrecifes de coral y la deposición máxima de polvo (Shinn et al., 2000).

El Fe soluble juega un papel importante en la biota marina, influyendo en las tasas de fitoplancton y afectando a la capacidad de la biomasa marina para absorber dióxido de carbono de la atmósfera.

La deposición de polvo Sahariano puede dar lugar a los BLOOM (floreCIMIENTO o mareas rojas). Estos fenómenos se producen por un exceso de nutrientes y una temperatura favorable. El fitoplancton se multiplica rápidamente, el agua se vuelve verdosa y luego amarronada, debido a la muerte de los microorganismos por agotamiento de nutrientes. La descomposición de estos organismos muertos tiene como consecuencia el agotamiento de oxígeno en el agua, teniendo como consecuencia la muerte de peces y otros organismos.

Las actividades humanas han aumentado el flujo anual de vanadio disuelto en los océanos aproximadamente un 15% (Schlesinger et al., 2017).

El Pb debido a su alta toxicidad y largo periodo de vida en el medio, puede afectar a las funciones básicas del fitoplancton, repercutiendo en la producción de oxígeno en los océanos e incorporándose así a las cadenas tróficas, ya que estos organismos son alimento de muchas especies. Se bioacumula en los cuerpos de organismos acuáticos, produciéndoles un envenenamiento o pasando a los siguientes eslabones de la cadena hasta llegar a los seres humanos.

La toxicidad de V depende de la forma de vida a la que vaya a afectar. En animales se ha demostrado que algunos de sus compuestos son hepatotóxicos, nefrotóxicos, neurotóxicos, carcinogénicos y que afectan a la reproducción de las especies. Y en los seres humanos los efectos demostrados son genotóxicos e irritación de las vías respiratorias (Schlesinger et al., 2017).

Según estudios de Schiffer et al., 2017 con diferentes especies de zooplancton y algas verdes, la toxicidad por V repercutía en la supervivencia y reproducción de estas.

Las altas concentraciones de V tienen consecuencias poco documentadas pero que parecen potencialmente negativas para el medio ambiente y la salud humana.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

1. Se ha puesto a punto el método de análisis por extracción a través del SPE. técnica que permitió concentrar el analito objeto de estudio y remover las impurezas; para luego analizar por espectrofotometría de absorción atómica para determinar cuantitativamente las concentraciones de metales solubles disueltos en agua de mar.
2. Se ha hecho un análisis de series temporales en Tenerife, Barbados y Miami de los tres metales elegidos, comprobando la variabilidad de la solubilidad durante el transporte de polvo a través del Atlántico. Obteniendo los siguientes datos:
 - a) La solubilidad del Fe aumenta conforme avanza el transporte de polvo hacia el oeste. Incrementando desde un valor del 1.5% en Tenerife, 11% en Barbados y 24% en Miami.
 - b) La solubilidad del plomo (Pb) durante el avance del polvo en el Atlántico se mantiene en un 9% en Tenerife, 17% en Barbados, y alcanza el 24% en Miami.
 - c) La solubilidad del vanadio (V) es del 8% en Tenerife, 27% en Barbados y 46% en Miami.
3. Y se ha observado a través de los coeficientes de correlación que:
 - a) El sFe correlaciona en Tenerife con el polvo ($r = 0,90$) y el $\text{SO}_4^{=}$ ($r = 0,58$); en Barbados correlaciona con el sPb ($r = 0,85$) y con el sV ($r = 0,76$); y en Miami correlaciona con el NH_4^+ ($r = 0,58$), con el sPb ($r = 0,71$) y con el sV ($r = 0,96$).
 - b) El sPb correlaciona en Tenerife con el sV ($r = 0,55$); en Barbados correlaciona con el sFe ($r = 0,85$) y el sV ($r = 0,82$); y en Miami correlaciona con el NH_4^+ ($r = 0,59$), con el sFe ($r = 0,71$) y con el sV ($r = 0,70$).
 - c) El sV correlaciona en Tenerife con el sPb ($r = 0,55$); en Barbados correlaciona con el sFe ($r = 0,76$) y con el sPb ($r = 0,82$); y en Miami con el NH_4^+ ($r = 0,52$), con el sFe ($r = 0,96$) y con el sPb ($r = 0,70$).

CAPÍTULO 5. REFERENCIAS

Artículos.

- Adams P, Seinfeld J, Koch D. 1999. Global concentrations of tropospheric sulfate, nitrate and ammonium aerosol simulated in a general circulation model. *J. Geophys. Res.* 104:13791–823
- Baker, A. R., Adams, C., Bell, T. G., Jickells, T. D. & Ganzeveld, L. Estimation of atmospheric nutrient inputs to the Atlantic Ocean from 50°N to 50°S based on large-scale field sampling: iron and other dust-associated elements. *Global Biogeochem. Cycles* 27, 755–767 (2013)
- Baker, A., Laskina, O. & Grassian, V. in *Mineral Dust: A Key player in the Earth System* (eds Knippertz, P. & Stett, J.-B) 75–92 (Springer Science +Business Media, Dordrecht, 2014).
- Belkacem Ouchene et Aurora Moroncini, « De l'économie socialiste à l'économie de marché : l'Algérie face à ses problèmes écologiques », *Vertigo - la revue électronique en sciences de l'environnement [En ligne]*, Volume 18 numéro 2 | septembre 2018, mis en ligne le 05 septembre 2018, consulté le 22 octobre 2021. URL : <http://journals.openedition.org/vertigo/22166> ; DOI : <https://doi.org/10.4000/vertigo.22166>
- Beusen AH, Bouwman AF, Heuberger PS, Van Drecht G, Van Der Hoek KW. 2008. Bottom-up uncertainty estimates of global ammonia emissions from global agricultural production systems. *Atmos. Environ.* 42:6067–77
- Bouwman AF, Boumans LJM, Batjes NH. 2002. Modeling global annual N₂O and NO emissions from fertilized fields. *Glob. Biogeochem. Cycles* 16(4):1080
- Bouwman AF, Fung I, Matthews E, John J. 1993. Global analysis of the potential for N₂O production in natural soils. *Glob. Biogeochem. Cycles* 7:557–97 (144).
- Bouwman AF, Lee D, Asman W, Dentener F, Hoek KVD, Olivier J. 1997. A global high-resolution emission inventory for ammonia. *Glob. Biogeochem. Cycles* 11(4):561–87
- Buesseler, Ken & Boyd, Philip & Black, Erin & Siegel, David. (2020). Metrics that matter for assessing the ocean biological carbon pump. *Proceedings of the National Academy of Sciences.* 117. 201918114. 10.1073/pnas.1918114117.
- Claquin, T., Schulz, M. & Balkanski, Y. Modeling the mineralogy of atmospheric dust sources. *J. Geophys. Res.* 104, 22,222–243,256 (1999).

- Cordero, Judith, Guevara, Miguel, Morales, Ever, & Lodeiros, César. (2005). Efecto de metales pesados en el crecimiento de la microalga tropical *Tetraselmis chuii* (Prasinophyceae). *Revista de Biología Tropical*, 53(3-4), 325-330. Retrieved December 01, 2021.
- de Baar, H. J. W. et al. Synthesis of iron fertilization experiments: from the Iron Age in the Age of Enlightenment. *J. Geophys. Res.* 110, C09S16 (2005).
- Duce R. 1986. The impact of atmospheric nitrogen, phosphorus and iron species on marine biological productivity. In *Geochemical Cycling*, ed. P Buat-Menard, pp. 497–529. Norwell, MA: Reidel.
- Field CB, Chapin FS III, Matson PA, Mooney HA. 1992. Responses of terrestrial ecosystems to the changing atmosphere: a resource-based approach. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 23:201–35.
- Formenti, Paola & L, Schuetz & Balkanski, Yves & Desboeufs, Karine & Ebert, Martin & K, Kandler & A, Petzold & Scheuven, D. & Weinbruch, Stephan & D, Zhang. (2010). Recent progress in understanding physical and chemical properties of mineral dust. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. 10. 10.5194/acpd-10-31187-2010.
- Forster P, Ramaswamy V, Artaxo P, Berntsen T, Betts R, et al. 2007. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. See Ref. 237, pp. 130–234.
- Freitas SR, Longo KM, Andreae MO. 2006. Impact of including the plume rise of vegetation fires in numerical simulations of associated atmospheric pollutants. *Geophys. Res. Lett.* 33:L17808
- Gillette DA. 1988. Threshold friction velocities for dust production for agricultural soils. *J. Geophys. Res.* 93:12645–62
- Global biogeochemical cycling of vanadium. William H Schlesinger, Emily Klein and Avner Vengosh. *PNAS* 2017 published ahead of print 11 December 2017, doi: 10.1073 / pnas.1715500114.
- Guieu C, Bonnet S, Wagener T, Loye-Pilot M-D. 2005. Biomass Burning as a source of dissolved iron " to the open ocean? *Geophys. Res. Lett.* 22:L19608
- Hansen J, Nazarenko L, Ruedy R, Sato M, Willis J, et al. 2005. Earth's energy imbalance: confirmation and implications. *Science* 308:1431–35.
- Jickells, T. & Spokes, L. in *Biogeochemistry of Iron in Seawater Vol. 7* (eds Turner, D. R. & Huntger, K.) 85–121 (John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, 2001)
- Knippertz, Peter & Stuut, Jan-Berend. (2014). Mineral dust: A key player in the earth system. 10.1007/978-94-017-8978-3.

- Luo C, Mahowald NM, del Corral J. 2003. Sensitivity study of meteorological parameters on mineral aerosol mobilization, transport, and distribution. *J. Geophys. Res.* 108(D15):4447.
- Mahowald N, Engelstaedter S, Luo C, Sealy A, Artaxo P, et al. 2009. Atmospheric iron deposition: global distribution, variability and human perturbations. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 1:245–78
- Mahowald N, Jickells TD, Baker AR, Artaxo P, Benitez-Nelson CR, et al. 2008. Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. *Global Biogeochem. Cycles* 22:GB4026
- Mahowald NM, Artaxo P, Baker AR, Jickells TD, Okin GS, et al. 2005. Impacts of biomass burning emissions and land use change on Amazonian atmospheric phosphorus cycling and deposition. *Glob. Biogeochem. Cycles* 19:GB4030
- Mahowald, N. et al. *Aerosol impacts on climate and biogeochemistry.* *Annu. Rev. Environ. Resour.* 36, 45–74 (2011).
- Mahowald, N. M. et al. *Atmospheric iron deposition: global distribution, variability, and human perturbations.* *Ann. Rev. Mar. Sci.* 1, 245–278 (2009).
- Mahowald, Natalie & Hamilton, Douglas & Mackey, Katherine & Moore, J. & Baker, Alex & Scanza, Rachel & Zhang, Yan. (2018). *Aerosol trace metal leaching and impacts on marine microorganisms.* *Nature Communications.* 9. 10.1038/s41467-018-04970-7.
- Martin J, Gordon RM, Fitzwater SE. 1991. The case for iron. *Limnol. Oceanogr.* 36:1793–802.
- Martin, John H. , Gordon, R. Michael , Fitzwater, Steve E. , (1991), *The case for iron , Limnology and Oceanography , 36 , doi: 10.4319 / lo.1991.36.8.1793.*
- Neff J, Reynolds R, Belnap J, Lamothe P. 2005. Multi-decadal impacts of grazing on soil physical and biogeochemical properties in southeast Utah. *Ecol. Appl.* 15:87–95
- Nigel J.K. Simpson. *Solid-Phase Extraction: Principles, Techniques, and Applications*, CRC, 2000, ISBN 978-0-8247-0021-8.
- Penner JE, Andreae M, Barrie L, Feichter, J, Hegg D, et al. 2001. *Aerosols, their direct and indirect effects.* In *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, ed. JT Houghton, Y Ding, DJ Griggs, M Noguer, PJ van der Linden, et al. Cambridge: Cambridge Univ. Press.

- *Rasch PJ, Feichter H, Law K, Mahowald N, Penner J, et al. 2000. An assessment of scavenging and deposition processes in global models: results from the WCRP Cambridge workshop of 1995. Tellus B 52:1025–56*
- *Sateesh SK, Moorthy KK. 2005. Radiative effects of natural aerosols: a review. Atmos. Environ. 39:2089–110*
- *Schiffer S, Liber K. Toxicity of aqueous vanadium to zooplankton and phytoplankton species of relevance to the athabasca oil sands region. Ecotoxicol Environ Saf. 2017 Mar;137:1-11. doi: 10.1016/j.ecoenv.2016.10.040. Epub 2016 Nov 19. PMID: 27871041.*
- *Seinfeld J, Pandis S. 1998. Atmospheric Chemistry and Physics. New York: Wiley. 1,326 pp.*
- *Seinfeld, J. H. & Pandis, S. N. Atmospheric Chemistry and Physics: From AirPollution to Climate Change 2nd edn (Wiley, Chichester, 2006).*
- *Sergio Rodríguez, Joseph M. Prospero, Jessica López-Darias, María-Isabel García-Alvarez, Paquita Zuidema, Silvia Nava, Franco Lucarelli, Cassandra J. Gaston, Luis Galindo, Elisa Sosa, Tracking the changes of iron solubility and air pollutants traces as African dust transits the Atlantic in the Saharan dust outbreaks, Atmospheric Environment, Volume 246, 2021, 118092, ISSN 1352-2310, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118092>.*
- *Sholkovitz, E. R., Sedwick, P. N., Church, T. M., Baker, A. R. & Powell, C. F. Fractional solubility of aerosol iron: synthesis of a global-scale data set. Geochim. Cosmochim. Acta 89, 173–189 (2012).*
- *Swap R, Garstang M, Greco S, Talbot R, Kallberg P. 1992. Saharan dust in the Amazon basin. Tellus B 44:133–49.*
- *Tagliabue, A. et al. The integral role of iron in ocean biogeochemistry. Nature 543, 51–59 (2017).*
- *Tegen I, Fung I. 1994. Modeling of mineral dust in the atmosphere: sources, transport, and optical thickness. J. Geophys. Res. 99:22897–914.*
- *Textor C, Schulz M, Guibert S, Kinne S, Balkanski Y, et al. 2006. Analysis and quantification of the diversities of aerosol life cycles within AeroCOM. Atmos. Chem. Phys. 6:1777–813*
- *Val Martin M, Logan JA, Kahn RA, Leung F-Y, Nelson DL, Diner DJ. 2010. Smoke injection heights from fires in North America: analysis of 5 years of satellite observations. Atmos. Chem. Phys. 10:1491–510 (151)*

- van der Werf GR, Randerson JT, Giglio L, Collatz GJ, Kasibhatla PS, Arellano AF Jr. 2006. Interannual variability in global biomass burning emissions from 1997–2004. *Atmos. Chem. Phys.* 6:3423–41

Enlaces.

- Web ABC: https://www.abc.es/natural/cambioclimatico/abci-oceanos-absorben-31-por-ciento-generado-hombre-201903251328_noticia.html
Fecha de consulta 24/09/2021 a las 11:12.
- Web Agilent: <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/atomic-absorption/atomic-absorption-accessories/gta120-graphite-tube-atomizer#features> Fecha de consulta: 29/07/21 a las 19:05.
- Web Cienciaplus: <https://www.europapress.es/ciencia/cambioclimatico/noticia-bomba-biologica-oceanica-captura-doble-carbono-pensado-20200407120333.html> Fecha 24/09/2021 a las 10:43.
- Web Datos Banco Mundial: <https://datos.bancomundial.org/indicador/EN.ATM.CO2E.KT?locations=DZ> Fecha de consulta: 22/10/2021 a las 09:56.
- Web Datosmacro.com: <https://datosmacro.expansion.com/energia-y-medio-ambiente/emisiones-co2/argelia> Fecha de consulta: 22/10/2021 a las 09:59.
- Web Journals: <https://journals.openedition.org/vertigo/22166> Fecha de consulta: 22/10/2021 a las 10:29.
- Web lab training: <https://lab-training.com/factors-deciding-choice-between-flame-and-graphite-furnace-atomization-in-atomic-absorption-spectroscopic-analysis/> Fecha de consulta: 03/12/2021 a las 17:46.
- Web lab training: <https://lab-training.com/why-graphite-furnace-atomization-gives-higher-sensitivity-over-flame-atomization/> Fecha de consulta: 03/12/2021 a las 17:30.
- Web New Courier: <http://www.news-courier.com/applied-sciences/news/sources-of-environmental-vanadium-295033> Fecha de consulta: 04/12/2021 a las 15:45.
- Web Salud del Planeta: <https://saluddelplanetatierra.weebly.com/efectos-ambientales-del-plomo.html> Fecha de consulta: 04/12/2021 a las 18:01.
- Web Troposfera: <https://www.troposfera.org/conceptos/contaminantes-quimicos-de-la-atmosfera/plomo-pb/> Fecha de consulta: 04/12/2021 a las 17:49.
- Web Ugr: <https://www.ugr.es/~fgil/proyecto/grafito/fundamento3.html>
Fecha de consulta: 29/07/21 a las 19:57.
- Wikipedia: <https://es.wikipedia.org/wiki/Prochlorococcus> Fecha de consulta: 05/10/21 a las 09:31.
- Wikipedia: <https://es.wikipedia.org/wiki/Synechococcus> Fecha de consulta: 05/10/21 a las 09:30.