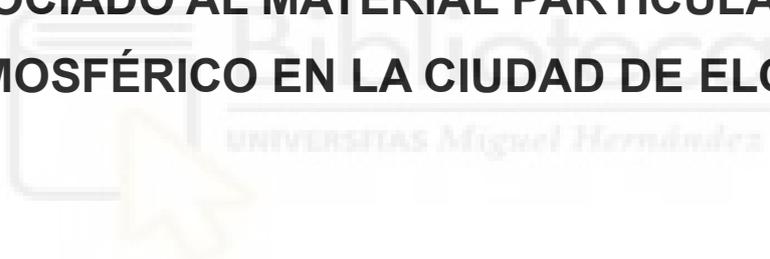




CIENCIAS AMBIENTALES
FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES

Grado en Ciencias Ambientales
Facultad de Ciencias Experimentales
Departamento de Física Aplicada

NIVELES DE CARBONO ORGÁNICO SOLUBLE ASOCIADO AL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO EN LA CIUDAD DE ELCHE



Autor: Álvaro García Gálvez
Tutores: Nuria Galindo Corral y Álvaro Clemente María

Elche, Alicante
Curso 2022/2023
Código COIR: 230302014713

Resumen:

Entre octubre de 2022 y marzo de 2023 se recogieron un total de 121 muestras diarias de PM₁ y PM₁₀ en el centro urbano de Elche. Las muestras fueron analizadas para determinar el contenido de carbono elemental, carbono orgánico y carbono orgánico hidrosoluble (*Water Soluble Organic Carbon, WSOC*). A partir de los datos obtenidos se ha evaluado la contribución de carbono orgánico soluble en agua a los niveles de carbono orgánico total, su origen y los factores que afectan a su variabilidad temporal. Los resultados indican que el WSOC representa casi la mitad del contenido total de carbono orgánico en ambas fracciones del material particulado. Las concentraciones de WSOC, cuyo origen es principalmente secundario, muestran una elevada variabilidad temporal condicionada en gran medida por las variaciones en las condiciones meteorológicas.

Palabras clave: PM₁, PM₁₀, carbono orgánico soluble, compuestos carbonosos.

Abstract:

Between October 2022 and March 2023, a total of 121 daily PM₁ and PM₁₀ samples were collected at the urban center of Elche. Samples were analyzed to determine elemental carbon, organic carbon and water-soluble organic carbon (WSOC) concentrations. From the obtained data, the contribution of WSOC to total organic carbon levels, its origin and the factors affecting its temporal variability were evaluated. The result indicates that WSOC accounts for almost 50% of total organic carbon in both fractions. The concentrations of WSOC, whose origin can be mainly attributed to secondary processes, shows a high temporal variability mainly driven by variations in meteorological conditions.

Keywords: PM₁, PM₁₀, water soluble organic carbon, carbonaceous compounds.

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis tutores, Nuria Galindo Corral y Álvaro Clemente María, por darme la oportunidad de realizar este trabajo e investigar junto a ellos en este campo, además de ofrecerme su tiempo, dedicación y paciencia.

En segundo lugar, agradecer a Rubén por haberme acompañado estos cuatro años y brindarme todo su apoyo y amistad para ayudarme a superar esta etapa.

Por último, gracias a Dmitry por aparecer en mi vida y hacerme cada día más feliz.



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	4
1.1. Conceptos generales	4
1.1.1. Material particulado	4
1.1.2. Partículas primarias y secundarias	4
1.1.3. Tamaño de las partículas atmosféricas	5
1.2. Composición química del material particulado: compuestos carbonosos	6
1.3. Efectos de los aerosoles orgánicos	7
2. OBJETIVOS	9
3. MATERIALES Y MÉTODOS	10
3.1. Muestreo	10
3.2. Análisis gravimétrico	11
3.3. Análisis químicos	11
3.3.1. Determinación de las concentraciones de carbono orgánico y elemental	11
3.3.2. Determinación de las concentraciones de carbono orgánico hidrosoluble	13
3.4. Identificación de intrusiones saharianas	14
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	15
4.1. Valores promedio	15
4.2. Variabilidad temporal	18
4.3. Relación entre las concentraciones de carbono orgánico hidrosoluble y carbono orgánico secundario	21
5. CONCLUSIONES	24
6. PROYECCIÓN FUTURA	25
7. BIBLIOGRAFÍA	26

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Conceptos generales

1.1.1. Material particulado

Podemos definir aerosol o material particulado (PM) atmosférico como aquellas partículas sólidas y líquidas que se encuentren en suspensión en el aire, excluyendo a las nubes y a las gotas de lluvia (Mészáros, 1999).

1.1.2. Partículas primarias y secundarias

Según su origen, podemos clasificar el aerosol en dos categorías: primario y secundario. El material particulado primario es aquel directamente emitido a la atmósfera en forma de partículas desde las fuentes. Pueden distinguirse dos tipos de fuentes:

a) Fuentes naturales. Las principales fuentes de partículas naturales a la atmósfera son los mares y océanos, el polvo mineral procedente de desiertos y zonas áridas, los incendios forestales naturales, los fragmentos de vegetación y microorganismos y los volcanes. El polvo mineral se considera una de las mayores fuentes naturales de aerosoles, impulsado por la acción del viento sobre el suelo y los desiertos. Destaca el desierto del Sáhara en África, la mayor fuente a escala global de polvo mineral, con una influencia importante sobre Europa y América. (Calvo *et al.*, 2012; Tafuro *et al.*, 2006).

b) Fuentes antropogénicas. Se incluyen en esta categoría el transporte de personas y bienes, la combustión de carburantes fósiles, la quema de biomasa para calefacción, con fines agrícolas o ganaderos, procesos industriales, actividades de construcción y demolición y actividades de extracción de materias primas (p. ej.: canteras), entre otras. Además, cabe destacar el tráfico rodado, la principal fuente antropogénica de partículas primarias y secundarias en zonas urbanas. Hay dos tipos de emisiones asociadas a los vehículos con motor de combustión: las producidas a través de los tubos de escape y las debidas al desgaste de frenos y neumáticos, y a la abrasión del pavimento (Calvo *et al.*, 2012; Thorpe *et al.*, 2008).

Por otro lado, el material particulado secundario es el que se forma en la atmósfera mediante procesos físico-químicos en los que intervienen precursores gaseosos, partículas primarias o ambos, y en los que se originan partículas secundarias a través de reacciones químicas y procesos de condensación de vapores o coagulación de partículas primarias.

1.1.3. Tamaño de las partículas atmosféricas

El tamaño de las partículas atmosféricas está relacionado con su proceso de emisión o formación. Así, por ejemplo, las partículas de origen natural formadas en procesos de disgregación mecánica tienen tamaños generalmente superiores a $1\ \mu\text{m}$, mientras que las partículas emitidas en procesos de combustión y una fracción significativa de las partículas secundarias presentan diámetros inferiores a $1\ \mu\text{m}$. El tamaño del aerosol determina su comportamiento y tiempo de residencia atmosférico, su capacidad de penetración a través del tracto respiratorio, la capacidad de transportar otros contaminantes adsorbidos y sus propiedades ópticas. Dada la gran heterogeneidad de formas que presenta el aerosol atmosférico y con el objetivo de simplificar el estudio de la relación entre su tamaño y otras propiedades, se utiliza el concepto de diámetro aerodinámico.

El diámetro aerodinámico se define como el diámetro de una esfera de $1\ \text{g}/\text{cm}^3$ de densidad que tendría un comportamiento fluidodinámico similar, en aire en calma, a la partícula en cuestión, es decir, que tiene la misma velocidad de deposición debida a la fuerza gravitacional bajo las condiciones existentes de temperatura, presión y humedad relativa.

El tamaño del material particulado es importante, en términos de mortalidad y efectos cardiovasculares y respiratorios. Las partículas finas ($<1\ \mu\text{m}$) y ultrafinas ($<0,1\ \mu\text{m}$) son más peligrosas para la salud humana que las partículas gruesas ($>1\ \mu\text{m}$) (Kampa y Castanas, 2008) ya que, a menor tamaño, mayor es su capacidad de llegar a las zonas más internas del sistema respiratorio (Fernández-Amado *et al.*, 2018). Por este motivo, la Unión Europea ha establecido regulación específica para dos fracciones de tamaño del aerosol atmosférico: la fracción PM_{10} y la fracción $\text{PM}_{2,5}$ (Fig. 1).

Se define PM_{10} como el conjunto de partículas retenidas en un filtro tras pasar a través de un cabezal que selecciona las partículas en función de su tamaño con una eficiencia de corte del 50% para partículas con un diámetro aerodinámico de $10\ \mu\text{m}$. Estas partículas son capaces de entrar en las vías respiratorias y depositarse mayoritariamente en la región traqueobronquial. Una definición análoga puede hacerse para otras fracciones de tamaño como $\text{PM}_{2,5}$ y PM_1 , medidas habitualmente en estudios ambientales.

La Directiva 2008/50/CE, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa, establece un valor límite diario de $50\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{10} , que no deberá superarse en más de 35 ocasiones por año civil. Por otro lado, se fijan valores límite anuales de 25 y $40\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ para $\text{PM}_{2,5}$ y PM_{10} , respectivamente.

En la actualidad, no existe legislación específica para la fracción PM_1 , aunque estudios recientes sugieren que su toxicidad es superior a la de las partículas $\text{PM}_{2,5}$, no solo debido a su menor tamaño

sino también a que contiene una mayor proporción de componentes tóxicos (Chen *et al.*, 2017; Kulshrestha, 2018).

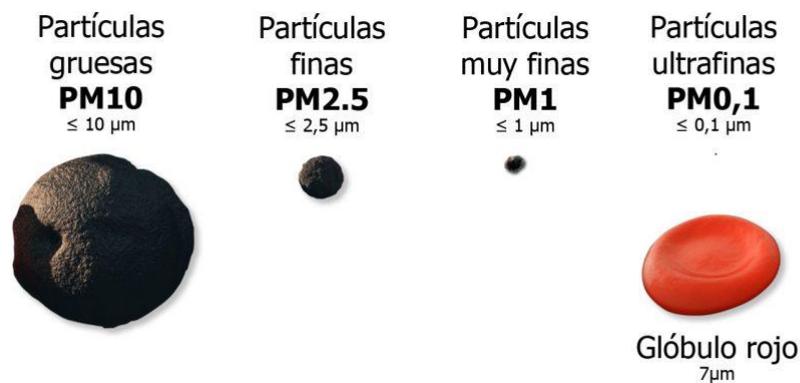


Figura 1. Tamaño de las partículas atmosféricas.

1.2. Composición química del material particulado: compuestos carbonosos

Además del tamaño, la composición química del material particulado es un parámetro de gran interés, ya que no solo condiciona sus efectos sobre la salud humana, sino que permite obtener información sobre las fuentes y mecanismos de formación de partículas en una determinada zona geográfica (Hopke *et al.*, 2020; Massabò y Prati, 2021; Morakinyo *et al.*, 2016).

El material particulado está mayoritariamente formado por compuestos orgánicos, carbono elemental, iones, metales y materiales de origen biológico. En particular, los compuestos carbonosos, objeto del presente trabajo, contribuyen significativamente a las concentraciones de partículas atmosféricas, representando entre el 20 % y el 90 % de la masa total de partículas submicrométricas (Jiménez *et al.*, 2009).

La fracción carbonosa del material particulado se suele dividir en carbono orgánico (OC) y carbono elemental (EC) (Karanasiou *et al.*, 2015). El OC es la fracción del carbono total contenido en moléculas orgánicas, mientras que el EC está formado por aquellos compuestos que no se volatilizan a bajas temperaturas, generalmente por debajo de 550 °C, y que se caracterizan por su elevada capacidad de absorción de luz (Contini *et al.*, 2018; Massabò y Patri, 2021).

El EC se emite a la atmósfera por la combustión incompleta de combustibles fósiles y la quema de biomasa (Pio *et al.*, 2008; Viana *et al.*, 2007). Por lo que respecta al OC, este puede ser: primario (POC) o secundario (SOC). El OC primario se emite directamente de diversas fuentes como la combustión de carburantes fósiles, la quema de biomasa y las emisiones biogénicas (De Gouw y Jiménez, 2009; Dou

et al., 2017). Por otro lado, el OC secundario se forma principalmente en procesos de oxidación fotoquímica de compuestos orgánicos volátiles (COVs), tanto biogénicos como antropogénicos, que dan lugar a vapores de baja volatilidad que por condensación pasan a formar parte de las partículas atmosféricas (Kroll y Seinfeld, 2008).

En función de su solubilidad en agua el OC puede clasificarse, a su vez, en carbono orgánico soluble en agua (WSOC) y carbono orgánico insoluble. El WSOC constituye entre un 10 % y un 80 % del OC total presente en los aerosoles (Witkowska y Lewandowska, 2016) y está formado por una mezcla compleja de compuestos orgánicos solubles y oxidados (Fernández-Amado *et al.*, 2018). Las fuentes primarias de WSOC incluyen la quema de combustibles fósiles y la emisión de aerosoles orgánicos biogénicos. Sin embargo, se cree que la mayor parte del WSOC es de origen secundario, formado por la oxidación de precursores volátiles y semivolátiles (Witkowska y Lewandowska, 2016).

1.3. Efectos de los aerosoles orgánicos

Los aerosoles orgánicos presentan efectos adversos significativos sobre la salud humana y el medio ambiente, ya que afectan al clima, reducen la visibilidad y producen daños sobre los ecosistemas y diversos tipos de materiales (Mauderly y Chow, 2008). La solubilidad en agua de estos aerosoles influye en las propiedades físicas y químicas de los mismos y, consecuentemente, en sus efectos sobre la salud humana y el medio ambiente. En este apartado se comentan los efectos de los aerosoles orgánicos en general y de los aerosoles orgánicos hidrosolubles en particular.

El OC contribuye al aumento del riesgo de cáncer asociado a la contaminación del aire y otros problemas de salud como inflamación pulmonar, alergias, agravamiento del asma, arritmias cardíacas o infarto de miocardio (Mauderly y Chow, 2008).

Particularmente, el WSOC tiene la capacidad de disolverse en los sistemas biológicos como pueden ser la sangre humana o los pulmones. Por ello, su presencia en aerosoles de tamaño submicrométrico contribuye al aumento de la incidencia de enfermedades tales como problemas cardiovasculares, enfermedades respiratorias e incluso cáncer (Witkowska y Lewandowska, 2016).

La capacidad del OC para dispersar la luz de forma efectiva afecta al balance radiativo de la tierra y, por tanto, al clima (Genga *et al.*, 2017). Respecto a los mecanismos concretos por los que la presencia de WSOC en el aire puede afectar al clima a escala regional, se pueden mencionar los siguientes (Kirillova *et al.*, 2014):

a) El WSOC afecta a las propiedades higroscópicas de las partículas y, por tanto, a su capacidad para actuar como núcleos de condensación de nubes, lo que tiene un efecto indirecto sobre el clima.

b) Los aerosoles ricos en WSOC son capaces de absorber luz en el rango ultravioleta cercano y visible, lo que contribuye tanto directamente al forzamiento radiativo, como de forma semi-indirecta a través del calentamiento y evaporación de las nubes.

Las propiedades ópticas de los aerosoles orgánicos, en particular de los solubles en agua, también se han relacionado con una reducción de la visibilidad atmosférica (Kim y Kim, 2018; Sisler y Malm, 1994).

Además, el WSOC contiene ácidos orgánicos, que pueden aumentar la acidez de los aerosoles y, de esta forma, incrementar el potencial de generar lluvia ácida (Zhang *et al.*, 2022).



2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo ha sido la determinación del contenido de carbono orgánico hidrosoluble (*Water Soluble Organic Carbon*, WSOC) en las fracciones PM₁ y PM₁₀ en un emplazamiento urbano de tráfico de la ciudad de Elche. Además, se han abordado los siguientes objetivos secundarios:

- Evaluar la contribución de WSOC a las concentraciones de PM₁ y PM₁₀.
- Estudio de la variabilidad temporal de las concentraciones de WSOC durante el periodo de estudio y su relación con distintas variables meteorológicas.
- Determinación del origen (primario o secundario) del WSOC en el área de estudio.



3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Muestreo

El punto de muestreo se ubicó en el centro urbano de Elche, situada a unos 15 km de la costa mediterránea y con unas coordenadas geográficas de 38° 16' 01" N y 0° 41' 43" W. Actualmente, Elche cuenta con una población de aproximadamente 190.000 habitantes en su núcleo urbano, por lo que se considera la segunda ciudad más poblada de la provincia de Alicante y la tercera en la Comunitat Valenciana (INE 2022). La ciudad presenta un clima mediterráneo seco, con temperaturas suaves en invierno y veranos largos y calurosos. La variación de las temperaturas medias mensuales oscila entre 11-12 °C en los meses de enero y febrero y 25-26 °C en julio y agosto. Dadas las condiciones climatológicas, el número de horas de sol a lo largo del año es superior a 3500 y presenta precipitaciones escasas que no superan los 200 mm, concentrándose durante los meses de primavera y otoño.

Los captadores se situaron a 4,5 metros de altura en el balcón de la primera planta del edificio donde se encuentra la Concejalía de Medio Ambiente del ayuntamiento de Elche, en la calle Puente Ortices (Fig. 2). Esta calle, con una anchura de unos 7 metros y rodeada por edificios de aproximadamente 25 metros de altura, tiene dos carriles en el mismo sentido, siendo uno de ellos un carril bus.



Figura 2. Localización de los captadores en la calle Puente Ortices de Elche.

Para la toma de muestras de PM se utilizaron filtros de fibra de cuarzo de 47 mm de diámetro. Se emplearon captadores Derenda de bajo volumen ($2,3 \text{ m}^3/\text{h}$) con dos cabezales diferentes, PM_{10} y PM_{1} , en función de la fracción a muestrear (Fig. 3). El periodo de muestreo tuvo una duración aproximada

de cinco meses, desde el 17 de octubre hasta el 31 marzo, obteniéndose un total de 59 muestras de PM₁ y 62 muestras de PM₁₀. Se tomaron muestras durante 24 h con una frecuencia de tres veces por semana, comenzando cada muestreo aproximadamente a las 08:00, hora local.



Figura 3. Captadores de PM₁ y PM₁₀ empleados en el lugar de muestreo.

3.2. Análisis gravimétrico

Antes y después del muestreo, los filtros se acondicionaron en una sala con una humedad relativa constante de entre el 45 y el 50% y una temperatura de $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ durante al menos 48 horas.

Los filtros se pesaron con una balanza electrónica de precisión marca Ohaus, serie Analytical Plus, modelo AP250D, con una sensibilidad de 10 μg . Cada filtro fue pesado por cuadruplicado antes y después del muestreo. La masa pre y post-pesada se calculó como el promedio de los cuatro valores.

La concentración media diaria de PM (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) se calculó dividiendo la masa de partículas, obtenida por diferencia entre las masas del filtro después y antes del muestreo, entre el volumen de aire muestreado. Una vez pesadas, las muestras se mantuvieron a 4°C en nevera hasta la realización de los análisis químicos.

3.3. Análisis químicos

3.3.1. Determinación de las concentraciones de carbono orgánico y elemental

Se utilizó un analizador termo-óptico de transmisión (Fig. 4) diseñado por Sunset Laboratory. El análisis de OC y EC se llevó a cabo utilizando el método NIOSH 870 (National Institute of Occupational Safety and Health). Para ello, se cortaron porciones rectangulares de $1,5 \text{ cm}^2$ de cada muestra.



Figura 4. Analizador termo-óptico de transmisión Sunset.

En este estudio, se utilizó el método NIOSH 870, un protocolo de medición que indica la máxima temperatura que se aplica en la fase inerte, y que realiza el análisis en dos fases en las que la temperatura aumenta de manera controlada. Cada fase se desarrolla en ambientes diferentes: el primero, en una atmósfera inerte de helio puro (He) y, la segunda, en una atmósfera de helio con un 2% de oxígeno (He-O). La cuantificación del OC y EC por este método se realiza en base a las diferentes propiedades ópticas que presentan ambos componentes. El OC se volatiliza en la primera fase y se transforma posteriormente en CO₂, mientras que el EC se oxida a CO₂ en la segunda fase. El CO₂ formado en ambas fases es reducido a metano (CH₄) y se mide mediante un detector de ionización de llama o FID (Flame Ionization Detector).

Durante el análisis termo-óptico, una fracción del OC se piroliza, en la primera fase de atmósfera inerte, a una forma térmicamente estable la cual, al igual que el EC, solo puede ser transformado en vapor a temperaturas altas o en presencia de oxígeno (O₂). Estos compuestos orgánicos pirolizados dan lugar a compuestos térmicamente estables denominados como carbono pirolítico (PC), con propiedades ópticas similares a las del EC, por lo que puede identificarse de forma errónea como EC. Para diferenciar esta interferencia, se desarrolló un método de análisis termo-óptico mediante un procedimiento de corrección óptica. (Karanasiou *et al.*, 2015). El equipo dispone de un láser óptico que mide los cambios en la transmitancia del filtro a una longitud de onda de 680 nm. Mientras se produce la pirólisis de los compuestos orgánicos en la primera fase, la transmitancia va disminuyendo, y vuelve a aumentar en la fase He-O debido a la transformación del PC y el EC en CO₂. Por tanto, a partir de la cantidad de metano medida por el detector, desde el momento en el que la transmitancia empieza a aumentar hasta que alcanza de nuevo el valor inicial, se calcula la cantidad de OC pirolizado. Al alcanzar este punto, denominado como *Split point*, se asume que los compuestos carbonosos restantes son cuantitativamente similares a las cantidades de EC iniciales en el filtro.

3.3.2. Determinación de las concentraciones de carbono orgánico hidrosoluble

Para la determinación del contenido de carbono orgánico soluble en agua, un cuarto de cada filtro se extrajo con 7,5 mL de agua MQ mediante agitación en baño de ultrasonidos durante 45 minutos. Previamente al análisis, los extractos se filtraron a través de filtros de jeringa de 13 mm de diámetro y 0,45 μm de tamaño de poro para eliminar los materiales insolubles. El contenido de WSOC de cada muestra se determinó en forma de carbono orgánica no purgable (NPOC) mediante un analizador TOC-L CHS de Shimadzu (Fig. 5).



Figura 5. Analizador de carbono orgánico soluble en agua.

Para ello, la muestra se acidificó con ácido clorhídrico 1 M y se purgó con aire puro para eliminar el carbono inorgánico (en forma de carbonato que es transformado en CO_2 después de la acidificación) y los compuestos orgánicos volátiles (Fig. 6). A continuación, la muestra se oxidó catalíticamente a una temperatura de 680 $^{\circ}\text{C}$, transformándose en CO_2 , que se cuantificó por el método de espectroscopía infrarroja no dispersiva (NDIR). En esta técnica, la señal analógica del sensor NDIR forma un pico cuya área es proporcional a la concentración de carbono de la muestra (Fig. 7). Todas las muestras se analizaron por duplicado, calculándose la concentración de carbono en la disolución como el promedio de ambos valores. La calibración del equipo se realizó con disoluciones patrón de hidrogenoftalato de potasio.



Figura 6. Diagrama esquemático de la medición de NPOC, donde IC: carbono inorgánico, POC: carbono orgánico purgable.

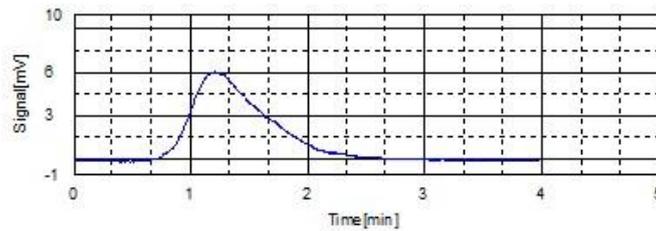


Figura 7. Registro de la señal medida con el detector NDIR de una de las muestras analizadas.

3.4. Identificación de intrusiones saharianas

Las intrusiones de masas de aire cargadas de polvo mineral procedentes del desierto del Sáhara son frecuentes en la zona de estudio y afectan tanto a los niveles como a la composición química del PM (Galindo *et al.*, 2020).

La identificación de este tipo de eventos se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

1. Se calcularon las concentraciones promedio para todo el periodo de estudio de PM₁₀, Ca, Ti y Fe (medidos mediante Fluorescencia de Rayos-X por Dispersión de Energía), junto sus desviaciones estándar. Estos tres metales pueden ser considerados como buenos trazadores de la presencia de polvo mineral en el área de estudio.
2. Se asumió que los días con concentraciones de PM₁₀, Ca, Ti y Fe superiores al valor promedio más dos veces la desviación estándar, presentaban una elevada probabilidad de haberse visto afectados por un episodio de polvo africano.
3. Para esos días con alta probabilidad, se confirmó el origen sahariano de las masas de aire mediante el modelo HYSPLIT y se consultaron datos meteorológicos y de concentraciones de contaminantes medidos por la Red de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica de la Comunitat Valenciana (RVVCCA) que se encuentran disponibles en la página web de la Conselleria de Agricultura, Desarrollo Rural, Emergencia Climática y Transición Ecológica.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Valores promedio

En la Tabla 1 se muestran las concentraciones promedio de PM y de los componentes analizados durante el periodo de estudio.

Tabla 1. Valores promedios, desviación estándar, máximos y mínimos de las concentraciones de PM y compuestos carbonosos en el centro de Elche. Todas las concentraciones se expresan en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

	PM ₁	PM ₁₀	OC		EC		WSOC	
			PM ₁	PM ₁₀	PM ₁	PM ₁₀	PM ₁	PM ₁₀
Promedio	8,6	23,6	4,24	6,00	0,94	1,30	2,01	2,70
Desv. Est.	4,6	14,5	1,11	1,86	0,42	0,53	0,55	0,87
Máxima	23,3	69,9	7,80	11,13	2,43	2,96	3,64	5,57
Mínima	0,5	5,8	2,58	3,38	0,26	0,33	1,11	1,37

Los compuestos carbonosos (OC + EC) contribuyeron en un 60 % y un 30 % a la concentración másica de PM₁ y PM₁₀, respectivamente. El valor registrado para PM₁₀ se encuentra dentro del rango obtenido en zonas urbanas, que varía generalmente entre un 20 % y un 35 % (Di Vaio *et al.*, 2016; Klaus *et al.*, 2019; Megido *et al.*, 2016). Como era de esperar, la contribución de las especies carbonosas fue significativamente superior en PM₁, ya que una fracción importante de la fracción gruesa del PM₁₀ (partículas > 1 μm) está constituida por polvo mineral y aerosoles marinos, que son componentes minoritarios de la fracción de PM₁.

Respecto al carbono orgánico hidrosoluble, este representó casi la mitad del carbono orgánico total medido en PM₁ (47%) y PM₁₀ (45%). Los valores obtenidos fueron similares a los encontrados en un emplazamiento situado en el campus de Elche de la Universidad Miguel Hernández (UMH) (46% en la fracción de PM₁, López-Caravaca *et al.*, 2023) y una zona suburbana cercana a la ciudad de A Coruña (41% en PM₁₀, Fernández-Amado *et al.*, 2018). Sin embargo, los porcentajes registrados en otros emplazamientos urbanos de Europa muestran una gran variabilidad, con valores que oscilan entre alrededor del 20% (Muránszky *et al.*, 2011) y el 60% Witkowska y Lewandowska, 2016).

Podemos observar en la Tabla 2 que las concentraciones de PM₁ en el estudio realizado en la universidad de Elche (López-Caravaca *et al.*, 2023) fueron inferiores a las obtenidas en este trabajo debido a varios motivos. Por un lado, la influencia de las emisiones del tráfico en el punto de muestreo de la UMH es notablemente menor que en el emplazamiento situado en el centro de la ciudad. Por otra parte, dicho punto está situado en una zona más abierta en la que, por tanto, la dispersión de

contaminantes está más favorecida. Finalmente, la campaña de muestreo en el emplazamiento de la UMH se realizó en 2021, cuando aún se mantenían restricciones debido al COVID-19.

En la zona norte de la península, en la ciudad de A Coruña (Fernández-Amado *et al.*, 2018), las concentraciones de PM₁₀ fueron notablemente inferiores a las registradas en Elche (Tabla 2), mientras que en Gijón (Megido *et al.*, 2016) estas concentraciones fueron similares a las de nuestro estudio. Por otra parte, al sur de España, en la ciudad de Granada (Titos *et al.*, 2014), las concentraciones fueron significativamente superiores debido a la elevada densidad de tráfico en el punto de muestreo, situado en el centro urbano de la ciudad. En el caso de Barcelona (Viana *et al.*, 2006) y Estambul (Theodosi *et al.*, 2010), las elevadas concentraciones de PM₁₀ se debieron no solo al mayor flujo de vehículos en la zona de estudio, sino probablemente también a las emisiones del tráfico marítimo y otras actividades portuarias. Como puede comprobarse, las concentraciones mostradas en la tabla 2 son muy variables y dependen principalmente de las fuentes presentes en el punto de muestreo y de las condiciones meteorológicas predominantes durante el periodo de estudio. Así, por ejemplo, las elevadas precipitaciones registradas en A Coruña, que pueden llegar a alcanzar los 1000 mm anuales, favorecen la eliminación de partículas de la atmósfera por deposición húmeda, contribuyendo a la reducción de los niveles de PM₁₀.

Tabla 2. Valores promedio concentración de material particulado (PM₁ y PM₁₀) en diferentes localizaciones de España, Europa y Asia.

Localización	PM ₁ (µg/m ³)	PM ₁₀ (µg/m ³)	Referencias
Elche, España Emplazamiento de tráfico	8,6	23,6	El presente trabajo
Elche, España Universidad Miguel Hernández	6,1		López-Caravaca <i>et al.</i> 2023
Gijón, España		19,1	Megido <i>et al.</i> , 2016
Granada, España	17	40	Titos <i>et al.</i> , 2014
A Coruña España		9	Fernández-Amado <i>et al.</i> , 2018
Barcelona, España		39,1	Viana <i>et al.</i> , 2006
Estambul, Turquía		34	Theodosi <i>et al.</i> , 2010

La Tabla 3 muestra las concentraciones de OC y WSOC medidas en otros emplazamientos urbanos. Puede observarse que las concentraciones de ambas especies medidas en PM₁ en el presente estudio fueron superiores a las registradas en el punto situado en el campus de la UMH (López-Caravaca *et al.* 2023) debido a la diferencia de aportes de compuestos carbonosos por la presencia de tráfico. En PM₁₀, los niveles de OC medidos en este trabajo (~ 6 µg/m³) fueron similares a los encontrados en otros emplazamientos con una fuerte influencia del tráfico rodado, como Barcelona o Estambul. Por lo que

respecta a las concentraciones de WSOC, estas alcanzaron valores muy inferiores a los registrados en la ciudad polaca de Gdynia (Witkowska y Lewandowska, 2016), con una población comparable a la de Elche, y Estambul (Theodosi *et al.*, 2010). Esto puede deberse a las menores emisiones de compuestos orgánicos hidrosolubles procedentes de la quema de biomasa en Elche, sobre todo comparado con Gdynia donde las temperaturas invernales son muy inferiores, y a la menor formación de compuestos orgánicos secundarios oxidados en el punto de muestreo.

Tabla 3. Valores promedio de las concentraciones de OC y WSOC en las fracciones de PM₁ y PM₁₀ en diferentes localizaciones de España y Europa.

Localización	PM ₁ (µg/m ³)		PM ₁₀ (µg/m ³)		Referencias
	OC	WSOC	OC	WSOC	
Elche, España Emplazamiento de tráfico	4,24	2,02	6,01	2,69	El presente estudio
Elche, España Universidad Miguel Hernández	1,86	0,85			López-Caravaca <i>et al.</i> 2023
A Coruña, España			1,88	0,69	Fernández-Amado <i>et al.</i> , 2018
Barcelona, España			6	2	Viana <i>et al.</i> , 2006
Estambul, Turquía			6,65	4,35	Theodosi <i>et al.</i> , 2010
Gdynia, Polonia		2,6		4,4	Witkowska y Lewandowska, 2016

En la Fig. 8 se presenta la distribución por tamaño de partícula del PM y los compuestos analizados. Alrededor de un 65 % del material particulado se distribuyó en la fracción gruesa (> 1 µm), lo que se debe a las características de la zona donde se ubica el punto de muestreo. Por un lado, las escasas precipitaciones en el área de estudio favorecen la resuspensión de polvo de la calzada por el tráfico. Por otro lado, debido a su localización geográfica, la contribución de polvo mineral procedente del desierto del Sahara y de aerosol marino es significativa. Todos estos procesos originan mayoritariamente partículas gruesas. Respecto a los compuestos carbonosos, estos se distribuyeron principalmente (> 70 %) en la fracción submicrométrica, ya que se emiten directamente en procesos de combustión de carburantes fósiles o biomasa (EC y POC) o se forman por reacciones químicas en la atmósfera a partir de precursores gaseosos (SOC), y ambos procesos dan lugar mayoritariamente a partículas finas.

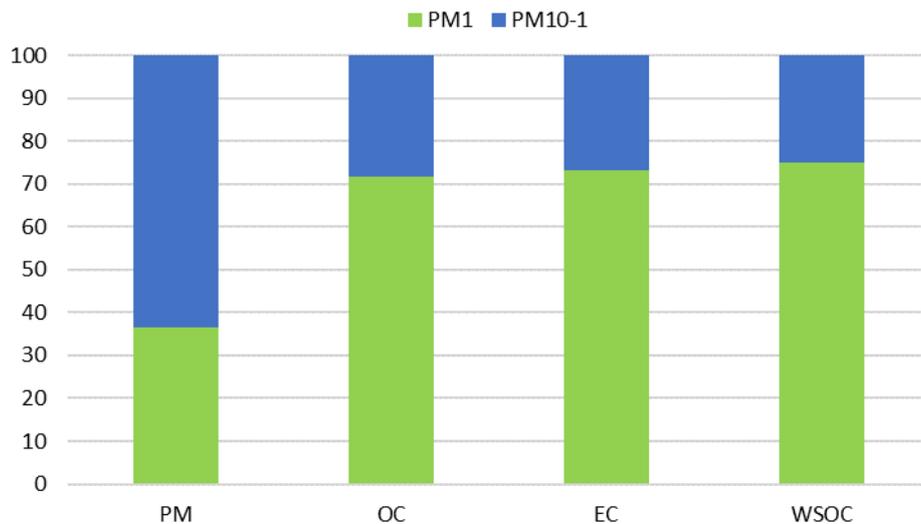


Figura 8. Distribución porcentual del PM y los compuestos carbonosos entre la fracción submicrométrica (PM₁) y gruesa (PM₁₀₋₁) en el centro de Elche.

4.2. Variabilidad temporal

La variabilidad temporal de las concentraciones de PM₁ y PM₁₀ durante el periodo de estudio se muestra en la Fig. 9. Como puede observarse en la figura, el valor límite diario de PM₁₀ establecido por la legislación europea se superó en cuatro ocasiones, todas ellas coincidiendo con intrusiones de masas de aire sahariano cargadas de polvo mineral. Este tipo de eventos son con frecuencia los principales responsables de las superaciones del valor de PM₁₀ fijado por la normativa comunitaria en muchas zonas del mediterráneo (Bouchlagehm *et al.*, 2009; Dimitriou y Kassomenos, 2019; Galindo *et al.*, 2020).

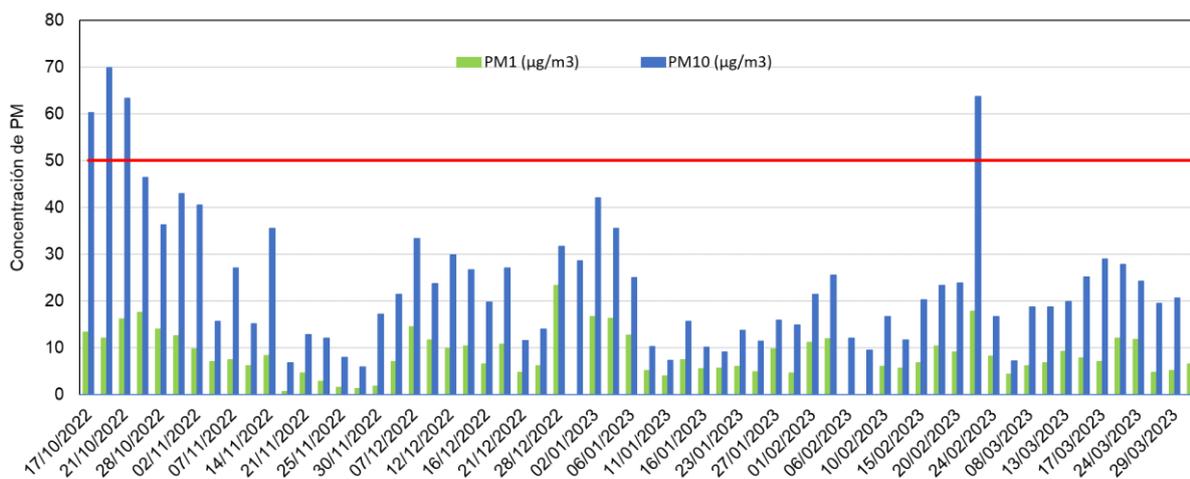


Figura 9. Variabilidad temporal de las concentraciones de PM₁ y PM₁₀ en Elche durante el periodo de muestreo.

En la Fig. 10 podemos observar las concentraciones promedio diarias de WSOC en ambas fracciones de tamaño durante el periodo de estudio. Los niveles de compuestos orgánicos hidrosolubles presentan una importante variabilidad, con valores que oscilan entre aproximadamente 1,0-3,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} y 1,5-5,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} . Las notables variaciones diarias de los niveles de WSOC se deben a que estos dependen de numerosos factores, principalmente de las tasas de emisión (tanto de partículas primarias de WSOC como de precursores de compuestos orgánicos secundarios) y de las condiciones meteorológicas que afectan, por un lado, a la capacidad dispersiva de la atmósfera y, por otro, a los procesos de formación de aerosoles orgánicos secundarios a partir de precursores gaseosos. Es importante señalar que las concentraciones máximas de WSOC no coinciden con los niveles máximos de PM_{10} que, como se acaba de mencionar, se alcanzaron durante los episodios saharianos. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que durante estos eventos el aumento de las concentraciones de PM_{10} se debe mayoritariamente al incremento de la carga de polvo mineral.

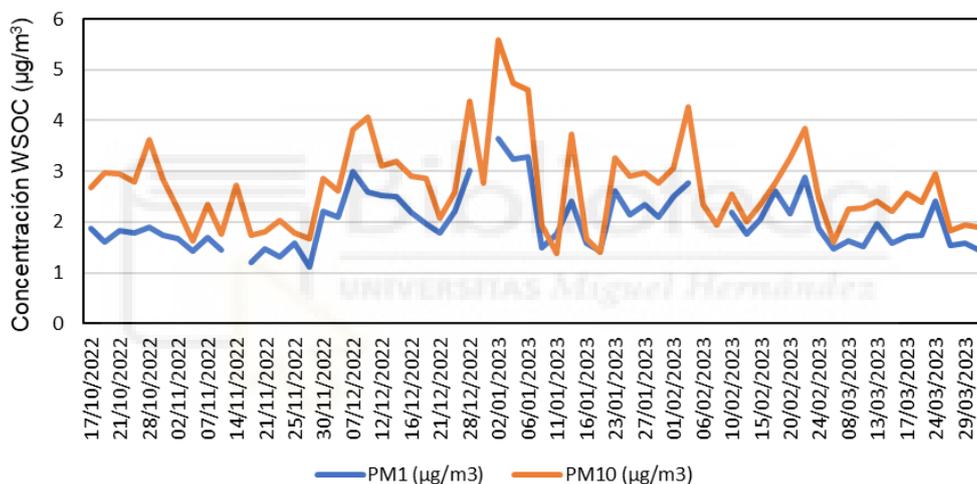


Figura 10. Variación temporal de las concentraciones de WSOC en PM_{10} y PM_{10} durante el periodo de muestreo.

Para evaluar la influencia de los factores meteorológicos sobre las concentraciones de WSOC, se ha realizado un análisis de correlación de los niveles de WSOC con las variables meteorológicas, medidas en una estación de la Red Valenciana de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica (RVVCCA) próxima al punto de muestreo.

En la Fig. 11, se representan las concentraciones de WSOC en PM_{10} y PM_{10} frente a los valores de la velocidad del viento. Se observa que, a medida que aumenta la velocidad del viento, la concentración de WSOC disminuye, debido a que las velocidades de viento altas favorecen la dispersión de los contaminantes atmosféricos, reduciendo sus concentraciones.

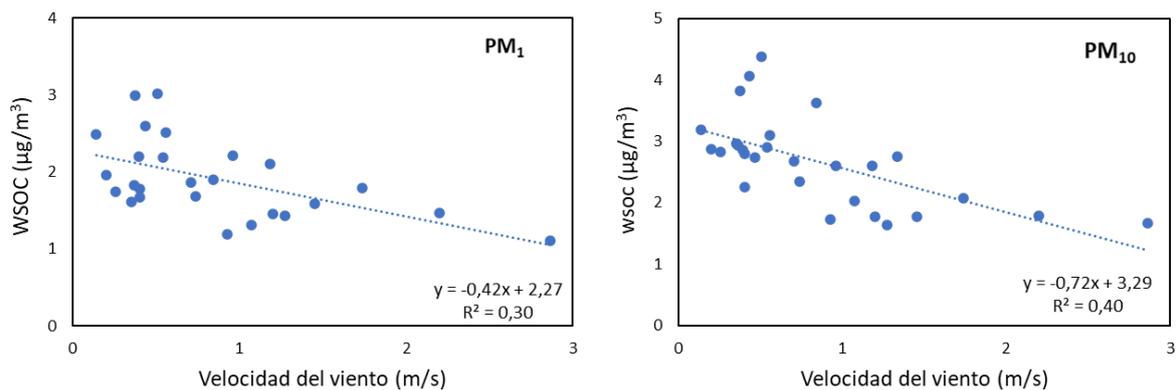


Figura 11. Relación entre las concentraciones de WSOC en PM₁ (izquierda) y PM₁₀ (derecha) y la velocidad del viento.

Los niveles de WSOC presentaron una moderada correlación positiva con la humedad relativa (Fig. 12), Estudios anteriores han demostrado que la humedad relativa favorece la formación de aerosoles orgánicos secundarios mediante reacciones en fase acuosa (Saffari *et al.*, 2016), lo que explica los resultados obtenidos.

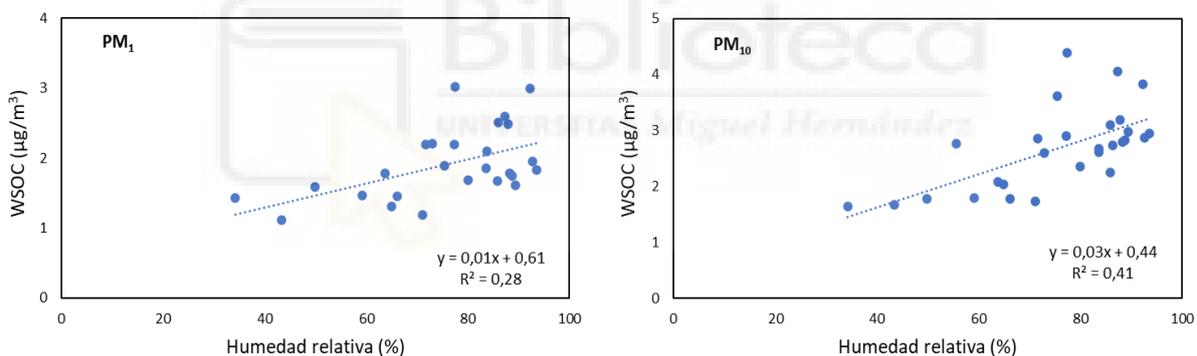


Figura 12. Relación entre la humedad relativa y las concentraciones de WSOC en PM₁ (izquierda) y PM₁₀ (derecha).

Respecto a la temperatura, en la Fig. 13 podemos observar que, aunque no existe correlación con la concentración de WSOC en la fracción PM₁₀, esta presenta una moderada correlación negativa con la concentración de WSOC en PM₁. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que las bajas temperaturas, favorecen el desplazamiento del equilibrio gas-partícula de los compuestos orgánicos semivolátiles hacia la fase particulada, mientras que un aumento de temperatura facilita la evaporación de dichos compuestos.

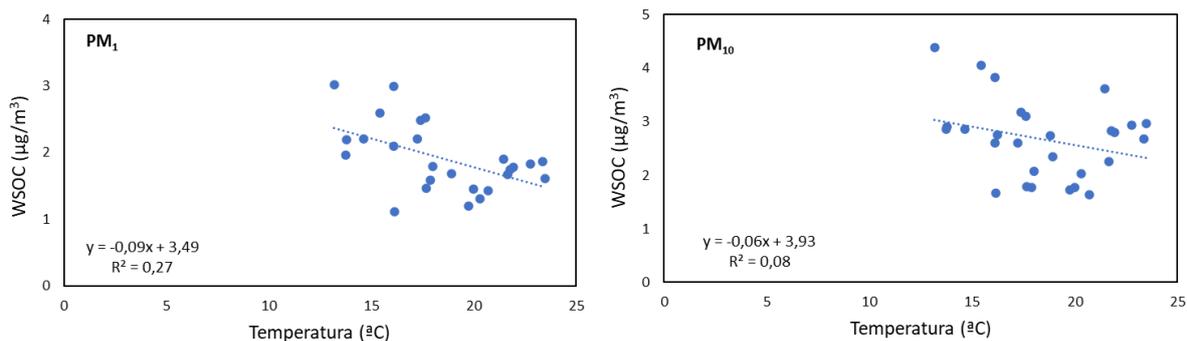


Figura 13. Relación de la temperatura y las concentraciones de WSOC en PM₁ (izquierda) y PM₁₀ (derecha).

Es interesante mencionar que la ausencia de una fuerte correlación entre los niveles de WSOC y las variables meteorológicas analizadas se debe a que sus concentraciones atmosféricas no son función de un único factor, sino que dependen simultáneamente de multitud de parámetros.

4.3. Relación entre las concentraciones de carbono orgánico hidrosoluble y carbono orgánico secundario

Como se ha comentado en el apartado 1.2, el OC presente en el aerosol atmosférico puede ser primario (POC) o secundario (SOC). El SOC no se puede determinar directamente por métodos analíticos debido a la gran variedad de compuestos que lo conforman, por lo que se utilizan métodos de cuantificación indirecta. Uno de los métodos empleados para estimar la concentración de SOC utiliza como trazador el EC. Este método considera que la concentración de POC se relaciona de manera lineal con la de EC (Cao *et al.*, 2007):

$$POC = b \cdot EC + a \quad (1)$$

donde $b \cdot EC$ representa el carbono orgánico primario emitido por fuentes de combustión junto con el EC, mientras que a representa el carbono orgánico primario derivado de otras fuentes.

Para obtener las concentraciones de POC, en primer lugar, se representan gráficamente las concentraciones de OC frente a las de EC, y a continuación se traza una línea recta que pase por los puntos inferiores del gráfico (Fig. 14). Se considera que estos puntos representan los días en que los niveles de compuestos orgánicos secundarios son mínimos. La ecuación de la recta se utiliza para determinar las concentraciones de POC. Los niveles de SOC pueden calcularse entonces por diferencia entre las concentraciones medidas de OC y las concentraciones estimadas de POC:

$$SOC = OC - POC \quad (2)$$

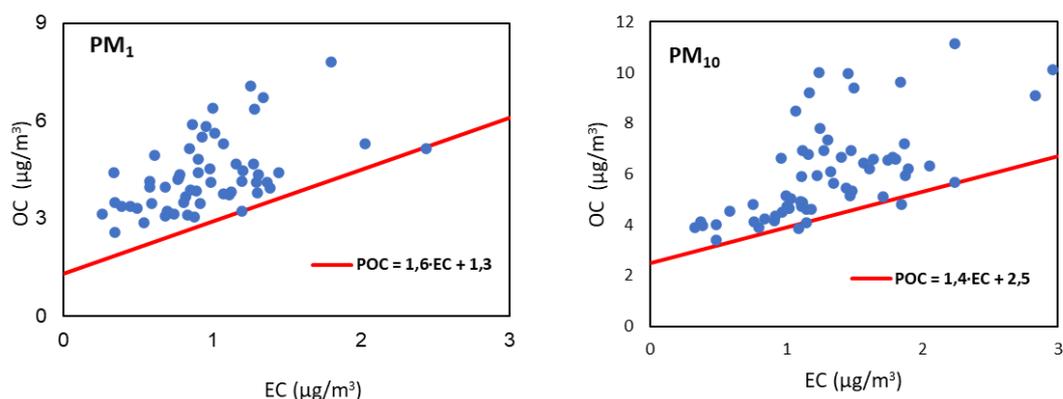


Figura 14. Relación entre los niveles de OC y EC en PM₁ (izquierda) y PM₁₀ (derecha). Se muestra en cada caso la ecuación empleada para la estimación de las concentraciones de POC.

En la Tabla 4, se muestran los resultados de los niveles estimados de POC y SOC en el punto de muestreo durante el periodo de estudio. Respecto a la fracción de PM₁, la contribución de SOC al contenido de OC total fue de un 35 %, mientras que en la fracción de PM₁₀, representó un 31 %. La menor contribución de compuestos orgánicos secundarios al contenido total de OC comparada con la de compuestos orgánicos primarios puede deberse a la ubicación del punto de muestreo, situado en el centro de la ciudad y, por tanto, con una importante influencia de las emisiones directas del tráfico.

Tabla 4. Concentraciones promedio, desviación estándar, máximos y mínimos de POC y SOC para las fracciones de PM₁ y PM₁₀, ambas expresadas en µg/m³, durante el periodo de muestreo.

	PM ₁		PM ₁₀	
	POC	SOC	POC	SOC
Promedio	2,73	1,50	4,33	1,81
Desv. Est.	0,73	0,94	0,74	1,48
Máximo	5,20	3,75	6,64	5,76
Mínimo	1,30	0,00	2,96	0,19

Los niveles de WSOC en ambas fracciones se correlacionaron por separado con las concentraciones de carbono orgánico primario (Fig. 15) y carbono orgánico secundario (Fig. 16). Como puede observarse, la correlación fue significativamente mayor con los niveles de SOC que con las concentraciones de POC, lo que sugiere que una importante fracción del carbono orgánico hidrosoluble está formada por compuestos secundarios, tal como sugieren numerosos estudios previos (Bougiatioti *et al.*, 2013; Witkowska y Lewandowska, 2016; Saffari *et al.*, 2016).

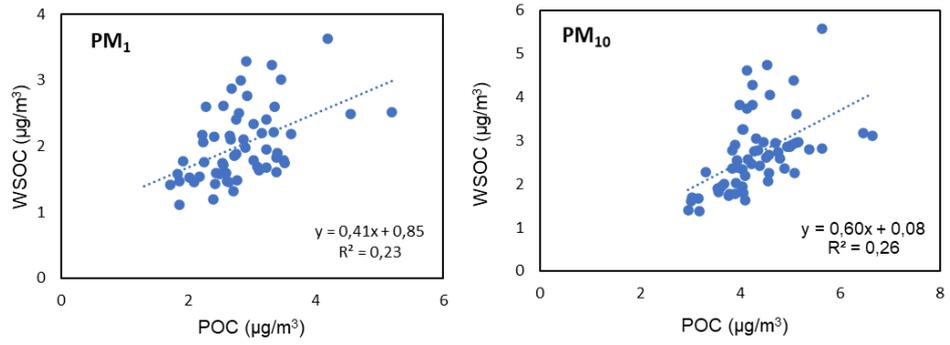


Figura 15. Relación entre los niveles de POC y WSOC en PM_1 (izquierda) y PM_{10} (derecha).

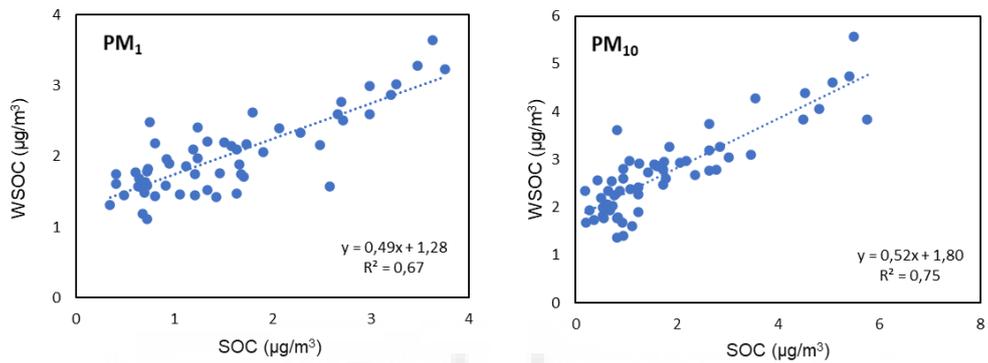


Figura 16. Relación entre los niveles de SOC y WSOC en PM_1 (izquierda) y PM_{10} (derecha).

5. CONCLUSIONES

- La contribución de compuestos carbonos a los niveles de PM_1 fue significativamente superior a la registrada en PM_{10} , ya que una fracción importante de las partículas de tamaños mayores de $1 \mu m$ en la zona de estudio está constituida por materia mineral y componentes de origen marino.
- Las concentraciones de WSOC representaron casi la mitad del carbono orgánico total presente en PM_1 (47 %) y PM_{10} (45 %).
- A pesar de que el 65 % de la masa de partículas se distribuyó en la fracción gruesa (1-10 μm), los compuestos carbonosos se encontraron presentes mayoritariamente en la fracción fina (< 1 μm), lo que confirma que estos componentes del aerosol atmosférico proceden principalmente de procesos de combustión y de reacciones químicas atmosféricas.
- La variabilidad temporal de las concentraciones de WSOC fue elevada y dependió en gran medida de los parámetros meteorológicos. La disminución de la temperatura y de la velocidad del viento produjo un aumento de los niveles de WSOC debido, respectivamente, a la condensación de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles y a una reducción de la dispersión de contaminantes. Por el contrario, el aumento de la humedad relativa favoreció las reacciones de formación de compuestos orgánicos secundarios en fase acuosa, contribuyendo a un incremento de las concentraciones de WSOC.
- Aunque se estimó que en el punto de muestreo alrededor de un 70 % del OC, tanto en PM_1 como en PM_{10} , se debió a las emisiones directas del tráfico (OC primario), se determinó que la mayor parte del WSOC tuvo un origen mayoritariamente secundario.

6. PROYECCIÓN FUTURA

Los resultados de este trabajo podrían complementarse con los obtenidos en futuros estudios que incluyeran las siguientes actividades:

- Ampliar el periodo de estudio a un año completo para evaluar la variación estacional de los niveles de WSOC.
- Analizar el resto de los componentes químicos del PM con el objetivo de poder identificar las fuentes de WSOC en el punto de muestreo utilizando modelos estadísticos.
- Realizar campañas muestreo simultáneas en el emplazamiento de urbano de tráfico y en una estación rural para comparar el contenido de WSOC y sus fuentes en emplazamientos de distinta tipología.



7. BIBLIOGRAFÍA

- Anderson, J. O., Thundiyil, J. G., Stolbach, A. (2011). Clearing the Air: A Review of the Effects of Particulate Matter Air Pollution on Human Health. *Journal of Medical Toxicology*, 8, 166-175.
- Bahner, M.A., Weitz, K.A., Zapata A., DeAngelo, B. (2007). Use of black carbon and organic carbon inventories for projections and mitigation analysis. EPA Emissions Inventory Conference.
- Bouchlaghem, K., Nsom, B., Latrache, N., Kacem, H.H. (2009). Impact of Saharan dust on PM10 concentration in the Mediterranean Tunisian coasts. *Atmospheric Research*, 92, 531-539.
- Bougiatioti, A., Zampas, P., Koulouri, E., Antoniou, M., Theodosi, C., Kouvarakis, G., Saarikoski, S., Mäkelä, T., Hillamo, R., Mihalopoulos, N. (2013). Organic, elemental and water-soluble organic carbon in size segregated aerosols, in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 64, 251–262.
- Becagli, S., Sferlazzo, D., Pace, G., Di Sarra, A., Bommarito, C., Calzolari, G., Ghedini, C., Lucarelli, F., Meloni, D., Monteleone, F., Severi, M., Traversi, R., Udisti, R. (2012). Evidence for heavy fuel oil combustion aerosols from chemical analyses at the island of Lampedusa: a possible large role of ships emissions in the Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 3479-3492.
- Cao, J., Lee, S., Chow, J. H., Cao, J., Ho, K., Zhang, R., Jin, Z., Shen, Z., Chen, G., Kang, Y. J., Zou, S., Zhang, L., Qi, S., Dai, M., Cheng, Y., & Hu, K. S. (2007). Spatial and seasonal distributions of carbonaceous aerosols over China. *Journal of Geophysical Research*, 112, D22 S11.
- Chen, G., Li, S., Zhang, Y., Zhang, W., Li, D., He, Y., Bell, M.L., Williams, G., Marks, G.B., Jalaludin, B., Abramson, M.J., Guo, Y. (2017). Effects of ambient PM₁ air pollution on daily emergency hospital visits in China: an epidemiological study. *The Lancet Planetary Health*, 1, e221-e229.

- Contini, D., Vecchi, R., Viana, M. (2018). Carbonaceous Aerosols in the Atmosphere. *Atmosphere*, 9, 181.
- Di Vaio, P., Magli, E., Barbato, F., Caliendo, G., Coccoziello, B., Corvino, A. *et al.* (2016). Chemical composition of PM10 at urban sites in Naples (Italy). *Atmosphere*, 7, 163.
- Dimitriou, K., Kassomenos, P. (2019). Estimation of North African dust contribution on PM10 episodes at four continental Greek cities. *Ecological Indicators*, 106, 105530.
- Dou, T., Xiao, C., Du, Z., Schauer, J. J., Ren, H., Ge, B., Xie, A., Tan, J., Fu, P., Zhang, Y. (2017). Sources, evolution and impacts of EC and OC in snow on sea ice: a measurement study in Barrow, Alaska. *Science Bulletin*, 62, 1547-1554.
- Fernández-Amado, M., Prieto-Blanco, M., López-Mahía, P., Piñeiro-Iglesias, M., Muniategui-Lorenzo, S., Iglesias-Samitier, S., Alves, C., Custódio, D., Esteves, V. I., Nunes, T. G. (2018). Interrelationships between major components of PM10 and sub-micron particles: Influence of Atlantic air masses. *Atmospheric Research*, 212, 64-76.
- Galindo, N., Yubero, E., Clemente, A., Nicolás, J.F., Varea, M., Crespo, J. (2020). PM events and changes in the chemical composition of urban aerosols: A case study in the western Mediterranean. *Chemosphere*, 244, 125520.
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J., Crespo, J., Varea, M., Gil-Moltó, J. (2017). Regional and long-range transport of aerosols at Mt. Aitana, Southeastern Spain. *Science of The Total Environment*, 584-585, 723-730.
- Genga, A., Ielpo, P., Siciliano, T., Siciliano, M. (2017). Carbonaceous particles and aerosol mass closure in PM2.5 collected in a port city. *Atmospheric Research*, 183, 245-254.
- Hopke, P.K., Dai, Q., Li, L., Feng, Y. (2021). Global review of recent source apportionments for airborne particulate matter. *Science of the Total Environment*, 740, 140091.
- Jiménez, J.L., Canagaratna, M.R., Donahue, N.M., Prevot, A.S.H., Zhang, Q., *et al.* (2009). Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science*, 326, 1525–1529.

- Kampa, M., Castanas, E. (2008). Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution*, 151, 362-367.
- Karanasiou, A., Minguillón, M. C., Viana, M., Alastuey, A., Putaud, J.-P., Maenhaut, W., Panteliadis, P., Močnik, G., Favez, O., Kuhlbusch, T.A.J. (2015). Thermal-optical analysis for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in ambient air a literature review. *Atmospheric Measurement Techniques Discussion*, 8, 9649–9712.
- Kılavuz SA, Bozkurt Z, Öztürk F (2019) Characterization and source estimates of primary and secondary carbonaceous aerosols at urban and suburban atmospheres of Düzce, Turkey. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 6839–6854.
- Kim, K.W., Kim, Y.J. (2018) Characteristics of visibility-impairing aerosol observed during the routine monitoring periods in Gwangju, Korea. *Atmospheric Environment*, 193, 40-56.
- Kirillova, E.N., Andersson, A., Han, J., Lee, M., Gustafsson, Ö. (2014). Sources and light absorption of water-soluble organic carbon aerosols in the outflow from northern China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 1413-1422.
- Kroll, J.H, Seinfeld, J.H. (2008). Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42, 3593-3624.
- Kulshrestha, U.C. (2018). PM1 is more important than PM2.5 for human health protection. *Current World Environment*, 13, 1-2.
- Li, Y., Yan, F., Kang, S., Zhang, C., Chen, P., Hu, Z., Li, C. (2021). Sources and light absorption characteristics of water-soluble organic carbon (WSOC) of atmospheric particles at a remote area in inner Himalayas and Tibetan Plateau. *Atmospheric Research*, 253, 105472.
- López-Caravaca, A., Crespo, J., Galindo, N., Yubero, E., Juárez, N., Nicolás, J.F. (2023). Sources of water-soluble organic carbon in fine particles at a southern European urban background site. *Atmospheric Environment*, 306, 119844.

- Massabò, D., Prati, P. (2021). An overview of optical and thermal methods for the characterization of carbonaceous aerosol. *La Rivista del Nuovo Cimento*, 44, 145–192.
- Mauderly, J.L., Chow, J.C. (2008). Health effects of organic aerosols. *Inhalation Toxicology*, 20, 257-88.
- Megido, L., Negral, L., Castrillón, L., Marañón, E., Fernández-Nava, Y., Suárez-Peña, B. (2016). Traffic tracers in a suburban location in northern Spain: relationship between carbonaceous fraction and metals. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 8669-8678.
- Mészáros, E. (1999). *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Editorial: Akadémiai Kiado.
- Monaci, F., Moni, F., Lanciotti, E., Grechi, D., & Bargagli, R. (2000). Biomonitoring of airborne metals in urban environments: new tracers of vehicle emission, in place of lead. *Environmental Pollution*, 107, 321-327.
- Morakinyo, O.M., Mokgobu, M.I., Mukhola, M.S, Hunter, R.P. (2016). Health Outcomes of Exposure to Biological and Chemical Components of Inhalable and Respirable Particulate Matter. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13, 592.
- Nicolás, J., Galindo, N., Yubero, E., Pastor, C., Esclapez, R., Crespo, J. M. (2008). Aerosol Inorganic Ions in a Semiarid Region on the Southeastern Spanish Mediterranean Coast. *Water Air and Soil Pollution*, 201, 149-159.
- Pio, C.A., Legrand, M., Alves, C.A., Oliveira, T., Afonso, J., Caseiro, A., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Gelencser, A., 2008. Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period. *Atmospheric Environment*, 42, 7530-7543.
- Saffari, A., Hasheminassab, S., Shafer, M.M., Schauer, J.J., Chatila, T.A., Sioutas, C. (2016). Nighttime aqueous-phase secondary organic aerosols in Los Angeles and its implication for fine particulate matter composition and oxidative potential. *Atmospheric Environment*, 133, 112-122.

- Samitier, S. I. (2019). *Niveles y evolución de las partículas ultrafinas del aerosol atmosférico en un entorno suburbano con influencia atlántica.*
- Sisler, J.F., Malm, W.C. (1994). The relative importance of soluble aerosols to spatial and seasonal trends of impaired visibility in the United States. *Atmospheric Environment*, 28, 851-862.
- Tafuro, A., Barnaba, F., De Tomasi, F., Perrone, M.R., Gobbi, G.P. (2006). Saharan dust particle properties over the central Mediterranean. *Atmospheric Research*, 81, 67-93.
- Theodosi, C., Im, U., Bougiatioti, A., Zampas, P., Yenigun, O., Mihalopoulos, N. (2010). Aerosol chemical composition over Istanbul. *Science of The Total Environment*, 408, 2482-2491.
- Thorpe, A., Harrison, R. M. (2008). Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Science of The Total Environment*, 400, 270-282.
- Titos, G., Lyamani, H., Pandolfi, M., Alastuey, A., & Alados-Arboledas, L. (2014). Identification of fine (PM₁) and coarse (PM₁₀₋₁) sources of particulate matter in an urban environment. *Atmospheric Environment*, 89, 593-602.
- Viana, M., Chi, X., Maenhaut, W., Querol, X., Alastuey, A., Mikuška, P., Vecera, Z. (2006). Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain. *Atmospheric Environment*, 40, 2180-2193.
- Viana, M., Maenhaut, W., ten Brink, H.M., Chi, X., Weijers, E., Querol, X., Alastuey, A., Mikuska, P., Vecera, Z., 2007. Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities. *Atmospheric Environment*, 41, 5972-5983
- Witkowska, A., Lewandowska, A. U. (2016). Water soluble organic carbon in aerosols (PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀) and various precipitation forms (rain, snow, mixed) over the southern Baltic Sea station. *Science of the Total Environment*, 573, 337-346.

- Wróbel, A., Rokita, E., & Maenhaut, W. (2000). Transport of traffic-related aerosols in urban areas. *Science of The Total Environment*, 257, 199-211.
- Zhang, J., Qi, A., Wang, Q., Huang, Q., Yao, S., Li, J., Yu, H., Yang, L. (2022). Characteristics of water-soluble organic carbon (WSOC) in PM_{2.5} in inland and coastal cities, China. *Atmospheric Pollution Research*, 13, 101447.

