



Programa de Doctorado en Medio Ambiente y Sostenibilidad

Fuentes y composición química del aerosol en distintos entornos del sureste ibérico y su relación con el potencial oxidativo



Álvaro Clemente María

Directora

Nuria Galindo Corral

Codirector

Eduardo Yubero Funes

Universidad Miguel Hernández de Elche

2023

La presente Tesis Doctoral, titulada “Fuentes y composición química del aerosol en distintos entornos del sureste ibérico y su relación con el potencial oxidativo”, se presenta bajo la modalidad de **tesis por compendio** de las siguientes **publicaciones**:

1. Galindo, N., Yubero, E., Clemente, Á., 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125520>
2. Clemente, Á., Yubero, E., Galindo, N., Crespo, J., Nicolás, J. F., Santacatalina, M., Carratala, A. (2021). *Quantification of the impact of port activities on PM₁₀ levels at the port-city boundary of a Mediterranean city*. Journal of Environmental Management, 281, 111842. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111842>
3. Galindo, N., Clemente, Á., Yubero, E., Nicolás, J. F., Crespo, J. (2021). *PM₁₀ chemical composition at a residential site in the western Mediterranean: estimation of the contribution of biomass burning from levoglucosan and its isomers*. Environmental Research, 110394. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110394>
4. Clemente, Á., Yubero, E., Nicolás, J. F., Caballero, S., Crespo, J., Galindo, N. (2022). *Changes in the concentration and composition of urban aerosols during the COVID-19 lockdown*. Environmental Research, 203, 111788. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111788>
5. Clemente, Á., Gil-Moltó, J., Yubero, E., Juárez, N., Nicolás, J. F., Crespo, J., Galindo, N. (2023). *Sensitivity of PM₁₀ oxidative potential to aerosol chemical composition at a Mediterranean urban site: ascorbic acid versus dithiothreitol measurements*. Air Quality, Atmosphere & Health, 16, 1165–1172. <https://doi.org/10.1007/s11869-023-01332-1>



La Dra. Dña. Nuria Galindo Corral, directora, y el Dr. D. Eduardo Yubero Funes, codirector de la tesis doctoral titulada **“Fuentes y composición química del aerosol en distintos entornos del sureste ibérico y su relación con el potencial oxidativo”**

INFORMAN:

Que D. Álvaro Clemente María ha realizado bajo nuestra supervisión el trabajo titulado **“Fuentes y composición química del aerosol en distintos entornos del sureste ibérico y su relación con el potencial oxidativo.”** conforme a los términos y condiciones definidos en su Plan de Investigación y de acuerdo al Código de Buenas Prácticas de la Universidad Miguel Hernández de Elche, cumpliendo los objetivos previstos de forma satisfactoria para su defensa pública como tesis doctoral.

Lo que firmamos para los efectos oportunos, en Elche, julio de 2023.

Director/a de la tesis

Dra. Dña. Nuria Galindo Corral

Codirector/a de la tesis

Dr. D. Eduardo Yubero Funes





El Dr. D. José Navarro Pedreño, Coordinador del Programa de Doctorado en **Medio Ambiente y Sostenibilidad**.

INFORMA:

Que D. Álvaro Clemente María ha realizado bajo nuestra supervisión el trabajo titulado **“Fuentes y composición química del aerosol en distintos entornos del sureste ibérico y su relación con el potencial oxidativo”** conforme a los términos y condiciones definidos en su Plan de Investigación y de acuerdo al Código de Buenas Prácticas de la Universidad Miguel Hernández de Elche, cumpliendo los objetivos previstos de forma satisfactoria para su defensa pública como tesis doctoral.

Lo que firmo para los efectos oportunos, en Elche, julio de 2023.

Prof. Dr. D. José Navarro Pedreño,
Coordinador del Programa de Doctorado en **Medio Ambiente y Sostenibilidad**.





D. Álvaro Clemente María, autor del trabajo titulado “**Fuentes y composición química del aerosol en distintos entornos del sureste ibérico y su relación con el potencial oxidativo.**” quiere dar las gracias al **Ministerio de Universidades** por la ayuda de **Formación de Profesorado Universitario (FPU18/00081)** concedida y que ha permitido la realización de esta tesis doctoral.



Agradecimientos:

Gracias a Dios por esta vida y por mi familia.

Gracias a mis padres, por vuestro ejemplo y por vuestro sacrificio. Gracias por protegerme, dirigirme y corregirme cuando lo he necesitado. Gracias por vuestro amor incondicional.

Gracias, mamá, por darlo todo por tus hijos. Gracias por todos tus sacrificios, ninguno ha sido en vano. Todos mis logros son por ti.

Gracias, papá por cubrirme las espaldas y estar ahí siempre que lo he necesitado. Tu apoyo ha sido muy importante para mí.

Gracias a mi hermano Guillermo, por todo lo que haces y por ser un ejemplo de disciplina, constancia y esfuerzo.

Gracias a mi abuela Neli, por tu apoyo incondicional todos estos años. Gracias a mi abuela Mari y mi abuelo Ciriaco por vuestro amor y cariño.

Gracias a Ismael y Vicenta por vuestro amor y apoyo.

Gracias, Nuria Galindo y Eduardo Yubero, por haber apostado por mí desde el principio y por todo lo que habéis hecho por mí: por ofrecerme un camino edificante, el de la investigación y la docencia; sin vosotros no habría conseguido la FPU, cualquier agradecimiento es poco; por darme responsabilidad, lo que me ha permitido crecer mucho estos años; por todas las oportunidades que me habéis brindado para formarme y enriquecerme como persona e investigador; por vuestra paciencia y por liderar con el ejemplo; por vuestros ánimos y apoyo y por vuestra fe en mí.

Gracias José Nicolás por toda tu ayuda, tu jovialidad y por los buenos momentos tanto en el laboratorio de prácticas como cuando hemos compartido aficiones.

Gracias Javier Crespo por tu amabilidad, por llevarme en coche a la universidad siempre que lo he necesitado y por las gratas conversaciones a la hora de comer.

Me gustaría agradecer también a Ramón Castañer, Sandra Caballero, Montse Varea y Juan Gil por la amabilidad y el gran trato recibido por vuestra parte.

Gracias Dori y Mila por toda vuestra ayuda y disponibilidad durante mi paso por la UA y con los muestreos del puerto.

Gracias Begoña, por la alegría que siempre traes contigo. Gracias por toda tu ayuda y por los buenos momentos. Sin ti, el depósito de la tesis habría sido mucho más lento y tedioso. Te deseo lo mejor en tu nueva etapa, ya como doctora.

Alba, miro atrás y luego vuelvo al aquí y ahora y sonrío. Ha sido un bonito camino, el de vernos crecer. Mucho ánimo, lo vas a hacer genial.

Dani, los días que has venido a Elche siempre han pasado más rápido. Desde compartir aficiones hasta el dilema de si comprar un segundo bocata o no.... Mucho ánimo con tu tesis.

Nerea, gracias por tu inestimable trabajo en el laboratorio y por insistir en que saliera a almorzar los días que pretendía quedarme recluso. Gracias por escucharme, por los consejos, por la música (no toda), por las risas y por la huella que has dejado.

Quiero dar las gracias también a Noelia, por tu gran labor en el laboratorio, por los almuerzos, las conversaciones y por animarme a cantar más. Ha sido un placer conocerte. Mucho ánimo con la tesis.

También quiero agradecer a Ángela su labor en el laboratorio que, junto a Noelia, me han permitido centrarme estos últimos meses en escribir esta tesis.

Me gustaría también dar las gracias a Víctor, Teresa, Natalia, Sergio, María, Marta, Guillermo, Naila, Javier, Mar y Laura por vuestro paso y ayuda en el laboratorio. Vosotros habéis hecho de este un camino más llevadero y me guardo los buenos momentos que hemos compartido.

Gracias Manuel, nuestro técnico, por los apuros de los que me has sacado y, a pesar de ello, por no huir cada vez que voy a buscarte.

Gracias a mis amigos: Tono, Myriam, Elías, Julia, Yago y Carlos. Por vuestro apoyo y los buenos momentos todos estos años.

Quiero agradecer a Franco Lucarelli, Silvia Nava, Massimo Chiari, Giulia Calzolari y Fabio Giardi vuestra hospitalidad y el gran trato por vuestra parte durante mi visita a Florencia.

Gracias a la gente del IDAEA: a Marco Pandolfi, por recibirme siempre con una sonrisa, por tus consejos y toda tu ayuda. Gracias Rebeca por tu ayuda con los análisis de OC/EC. Gracias, Noemí por sacar tiempo para explicarme como descargar los datos del MPSS. Gracias también a Andrés Alastuey, Mar Viana, Natalia Moreno, Xavi Querol y el resto de gente con la que he tenido el placer de tratar. En especial, gracias a Marjan y Sam por obligarme a salir de la residencia y a María, Quim, Anna, Aina, Marta, Inés, Valeria, Jordina y Angie por hacerme sentir uno más del grupo. Gracias, Jesús por tus consejos y ayuda de cara a la defensa.

Gracias Lucía. Tú eres mi inspiración.

Índice

Resumen	15
Abstract	16
Acrónimos	19
1. Introducción.....	21
1.1. Material particulado atmosférico: definición	21
1.2. Tamaño: fracciones y modas	22
1.3. Fuentes y composición química.....	24
1.4. Efectos	33
1.5. Potencial oxidativo	36
1.6. Confinamiento COVID-19 y calidad del aire.....	37
2. Objetivos y justificación.....	40
3. Materiales y métodos	41
3.1. Localización del estudio	41
3.2. Muestreo.....	41
3.3. Análisis de las muestras	45
3.4. Análisis de datos	53
4. Resultados	62
4.1. <i>PM events and changes in the chemical composition of urban aerosols: A case study in the western Mediterranean</i>	62
4.2. <i>Quantification of the impact of port activities on PM₁₀ levels at the port-city boundary of a Mediterranean city</i>	66
4.3. <i>PM₁₀ chemical composition at a residential site in the western Mediterranean: Estimation of the contribution of biomass burning from levoglucosan and its isomers</i>	71
4.4. <i>Changes in the concentration and composition of urban aerosols during the COVID-19 lockdown</i>	75
4.5. <i>Sensitivity of PM₁₀ oxidative potential to aerosol chemical composition at a Mediterranean urban site: ascorbic acid versus dithiothreitol measurements</i>	78
5. Conclusiones	80
6. Líneas de investigación futuras.....	83
7. Bibliografía	84
8. Anexos	97

Resumen

En las últimas décadas el interés por la caracterización fisicoquímica de los aerosoles atmosféricos se ha incrementado notablemente debido a sus efectos sobre la salud y por su potencial capacidad de alterar el balance radiativo del planeta y, por tanto, afectar al clima.

Un parámetro directamente asociado con las respuestas biológicas que la exposición a partículas atmosféricas induce sobre los organismos vivos es el potencial oxidativo (OP). El OP proporciona más información sobre los posibles efectos adversos de los aerosoles que la concentración másica por sí sola y tiene la ventaja de poder determinarse de forma rápida y económica.

El principal objetivo de esta tesis doctoral es evaluar el impacto de distintas fuentes antropogénicas sobre los niveles y composición química del material particulado atmosférico, así como analizar la relación de algunas de estas fuentes con el potencial oxidativo de muestras de aerosol.

Con tal fin, se han realizado campañas de muestreo de aerosoles en tres emplazamientos con características y predominio de fuentes antropogénicas distintas: 1) Una estación urbana de tráfico situada en Elche, 2) Un emplazamiento ubicado en el límite entre el puerto y la ciudad de Alicante y 3) Una zona suburbana-residencial en el término municipal de Elche. Las muestras han sido posteriormente analizadas para determinar su composición química y los datos han sido tratados mediante procedimientos estadísticos y técnicas como la *Factorización de Matrices Positivas* (PMF) para determinar las variables de las que dependen sus concentraciones y las fuentes de las que proceden.

Con los datos de la campaña de muestreo de larga duración, llevada a cabo en el centro urbano de Elche, se ha evaluado:

- a) La variabilidad estacional de los componentes del PM y la influencia de los principales eventos de contaminación que afectan a los niveles de concentración de partículas en este emplazamiento.
- b) El efecto del confinamiento a causa de la pandemia de COVID-19 sobre la composición y concentraciones de PM_1 y PM_{10} .
- c) La relación entre la composición química del PM y el potencial oxidativo determinado por dos métodos distintos.

En el emplazamiento situado en el puerto de Alicante, se ha cuantificado la contribución del manejo de graneles a los niveles de PM_{10} a los que están expuestos los transeúntes y vecindarios adyacentes.

Por su parte, la campaña de muestreo realizada en una zona residencial-suburbana de Elche ha permitido identificar y cuantificar el aporte de la quema de biomasa a las

concentraciones de PM₁₀ gracias al análisis químico de trazadores específicos como son el levoglucosano y sus isómeros.

En la estación urbana de Elche se observó que la variabilidad estacional tanto de PM₁ como de PM₁₀ está gobernada principalmente por las intrusiones de polvo sahariano y los episodios de contaminación local. Mientras que la composición de las dos fracciones se vio alterada de forma significativa durante el segundo tipo de eventos, las intrusiones solo afectaron de forma notable a la composición de PM₁₀. Por otro lado, el confinamiento impuesto durante primavera de 2020 supuso una reducción del 35 % en los niveles de PM₁₀ y PM₁ respecto a años anteriores. La reducción experimentada por compuestos procedentes del tráfico rodado como EC, Ca, K, Fe, Cu y Ni fue incluso mayor (entre el 40 % y el 80 %).

Por otro lado, el manejo de graneles se identificó como la principal fuente antropogénica de PM₁₀ en el perímetro del Puerto de Alicante, contribuyendo con un 35 % a la concentración promedio de PM₁₀. Además, esta actividad fue la principal responsable de las superaciones de origen antropogénico del valor límite diario (50 µg·m⁻³; Directiva 2008/50/CE).

En el emplazamiento residencial-suburbano, el modelo PMF determinó una contribución de la quema de biomasa de un 8 % a los niveles de PM₁₀ y de un 25 % a los de carbono orgánico (OC). Estos porcentajes se encuentran en el rango inferior de los valores medidos en otras zonas suburbanas de Europa. La causa más probable es que en el área de estudio la quema de madera para calefacción está menos extendida que en otras regiones del norte de Europa, debido a las temperaturas invernales más suaves.

Por último, de entre los dos métodos empleados para la determinación del OP, se ha observado que el ensayo del ditiotreitól (DTT) podría considerarse como un mejor indicador para evaluar la toxicidad de los aerosoles atmosféricos que el del ácido ascórbico (AA), dada su sensibilidad a un mayor rango de componentes del aerosol.

Abstract

In recent decades, interest in the physiochemical characterization of atmospheric aerosols has increased due to their effects on health and their potential ability to alter the radiative balance of the planet and, therefore, affect the climate.

A parameter directly associated with the biological responses that exposure to atmospheric particles induces on living organisms is the oxidative potential (OP). The OP provides more information about the possible adverse effects of aerosols than the mass concentration alone and has the advantage of being able to be determined quickly and cheaply.

The main objective of this doctoral thesis is to assess the impact of different anthropogenic sources on the levels and chemical composition of atmospheric particles and analyzing the relationship between some of these sources and the oxidative potential of aerosol samples.

In order to achieve this, samples have been collected in three locations with different characteristics and predominant sources: 1) A traffic urban station in the city center of Elche, 2) A sampling point in the boundary between the port and the city of Alicante and 3) A suburban-residential area in the municipality of Elche. Next, samples were analyzed to determine its chemical composition. Finally, the obtained data was processed using statistical procedures and techniques such as Positive Matrix Factorization (PMF) to understand the variables on which their concentrations depend and to identify PM sources.

The data from Elche's urban station has allowed to study the following:

- a) The seasonal variability of PM components and the influence of the main pollution events that affect particle levels at this location.
- b) The effect of COVID-19 lockdown on the composition and levels of PM₁ and PM₁₀.
- c) The relationship between the chemical composition of PM and the oxidative potential determined by two different methods.

Moreover, chemical speciation data from samples collected on the boundary between the port and the city of Alicante has been used to quantify the contribution of the handling of bulk materials at the docks to the PM₁₀ levels to which pedestrians and adjacent neighborhoods are exposed.

Finally, an intensive sampling campaign was carried out in a residential-suburban area of Elche in order to identify and quantify the contribution of biomass burning to PM₁₀ levels from levoglucosan and its isomers.

On the one hand, at the Elche urban station, it was observed that the seasonal variability of both PM₁ and PM₁₀ is ruled mainly by Saharan dust outbreaks and local pollution episodes. While the composition of the two fractions is significantly altered during the second type of events, dust intrusions only noticeably affected the composition of PM₁₀. The lockdown of 2020 caused a 35% reduction in the levels of PM₁₀ and PM₁ compared to previous years. The reduction experienced by road traffic species such as EC, Ca, K, Fe, Cu and Ni was even greater (between 40% and 80%).

On the other hand, the handling of bulk materials was identified as the main anthropogenic source of PM₁₀ in the perimeter of the Port of Alicante, contributing 35% of the average concentration of PM₁₀. In addition, this activity was the main cause of anthropogenic exceedances of the daily limit value (50 µg·m⁻³; Directive 2008/50/CE).

In addition, biomass burning was responsible for 8% of the average PM₁₀ and 25% of the OC concentration in the residential area of Elche, as estimated by PMF. Both percentages are in the lower range of values reported in other suburban areas in Europe. The most likely cause is that in the study area, wood burning for heating is less widespread than in other northern European regions, due to milder winter temperatures.

Finally, among the two methods used to determine the OP, it has been observed that the dithiothreitol (DTT) assay could be considered a better indicator to assess the toxicity of atmospheric aerosols than that of ascorbic acid (AA), given its sensitivity to a wider range of aerosol components and sources.

Acrónimos

AA	<i>Ascorbic Acid/</i> Ácido Ascórbico.
BC	<i>Black Carbon/</i> Carbono Negro.
BrC	<i>Brown Carbon/</i> Carbono Marrón.
BVOCs	<i>Biogenic Volatile Organic Compounds/</i> Compuestos biogénicos orgánicos volátiles.
CCN	<i>Cloud Condensation Nuclei/</i> Núcleo de Condensación de Nubes.
CMB	<i>Chemical Mass Balance/</i> Balance Químico de Masa.
D_{ae}	<i>Aerodynamic Diameter/</i> Diámetro Aerodinámico.
DMS	<i>Dimethyl-Sulfide/</i> Sulfuro de Dimetilo.
DTT	<i>Dithiothreitol/</i> Ditiotrietol.
EC	<i>Elemental Carbon/</i> Carbono Elemental.
HPAEC	<i>High Performance Anion-Exchange Chromatography/</i> Cromatografía de Intercambio Aniónico de Alta Resolución.
IC	<i>Ionic Chromatography/</i> Cromatografía Iónica.
MD	<i>Mineral Dust/</i> Polvo Mineral.
OC	Organic Carbon/ Carbono Orgánico.
OM	<i>Organic Matter/</i> Materia Orgánica.
OP	<i>Oxidative Potential/</i> Potencial Oxidativo.
PAD	<i>Pulsed Amperometric Detection/</i> Detección Amperométrica Pulsada.
PAHs	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons/</i> Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.
PBA	<i>Primary Biogenic Aerosol/</i> Aerosol biogénico primario.
PM	<i>Particulate Matter/</i> Material Particulado Atmosférico.
POA	<i>Primary Organic Aerosol/</i> Aerosol Orgánico Primario.
POC	<i>Primary Organic Carbon/</i> Carbono Orgánico Primario.
ROS	<i>Reactive Oxygen Species/</i> Especies reactivas de oxígeno.
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy/</i> Microscopía Electrónica de Barrido.
SIA	<i>Secondary Inorganic Aerosol/</i> Aerosol Secundario Inorgánico.
SOA	<i>Secondary Organic Aerosol/</i> Aerosol Orgánico Secundario.
SOC	<i>Secondary Organic Carbon/</i> Carbono Orgánico Secundario.
SS	<i>Sea Salt/</i> Sal Marina.
S/N	<i>Signal-to-noise ratio/</i> Ratio Señal/Ruido.
VOCs	<i>Volatile Organic Compounds/</i> Compuestos Orgánicos Volátiles.
WSOC	<i>Water-Soluble Organic Carbon/</i> Carbono Orgánico Soluble en Agua

1. Introducción

1.1. Material particulado atmosférico: definición

Desde un punto de vista etimológico, la palabra “aerosol” está compuesta de dos términos: del griego *aero* (aire) y del latín *solutio* (solución) (Calvo *et al.*, 2013). Desde un punto de vista técnico, el concepto de aerosol se define como el conjunto de pequeñas partículas sólidas y líquidas dispersas que se encuentran en suspensión en la atmósfera, a excepción de los hidrometeoros (Gieré y Querol, 2010; Mészáros, 1999). Esta definición incluye tanto la fase dispersa (partículas) como la fase dispersante (aire).

Por otro lado, el concepto de material particulado atmosférico (*particulate matter*, PM), hace referencia exclusivamente a las partículas atmosféricas y no al medio en el que están suspendidas.

Sin embargo, en la literatura científica, el concepto de aerosol se utiliza como sinónimo de material particulado atmosférico (Seinfeld y Pandis, 2016). De igual manera se procederá en este trabajo.

Las partículas atmosféricas tienen gran variedad de tamaños, formas y composición química (Figura 1). Todas estas características están ligadas a su origen: pueden ser emitidas por fuentes naturales o antropogénicas (partículas primarias) o formarse en la misma atmósfera a través de distintos procesos físicoquímicos (partículas secundarias). Estos procesos incluyen la conversión de gas a partícula; la coagulación de partículas primarias; la condensación de vapores sobre núcleos de condensación o por reacciones heterogéneas entre gases y partículas.

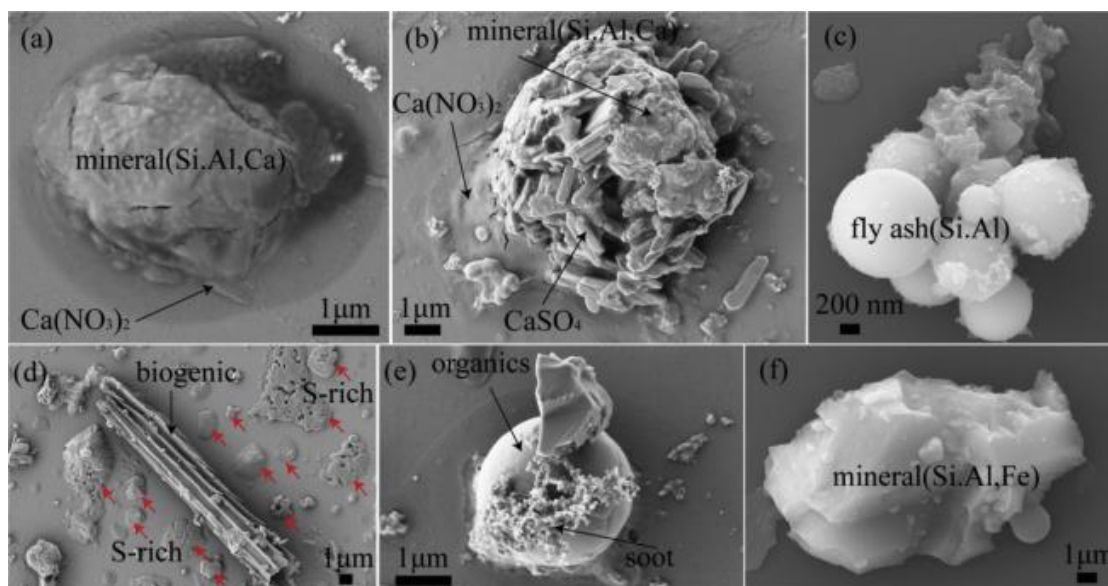


Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) de partículas individuales recogidas en episodios de neblina en la ciudad de Jinan, en el norte de China: a) Partículas minerales recubiertas por $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, b) Partícula compuesta formada por varillas de CaSO_4 y polvo mineral, recubierta por $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, c) Agregado de cenizas volantes, d) Partícula biogénica y partículas secundarias ricas en S (indicadas por flechas rojas), e) Partícula de hollín unida a partícula orgánica primaria esférica y f) Partícula mineral. Figura obtenida de Li *et al.* (2016).

Como se verá en la sección 1.2., el tamaño de las partículas en una propiedad sumamente importante para comprender su comportamiento en la atmósfera. Para poder estudiar la relación entre tamaño y otras propiedades de un conjunto de partículas de formas tan heterogéneas, se utiliza el concepto de diámetro equivalente, el cual permite aproximar el comportamiento de una partícula A de forma irregular al de una partícula esférica B que presenta el mismo valor para un determinado parámetro físico (Hinds, 1999). Un ejemplo de diámetro equivalente es el diámetro aerodinámico (D_{ae}), el cual se define como el diámetro de una partícula esférica de $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ de densidad que presenta la misma velocidad de deposición por acción de la gravedad en aire en calma que la partícula de forma no esférica en cuestión, bajo las mismas condiciones de presión, temperatura y humedad relativa.

Atendiendo a este concepto, puede dividirse al aerosol en ultrafino ($0,001 \mu\text{m} < D_{ae} < 0,1 \mu\text{m}$), fino ($0,1 < D_{ae} < 1 \mu\text{m}$) y grueso ($D_{ae} > 1 \mu\text{m}$). Por un lado, las partículas procedentes de procesos de combustión (vehículos a motor, industrias, quema de biomasa, incendios forestales, etc.) son principalmente ultrafinas y finas. Por otro lado, podemos encontrar aerosoles secundarios dentro de los tres rangos de tamaño. Por último, las partículas producidas y emitidas por procesos mecánicos como la erosión de la corteza terrestre, el oleaje y la explosión de burbujas de aire en la superficie de masas de agua, o el movimiento de materiales de acopio en muelles u obras, son mayoritariamente gruesas.

1.2. Tamaño: fracciones y modas

El tamaño del aerosol determina su comportamiento, su tiempo de residencia en la atmósfera y su capacidad de penetración a través del sistema respiratorio, lo que condiciona su peligrosidad para los seres vivos.

1.2.1. Fracciones

La Directiva 2008/50/CE establece la necesidad de vigilar dos fracciones de tamaño del aerosol: las fracciones PM_{10} y $PM_{2,5}$, debido a sus implicaciones sobre la salud.

Las partículas de la fracción PM_{10} o “fracción torácica” se depositan mayoritariamente en la región traqueobronquial, mientras que las de la fracción $PM_{2,5}$ o “fracción respirable” son capaces de llegar a los alvéolos, pudiendo acceder al sistema circulatorio y distribuirse a otras partes del organismo.

PM_{10} se define como el conjunto de partículas que quedan retenidas en un filtro después de atravesar un cabezal que las selecciona en función de su tamaño, con una eficiencia de corte del 50% para partículas de $10 \mu\text{m}$ de diámetro aerodinámico. Esto quiere decir que, de las partículas de $10 \mu\text{m}$ de diámetro presentes en suspensión en el aire ambiente, el 50% llega al filtro y pasa a formar parte de la muestra de PM_{10} , mientras que el otro 50% queda retenido en el cabezal. Una definición equivalente puede hacerse para $PM_{2,5}$ o cualquier otra fracción, cambiando el diámetro de corte en cada caso. Estas fracciones de tamaño se expresan en unidades de masa de partículas por volumen de aire ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

La Directiva 2008/50/CE establece un valor límite diario de $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para PM_{10} que no debe ser superado más de 35 veces al año, permitiendo descontar aquellos casos en los

que pueda demostrarse que la superación se debió a fuentes naturales. Además, este documento establece un valor límite anual de $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para PM_{10} y de $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para $\text{PM}_{2,5}$.

1.2.2. Distribución de tamaños

El aerosol abarca un rango de tamaños de varios órdenes de magnitud, desde unos pocos nanómetros hasta varias decenas de micrómetros. En la Figura 2, pueden observarse las principales modas de tamaño.

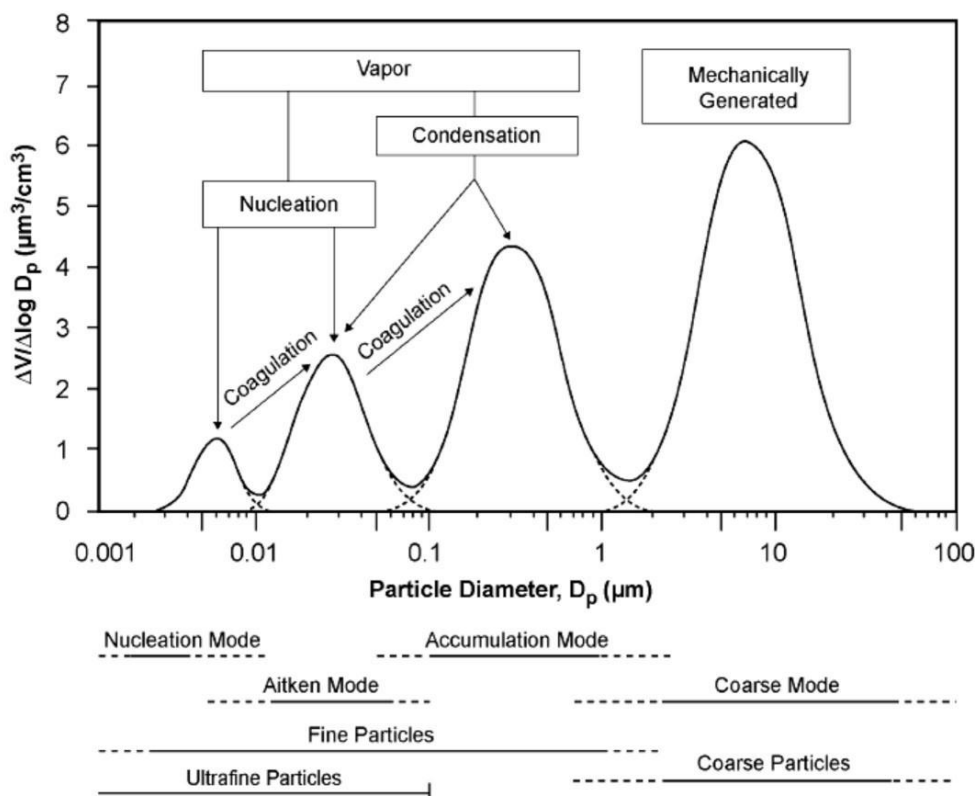


Figura 2. Principales modas de tamaño del aerosol y procesos que las originan. Se representa el diámetro de partícula frente a la concentración volumétrica de aerosol. Obtenida de Araujo y Nel (2009).

Las principales modas de tamaño del aerosol son las siguientes:

a) Nucleación

Las partículas de la moda de nucleación ($0,001 \mu\text{m} < D_{ae} < 0,025 \mu\text{m}$) se forman principalmente por nucleación homogénea a partir de gases o vapores de baja volatilidad.

b) Aitken

Las partículas Aitken ($0,025 \mu\text{m} < D_{ae} < 0,1 \mu\text{m}$) se originan principalmente por dos mecanismos: 1) Condensación de vapores, liberados en procesos de combustión a altas temperaturas, sobre partículas preexistentes o 2) Coagulación de partículas de la moda nucleación.

Ambas modas pertenecen al rango de partículas ultrafinas, las cuales se ven afectadas por difusión Browniana, y su principal sumidero es la coagulación para dar lugar a aerosoles de mayor tamaño. Además, aunque predominan en cuanto a número de partículas, apenas contribuyen a las concentraciones en masa del aerosol debido a su pequeño tamaño (Seinfeld y Pandis, 2006).

c) Acumulación

Por encima de las partículas ultrafinas encontramos la moda de acumulación ($0,1 \mu\text{m} < D_{ac} < 1 \mu\text{m}$). Estas partículas pueden tener un origen primario o secundario. En este último caso pueden generarse en la atmósfera por coagulación de partículas de menor tamaño o por aumento de tamaño de partículas por condensación. Además, son las que presentan una mayor vida media en la atmósfera de todas las modas (Anastasio y Martin, 2001) debido a que no se ven afectadas ni por la difusión Browniana ni presentan una velocidad de caída apreciable por acción de la gravedad. Su único sumidero eficiente es la deposición húmeda. Es por ello que tienden a acumularse.

Aunque su contribución al número de partículas es pequeña (5%), son las principales contribuyentes al área superficial del aerosol y contribuyen de forma notable a la concentración másica (50%; Finlayson-Pitts y Pitts Jr., 1999) y al volumen de partículas (Figura 2).

d) Gruesa

Por último, las partículas de la moda gruesa ($D_{ac} > 1 \mu\text{m}$) tienen mayoritariamente un origen primario, siendo emitidas principalmente por procesos mecánicos (polvo mineral, aerosol marino, restos de vegetación o emisiones volcánicas). Su principal sumidero es la deposición seca ya que, debido a su mayor tamaño y masa, se ven afectadas por la acción de la gravedad.

Las partículas gruesas representan una fracción pequeña en cuanto a número de partículas, pero son las principales contribuyentes a las concentraciones másicas (Seinfeld y Pandis, 2006) y volumétricas (Figura 2) del aerosol.

1.3. Fuentes y composición química

Tanto las propiedades físicas como la composición química del material particulado están condicionadas en gran medida por su origen. Las partículas primarias pueden ser emitidas a la atmósfera por fuentes naturales o antropogénicas, contribuyendo mucho más las primeras al volumen total de emisiones globales (Figura 3). Los principales tipos de partículas primarias de origen natural son: el aerosol marino, el polvo mineral terrestre, las cenizas volcánicas y las partículas biogénicas. También deben tenerse en cuenta los aerosoles secundarios formados a partir del SO_2 de origen volcánico o de los NO_x generados por rayos. Sin embargo, estas últimas son minoritarias frente a las partículas naturales primarias.

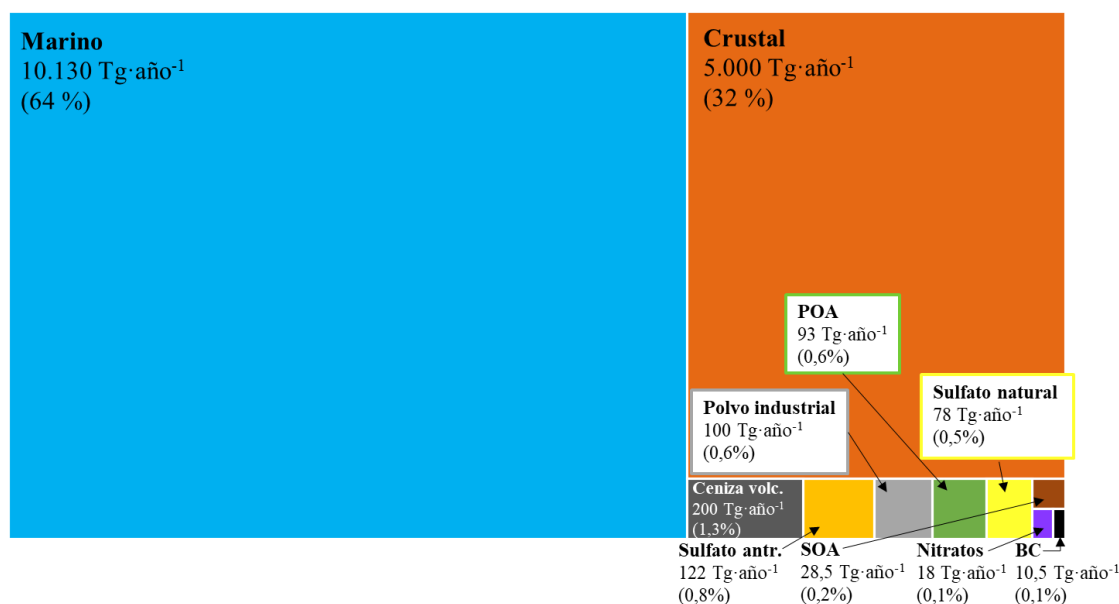


Figura 3. Estimaciones de los flujos de los principales tipos de aerosol primario y secundario expresados como fracciones del área de un rectángulo. Se incluyen el aerosol orgánico primario (*Primary Organic Aerosol*, POA) y el secundario (*Secondary Organic Aerosol*, SOA). Datos obtenidos de Andreae y Rosenfeld (2008) salvo los datos de polvo mineral que proceden de Kok *et al.* (2021a) y los de cenizas volcánicas que proceden de Durant *et al.* (2010). Figura adaptada de Gieré y Querol (2010).

Por otro lado, a escala local y regional, fuentes antropogénicas como el tráfico rodado, actividades industriales, las quemadas agrícolas, actividades de construcción o demolición o el movimiento de graneles en entornos portuarios pueden convertirse en los principales contribuyentes a los niveles de partículas, por encima de las fuentes naturales mencionadas. Además, a diferencia del aerosol de origen natural, las partículas secundarias formadas a partir de precursores gaseosos de origen antropogénico sí suponen un porcentaje importante del total de emisiones antropogénicas (Seinfeld y Pandis, 2006).

A continuación, se describen los principales tipos de aerosol de origen natural:

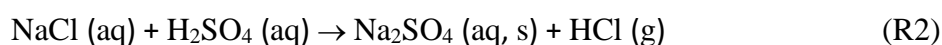
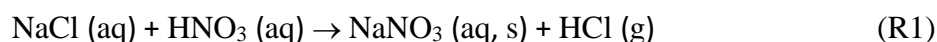
1.3.1. Aerosol marino

Se estima que el aerosol marino es el principal contribuyente al volumen de emisiones globales de partículas atmosféricas (Andreae y Rosenfeld, 2008; Calvo *et al.*, 2013). Aunque se trata de partículas mayoritariamente primarias, también incluye las partículas secundarias formadas a partir de precursores gaseosos emitidos por procesos biológicos. Entre estos precursores destaca el sulfuro de dimetilo (*Dimethyl-Sulfide*, DMS) emitido por el fitoplancton, la principal fuente de sulfato secundario en regiones oceánicas (Calvo *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2011).

La explosión de burbujas en la superficie de mares y océanos es el principal mecanismo de emisión del aerosol marino primario, aunque su producción también depende directamente de la velocidad del viento. Las partículas emitidas son principalmente gruesas (Alves *et al.*, 2007b). Navarro-Selma *et al.* (2022) observaron en los principales iones de origen marino (Na^+ , Cl^- y Mg^{2+}), una moda gruesa con un diámetro promedio de $\sim 4 \mu\text{m}$ que explicaba el 80% de las concentraciones de sodio y magnesio y el 50%

del cloruro. Por otro lado, las modas submicrométricas de estos iones contribuían aproximadamente 10-15% de sus masas. Esta fracción fina de aerosol marino es de gran interés debido a su efecto directo e indirecto sobre el balance radiativo terrestre (Quinn *et al.*, 2002) y a su capacidad de ser transportadas a largas distancias (Pósfai y Molnár, 2000).

Desde el punto de vista químico, los principales componentes del aerosol marino primario son Na^+ y Cl^- , acompañados de menores cantidades de Mg^{2+} , SO_4^{2-} y K^+ . Sin embargo, al reaccionar con gases como ácido nítrico o ácido sulfúrico, parte del cloruro pasa a fase gaseosa en forma de HCl, lo que supone una disminución de la ratio Cl^-/Na^+ y la formación de aerosoles secundarios de NaNO_3 (R1) y Na_2SO_4 (R2) (Kouyoumdjian y Saliba, 2006).



Este “envejecimiento” del aerosol marino es un fenómeno frecuente durante la época estival, especialmente en la cuenca mediterránea occidental, debido a la mayor disponibilidad de especies ácidas en la atmósfera y la recirculación continua de masas de aire favorecida por el régimen de brisas (Millán *et al.*, 1997).

1.3.2. Polvo mineral

La erosión de la corteza terrestre por acción del viento es la segunda fuente más importante de aerosol a escala global, con $5.000 \text{ Tg}\cdot\text{año}^{-1}$ (Kok *et al.*, 2021a; Figura 3).

El aerosol de origen mineral juega un papel clave a escala global: absorbe y dispersa radiación, afectando al balance radiativo terrestre (Sokolik y Toon, 1996); influye en la formación de nubes y en el ciclo hidrológico (Yoshioka *et al.*, 2007; Mamun *et al.*, 2021); su emisión conlleva la pérdida de suelo y favorece la desertificación de la superficie emisora (Ravi *et al.*, 2011), a la vez que su deposición aporta nutrientes limitantes para la producción primaria en ecosistemas marinos (Martin *et al.*, 1991) y terrestres (Chadwick *et al.*, 1999). Además, influye en la química de la troposfera (Sullivan *et al.*, 2007) y afecta a la salud humana (Prospero, 1999).

El principal mecanismo de emisión de polvo mineral desde la corteza terrestre a la atmósfera es la saltación eólica (Kok *et al.*, 2012). Al superarse una determinada velocidad umbral de viento, las partículas de entre $\sim 70\text{-}500 \mu\text{m}$, son aceleradas y levantadas del suelo, siguiendo una trayectoria balística a través del aire, para finalmente regresar a la superficie, impactando sobre ella y favoreciendo la emisión de otras partículas por salpicadura (Figura 4).

Este “bombardeo” del suelo por parte de las partículas saltadoras tiene dos efectos: 1) debilita las fuerzas cohesivas de los agregados minerales presentes en superficie, favoreciendo su disgregación y 2) propulsa hacia el aire partículas de diversos diámetros.

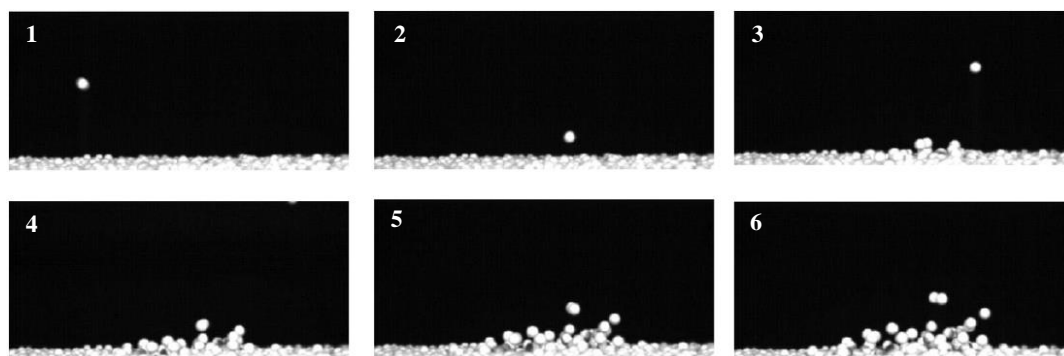


Figura 4. Saltación eólica de partículas de polvo mineral. Obtenido de Kok *et al.* (2012).

De entre las partículas emitidas por los impactos, las de menor diámetro ($D_{ac} < 20 \mu\text{m}$), serán arrastradas por el viento, permaneciendo en suspensión y pudiendo ser transportadas a largas distancias. Otras, de mayor tamaño, irán “saltando” y rebotando sobre la superficie, emitiendo nuevas partículas con cada impacto.

Las regiones desérticas del planeta son las principales fuentes de polvo mineral a la atmósfera: el norte de África contribuye un 50% a las emisiones globales de este tipo de aerosol, debido a la presencia del Desierto del Sáhara; Asia aporta un 40%, tres cuartos proceden de Oriente Medio (península arábiga) y Asia Central y un cuarto de Asia Oriental (Desierto de Gobi y Takamaklán); el 10% restante procede de América del Norte y de las zonas áridas de Australia (Kok *et al.*, 2021b). También son fuentes de polvo mineral los lechos lacustres secos y los suelos de regiones semiáridas (Calvo *et al.*, 2013).

La cuenca mediterránea occidental y, en concreto, el sureste de la península ibérica se ven especialmente afectados por el transporte de polvo desde el norte de África debido a su proximidad geográfica (Galindo *et al.*, 2008; Galindo *et al.*, 2017). Al año, entre un 22% y un 26% de los días se ven afectados por intrusiones saharianas (Huerta-Viso *et al.*, 2020). Por otro lado, estos eventos contribuyen aproximadamente un 18-25% a las concentraciones promedio anuales de PM_{10} en las estaciones de fondo regionales en este sector de la Península (López-Caravaca *et al.*, 2021).

Aluminosilicatos, cuarzo, calcita, dolomita, yeso y óxidos de hierro son algunos de los componentes habituales de la corteza terrestre. Por tanto, elementos como Si, Al, K, Ca, Fe, Ti, Mg o Mn abundan en las partículas emitidas por la erosión de suelos y rocas. Sin embargo, su composición concreta está ligada a las características específicas del sustrato del que proceden, presentando gran variabilidad espacial.

En la zona de estudio, los suelos son predominantemente calcáreos (Galindo *et al.*, 2017; Zornoza *et al.*, 2008) lo que, junto con la aridez del área de estudio, se traduce en una significativa contribución de la resuspensión de polvo mineral local a los niveles atmosféricos de PM_{10} , siendo el calcio el principal elemento asociado a esta fuente (Galindo *et al.*, 2018).

Por su parte, el polvo procedente del norte de África está enriquecido en hierro y especialmente en titanio, siendo este el principal trazador de este tipo de eventos (Galindo *et al.*, 2017; Galindo *et al.*, 2018).

Nicolás *et al.* (2008) fueron capaces de distinguir entre la contribución del polvo mineral local y el procedente del norte de África a la fracción PM_{10} . En días afectados

por calima, la contribución del polvo sahariano al valor diario de PM₁₀ era de entre el 5% y el 40%. Además, estos eventos fueron responsables del 50% de las superaciones del valor límite diario de PM₁₀ (50 µg·m⁻³; Directiva 2008/50/CE) durante el periodo de estudio.

1.3.3. Emisiones volcánicas

Las erupciones volcánicas son una fuente natural importante de gases (H₂O, CO₂, SO₂ y HCl), aerosoles primarios, en forma de cenizas (Figura 3) y de aerosoles secundarios de sulfato a la atmósfera (Calvo *et al.*, 2013). Dependiendo de la intensidad de la erupción, estos pueden ser inyectados en la troposfera, con tiempos de residencia de semanas, o a la estratosfera, pudiendo permanecer en suspensión años.

Las emisiones volcánicas de aerosoles a la troposfera suponen un obstáculo importante para la aviación aérea y su deposición puede provocar el colapso de infraestructuras y contaminar recursos hídricos, con el riesgo para la salud y las pérdidas económicas que ello conlleva. No obstante, su deposición sobre ecosistemas marinos incrementa la producción primaria de los mismos, a través del aporte de hierro al fitoplancton, potenciando su papel como sumideros de CO₂ atmosférico (Duggen *et al.*, 2009). Se estima que los flujos de cenizas y de SO₂ de origen volcánico hacia la troposfera son de 200 Tg·año⁻¹ y de 5-10 Tg·año⁻¹, respectivamente (Durant *et al.*, 2010; Mather *et al.*, 2003).

Desde un punto de vista químico, la composición elemental de las cenizas comparte similitudes con el polvo mineral (Al, Si, Ca, K, Ti, Mn y Fe) pero pueden estar enriquecidas en metales de transición como Cu y Zn y elementos de elevada toxicidad como Cd y Ni (Durant *et al.*, 2010; Martin *et al.*, 2009). Además, la presencia de sílice cristalina y la capacidad de estas partículas de transportar halógenos adsorbidos (Delmelle *et al.*, 2005), incrementa su potencial toxicidad para la salud animal y humana.

1.3.4. Aerosol biogénico

Dentro de este grupo se incluye el aerosol biogénico primario (*Primary Biogenic Aerosol*, PBA), que puede estar constituido por microorganismos (virus, bacterias, arqueas, cianobacterias, etc.) o por esporas o fragmentos de hongos, polen y restos o excreciones de plantas o animales (Després *et al.*, 2012). Las partículas formadas por microorganismos o biomoléculas excretadas por plantas y animales suelen tener diámetros inferiores a 10 µm, mientras que las esporas o el polen pueden alcanzar diámetros de hasta 100 µm (Pöschl, 2005). Es importante remarcar que el PBA representa una fracción importante del aerosol orgánico primario (*Primary Organic Aerosol*, POA), pero no la única, ya que los procesos de combustión también emiten este tipo de partículas (Kanakidou *et al.*, 2005).

Se estima que las emisiones globales de PBA oscilan entre 56 y 1000 Tg·año⁻¹ (Calvo *et al.*, 2013; Jaenicke, 2005; Penner, 1995). Algunas moléculas propuestas como trazadores químicos de este tipo de aerosol son: fosfolípidos (Womiloju *et al.*, 2003) o polioles como el manitol y arabitol usados como biomarcadores de aerosol fúngico (Bauer *et al.*, 2008; Lau *et al.*, 2006).

También se incluyen en este grupo los aerosoles orgánicos secundarios (*Secondary Organic Aerosols*, SOA) formados a partir de compuestos orgánicos volátiles de origen biológico (*Biological Volatile Organic Compounds*, BVOCs) como los terpenos o isoprenoides emitidos por la vegetación (Calvo *et al.*, 2013). Se estima que la oxidación de BVOCs es la principal fuente de SOA a la atmósfera a escala global, con emisiones de entre 12 y 70 Tg·año⁻¹ (Hallquist *et al.*, 2009).

Las principales fuentes antropogénicas de aerosoles atmosféricos son:

1.3.5. Tráfico

El tráfico rodado es la principal fuente de material particulado en ambientes urbanos, tanto primario como secundario (Calvo *et al.*, 2013). Pueden distinguirse dos tipos de emisiones: las de los tubos de escape y las que se derivan de procesos mecánicos. Aunque se estima que ambas contribuyen con porcentajes similares al total de emisiones de tráfico (Querol *et al.*, 2004), solo existen regulaciones para las primeras.

Las partículas emitidas por los tubos de escape proceden de la combustión de carburantes fósiles y son principalmente ultrafinas ($D_{ac} < 0,1 \mu\text{m}$). Pueden ser primarias (hollín o agregados carbonosos emitidos por la combustión incompleta de los combustibles) o secundarias (por conversión de gas a partícula o condensación de vapores o compuestos semi-volátiles) (Pérez *et al.*, 2010). Las emisiones de partículas de vehículos diésel son entre 10-100 veces superiores a las de gasolina (Calvo *et al.*, 2013; Kittelson, 1998).

Estas partículas están formadas principalmente por carbono orgánico (*Organic Carbon*, OC) y por hollín, al cual suele referirse de dos formas: carbono elemental (*Elemental Carbon*, EC), cuando se determina por métodos termo-ópticos o carbono negro (*Black Carbon*, BC) cuando se determina por métodos exclusivamente ópticos. EC y BC, a pesar de hacer referencia al mismo contaminante, no son intercambiables, pues sus métodos de determinación se basan en propiedades distintas del aerosol (Liu *et al.*, 2022).

Por otro lado, procesos mecánicos como el desgaste de frenos y neumáticos, la abrasión del pavimento y la resuspensión del polvo de la calzada emiten principalmente partículas gruesas.

El desgaste de frenos emite partículas enriquecidas en Fe, Cu, Ba y Sb. La abrasión de los neumáticos libera gran variedad de compuestos orgánicos y su principal trazador inorgánico es el Zn. La erosión de la calzada y la resuspensión de polvo favorecida por el paso de los vehículos emiten al aire una mezcla de polvo de origen terrestre y de partículas procedentes del desgaste de componentes de vehículos ya mencionados, por lo que su composición está ligada a las características geológicas del área de estudio en cuestión (Thorpe y Harrison, 2008; Grigoratos y Martini, 2015).

Mención especial requiere el transporte marítimo. Este sector contribuye con un 16% a las emisiones globales de SO₂, precursor de aerosoles secundarios de sulfato, y también emite NO_x y partículas carbonosas (Corbett y Fischbeck, 1997). V y Ni se emplean como trazadores de las emisiones asociadas a la combustión de fueloil, combustible habitual de grandes embarcaciones como buques y cruceros (Pandolfi *et al.*, 2010).

1.3.6. Combustión

En el apartado anterior se ha introducido la combustión de diésel y gasolina en el sector transporte y la de fueloil como combustible de barcos. En este apartado se centra la atención en otros procesos de combustión importantes dentro de las emisiones globales antropogénicas de partículas. Todas ellas, tanto las fuentes de combustión móviles como fijas, son fuentes importantes de PM_{2,5}, especialmente en ambientes urbanos (Lighty *et al.*, 2000).

a) Carbón

Empleado como combustible en centrales termoeléctricas, pero también en hogares como fuente de calefacción, la combustión de carbón emite a la atmósfera cantidades importantes de SO₂, hidrocarburos aromáticos policíclicos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, PAHs) y de material particulado rico en OC, EC y en metales como Hg, As, Cr, Cd, Pb, Sb y Zn (Chow y Watson, 2002; Xu *et al.*, 2011).

El uso residencial de carbón es una fuente de contaminación muy importante en países en desarrollo y en China (Calvo *et al.*, 2013). Los aerosoles secundarios de sulfato formados a partir del SO₂ emitido por la combustión de carbón pueden llegar a ser los principales contribuyentes a los niveles de PM_{2,5} en ciertas zonas, como observaron Yu *et al.* (2013) en Beijing.

b) Biomasa

La quema de biomasa puede ser tanto una fuente de contaminación antropogénica (calefacción residencial, quemas agrícolas, etc.) como natural (incendios forestales). Se estima que esta fuente contribuye con ~38 Tg·año⁻¹ de PM_{2,5} a escala global (Alves *et al.*, 2011b) y el volumen y características de las emisiones están ligadas al tipo de combustible y su contenido en humedad, las condiciones de combustión (con o sin llama) y a la meteorología.

Entre el 80-90% de las partículas emitidas por esta fuente son submicrométricas (Alonso-Blanco *et al.*, 2012) y, de ellas, la práctica totalidad pertenecen a la moda de acumulación. El 10-20% restante pertenece a la fracción gruesa ($D_{ae} > 1 \mu\text{m}$) y se corresponde con cenizas y fragmentos de combustible sin quemar (Calvo *et al.*, 2013).

El aerosol generado por la combustión de biomasa es rico en compuestos de carbono, principalmente OC, haciendo que la ratio OC/EC para esta fuente sea mayor que para el tráfico rodado. También destaca una pequeña fracción inorgánica formada por sales solubles de potasio y sulfato (Kondo *et al.*, 2011, Pio *et al.*, 2008). De hecho, el potasio soluble (K⁺) se ha utilizado tradicionalmente como trazador de la quema de biomasa. Sin embargo, dado que puede ser aportado por otras fuentes como la corteza terrestre (Pachón *et al.*, 2013), suelen utilizarse otros compuestos como levoglucosano, manosano y galactosano, que presentan mayor especificidad. Estos anhidroazúcares se generan durante la pirólisis de la celulosa y hemicelulosa a temperaturas superiores a 300 °C (Vincenti *et al.*, 2022).

c) Basura

La quema de basura es una fuente importante de partículas en entornos urbanos y rurales, pero existe una gran incertidumbre en cuanto al volumen de emisiones debido al carácter ilegal de esta práctica. En cualquier caso, se cree que al menos $500 \text{ Tg}\cdot\text{año}^{-1}$ de C pueden ser emitidos a la atmósfera por esta actividad (Calvo *et al.*, 2013; Forster *et al.*, 2007).

La gran variabilidad en la composición del combustible (biomasa, plástico, papel, textiles, vidrios, gomas, pieles, metales, etc.) hace que su combustión libere al aire compuestos muy tóxicos como dioxinas (Lemieux *et al.*, 2000).

Además de OC y EC, a diferencia de la quema de biomasa, destacan el Sb y el Cl (procedente del PVC) como trazadores del aerosol procedente de esta práctica (Calvo *et al.*, 2013; Christian *et al.*, 2010).

1.3.7. Industrias

Existe una gran variedad de actividades industriales (química, automoción, metalúrgica, construcción, energética, etc.) y el volumen de emisiones de material particulado y su composición están ligados al proceso productivo, las materias primas empleadas y las medidas implementadas para reducir las emisiones. Se dejan fuera de este apartado las emisiones industriales asociadas a procesos de combustión por haberse abordado ya en el apartado anterior.

Algunas industrias como la cerámica, las fábricas de cemento y aquellas que involucran actividades mineras o de extracción de roca, generan cantidades importantes de partículas primarias, tanto durante la obtención y transporte de la materia prima como durante la producción (Calvo *et al.*, 2013; Sánchez de la Campa *et al.*, 2010). En este tipo de actividades, las emisiones fugitivas debidas al transporte de materiales pulverulentos por el viento son importantes y se corresponden principalmente con partículas gruesas ($D_{ae}\sim 7 \mu\text{m}$; Csavina *et al.*, 2011). Por ejemplo, las operaciones de carga y descarga de graneles en puertos de mercancías y el acopio de materiales en los muelles, pueden contribuir de forma notable a los niveles de PM_{10} (Alastuey *et al.*, 2007) y ser una causa importante de superación del valor límite diario ($50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; Directiva 2008/50/CE).

Por su parte, las actividades de fundición emiten principalmente partículas dentro de la moda de acumulación ($D_{ae}\sim 0,3 \mu\text{m}$; Csavina *et al.*, 2011). La industria metalúrgica del hierro y el acero emite partículas ricas en Fe, Zn, Mn, Pb y Cr, mientras que las metalúrgicas no férricas emiten más As, Cd, Cu, Zn y Pb (Nriagu y Pacyna, 1998).

Otras actividades industriales, como la producción de fritas cerámicas, se caracteriza por la emisión de elementos traza como As, Pb, Zn, Zr, Tl y Cs (Minguillón *et al.*, 2007) y la de pigmentos, por Ni, Cr y Mo (Viana *et al.*, 2006), mientras que las partículas emitidas al aire por la industria petroquímica están enriquecidas en V, Ni, La, Co y Cs (Querol *et al.*, 2007).

En cualquier caso, queda patente la importancia de la determinación de la composición elemental del aerosol, en concreto de su contenido en metales traza, ya que, aunque

minoritarios en masa, son clave para la identificación del tipo de actividad industrial emisora y algunos de ellos son altamente tóxicos.

1.3.8. Aerosoles secundarios

Las principales especies inorgánicas de origen secundario en la atmósfera son: sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-) y amonio (NH_4^+).

El sulfato, aunque también puede tener un origen primario (aerosol marino, resuspensión de polvo de la corteza terrestre...), procede mayoritariamente de la oxidación del dióxido de azufre (SO_2) emitido tanto por fuentes naturales (volcanes) como antropogénicas (combustión de carbón). El SO_2 es oxidado en la atmósfera, principalmente en fase acuosa, al reaccionar con H_2O_2 u O_3 , pero también puede ser oxidado en fase gaseosa por radicales $\text{HO}\cdot$ (Behera *et al.*, 2013, Nicolás *et al.*, 2009). El ácido sulfúrico resultante puede ser neutralizado por amoníaco gaseoso (NH_3) para dar lugar a partículas de sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), las cuales se encuentran principalmente dentro de la moda de acumulación ($0,1 \mu\text{m} < D_{\text{ae}} < 1 \mu\text{m}$) (Galindo *et al.*, 2013).

En atmósferas con elevada concentración de calcio (p.ej.: CaCO_3) o de sodio (p. ej.: NaCl), el ácido sulfúrico puede ser neutralizado por estos elementos para formar partículas secundarias gruesas de CaSO_4 o Na_2SO_4 , respectivamente (Calvo *et al.*, 2013).

El nitrato en la atmósfera también tiene un origen predominantemente secundario, siendo su principal precursor los óxidos de nitrógeno (NO_x). Estos proceden mayoritariamente de la combustión de carburantes fósiles a elevadas temperaturas, principalmente por el tráfico rodado. La oxidación homogénea de los NO_x en la atmósfera conduce a la formación de HNO_3 gaseoso, el cual puede reaccionar con NH_3 para dar lugar a partículas finas de nitrato de amonio (NH_4NO_3), o con aerosoles de origen marinos o terrestre para dar lugar a partículas gruesas de NaNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Por tanto, el nitrato atmosférico presenta picos tanto en la moda de acumulación como en la moda gruesa (Galindo *et al.*, 2013).

Por su parte, el amonio presente en el aerosol procede del amoníaco (NH_3), el cual es emitido principalmente en actividades ganaderas y agrícolas (p. ej.: aplicación de fertilizantes nitrogenados), pero también por la actividad microbiológica en suelos y ecosistemas marinos, actividades industriales, quema de biomasa o vehículos a motor (Behera *et al.*, 2013). Este gas alcalino suele ser el factor limitante en las reacciones de formación de sulfato y nitrato de amonio a partir de sus precursores gaseosos en la atmósfera (Davidson *et al.*, 2005, Takahama *et al.*, 2004).

Por último, cabe recordar que una fracción importante del aerosol secundario atmosférico es orgánica. Es necesario mencionar en este apartado de nuevo el concepto de SOA, el cual hace referencia a los aerosoles formados en la atmósfera a partir de compuestos orgánicos volátiles (*Volatile Organic Compounds*, VOCs) a través de distintos procesos físicoquímicos (oxidación o condensación, principalmente) (Hallquist *et al.*, 2009). Como se comentó anteriormente, a escala global, los VOCs biogénicos (BVOCs) son los precursores mayoritarios del aerosol orgánico secundario, siendo el isopreno el precursor principal. Sin embargo, a escala local, y en función de las

condiciones meteorológicas, los VOCs de origen antropogénico pueden contribuir más que los naturales a los niveles de aerosol secundario. Huang *et al.* (2014) determinaron que en Shangai y Beijing, los VOCs procedentes de la combustión de carburantes fósiles contribuyeron en un 45-65% a la masa de SOA debido a la importante emisión por parte del tráfico rodado y a la combustión de carbón. Por otro lado, en ciudades como Guangzhou y Xi'an, los VOCs procedentes de la quema de biomasa y, en menor medida, los BVOCs, contribuyeron en un 65-85% a la masa de SOA.

1.4. Efectos

1.4.1. Salud

Los efectos sobre la salud del material particulado atmosférico están condicionados por su tamaño y por su composición química. El tamaño del aerosol determina su potencial para penetrar a través del sistema respiratorio y su capacidad de transportar compuestos potencialmente tóxicos adsorbidos hacia el interior del organismo (Pandey, 2013).

Los principales mecanismos de toxicidad del aerosol son (Kim *et al.*, 2015; Pöschl, 2005):

- a) Generación de radicales libres y estrés oxidativo.
- b) Inflamación.
- c) Mutagenicidad, genotoxicidad y carcinogenicidad.
- d) Alteración de la respuesta del sistema inmune frente a alérgenos.

Los metales de transición como Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu o Zn y compuestos orgánicos como PAHs o quinonas, son los principales componentes de las partículas atmosféricas responsables de la generación de radicales libres en el interior de los organismos vivos. Por otro lado, los mismos PAHs, los compuestos aromáticos nitroderivados, semimetales como el As y metales como Cd, Cr (VI) y Ni son los principales agentes carcinogénicos presentes en el aerosol.

Algunos de los efectos sobre la salud ligados a la exposición a partículas son (Feng *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2015):

- a) Efectos sobre el sistema respiratorio:
 - Inflamación de las vías respiratorias.
 - Disminución de la función pulmonar.
 - Promoción y/o exacerbación de asma, bronquitis crónica y enfermedad pulmonar obstructiva crónica.
 - Debilitamiento de los mecanismos de defensa del sistema respiratorio frente a infecciones (p. ej.: daño o apoptosis de macrófagos alveolares).
 - Cáncer de pulmón.
- b) Efectos cardiovasculares (Partículas PM_{2.5} o más finas):
 - Alteración de la frecuencia cardiaca.
 - Promoción de arteriosclerosis e hipertensión.
 - Promoción de cambios en el tejido cardiaco y alteración de su función.

c) Otros efectos:

- Inducción/exacerbación de diabetes mellitus.
- Nacimientos prematuros, disminución del peso de neo-natos y mortalidad neonatal y post-neonatal.
- Incremento de la mortalidad por causas respiratorias y cardiovasculares.

1.4.2. Balance radiativo y ciclo hidrológico

Los aerosoles son capaces de influir sobre el balance radiativo terrestre de forma directa o indirecta. El forzamiento radiativo directo se basa en la capacidad de las partículas atmosféricas de dispersar y/o absorber la radiación procedente del Sol o la emitida por la superficie terrestre. El forzamiento radiativo indirecto está relacionado con su capacidad de actuar como núcleos de condensación de nubes (*Cloud Condensation Nuclei*, CCN) y de modificar sus propiedades microfísicas. A través de estos mecanismos, el material particulado es capaz de afectar al clima terrestre y al ciclo hidrológico.

Cuando un aerosol dispersa más radiación de la que absorbe, su efecto neto sobre el clima es de enfriamiento, pues refleja hacia el espacio la radiación solar incidente, evitando que se calienten tanto la superficie terrestre como la atmósfera. Por el contrario, cuando un aerosol absorbe más radiación de la que dispersa, si bien evita que la radiación absorbida llegue a la superficie, favorece un calentamiento de la atmósfera y contribuye a la retención de radiación infrarroja emitida por la corteza terrestre. Además, este calentamiento de la atmósfera puede llevar a la evaporación de nubes y al aumento de radiación incidente sobre la superficie del planeta (Hansen et al., 2000).

Los principales componentes del aerosol capaces de absorber radiación son el *Black Carbon* (BC), el *Brown Carbon* (BrC), que es la fracción de carbono orgánico capaz de absorber luz, y los óxidos de hierro (goethita, hematita y magnetita) que forman parte del polvo mineral. Sin embargo, la mayoría de aerosoles que no contienen ni BC ni BrC, apenas absorben radiación, por lo que ejercen un efecto de enfriamiento neto del clima (Bond *et al.*, 2013). En concreto, los sulfatos atmosféricos tienen un papel eminentemente dispersante (Charlson *et al.*, 1992; Ramanathan, 2001).

Por otro lado, un incremento de la concentración de aerosoles capaces de actuar como CCN (p. ej., aerosoles antropogénicos) tiende a favorecer la formación de nubes con elevada densidad de gotas, pero de tamaño reducido. Esto tiene dos consecuencias muy importantes: 1) Aumento de la capacidad de la nube de reflejar la radiación solar incidente y 2) Disminución de la eficiencia de precipitación de las nubes.

La disminución de la precipitación, por un lado, dificulta la eliminación del material particulado atmosférico por vía húmeda y tenderá a generar condiciones de sequía y aridez que, a su vez, favorecen la emisión de aerosoles por incendios y resuspensión de polvo mineral por el viento o por el paso de vehículos. Por otro lado, se producirá un incremento de la vida media de las nubes que, junto a su mayor capacidad de reflexión de la radiación, tenderán a enfriar la superficie terrestre y la atmósfera. Finalmente, este enfriamiento de la superficie supondrá una menor evaporación, que se verá compensado con una menor precipitación. El resultado es el establecimiento de un bucle de

retroalimentación positiva que conlleva el debilitamiento del ciclo del agua, la falta de precipitación y el empeoramiento de la calidad del aire (Ramanathan, 2001).

1.4.3. Ecosistemas: producción primaria

La deposición seca o húmeda de las partículas en suspensión sobre ecosistemas terrestres y acuáticos supone una vía de entrada de nutrientes y/o elementos tóxicos, que puede favorecer o anular la producción primaria en los mismos.

En ambientes acuáticos oligotróficos el aporte de nitrógeno, fósforo o hierro por parte del aerosol constituye una entrada importante de nutrientes (Guerzoni *et al.*, 1999). Se han aportado evidencias que respaldan que el aporte de hierro por parte del polvo mineral sobre los océanos incrementa la producción primaria en los mismos (Martin y Fitzwater, 1988; Martin *et al.*, 1991; Meskhidze *et al.*, 2005; Tsuda *et al.*, 2003). Sin embargo, han sido Westeberry *et al.* (2023) quienes a partir de imágenes por satélite han observado cómo estos aportes mejoran la salud de las comunidades de fitoplancton y, en algunas latitudes, también suponen un incremento de su biomasa. Estos autores estiman que la deposición de polvo mineral terrestre sobre los océanos es responsable de la producción de 255 Tg C-año⁻¹, lo que supone un 4,5% de la producción global anual.

Por otro lado, la deposición del material particulado sobre ecosistemas acuáticos puede desencadenar fenómenos de eutrofización (Fisher *et al.*, 1988; Paerl *et al.*, 1993) o de toxicidad, cuando se aportan metales como Cu en exceso (Yang *et al.*, 2019), metales pesados o hidrocarburos halogenados (Guerzoni *et al.*, 1999).

1.4.4. Otros efectos

En la atmósfera, la máxima distancia a la que puede distinguirse un objeto viene determinada por la dispersión y la extinción de la luz visible por parte de moléculas de gases y partículas, siendo estas últimas más importantes por lo general (Horvath, 1995). A mayor concentración de aerosol, menor calidad del aire y menor visibilidad. Además, una visibilidad reducida dificulta e incrementa el riesgo de realizar actividades al aire libre, como por ejemplo el transporte de personas y bienes y, por ende, supone un perjuicio para la seguridad vial, el comercio, el turismo y la economía en general (Singh y Dey, 2012).

Por otro lado, especialmente en entornos urbanos, existe una relación entre contaminación por partículas y deterioro de edificaciones y patrimonio cultural al aire libre. El SO₂ presente a la atmósfera y los aerosoles emitidos por el tráfico rodado reaccionan con los materiales de las fachadas de edificaciones y bienes culturales, produciendo costras de color oscuro. Estas costras están formadas habitualmente por yeso, originado al reaccionar el SO₂ con el material de construcción, y por partículas ricas en OC, EC y metales procedentes del tráfico. El EC es el principal responsable del oscurecimiento de las fachadas, mientras que los metales actúan como catalizadores de la oxidación heterogénea del SO₂. Teniendo en cuenta que en 2015 el 40% del turismo en Europa tenía fines culturales, puede valorarse la magnitud del impacto que la contaminación puede suponer para la economía de muchas ciudades y la necesidad de preservar su patrimonio cultural (Comite *et al.*, 2021).

1.5. Potencial oxidativo

El potencial oxidativo (*oxidative potential*, OP) es una medida de la capacidad del material particulado para oxidar determinadas moléculas objetivo y está más relacionado con la toxicidad del PM que la concentración de partículas por sí sola (Calas et al., 2018; Molina et al., 2020).

Como ya se comentó en el apartado 1.4.1., determinados componentes del aerosol como metales de transición y compuestos aromáticos policíclicos nitrados u oxidados (p. ej.: quinonas), son potentes oxidantes capaces de generar especies reactivas de oxígeno dentro del organismo (*Reactive Oxygen Species*, ROS) tales como radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o el anión superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Estas especies son capaces de interactuar con moléculas endógenas, produciendo daños moleculares y celulares. Las ROS y otros radicales se forman continuamente en el cuerpo humano como subproductos del metabolismo aerobio (por ejemplo, a partir de agentes reductores como NADH y NADPH; Clift y Rothen-Rutishauser, 2013); sin embargo, si la sobreproducción de estas especies oxidantes por parte del PM agota los mecanismos de defensa antioxidante del organismo, se entra en un estado de estrés oxidativo, que es uno de los mecanismos por los que la exposición a partículas atmosféricas causa enfermedades crónicas (Andrés Juan et al., 2021; Baumann et al., 2023).

Por un lado, estudios recientes han confirmado que la citotoxicidad del material particulado atmosférico medida mediante métodos in-vitro, presenta correlación con el OP medido mediante métodos acelulares, aunque la fuerza de esta correlación puede presentar variaciones estacionales y espaciales (Guascito et al., 2023; Lionetto et al., 2019).

Por otro lado, diversos estudios en los que se han empleado métodos acelulares han constatado que la exposición a aerosol con elevado OP está relacionada con efectos cardiorrespiratorios adversos (Abrams et al., 2017; Bates et al., 2015; Janssen et al., 2015). Además, se ha observado que el OP está más relacionado con efectos respiratorios y cardíacos agudos que la concentración de partículas finas (Abrams et al., 2017; Bates et al., 2015; Weichenthal et al., 2016). Si a esto le sumamos que la medida del OP integra múltiples aspectos del material particulado como la composición química, los efectos sinérgicos entre distintas especies químicas y diversas fuentes de emisión o la actividad redox de compuestos orgánicos complejos, puede intuirse su mayor relevancia frente a la concentración de partículas para evaluar determinados efectos sobre la salud (Bates et al., 2019).

De entre los métodos empleados para la determinación del OP de las partículas atmosféricas, los ensayos acelulares del ditiotreitól (DTT) y el del ácido ascórbico (AA) son ampliamente utilizados. Entre las ventajas de estos métodos están la rapidez y el bajo coste (Bates et al., 2019; Pietrogrande et al., 2019).

El OP puede determinarse en extractos acuosos de muestras de aerosoles a partir de la velocidad de consumo de AA, empleado como representante de especies antioxidantes endógenas, o en base a la disminución de la cantidad de DTT, que puede considerarse un sustituto de agentes reductores celulares como el NADH o el NADPH, (Gao et al., 2020; Kumagai et al., 2002). En los ensayos con DTT y AA, la velocidad a la que se reduce la concentración de antioxidante está relacionada con la capacidad de

determinados componentes del aerosol de transferir electrones del DTT o del AA al oxígeno disuelto, produciendo el anión superóxido ($O_2^{\cdot-}$) (Rao et al., 2020; Visentin et al., 2016; Xiong et al., 2017) (Figura 6).

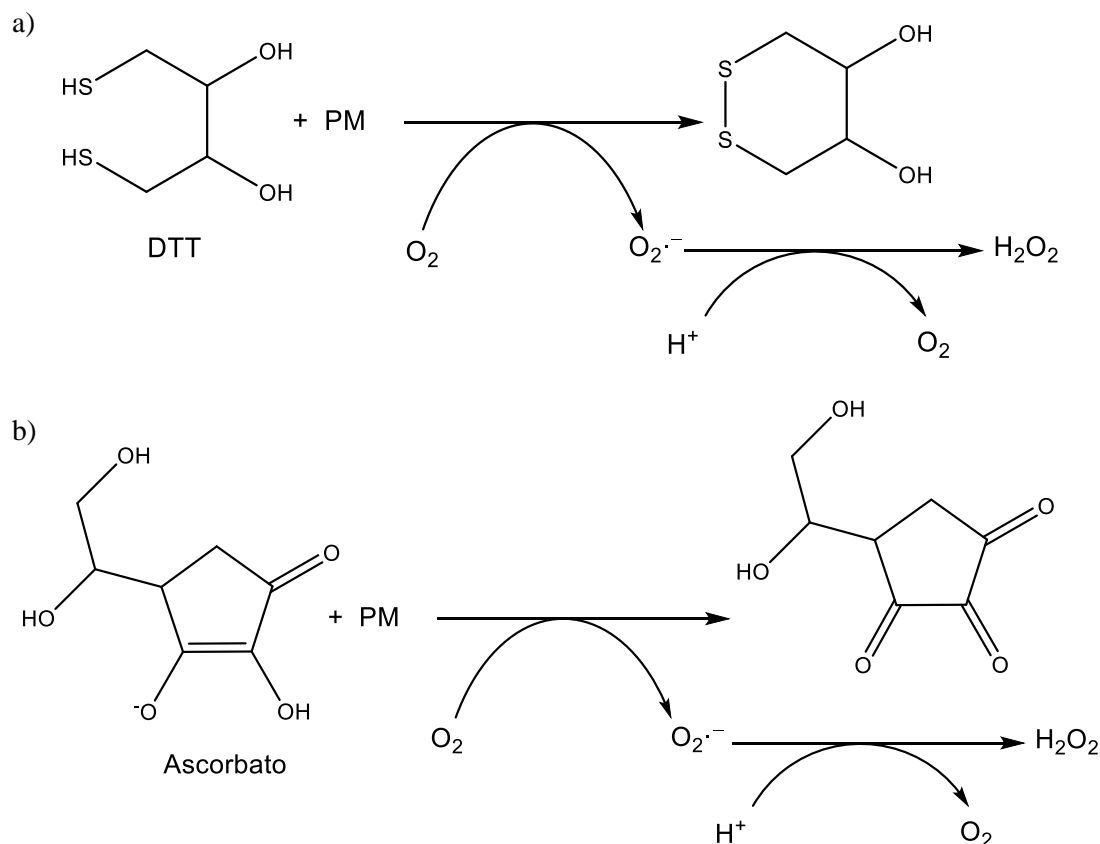


Figura 6. Oxidación de (a) DTT y (b) ascorbato por especies oxidantes del PM con la consiguiente formación de ROS.

Cada método presenta una sensibilidad distinta frente a distintos componentes del aerosol: el OP^{AA} es más sensible a metales de transición como Cu o Fe (Bates *et al.*, 2019; Janssen *et al.*, 2014; Massimi, *et al.*, 2020), mientras que el OP^{DTT} presenta una mayor sensibilidad frente a Cu, Mn y compuestos orgánicos (Bates *et al.*, 2019; Fang *et al.*, 2016; Visentin, *et al.*, 2016). Por lo tanto, dada las diferencias de sensibilidad entre métodos, el empleo de varios ensayos distintos puede aportar información complementaria a la hora de evaluar la capacidad de los distintos componentes del aerosol de producir ROS, una vez inhalado.

1.6. Confinamiento COVID-19 y calidad del aire

El brote de COVID-19, identificado a finales de 2019, llevó a la mayoría de los gobiernos del mundo a implementar medidas estrictas en sus países en un intento de controlar la propagación del virus. En España, un confinamiento nacional fue impuesto el 14 de marzo de 2020 para forzar el distanciamiento social. Se suspendió toda actividad no esencial, incluyendo el cierre de comercios, industrias, escuelas y universidades, y se prohibió a la gente salir de sus casas excepto por necesidades básicas. Este estricto confinamiento se mantuvo hasta el 18 de mayo de 2020, fecha a partir de la cual las restricciones comenzaron a levantarse gradualmente. Esta situación

a escala mundial supuso una oportunidad sin precedentes para investigar la relación entre el cese de actividad antropogénica y la calidad y contaminación del aire.

Querol *et al.* (2021) analizaron las variaciones de las concentraciones diarias de NO, NO₂, CO, SO₂, NH₃, O₃, PM₁₀, and PM_{2,5} en Madrid, Barcelona, Sevilla, Valencia, Málaga, Bilbao, Zaragoza, Murcia, A Coruña, Valladolid y Badajoz durante un periodo pre-pandémico (14/02/2020-15/03/2020), el confinamiento (16/03/2020-24/05/2020) y un periodo de relajación de restricciones (25/05/2020-31/07/2020). Para PM_{2,5}, los autores observaron un descenso notablemente menos pronunciado que para contaminantes directamente ligados al tráfico rodado como el NO₂. Esto se debe a que gran parte de esta fracción tiene un origen secundario y, por tanto, no solo está vinculada al tráfico sino también a la emisión de precursores por parte de otras fuentes como las industrias, la agricultura o la quema de biomasa. Por su parte, la fracción PM₁₀ experimentó un descenso más importante que el de PM_{2,5} (sin ser tan pronunciado como para el NO₂) debido a la reducción de las emisiones por resuspensión de polvo de la calzada, desgaste de componentes de vehículos y actividades de construcción/demolición.

Donzelli *et al.* (2020) compararon los niveles de PM₁₀, PM_{2,5}, NO₂ y O₃ medidos en Florencia, Pisa y Lucca entre el 1 de enero de 2020 y el 12 de agosto de 2020 con los correspondientes al mismo periodo de 2019. Los autores no observaron reducciones significativas de las concentraciones de PM durante el periodo de confinamiento (09/03/2020-03/06/2020) en comparación con 2019, salvo para una estación fuertemente afectada por tráfico rodado. Por otro lado, las reducciones en la concentración de NO₂ sí fueron significativas en todas las estaciones. La falta de una reducción significativa de concentraciones de partículas puede deberse al aporte por parte de fuentes distintas al tráfico (p. ej.: quema de biomasa para calefacción) y a las condiciones meteorológicas específicas de cada ciudad y punto de muestreo.

Por su parte, Filonchyk *et al.* (2020) llevaron a cabo un estudio similar en Shangai y las proximidades del delta del río Yangtze, donde el confinamiento tuvo lugar entre el 24/01/2020 y el 06/02/2020, y observaron una reducción del 9% en las concentraciones de PM_{2,5} y del 77% en PM₁₀ en comparación con el mismo periodo de 2019. Con la reanudación de la actividad industrial a mediados de febrero de 2020, la calidad del aire fue degradándose gradualmente hasta alcanzar valores de concentración prepandemia.

Goel *et al.* (2021) analizaron la variación en los niveles de BC en Delhi, distinguiendo entre sus principales fuentes, durante los meses previos al confinamiento, las distintas etapas del mismo (25/03/2020-31/05/2020) y los dos meses posteriores al levantamiento de las restricciones. Se observó un descenso de entre el 53% y el 78% en las concentraciones de BC durante el confinamiento con respecto a las concentraciones de los meses previos. El BC procedente de combustibles fósiles (BC_{ff}) se fue incrementando progresivamente conforme las restricciones se hicieron más laxas. Además, Manchanda *et al.* (2021) realizaron un estudio de identificación de fuentes también en Delhi y observaron que el tráfico rodado y la combustión doméstica de carbón sí disminuyeron notablemente durante el confinamiento, mientras que otras fuentes como centrales eléctricas, la resuspensión de polvo mineral y la quema de

biomasa, se vieron más afectadas por la meteorología que por las restricciones en la actividad.

Altuwayjiri *et al.* (2021) recogieron muestras de $PM_{2.5}$ en Milán de abril a junio de 2020, abarcando el confinamiento y el periodo posterior de levantamiento de restricciones. Se determinó la composición química de las muestras y su potencial oxidativo. Los autores observaron que el OC, los PAHs y los metales procedentes del tráfico rodado experimentaron reducciones durante el confinamiento. Además, las concentraciones de estos metales fueron incrementándose conforme las restricciones se fueron levantando. Por otro lado, los niveles de $PM_{2.5}$ y BC durante el encierro fueron comparables a los del mismo periodo de 2019, lo que puede atribuirse a que el aumento de la quema de biomasa para calefacción residencial contrarrestó los efectos de la reducción del tráfico para estos contaminantes. Por último, el potencial oxidativo de la fracción $PM_{2.5}$ se redujo en un 25% durante el confinamiento con respecto al mismo periodo de 2019.

Como conclusión, las prohibiciones y restricciones de movilidad impuestas durante principios de 2020 a nivel global conllevaron en general una disminución muy notable de las concentraciones de NO_x y otros contaminantes gaseosos emitidos por el tráfico rodado. En muchas ciudades del mundo también se observaron descensos en las concentraciones de material particulado, siendo más pronunciadas en PM_{10} que en $PM_{2.5}$, pero de menor magnitud que para los contaminantes gaseosos. Esto se debe a que los niveles de aerosol no dependen de una sola fuente. Por ejemplo, en muchos lugares, el descenso de las emisiones procedentes del tráfico se vio parcialmente contrarrestado por la quema de biomasa para calefacción doméstica, la cual se intensificó con respecto a otros años al forzar a la gente a permanecer en sus casas. También, y sobre todo en $PM_{2.5}$, los aerosoles secundarios y su impacto a escala regional, han contribuido a suavizar la reducción de niveles esperada en esta fracción.

2. Objetivos y justificación

El principal objetivo de esta tesis doctoral es evaluar el impacto de distintas fuentes antropogénicas sobre los niveles y composición química del material particulado atmosférico, así como analizar la relación de algunas de estas fuentes con el potencial oxidativo de muestras de aerosol.

Los objetivos secundarios son:

- a) Evaluar el impacto de las intrusiones de polvo africano y de los episodios de contaminación local sobre la composición química del aerosol.
- b) Cuantificar el impacto del manejo de graneles sobre los niveles de PM_{10} en el límite entre el puerto y la ciudad de Alicante.
- c) Determinar la contribución de la quema de biomasa a las concentraciones de PM_{10} en un entorno residencial-suburbano del sureste ibérico utilizando como trazador el levoglucosano.
- d) Evaluar el efecto del confinamiento impuesto durante la pandemia de COVID-19 sobre los niveles y composición de PM_1 y PM_{10} en un entorno urbano.
- e) Analizar la variabilidad estacional del potencial oxidativo medido por los métodos del DTT y del AA y su relación con la composición del aerosol.

Las respuestas a estos objetivos quedan recogidas en los siguientes artículos científicos, los cuales constituyen esta tesis doctoral:

1. *PM events and changes in the chemical composition of urban aerosols: A case study in the western Mediterranean.* <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125520>
2. *Quantification of the impact of port activities on PM_{10} levels at the port-city boundary of a Mediterranean city.* <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111842>
3. *PM_{10} chemical composition at a residential site in the western Mediterranean: Estimation of the contribution of biomass burning from levoglucosan and its isomers.* <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110394>
4. *Changes in the concentration and composition of urban aerosols during the COVID-19 lockdown.* <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111788>
5. *Sensitivity of PM_{10} oxidative potential to aerosol chemical composition at a Mediterranean urban site: ascorbic acid versus dithiothreitol measurements.* <https://doi.org/10.1007/s11869-023-01332-1>

3. Materiales y métodos

3.1. Localización del estudio

Durante este estudio se ha muestreado en distintos entornos de la provincia de Alicante: una estación urbana de tráfico situada en Elche, un emplazamiento residencial-suburbano dentro del término municipal ilicitano y un punto ubicado en el límite entre el puerto marítimo y la ciudad de Alicante (Figura 7).

Alicante se sitúa en el sureste de la península ibérica. Es la cuarta provincia más poblada de España y una de las más densamente pobladas y con mayor grado de urbanización. Su capital es la ciudad de Alicante, con una población de 338.577 habitantes (Instituto Nacional de Estadística, 2022). Es uno de los destinos turísticos más importantes de España y el puerto es uno de los pilares económicos de la ciudad tanto desde el punto de vista recreativo como comercial.

Elche es la segunda ciudad con mayor población de la provincia de Alicante y la tercera de la Comunidad Valenciana. Cuenta con 235.580 habitantes, de los cuales 191.429 se encuentran en el núcleo urbano (Instituto Nacional de Estadística, 2022). Se encuentra aproximadamente a 12 km del mar Mediterráneo y a 20 km de la ciudad de Alicante. La principal actividad industrial es la producción de calzado. El clima imperante en la región es un clima mediterráneo seco, de inviernos suaves (las temperaturas promedio máximas y mínimas en esta época son, respectivamente, 18 °C y 8°C) y veranos muy cálidos (temperaturas promedio máximas y mínimas de 30 °C y 20 °C, respectivamente). La precipitación anual es inferior a 300 mm y la irradiación anual es alta (>3000 horas). En invierno, los vientos del noroeste se alternan con condiciones de elevada estabilidad atmosférica controladas por la posición del anticiclón de las Azores. En verano, las circulaciones térmicas locales (brisa marina) favorecen los procesos de recirculación atmosférica. Durante esta estación, los vientos diurnos (E-S) son más fuertes (>10 m·s⁻¹) que los vientos terrestres nocturnos.

3.2. Muestreo

Los puntos de muestreo son los siguientes:

a) Estación de tráfico urbano

Este punto de muestreo se encuentra en el centro urbano de Elche (Figura 7), en la primera planta de un edificio de oficinas, rodeado de edificios de aproximadamente 25 metros de altura y en una calle de 7 metros de anchura con dos carriles en la misma dirección (Figura 8). Antes de la pandemia de COVID-19, la densidad de tráfico diaria promedio era de alrededor de 8.000 vehículos entre semana y 5.500 los domingos (Galindo *et al.*, 2018). Recientemente, uno de estos carriles ha pasado a ser de uso exclusivo para autobuses, lo que ha supuesto una reducción del tránsito de vehículos a lo largo de esta calle.

En cualquier caso, este punto de muestreo está cerca de la intersección con una calle perpendicular que transporta más de 6.500 vehículos por día (Yubero *et al.*, 2015). Los datos de tráfico se obtuvieron de la Oficina de Tráfico de Elche.



Figura 7. Localización del área de estudio y de los puntos de muestreo: Puerto de Alicante, estación de tráfico urbano (Elche) y zona residencial-suburbana (Elche).



Figura 8. Entorno de la estación urbana de tráfico situada en el centro de Elche.

Más de 400 muestras diarias de PM₁₀ y PM₁ recogidas en este punto de muestreo entre febrero de 2015 y febrero de 2018 fueron caracterizadas químicamente con el objetivo de evaluar los cambios en la composición de ambas fracciones de tamaño durante distintos episodios de contaminación.

Además, durante el confinamiento impuesto en 2020 (14 de marzo-18 de mayo) se continuó con los muestreos, lo que ha permitido determinar tanto las concentraciones de partículas como su composición durante este periodo y compararlas con el mismo periodo de los cinco años anteriores.

Por último, 60 muestras de PM₁₀ recogidas entre diciembre de 2020 y febrero de 2021 y de junio a agosto de 2021, fueron caracterizadas químicamente y se determinó su potencial oxidativo tanto por el método del ácido ascórbico como por el del DTT. Esto ha permitido establecer la variación estacional del OP obtenido por ambos métodos y evaluar su sensibilidad a la composición química del PM.

Para la toma de muestras de PM₁₀ y PM₁ se emplearon captadores de bajo volumen (Low Volume Sampler, LVS) de la marca Derenda, modelo LVS3.1, equipados con cabezales de impactación adecuados para cada fracción. El caudal de muestreo se fijó en 2,3 m³·h⁻¹ y los equipos se programaron para muestreos de 24 horas. La frecuencia de muestreo fue de 3 veces por semana en todos los casos.

Como medio de deposición del material particulado se emplearon filtros de microfibra de cuarzo de la marca Munktell de 47 mm de diámetro.

Tras la determinación gravimétrica de la masa de partículas, los filtros fueron analizados por Fluorescencia de Rayos-X por Dispersión de Energía (ED-XRF), análisis termo-óptico de compuestos carbonosos y por cromatografía iónica (cationes, aniones y anhidroazúcares).

b) Zona residencial-suburbana

Se encuentra en la pedanía de Alzabares Alto, una zona de casas bajas y terrenos de cultivo (Figura 9), a menos de 4 km del centro de Elche. En esta zona es habitual el uso de madera como combustible en chimeneas durante el invierno por parte de los residentes.

Se utilizó un captador de bajo volumen 3.1 (Derenda) para recoger muestras diarias de PM₁₀ cinco veces por semana, comenzando los muestreos alrededor de las 10:00 hora local. La campaña de muestreo se realizó entre el 18 de diciembre de 2018 y 3 de mayo de 2019. Las muestras se recogieron sobre filtros Munktell de fibra de cuarzo de 47 mm de diámetro.

Los filtros fueron analizados por las mismas técnicas que las muestras recogidas en la estación urbana de tráfico, pero además se analizaron por cromatografía iónica de alta resolución acoplada con detección amperométrica pulsada (*High Performance Anion Exchange Chromatography-Pulsed Amperometric Detection*, HPAEC-PAD) para cuantificar el contenido en anhidroazúcares trazadores de la quema de biomasa: levoglucosano, manosano y galactosano.

Con los datos de composición química se realizó un estudio de identificación de fuentes de partículas con la técnica de Factorización de Matrices Positivas (*Positive Matrix Factorization*, PMF) para determinar la contribución de la quema de madera a los niveles de PM_{10} .

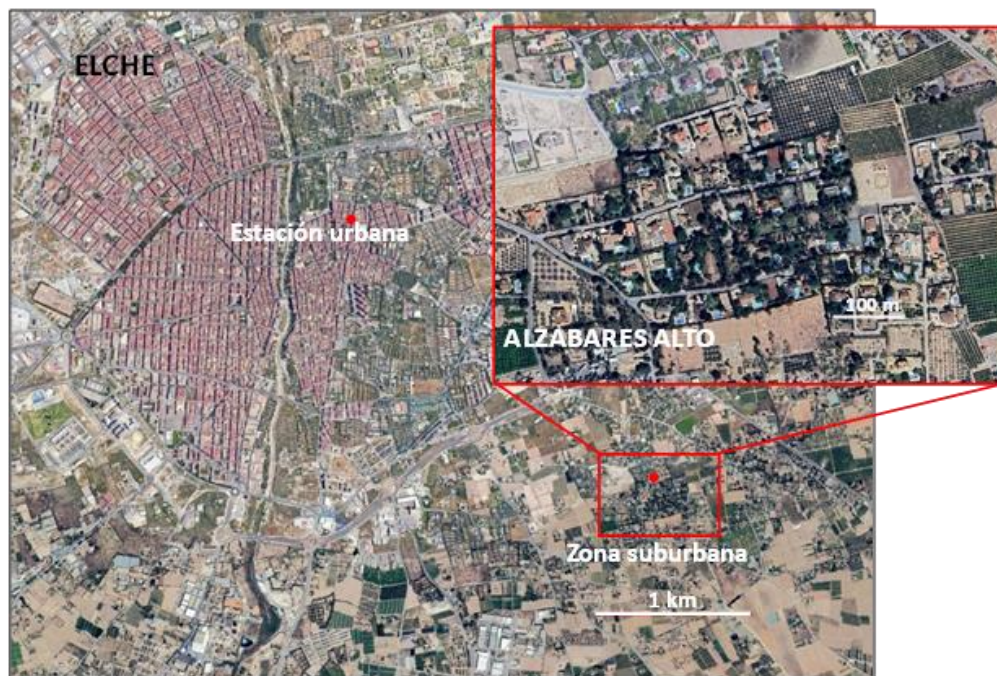


Figura 9. Zona residencial-suburbana de Alzabares Alto (Elche).

c) Puerto de Alicante

El punto de muestreo se encuentra en el perímetro del Puerto de Alicante (AH-TF), a 400 metros del muelle 17 (D-17); 590 metros del muelle 13 (D-13); 740 metros del muelle 11 (D-11). Además, la distancia entre el muelle más cercano y un colegio público de la zona es inferior a 600 metros (Figura 10).

Se recogieron un total de 355 muestras de PM_{10} entre marzo de 2017 y febrero de 2018. Para ello se empleó un muestreador de alto volumen (DIGITEL, DHA-80) instalado en el techo de un contenedor de carga de aproximadamente 2,5 metros de altura ubicado en el sitio de monitoreo (AH-TF, Fig. X). La duración de cada muestreo fue de 24 horas, comenzando a las 00:00 de cada día. Se emplearon filtros de fibra de cuarzo Munktell ($\phi = 150$ mm) para la recolección de partículas.

Del total de muestras, se escogió aleatoriamente un subconjunto de 181 para ser caracterizadas químicamente mediante espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), espectrometría de masas-ICP (ICP-MS), cromatografía iónica (IC) y análisis termo-óptico de transmisión (TOT) para cuantificar el contenido de elementos (mayoritarios y traza), iones hidrosolubles y compuestos carbonosos, respectivamente. Con estos datos de composición química se llevó a cabo un estudio de identificación de fuentes mediante el modelo PMF para cuantificar el aporte de las fuentes de emisión portuarias a los niveles de PM_{10} , especialmente del manejo de graneles en los muelles de carga y descarga.

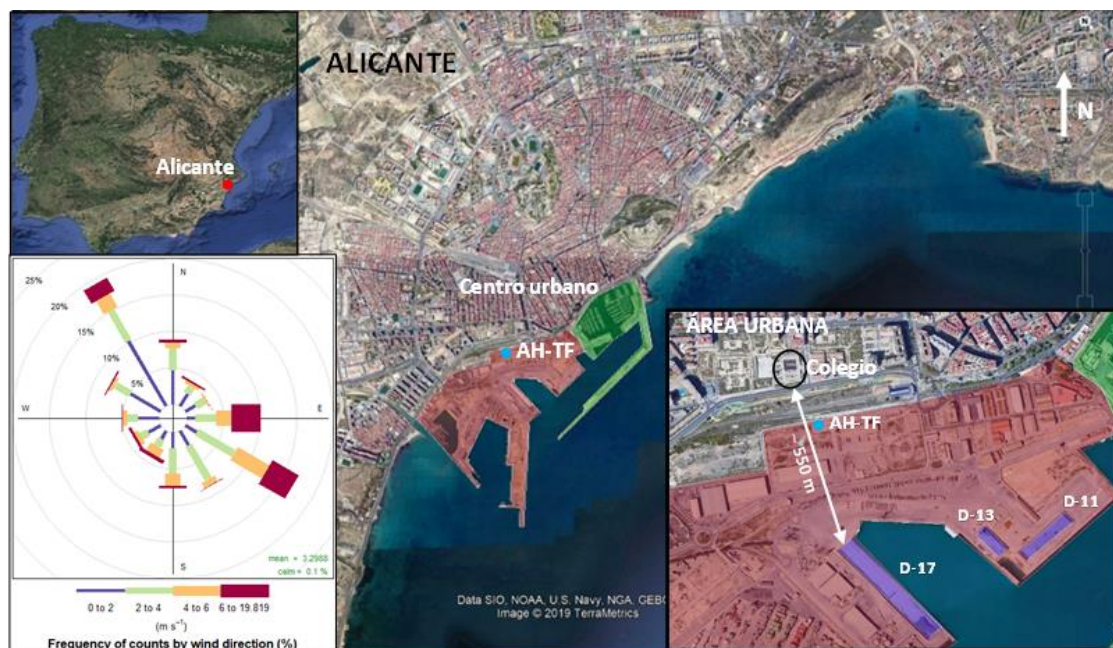


Figura 10. Ubicación del punto de medición (AH-TF) y rosa de los vientos promedio (marzo 2017-febrero 2018). La zona industrial del puerto de Alicante está sombreada en rojo mientras que la zona deportiva y de ocio está sombreada en verde. Los muelles donde se manejan materiales sólidos a granel están sombreados en color morado.

3.3. Análisis de las muestras

3.3.1. Gravimetría

En el ANEXO VI de la Directiva 2008/50/CE de 21 de mayo de 2008, revisada el 29 de agosto de 2015, se especifica que el método de referencia para la toma de muestras y la medición de partículas PM_{10} es el descrito en la norma UNE-EN 12341:2015. En ella se establece que la concentración de la fracción PM_{10} se calcula mediante la determinación gravimétrica de la masa de partículas captadas en el filtro.

Los filtros de microfibras de cuarzo fueron pesados antes y después de la toma de muestra, por cuadruplicado, para determinar la masa de partículas depositada sobre el filtro por diferencia de pesadas. Una vez conocida la masa de partículas y el volumen de aire muestreado (información aportada por el captador), se puede calcular la concentración diaria de aerosol (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) para cada día de muestreo.

Antes de pesar los filtros, tanto antes como después del muestreo, se mantuvieron durante 48 horas en una sala con unas condiciones de temperatura (19-21°C) y una humedad relativa (45-50 %) estables (Figura 11a). El objetivo de este acondicionamiento es que el contenido de humedad de los filtros sea el mismo antes de cada pesada y que esta no interfiera en la determinación gravimétrica de la masa de partículas.

Las pesadas se realizaron mediante una balanza electrónica de precisión marca Ohaus, serie Analytical Plus, modelo AP250D, con una sensibilidad de $10\ \mu\text{g}$ (Figura 11b). Está provista de un sistema de protección anti-viento para evitar posibles errores en la pesada. Se encuentra situada sobre un soporte independiente para evitar vibraciones.



Figura 11. Sala de acondicionamiento de filtros (a) y balanza electrónica de precisión (b).

3.3.2. Fluorescencia de Rayos-X por Dispersión de Energía

Se ha empleado un espectrómetro de la marca Thermo Fisher Scientific, modelo ARL Quant'X (Figura 12) para determinar la composición elemental de la muestra por Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Energía (ED-XRF). Se determinaron las concentraciones de S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu y Zn.



Figura 12. Espectrómetro ARL Quant'x (Thermo Fisher Scientific).

El fundamento de esta técnica se basa en irradiar la muestra de partículas con rayos-X de energía suficiente para excitar los átomos presentes en la muestra. Los átomos pasan a un estado excitado al perder electrones y vuelven a un estado fundamental cuando electrones de energía superior ocupan el lugar de los electrones expulsados, emitiendo un fotón durante dicha transición electrónica. La energía del fotón fluorescente será

característica para cada transición energética y cada elemento presenta unas transiciones electrónicas específicas.

Por tanto, midiendo la energía de la radiación fluorescente emitida por la muestra pueden identificarse los elementos que la componen (análisis cualitativo) y, si se mide la intensidad o número de fotones por unidad de tiempo, puede determinarse la concentración de cada elemento (análisis cuantitativo) (Figura 13).

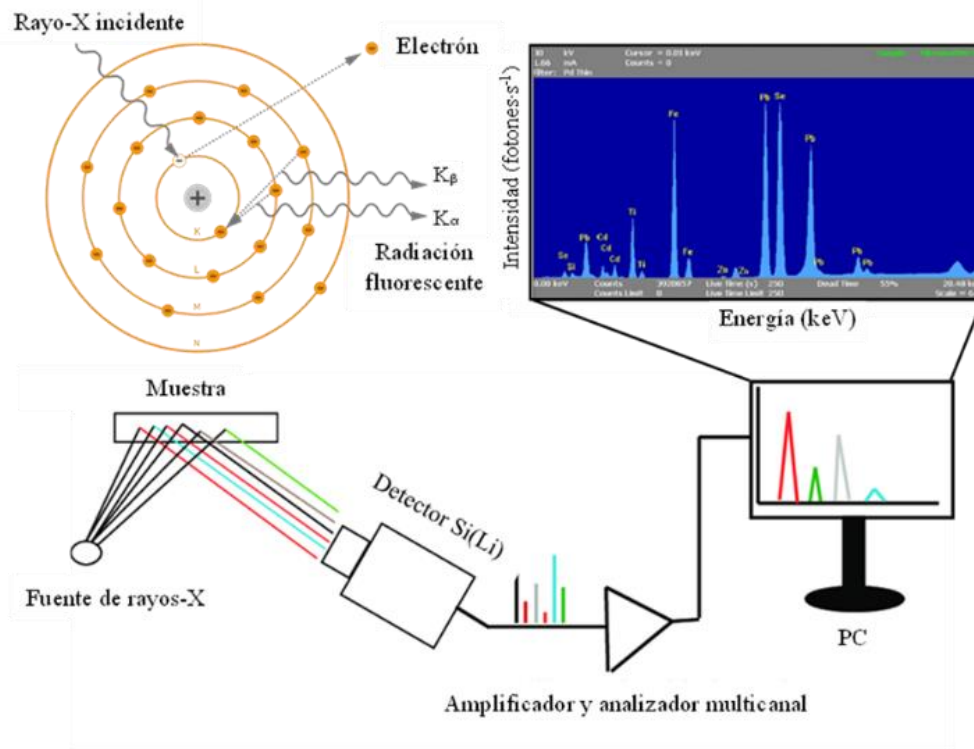


Figura 13. Fundamento de la técnica de ED-XRF.

A partir de los espectros obtenidos (Figura 13), el software determina el área de cada pico y corrige para los posibles picos coincidentes en energía. Una vez que ha calculado el área de los picos, el equipo determina la concentración de cada elemento en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, pero para ello debe conocer la relación de proporcionalidad entre área y concentración. Este factor de proporcionalidad se determina mediante una calibración previa del espectrómetro. Por último, se obtiene la concentración de cada elemento en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ con la siguiente fórmula:

$$C_i = \frac{([i]_m - [i]_b) \cdot A_m \cdot 1000}{V_{\text{aire}}} \quad (1)$$

donde:

C_i : concentración atmosférica del elemento considerado, en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

$[i]_m$: concentración superficial del elemento considerado en la muestra, en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

$[i]_b$: concentración superficial media del elemento en los filtros blancos analizados, en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A_m : área de la mancha de partículas captadas sobre el filtro, en cm^2 .

V_{aire} : volumen de aire muestreado, en m^3 .

3.3.2.1. Factores de enriquecimiento

La cuantificación de los elementos que componen las muestras de aerosol permite, entre otras cosas, calcular los factores de enriquecimiento (EFs). El factor de enriquecimiento relaciona la ratio entre las concentraciones de un elemento X y un elemento de la corteza (Ti en este caso) en el aire y la ratio media entre ambos elementos en la corteza terrestre (Ecuación 13).

$$EF = \frac{\left(\frac{X}{Ti}\right)_{aire}}{\left(\frac{X}{Ti}\right)_{corteza}} \quad (2)$$

Los valores de EF en torno a la unidad indican que la corteza terrestre es la principal fuente de dicho elemento, mientras que valores significativamente superiores a la unidad apuntan a un aporte desde otras fuentes, principalmente antropogénicas, que será mayor cuanto mayor sea el valor del EF.

3.3.3. Análisis Termo-Óptico de Transmisión

Tras la determinación de la composición elemental de las muestras por ED-XRF, se cortó un fragmento rectangular de 1,5 cm² de cada muestra para determinar su contenido en OC y EC. Para ello se utilizó un analizador termo-óptico de transmisión (TOT) de Sunset Laboratory Inc. (Figura 14) y el protocolo de análisis NIOSH 870.

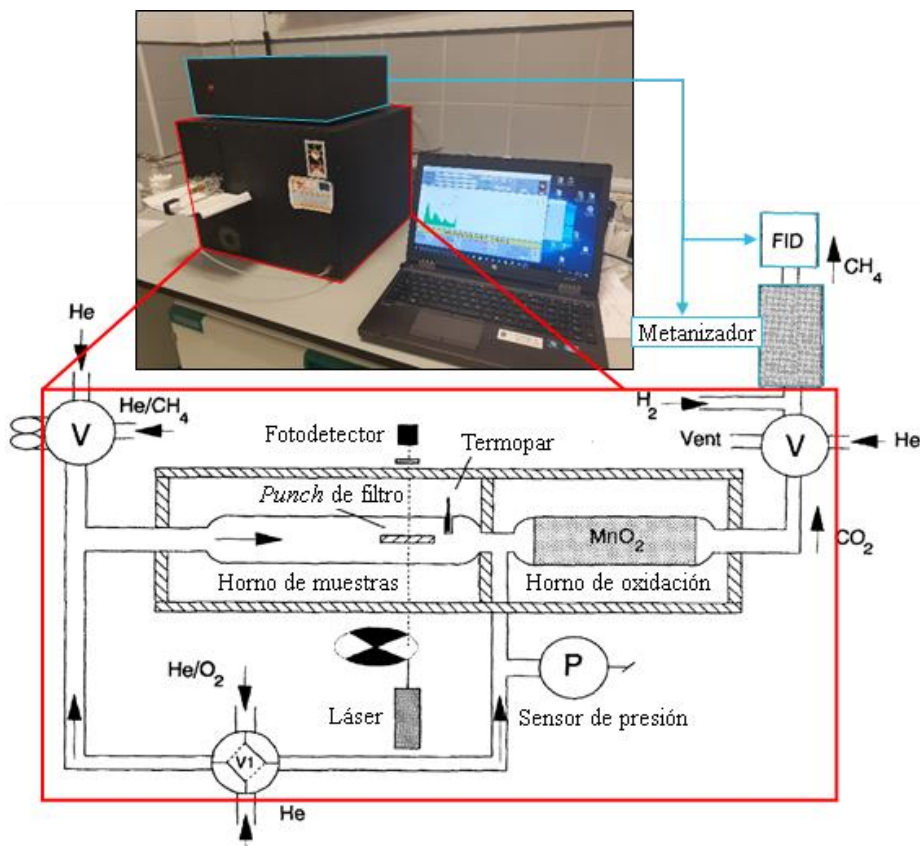


Figura 14. Esquema de los componentes del analizador TOT y de los flujos de gases.

El equipo está constituido por dos módulos (Figura 14):

- a) **Módulo principal:** contiene un horno de cuarzo donde se introduce la porción de muestra a analizar y donde tienen lugar las rampas de temperatura y la desorción y oxidación progresiva de las distintas fracciones de carbono. Dentro del horno, la transmitancia de un láser ($\lambda=680$ nm) a través del trozo de filtro se mide continuamente con un fotodetector. La medida de la transmitancia permite distinguir entre OC y EC. Además, a continuación del horno donde se calienta la muestra, está el horno de oxidación (Figura 14). Este está relleno de MnO_2 en forma granular y se encuentra a $870^\circ C$. El MnO_2 cataliza la oxidación a CO_2 de los compuestos de carbono desorbidos de la muestra durante el análisis.
- b) **Módulo secundario:** en este módulo se encuentran el metanizador y el Detector de Ionización de Llama (*Flame Ionisation Detector*, FID). En el metanizador tiene lugar la reducción del CO_2 formado en el horno de oxidación a CH_4 , compuesto que es cuantificado en el FID. Este detector cuenta con una llama de H_2 en la cual se quema e ioniza el CH_4 procedente del metanizador. Al aplicar una diferencia de potencial, se genera una corriente eléctrica cuya intensidad es proporcional a la cantidad de CH_4 que se quema en la llama. Finalmente, conociendo la masa de carbono del CH_4 que llega al detector, se determina la masa de C liberado en cada etapa del análisis.

El análisis de una muestra se divide en dos etapas:

- 1) **Fase de atmósfera inerte:** durante esta etapa el gas portador es He y se produce un incremento progresivo de la temperatura en ausencia de oxígeno, lo que conlleva la desorción de los compuestos orgánicos más volátiles y también la pirolización de parte del carbono orgánico o *charring*, responsable de la bajada de transmitancia durante esta fase del análisis. Los compuestos orgánicos desorbidos del filtro durante esta etapa se oxidan por completo a CO_2 , a su paso por el horno de oxidación, y después son reducidos a CH_4 para finalmente llegar al detector de ionización de llama (FID).
- 2) **Fase de atmósfera oxidante:** durante esta etapa se hace circular a través del sistema una mezcla de He con un 2 % de O_2 y, de nuevo, se programa una rampa de temperatura. La primera fracción en oxidarse es el OC pirolizado y durante este proceso la transmitancia aumenta. Cuando la transmitancia alcanza el mismo valor que en el momento inicial del análisis, se alcanza el llamado punto de separación o *Split Point*. Esto implica que todo el OC pirolizado se ha oxidado, de manera que el incremento posterior de transmitancia y el CH_4 formado a partir de este momento corresponden a la oxidación del EC, la fracción carbonosa más refractaria del aerosol.

Finalmente, el equipo proporciona por un lado la masa de OC (OC volátil + OC pirolizado) y, por otro, la de EC, ambas en $\mu g \cdot cm^{-2}$. Para obtener las concentraciones atmosféricas de ambos componentes se utilizan las Ecuaciones 3 y 4:

$$C_{OC} = \frac{[OC]_m \cdot A_m \cdot 1000}{V_{aire}} \quad (3)$$

$$C_{EC} = \frac{[EC]_m \cdot A_m \cdot 1000}{V_{aire}} \quad (4)$$

donde:

C_{OC} y C_{EC} : concentración atmosférica de carbono orgánico y elemental, respectivamente, en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

$[OC]_m$ y $[EC]_m$: concentración superficial de carbono orgánico y elemental, respectivamente, en la porción de filtro analizada, en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A_m : área de la mancha de partículas captadas sobre el filtro en cm^2 .

V_{aire} : volumen de aire muestreado, en m^3 .

3.3.4. Cromatografía iónica

Tras el análisis termo-óptico de OC y EC, se procedió a la extracción del filtro restante con agua ultrapura en un baño de ultrasonidos durante 60 minutos. La alícuota resultante se filtró para eliminar los restos de fibras e impurezas del filtro. Para ello, se utilizaron filtros Tracer® de nylon de 25 mm de diámetro y 0,45 μm de diámetro de poro. Los filtros blancos fueron analizados de forma análoga a las muestras.

Finalmente, las alícuotas filtradas se analizaron por cromatografía iónica (*Ionic Chromatography*, IC) para determinar los siguientes componentes:

a) Aniones

Se ha empleado un cromatógrafo Dionex DX-120 (Figura 15a) equipado con una columna de intercambio aniónico AS11-HC (4x250 mm) y una columna supresora ARS-300 (4 mm). Como eluyente se ha utilizado una disolución de hidróxido de sodio 15 mM con un flujo de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Con este cromatógrafo se determinaron las concentraciones de Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ de las muestras.

b) Cationes

Se ha utilizado un cromatógrafo Dionex ICS-1100 (Figura 15b) con una columna analítica CS12A (4x250 mm) y una columna supresora CSRS-300 (4 mm). El eluyente utilizado ha sido ácido metanosulfónico 20 mM con un flujo de 0,8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Con este equipo se ha cuantificado el contenido de Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} de las muestras.

c) Anhidroazúcares

Para la determinación de levoglucosano, manosano y galactosano se ha empleado la cromatografía de intercambio aniónica de alta resolución (*High Performance Anion Exchange Chromatography*, HPAEC) acoplada con detección amperométrica pulsada (*Pulsed Amperometric Detection*, PAD). Con tal fin se ha utilizado un cromatógrafo Dionex Integrión equipado con un detector electroquímico (electrodo de trabajo de oro) y una columna analítica Dionex Carbopac PA10 (250 x 4 mm) (Figura 15c). El perfil de elución empleado fue el siguiente: 0-10 min, elución isocrática con KOH 18 mM; 10-10,2 min, elución en gradiente lineal desde 18 mM a 100 mM de KOH; 10,2-17 min, limpieza de columna con KOH 100 mM y 17-24

min, etapa de reequilibración de la columna con KOH 18 mM. El flujo del eluyente fue de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

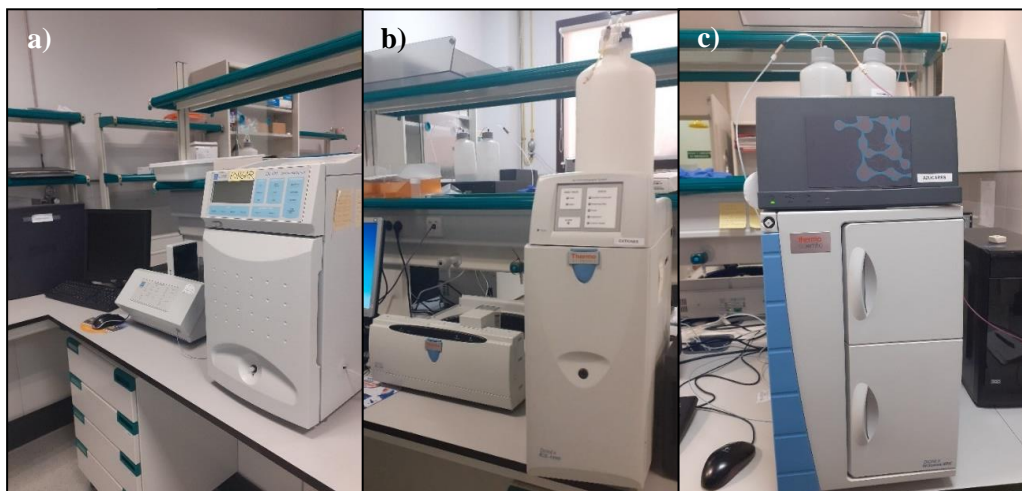


Figura 15. Cromatógrafos iónicos de aniones (a), cationes (b) y anhidrozúcares (c).

El cálculo de las concentraciones atmosféricas de cationes y aniones se realizó mediante la Ecuación 5. Dado que los filtros sin muestrear no contienen anhidrozúcares, esta resta se omitió en el cálculo de las concentraciones de estos compuestos.

$$C_{\text{ion}} = \frac{([\text{ion}]_{\text{m}} - [\text{ion}]_{\text{b}}) \cdot V_{\text{ext}} \cdot A_{\text{f}}}{A_{\text{a}} \cdot V_{\text{aire}}} \quad (5)$$

siendo:

C_{ion} : la concentración atmosférica del ion, en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

$[\text{ion}]_{\text{m}}$: la concentración del ion en el extracto de la muestra, en $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

$[\text{ion}]_{\text{b}}$: la concentración del ion en el extracto del blanco, en $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

V_{ext} : el volumen de extracción utilizado en el análisis.

A_{f} : el área total del filtro, en cm^2 .

A_{a} : el área del filtro analizada, en cm^2 .

V_{aire} : el volumen de aire muestreado, en m^3 .

3.3.5. ICP-MS e ICP-OES

Además de las técnicas comentadas, un cuarto de cada muestra recogida en el perímetro del Puerto de Alicante fue analizado por ICP-OES e ICP-MS para determinar las concentraciones de elementos mayoritarios (Al, Ca, Fe, K, Mg y Na) y oligoelementos (Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Tl, Pb, Bi y U), respectivamente. Estos análisis y la preparación de las muestras fueron llevados a cabo por los servicios técnicos de la Universidad de Alicante.

Previo al análisis, cada cuarto de filtro fue sometido a digestión ácida con 8 mL de HNO_3 y 2 mL de H_2O_2 en reactores de teflón a 200°C durante media hora. Las disoluciones resultantes fueron filtradas y analizadas por ICP-MS e ICP-OES.

Para el análisis por ICP-MS se empleó un equipo VG PQ-ExCell (Thermo) con argón como gas portador y un automuestreador marca CETAC. Para el análisis por ICP-OES se empleó un equipo Optima 4300 DV con visión dual (Perkin Elmer). Las líneas de emisión seleccionadas fueron las siguientes: Fe 238.204, Ca 317.933, K 766.490, Na 589.592, Al 396.153 y Mg 279.077.

3.3.6. Potencial Oxidativo

Para los ensayos de potencial oxidativo, una cuarta parte de cada filtro se extrajo con 7 mL de agua ultrapura durante 30 min en un baño de ultrasonidos. Los extractos se filtraron utilizando filtros de jeringa de nailon ($0,45\ \mu\text{m}$ de tamaño de poro) para eliminar el material insoluble.

En el ensayo del ácido ascórbico (AA), una alícuota de 1,5 mL de cada extracto de muestra fue incubada con 1,35 mL de tampón fosfato 0,1 M (pH 7,4) y 150 μL de AA 2 mM a 37°C mediante el equipo que se muestra en la Figura 16a. Después de la adición del ácido ascórbico, la absorbancia a 265 nm (Figura 16b) se midió a intervalos de tiempo conocidos para determinar la velocidad de consumo del AA.

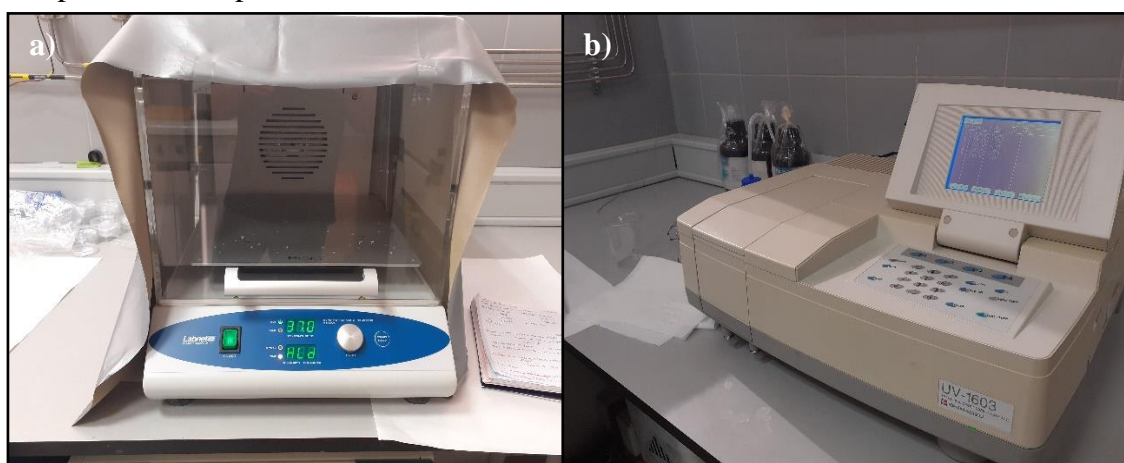


Figura 16. Incubadora de mesa con agitación (a) y espectrofotómetro UV-Vis (b).

Para el ensayo del DTT se siguió un procedimiento similar al descrito en Massimi *et al.* (2020). Tres alícuotas de 0,45 mL del extracto de cada muestra se incubaron a 37°C con 90 μL de tampón fosfato 0,1 M (pH 7,4) y 60 μL de DTT 1 mM. Después de un período de incubación de 15, 25 y 35 min, respectivamente, se añadieron 0,5 mL de ácido tricloroacético (10% m/v) a cada una de las alícuotas para detener la reacción. A continuación, se adicionaron 2 mL de Tris-EDTA (tris(hidroximetil)aminometano 0,4 M con EDTA 20 mM) y 50 μL de ácido 5,5'-ditiobis-(2-nitrobenzónico) (DTNB) 10 mM y se midió la absorbancia de la disolución a 412 nm. Con la medida de la absorbancia se determinó la cantidad de DTT presente tras los distintos tiempos de incubación y, por tanto, la velocidad de desaparición del reactivo.

En ambos métodos, la concentración inicial del antioxidante era $100\ \text{nmol mL}^{-1}$. Se analizaron filtros blancos siguiendo los mismos procedimientos empleados en el análisis

de las muestras. Todos los ensayos se realizaron por duplicado. Los valores de OP^{AA} y OP^{DTT} normalizados por metro cúbico de aire ($nmol \cdot min^{-1} \cdot m^{-3}$) se calcularon a partir de las velocidades de consumo del AA y el DTT, respectivamente. También se determinaron los valores de OP normalizados por unidad de masa de material particulado ($nmol \cdot min^{-1} \cdot \mu g^{-1}$), los cuales informan del potencial oxidativo “intrínseco” de las partículas.

3.4. Análisis de datos

3.4.1. Reconstrucción química de la masa de PM

Con el objetivo de reconstruir las concentraciones máscas de partículas a partir de los constituyentes químicos analizados, estos se agruparon en cinco clases: sal marina (*Sea Salt*, SS), materia orgánica (*Organic Matter*, OM), carbono elemental (EC), aerosol inorgánico secundario (SIA) y polvo mineral (*Mineral Dust*, DM).

La contribución de la sal marina se calculó como la suma de los seis iones principales en el agua de mar, partiendo de la composición promedio del agua de mar e ignorando transformaciones atmosféricas (Seinfeld y Pandis, 2006):

$$[SS] = [Cl^-] + [Na^+] + [Mg^{2+}] + [ss - K^+] + [ss - Ca^{2+}] + [ss - SO_4^{2-}] \quad (6)$$

donde, $[ss - K^+] = 0,036 \cdot [Na^+]$, $[ss - Ca^{2+}] = 0,038 \cdot [Na^+]$ y $[ss - SO_4^{2-}] = 0,252 \cdot [Na^+]$ (He *et al.*, 2018).

La OM se estimó multiplicando la concentración de OC medida por un factor de 1,6 (Turpin y Lim, 2001), mientras que la contribución del EC fue calculada directamente a partir de los valores obtenidos por el analizador termo-óptico. La contribución del SIA se calculó como:

$$[SIA] = [nss - SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [NH_4^+] \quad (7)$$

donde, el sulfato no marino se calculó según: $[nss - SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - [ss - SO_4^{2-}]$.

La fracción de polvo mineral se determina generalmente multiplicando las concentraciones de elementos de la corteza terrestre por un factor apropiado para convertirlos en sus óxidos más comunes (Cheung *et al.*, 2011). Este método fue el empleado para las muestras recogidas en el Puerto de Alicante dada la disponibilidad de las concentraciones de Al, obtenidas por ICP-OES:

$$[MD] = 1,89 \cdot [Al] + 1,21 \cdot [K] + 1,89 \cdot [Al] + 1,43 \cdot [Ca] + 1,66 \cdot [Mg] + 1,7 \cdot [Ti] + 2,14 \cdot [Si] \quad (8)$$

La concentraciones de silicio se estimaron multiplicando las de aluminio por un factor de 3,41 (Hueglin *et al.*, 2005).

Dado que no se disponía de datos sobre las concentraciones de Al y Si para las muestras recogidas en los dos emplazamientos de Elche, la contribución de polvo mineral se estimó a partir de las concentraciones del calcio soluble no marino ($nss-Ca^{2+}$) según lo propuesto por Guinot *et al.* (2007):

$$[\text{MD}] = [\text{nss} - \text{Ca}^{2+}] / f \quad (9)$$

donde el coeficiente f representa la fracción de calcio soluble en el polvo mineral. Para las muestras recogidas en el emplazamiento de Elche centro, se utilizó el valor de $f=0,2$ determinado por Guinot *et al.* (2007) en el sur de Francia.

3.4.2. Identificación de eventos

En el área de estudio hay dos tipos de eventos que ocasionan un incremento atípico de los niveles de partículas atmosféricas: las intrusiones de polvo africano y los días de elevada estabilidad atmosférica que provoca la acumulación de contaminantes.

En primer lugar, para identificar los días afectados por la llegada de polvo sahariano a la zona de estudio, se calcularon los promedios anuales de concentración de PM_{10} , Ca, Ti y Fe y sus desviaciones estándar. Se consideraron días con concentraciones anormalmente altas de PM_{10} aquellos en los que los promedios diarios superaban la suma del promedio más dos veces la desviación estándar. Si, además, para esos días se habían registrado concentraciones anormalmente altas de Ti, Ti y Fe o Ti, Fe y Ca, entonces se consideraba como causa probable un evento africano. Para confirmar que esos días el sureste español había recibido masas de aire procedentes del norte de África, se procedió al cálculo de retrotrayectorias de las masas de aire (Draxler y Rolph, 2013) utilizando el modelo HYSPLIT de la Administración Nacional Atmosférica y Oceánica de Estados Unidos (NOAA). Se calcularon retrotrayectorias de 120 horas y para tres alturas distintas (500, 1500 y 2500 m sobre el nivel del mar). Además, se utilizaron los boletines de Calima (Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico de España), los modelos de predicción de polvo mineral BSC/DREAM y NAAPS para confirmar la entrada de polvo desde el Sáhara. Por último, se consultaron los datos de varias estaciones de la Red Valenciana de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica (RVVCCA) de la Generalitat Valenciana para confirmar que en dichos días se registraron niveles elevados de PM_{10} a escala regional.

Por otro lado, aquellos días en los que el valor de PM_{10} superaba la suma del valor medio anual más dos veces la desviación estándar, pero no habían sido identificados como días con intrusión, fueron considerados como posibles episodios de contaminación local causados por condiciones de baja dispersión atmosférica. Estas situaciones se dan principalmente en otoño e invierno y están asociadas a fenómenos de inversión térmica.

Las condiciones meteorológicas características de este tipo de episodios son: velocidad de viento y altura de la capa de mezcla bajas, cielos despejados y humedad relativa alta. Estas condiciones conducen a la acumulación de contaminantes antropogénicos locales como, EC y NO_x , y su transformación en contaminantes secundarios, lo que provoca un incremento de las concentraciones de PM_1 y PM_{10} . Además, la temperatura ambiente baja y la humedad relativa alta favorecen la formación nitrato de amonio fino, que no se descompone bajo estas condiciones (Wang *et al.*, 2012). Por razones similares, los niveles de compuestos orgánicos secundarios (tanto en PM_1 como en PM_{10}) también aumentan considerablemente durante estos episodios de contaminación local, causando un incremento significativo de las concentraciones de OC (Galindo *et al.*, 2019)

Por tanto, para la identificación de los episodios de acumulación de contaminantes locales, se comprobaron los datos de concentración de PM₁₀ y NO_x en las dos estaciones de la RVVCCA de Elche: “Agroalimentari” y “Parque de Bomberos”. También se utilizaron las concentraciones de EC y NO₃⁻ en muestras de PM₁ tomadas en el punto de muestreo ubicado en el centro urbano de Elche.

3.4.3. Modelos de identificación de fuentes: *Positive Matrix Factorization*

La técnica de Factorización de Matrices Positivas (*Positive Matrix Factorization*, PMF) fue desarrollada por Paatero y Tapper (1994). Esta técnica forma parte de un grupo de modelos de identificación de fuentes de contaminación que recibe el nombre de *Modelos de receptor*. Estos modelos permiten identificar las fuentes de emisión de aerosoles o los aerosoles secundarios presentes en un área de estudio y cuantificar sus contribuciones a los niveles totales de partículas, únicamente a partir de la especiación química de fuentes de aerosol recogidas en un punto de muestreo o lugar “receptor” y de las incertidumbres asociadas a cada valor de concentración.

Este método permite resolver la ecuación de balance de masa (Ecuación 10) mediante un ajuste de mínimos cuadrados e imponiendo dos requisitos: 1) La ponderación de cada valor de concentración (x_{ij}) por su incertidumbre (u_{ij}) y 2) La restricción de no negatividad para los valores g_{ik} y f_{kj} .

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (10)$$

donde:

x_{ij} es la concentración de la especie química j en la muestra i .

g_{ik} es la contribución del factor k a la muestra i .

f_{kj} es la concentración de la especie j en el perfil químico del factor k .

e_{ij} es el residuo, es decir la diferencia entre la concentración medida (x_{ij}) y la modelada (y_{ij}).

p es el número de factores seleccionado.

Debe tenerse en cuenta que, aunque el término “factor” se utiliza como sinónimo de fuentes de aerosol, también puede referirse a compuestos químicos concretos (p. ej.: sulfato de amonio o nitrato de amonio) o mezclas de fuentes y componentes (Hopke et al., 2020).

La técnica PMF supone una ventaja importante respecto a otros modelos de identificación de fuentes de aerosol como el Balance Químico de Masa (*Chemical Mass Balance*, CMB), el cual requiere del conocimiento *a priori* del número y perfil químico de las fuentes de aerosol para poder cuantificar la contribución de cada una a los niveles de partículas (Figura 17).

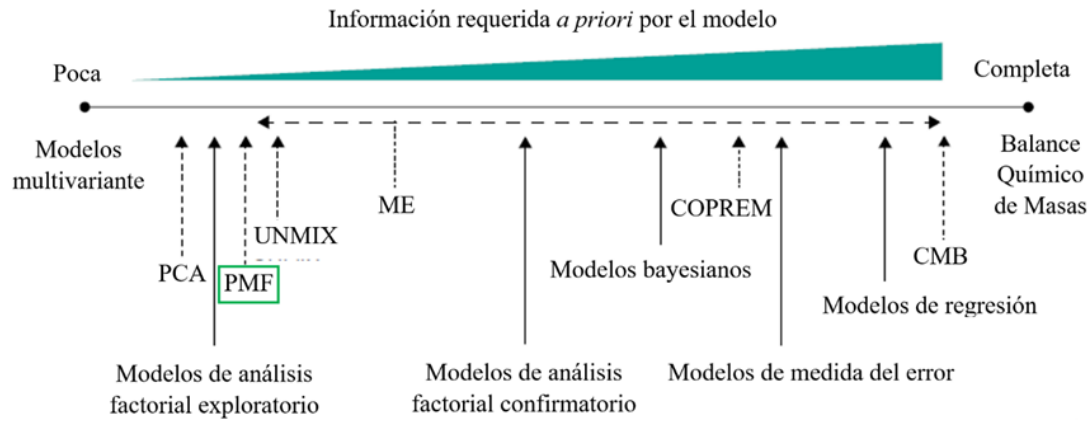


Figura 17. Clasificación de distintos tipos de modelos de receptor en función de la cantidad de información requerida *a priori*. Adaptada de Belis *et al.* (2014).

La Ecuación 10 puede reescribirse de la siguiente manera:

$$X \cdot U = G \cdot F + E \quad (11)$$

donde:

X es la matriz ($n \times m$) de concentraciones que se introduce al modelo, siendo n el número de muestras y m el número de especies químicas analizadas en cada muestra.

U es la matriz ($n \times m$) de incertidumbres (u_{ij}) asociadas a cada valor de concentración de cada especie química (x_{ij}).

G es la matriz ($n \times p$) de contribuciones de cada fuente a cada muestra, donde p es el número total de factores.

F es la matriz ($p \times m$) de composición química de las fuentes.

E es la matriz de residuos (e_{ij}); es decir, la diferencia entre la matriz de valores medidos (X) y los modelados (Y; $Y = G \cdot F$).

Por tanto, partiendo de las matrices X y U, el modelo calcula de forma iterativa las matrices G y F hasta alcanzar los valores que minimizan los residuos y, por tanto, la función objetivo Q (Ecuación 12; Belis *et al.*, 2013).

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right)^2 \rightarrow Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (12)$$

3.4.3.1. Ratio Señal/Ruido

La ratio Señal/Ruido (S/N) es un parámetro introducido por Paatero y Hopke (2003) que permite clasificar las especies químicas que se introducen en el modelo en función de cómo de bien se distinguen del ruido de fondo de la técnica analítica en cuestión.

Para los dos estudios de identificación de fuentes incluidos en esta tesis se comenzó utilizando la clasificación de las especies propuesta por (Paatero y Hopke, 2003): “fuertes” o *Strong* para $S/N > 2$, en “débiles” o *Weak* para $0,2 < S/N < 2$ y “malas” o *Bad* para $S/N < 0,2$. Sin embargo, conforme se fueron realizando pruebas, se fue cambiando la clasificación de algunas especies en base a la estabilidad de Q, los residuos escalados y los resultados de los métodos de diagnóstico *BootStrap* y *Displacement*. Cabe mencionar que el modelo triplica la incertidumbre de entrada para las especies clasificadas como *Weak* y deja fuera del ajuste de mínimos cuadrados a las especies clasificadas como *Bad*.

Las concentraciones de CO_3^{2-} se obtuvieron de forma indirecta por diferencia entre la suma de las concentraciones de cationes y la de aniones (medidas en $\mu\text{eq}\cdot\text{m}^{-3}$), asumiendo que el déficit de aniones se debe exclusivamente al anión carbonato. Esta especie fue clasificada directamente como *Weak*.

Por último, se clasificaron como *Bad*: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} en la matriz de entrada del Puerto de Alicante ya que se incluyeron en su lugar las formas elementales de estos compuestos medidas por ICP-OES. Para la zona suburbana de Elche, se clasificó como *Bad* únicamente el Ca^{2+} ya que se empleó la forma elemental medida por ED-XRF.

3.4.3.2. Cálculo de incertidumbres

Tanto para la identificación de fuentes realizada en el Puerto de Alicante como en la zona suburbana de Elche, las incertidumbres asociadas a cada valor de concentración fueron estimadas con las ecuaciones 13, 14 y 15, empleadas por Zabalza et al. (2006).

$$\sigma_{\{x_{ij} < DL_j\}} = x_{ij} + \frac{2}{3} (DL_j) \quad (13)$$

$$\sigma_{\{DL_j < x_{ij} < 3(DL_j)\}} = 0.2x_{ij} + \frac{2}{3} (DL_j) \quad (14)$$

$$\sigma_{\{x_{ij} > 3(DL_j)\}} = 0.1x_{ij} + \frac{2}{3} (DL_j) \quad (15)$$

donde:

DL_j es el límite de detección de la especie j .

Los valores de la matriz de entrada al modelo que estaban por debajo del límite de detección se sustituyeron por la mitad de este y aquellos valores de concentración ausentes se sustituyeron por el valor promedio para esa especie química (Polissar *et al.*, 1998).

3.4.3.3. Determinación de la solución óptima

En este trabajo se ha empleado el modelo PMF 5.0 de la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos para llevar a cabo la identificación de fuentes de PM_{10} y su contribución en el Puerto de Alicante y en la zona suburbana de Elche.

Una de las cuestiones más críticas a la hora de alcanzar una solución razonable con el modelo PMF es la elección del número de factores que están contribuyendo a la concentración de material particulado en el punto de muestreo.

La mejor forma de determinar la solución óptima es empezar con un número bajo de fuentes e ir ampliando la selección hasta que se obtenga una solución que tenga significado físico. Tanto para el Puerto de Alicante como para la zona suburbana, se empezó suponiendo 3 factores y se amplió la selección hasta llegar a 10.

Por debajo de 6 factores, se obtuvieron factores en los que aparecían fuentes mezcladas. Por otro lado, por encima de 8 factores para el puerto de Alicante y de 6 para las muestras de la zona suburbana de Elche, empezó a observarse cómo una misma fuente se dividía en dos factores distintos o aparecían factores con escaso sentido físico (por ejemplo, caracterizados por un único elemento). Hay que tener en cuenta que, si se siguiera ampliando el número de fuentes, se podría llegar a tener cada factor caracterizado por un único elemento.

Para evaluar la adecuación del número de factores seleccionado, no solo se prestó atención a los perfiles químicos, sino también a la variabilidad del valor de Q entre tandas, a los residuos escalados, a las gráficas de comparación entre valores medidos y modelados, a las gráficas *G-space* y a estabilidad de los factores obtenidos (*Bootstrap*).

Una vez que se obtuvo el número de factores considerado como óptimo, es decir, aquel que permitió obtener perfiles químicos de fuentes bien definidas y con sentido, se exploró la ambigüedad rotacional de la solución.

a) Reducción de la ambigüedad rotacional

La ambigüedad rotacional del modelo hace referencia a que no existe una única solución para la Ecuación 11, ni siquiera para un mismo número de factores.

El parámetro FPEAK permite realizar rotaciones de la solución seleccionada. Este parámetro puede asumir valores positivos, negativos o puede ser cero, correspondiendo en este último caso con la solución no girada (solución central).

Por otro lado, se introdujo información conocida *a priori* sobre ciertos factores para reducir la libertad rotacional del sistema y ayudar a aproximarse a la solución más adecuada desde el punto de vista físicoquímico. Por ejemplo, si sabemos que un determinado día la contribución de una de las fuentes (p. ej.: carga y descarga de graneles en los muelles) fue nula, su valor de contribución en esa muestra puede igualarse a cero. Otro ejemplo es el empleo de ratios elementales característicos para determinadas fuentes o compuestos. El programa ofrece la opción de que la proporción entre dos elementos en el perfil químico de una fuente se aproxime a su ratio teórico. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la introducción de restricciones en el sistema hace aumentar la función objetivo $Q(E)$, por lo que no se debe abusar de esta opción.

En general, se considera que el aumento de $Q(E)$ asociado a la introducción de restricciones no debe superar el 10% de su valor inicial (Comero et al., 2009).

Otras herramientas del programa que permiten evaluar la adecuación de la solución obtenida son el análisis de los residuos escalados, las gráficas *G-space* y los métodos de diagnóstico de la estabilidad de la solución obtenida (*Bootstrap* y *Displacement*).

b) Análisis de los residuos escalados

Los residuos escalados son el cociente entre los residuos (e_{ij}) y la incertidumbre de entrada al modelo (u_{ij}) (Ecuación 16, Belis et al., 2014).

$$\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} = \frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj}}{\sigma_{ij}} \quad (16)$$

Analizar los residuos escalados es útil para detectar anomalías en los datos de entrada (p.e. valores atípicos), para valorar si debe modificarse la incertidumbre asociada a alguna de las variables (cambiar variables de *Strong* a *Weak*) o, incluso, para decidir el número final de factores (Belis et al., 2014).

Idealmente, los residuos escalados para cada especie química deben presentar una distribución normal y estar mayoritariamente distribuidos dentro de los valores -3 y +3 (Figura 7).

Cuando los residuos escalados de una variable del modelo sobrepasan notablemente los valores de -3 y +3, puede deberse a que la incertidumbre asignada a la misma sea más baja de lo deseable. Por el contrario, cuando los residuos presentan una distribución muy estrecha, esto puede indicar, o bien que la incertidumbre asignada a la especie química concreta es demasiado alta, o que esta variable es explicada por un único factor. El hecho de que una variable sea explicada por un único factor no quiere decir que dicha solución no sea correcta, pero podría no tener sentido físicoquímico.

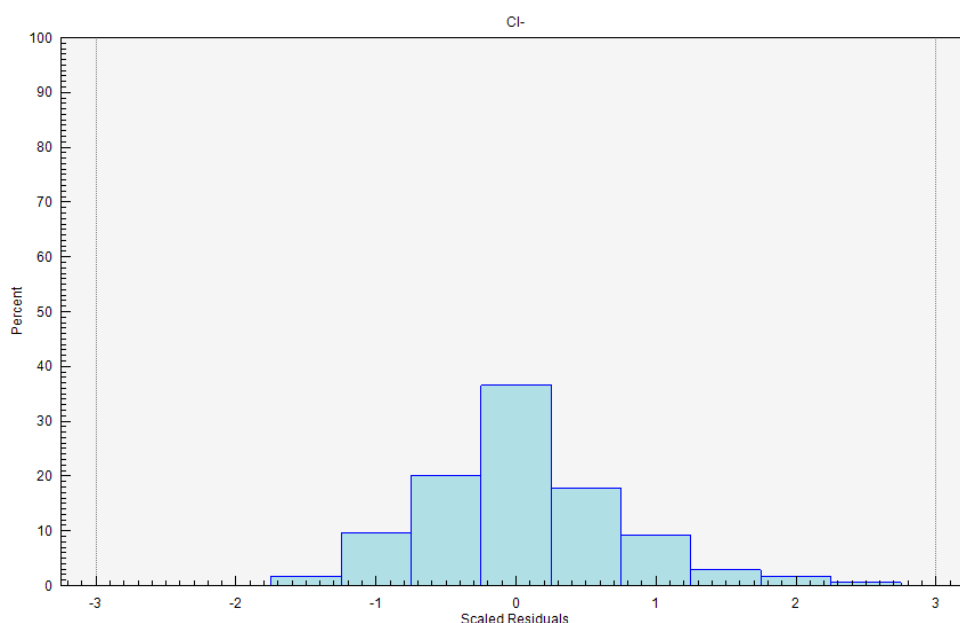


Figura 18. Distribución de los residuos escalados para el anión cloruro.

En cualquier caso, la presencia de muchas variables con distribuciones de residuos escalados muy estrechas o de una marcada oblicuidad en su distribución indica que el ajuste no es el más adecuado y que debe buscarse otra solución.

c) Reconstrucción de las concentraciones y las contribuciones

La adecuación de la solución elegida también puede ser evaluada mediante las gráficas de correlación entre la concentración medida y la modelada de cada especie y las gráficas de comparación de la contribución medida y la modelada de cada fuente. En ambos casos, la diferencia entre lo medido y lo modelado debe reducirse conforme nos aproximamos a la solución óptima.

d) Método de diagnóstico gráfico: gráficas *G-space*

Este método se basa en la premisa de que, en la solución óptima, las distintas fuentes identificadas no deben presentar una elevada correlación entre sí. El que exista buena correlación entre dos factores o fuentes puede deberse a que una misma fuente se haya dividido en dos factores.

En este caso, se representa en un sistema de ejes cartesianos la contribución temporal de una fuente frente a otra. Si las dos fuentes no están correlacionadas, al trazar dos rectas que partan desde el origen de coordenadas y que incluyan la mayor parte de puntos del gráfico, estas deben estar muy próximas a los ejes (Figura 19a). Cuanto mayor sea la correlación entre dos factores, más alejadas se encuentra estas líneas de los ejes (Figura 19b).

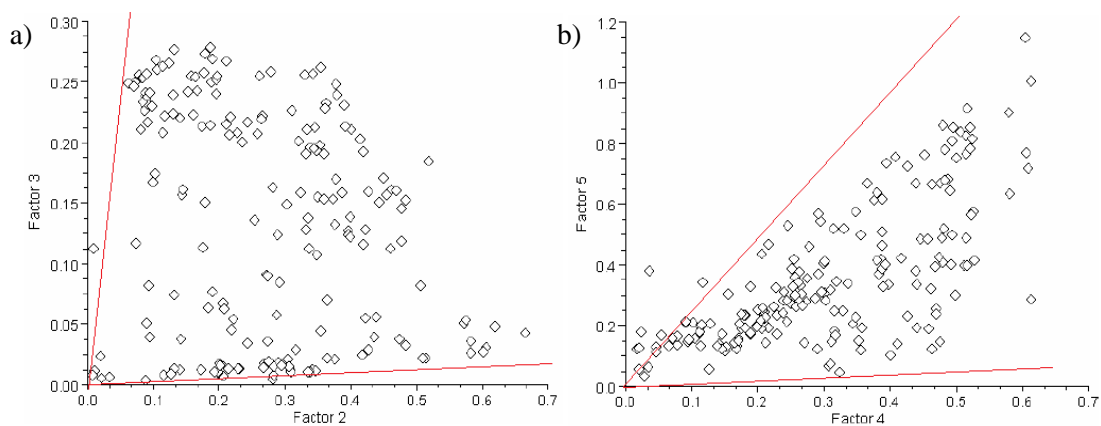


Figura 19. Gráficas *G-space* de dos fuentes no correlacionadas (a) y dos fuentes con cierta correlación (b). Adaptado de Comero *et al.* (2009).

e) Análisis de la estabilidad de la solución: *Bootstrap y Displacement*

El método de diagnóstico *Bootstrap* sirve para evaluar principalmente los errores aleatorios del modelo y, parcialmente, la ambigüedad rotacional de la solución. Básicamente comprueba la reproducibilidad de la solución obtenida, evaluando cuántas veces se produce un “intercambio” o *swap* a la hora de identificar de nuevo los factores de la solución original. Un elevado porcentaje de *swaps* (>20 %) para un determinado factor indica que no está bien definido y que la incertidumbre ligada al mismo es alta, de manera que el modelo tiene problemas a la hora de identificarlo siempre como el mismo factor. Se considera que la solución es aceptable si el número de *swaps* para cada factor es inferior al 20 %.

El método de diagnóstico *Displacement* o DISP evalúa la ambigüedad rotacional de la solución, explorando las distintas soluciones posibles para un número de factores dado y unas condiciones de partida concretas (p. ej.: clasificación de especies según ratio S/N) y evaluando si el máximo cambio de la función objetivo Q es significativo (>1 %) o no. Además, aporta información sobre si las incertidumbres estimadas por el operador para cada valor de concentración (u_{ij}) están sobreestimadas o infraestimadas y sobre si la elección del número de factores es adecuada o no.

4. Resultados

4.1. *PM events and changes in the chemical composition of urban aerosols: A case study in the western Mediterranean*

a) Variabilidad de las concentraciones de PM₁ y PM₁₀

Las concentraciones promedio de PM₁ y PM₁₀ en el emplazamiento urbano de Elche durante el periodo de estudio (febrero 2015- febrero 2018) fueron $11,8 \pm 5,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y $27,0 \pm 13,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente. Estos valores son inferiores a los registrados en otros emplazamientos urbanos de Europa, probablemente debido a la ausencia de fuentes industriales en las cercanías del punto de muestreo y a las menores emisiones del tráfico.

Los niveles diarios de PM₁ y PM₁₀ fueron muy variables. Para PM₁ las concentraciones oscilaron entre 1,6 y $46,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y para PM₁₀, entre 4,9 y $125,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, registrándose los valores más altos durante eventos de contaminación. Las concentraciones máximas de PM₁ se registraron durante las fiestas locales debido a los espectáculos de fuegos artificiales. Al eliminar estos valores atípicos de la base de datos, las concentraciones más altas coincidieron generalmente con condiciones de baja dispersión atmosférica. En cuanto a PM₁₀, los mayores niveles se asocian al transporte de polvo del desierto del Sáhara. Durante el período de estudio, se superó el valor límite diario de $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ establecido por la legislación europea en 23 ocasiones y aproximadamente el 70 % de estas superaciones fueron atribuibles al transporte de polvo mineral desde el norte de África.

b) Reconstrucción de las masas de PM₁ y PM₁₀

La reconstrucción de la masa de PM a partir de la suma de componentes químicos proporcionó resultados razonablemente buenos. El coeficiente de determinación entre las concentraciones calculadas y medidas fue significativamente menor para PM₁ que para PM₁₀, probablemente debido a la mayor incertidumbre en la determinación de las concentraciones atmosféricas y la composición química de la fracción submicrométrica. Las concentraciones de PM₁ fueron en promedio ligeramente sobreestimadas (pendiente = 1,10). Para PM₁₀, la correlación entre las concentraciones reconstruidas y medidas fue buena, a excepción de las muestras influenciadas por intensos eventos de polvo sahariano, en los cuales las concentraciones de PM₁₀ se subestimaron considerablemente.

La reconstrucción de la masa de PM a partir de la composición química también se realizó para ambas fracciones distinguiendo entre el invierno (noviembre-febrero) y el verano (junio-septiembre). Los resultados obtenidos se indican a continuación:

- Los principales contribuyentes a los niveles de PM_1 fueron las especies carbonosas (OM + EC) y los iones inorgánicos secundarios, que representaron alrededor del 85 % de la concentración en masa.
- El aporte de polvo mineral a la masa de PM_1 no fue nada desdeñable (entre un 11 % en invierno y un 13 % en verano) debido a la aridez de la región y las frecuentes intrusiones saharianas. Estos valores son más altos que los registrados otras áreas urbanas de Europa. Por ejemplo, en un emplazamiento urbano del norte de Italia, el polvo mineral representó menos del 3 % de la masa total de PM_1 .
- Las diferencias estacionales en las concentraciones de PM_1 fueron menos marcadas que las observadas en otras ciudades europeas.
- La contribución de las especies carbonosas fue mayor en invierno debido a la mayor frecuencia de episodios de acumulación de contaminantes locales y también a la disminución de la temperatura ambiente que conduce a una mayor condensación de compuestos orgánicos semivolátiles (Galindo *et al.*, 2019).
- La proporción de especies inorgánicas secundarias en PM_1 fue mayor en verano que en invierno como consecuencia del aumento de la producción fotoquímica de sulfato secundario (las concentraciones promedio de sulfato fueron 2,53 y 1,12 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante el verano y el invierno, respectivamente). Sin embargo, las concentraciones de nitrato fino durante el invierno fueron mayores que en la estación cálida (1,26 a 0,31 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente) debido a la inestabilidad térmica del nitrato de amonio.

En cuanto a PM_{10} , durante la campaña de muestreo se observaron concentraciones similares de PM_{10} en invierno (27,8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y verano (27,7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Esto se debe a que tuvieron lugar intensos eventos de entrada de polvo africano en invierno. Excluyendo estos valores de la base de datos, la concentración promedio de PM_{10} durante el invierno fue inferior (25,3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) a la del verano. La materia orgánica, el polvo mineral y las especies inorgánicas secundarias constituyen aproximadamente el 90 % de la concentración promedio durante ambas estaciones.

Los patrones estacionales de los diferentes componentes de PM_{10} en verano e invierno fueron los siguientes:

- Durante la estación cálida el aporte de compuestos carbonosos en Elche disminuyó, mientras que la proporción del resto de componentes aumentó moderadamente. La prevalencia de las circulaciones de brisa marina y las condiciones meteorológicas predominantes (escasa precipitación, alta temperatura ambiente e intensa radiación solar) que favorecen la acumulación y resuspensión de polvo de la calzada y la formación fotoquímica de aerosoles secundarios puede explicar este comportamiento.
- Al igual que en PM_1 , la mayor contribución de iones inorgánicos secundarios a los niveles de PM_{10} durante el verano se debió principalmente al aumento de las concentraciones de sulfato (1,87 y 3,71 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, durante las estaciones fría y cálida, respectivamente).

c) Concentración promedio de los componentes del PM durante eventos de contaminación

Para los días afectados por masas de aire cargadas de polvo sahariano se observó que:

- Las concentraciones de elementos de origen mineral (Ca^{2+} , K, Ti, Mn y Fe) en PM_{10} se incrementaron entre 2 y 4 veces durante los eventos africanos respecto a su concentración en días sin eventos. El titanio, considerado un buen trazador de eventos africanos en el área de estudio, exhibió el mayor aumento relativo. Los niveles de Ni y, especialmente, de V también aumentaron significativamente. En cuanto al Ni, los factores de enriquecimiento (EF), utilizados habitualmente para distinguir entre elementos de la corteza terrestre y elementos de origen principalmente antropogénico, sugieren contribuciones mixtas de fuentes naturales y antropogénicas durante estos episodios (EFs ~ 20 y 50 para PM_{10} y PM_1 , respectivamente).
- Se produjeron fuertes aumentos en las concentraciones de aerosoles inorgánicos secundarios en PM_{10} , en particular de sulfato, debido a la formación de partículas secundarias gruesas de sulfato y nitrato (p. ej.: CaSO_4 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) por reacciones heterogéneas de precursores gaseosos con el polvo mineral. También se observaron aumentos significativos de SO_4^{2-} y NH_4^+ en PM_1 , lo que apunta a la formación de sulfato de amonio submicrométrico durante estos eventos. En cambio, el NO_3^- submicrométrico mostró un aumento más moderado. Una causa probable es la volatilización del nitrato de amonio fino y la posterior reacción del ácido nítrico formado con las partículas de polvo para producir partículas de nitrato grueso.

En cuanto a los eventos de contaminación local, se obtuvieron los siguientes resultados:

- El nitrato submicrométrico resultó ser el mejor trazador de estos eventos. Las concentraciones de nitrato en PM_1 fueron más de cuatro veces superiores a las de los días sin episodios.
- Se registraron niveles notablemente altos de K^+ tanto en PM_1 como en PM_{10} . De hecho, las concentraciones fueron mucho más altas que las medidas en días sin eventos y en los días de intrusión sahariana, apuntando a un importante origen antropogénico de este ion.
- Como era de esperar, las concentraciones de contaminantes procedentes del tráfico rodado como el EC se incrementaron en más del 70 % durante estos episodios de elevada estabilidad atmosférica. Las concentraciones de Cu y Zn en PM_{10} fueron alrededor de 1,8 veces mayores que las medidas en días sin eventos. Además, se produjo un incremento notable de las concentraciones de Ca^{2+} y otros elementos procedentes de la corteza terrestre en PM_{10} , lo que sugiere que estos metales tienen un origen predominantemente local ligado a la resuspensión del polvo de la calzada.

d) Composición química de aerosoles en días con y sin eventos

Como se ha comentado anteriormente, la reconstrucción de la concentración de PM_{10} a partir de la suma de la de sus componentes químicos proporcionó buenos resultados, salvo para los días de intrusión en los que esta concentración fue infraestimada. Esto se debe a que el factor de 0,2 empleado para el cálculo de la concentración de polvo mineral a partir de las concentraciones de calcio no marino (*Non-sea salt* Ca^{2+} , nss- Ca^{2+}) no es válido para el área de estudio. Por tanto, se debería usar un factor inferior a 0,2 para la reconstrucción de la concentración de PM_{10} en días de intrusión sahariana.

Con el objetivo de estimar una relación específica entre las concentraciones de nss- Ca^{2+} y polvo mineral en el punto de muestreo para días de intrusión, se calculó la diferencia entre las concentraciones de PM_{10} medidas y la suma de las concentraciones del resto de componentes (sal marina, SIA y especies carbonosas). El resultado se consideró como la concentración atmosférica de polvo mineral y se utilizó para el cálculo de la ratio entre los niveles de nss- Ca^{2+} y polvo mineral en la zona de estudio. El valor promedio de dicha ratio calculado para los días de intrusión (0,11) fue casi la mitad del valor utilizado inicialmente para reconstruir la concentración de PM_{10} los días restantes (0,20). Como era de esperar, utilizando el nuevo factor calculado, la proporción de polvo en PM_{10} aumentó considerablemente durante las intrusiones saharianas, mientras que se redujo notablemente la contribución del aerosol marino y las especies carbonosas.

En cuanto a PM_1 , la reconstrucción de las masas de PM_1 para días con intrusión utilizando el nuevo factor de 0,11 tuvo como resultado una disminución de la contribución de OM y un aumento del aporte de sulfato de amonio formado a partir de reacciones heterogéneas en partículas de polvo mineral durante el transporte, tal y como se ha señalado en el apartado anterior. Sorprendentemente, la contribución del polvo a los niveles de PM_1 fue la misma que en días sin eventos, lo que indica que los aumentos relativos en las concentraciones totales de PM_1 y en las de partículas de polvo submicrométricas durante los eventos saharianos fueron muy similares.

Durante los episodios de contaminación local, la contribución del polvo mineral a los niveles de PM_1 disminuyó significativamente con respecto a los días sin eventos. El porcentaje de sulfato también fue menor. Estas disminuciones fueron acompañadas de un notable aumento en la proporción de NO_3^- .

En la fracción PM_{10} el incremento en el aporte de NO_3^- fue acompañado por una disminución en los porcentajes de sal marina y sulfato, pero el aporte de polvo mineral fue similar al de los días sin evento.

Por último, se obtuvo que la composición de PM_1 durante los días sin eventos y los días bajo la influencia de episodios africanos presenta una similitud importante, mientras que para PM_{10} la divergencia fue moderada. En cuanto a los episodios de contaminación local, la composición química tanto en PM_1 y PM_{10} difiere significativamente respecto a los días sin evento.

4.2. *Quantification of the impact of port activities on PM₁₀ levels at the port-city boundary of a Mediterranean city*

a) **Composición promedio de PM₁₀**

La concentración promedio de PM₁₀ fue de $28,5 \pm 15,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, con concentraciones diarias que oscilaron entre 5,8 y $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. La concentración promedio de PM₁₀ fue mayor durante el otoño ($32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), seguido de primavera ($31 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), verano ($29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) e invierno ($21 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Las diferencias entre otoño, primavera y verano no fueron significativas, pero sí lo fueron con respecto al invierno.

Durante el periodo de estudio se produjeron 31 superaciones del valor límite diario de PM₁₀ ($50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$): 13 en otoño (septiembre-noviembre), 11 en primavera (marzo-mayo) y 7 en verano (junio-agosto).

Las concentraciones de PM₁₀ se reconstruyeron a partir de la suma de sus componentes químicos para cada día de muestreo y se compararon con las concentraciones de PM₁₀ medidas. Se obtuvo una buena correlación entre ambas ($R^2 = 0.98$) y el PM₁₀ reconstruido representó en promedio el 80 % del PM₁₀ medido. La masa de PM₁₀ no contabilizada (20 %) se asocia a la humedad de las muestras, a componentes minoritarios no cuantificados y a los errores instrumentales.

La concentración promedio de PM₁₀ medida en el Puerto de Alicante fue inferior a la registrada en puertos más grandes de España, como el de Tarragona o el de Barcelona. Esto era de esperar ya que el flujo anual de barcos y el volumen de graneles manejados en los muelles fueron significativamente mayores en los últimos. También se registraron concentraciones superiores de PM₁₀ otros puertos europeos como el de Volos (Grecia) o el de Koper (Eslovenia) y en el puerto de Shenzen (China), donde la concentración promedio fue casi 10 veces superior a la de este estudio.

Aunque los niveles de PM₁₀ en el Puerto de Alicante son más bajos que en otros puertos, el impacto en la calidad del aire en el área urbana podría ser mayor que en algunos de los otros casos debido a la proximidad de la población (< 600 m). Es importante resaltar que estudios similares en puertos de tamaño medio tan próximos a zonas urbanas de España no han sido encontrados en la literatura.

Las concentraciones promedio de NO₃⁻, SO₄²⁻, V, Ni, Cu, Zn, As, Cd y Pb fueron inferiores a las medidas en los puertos antes comentados. Sin embargo, la concentración promedio de calcio fue mayor en Alicante ($2,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) que en la mayoría de puertos, solo superado por el puerto de Barcelona. Esto destaca la importancia de las emisiones fugitivas del manejo de graneles ricos en Ca (p. ej.: caliza y clínker) en el Puerto de Alicante.

b) **PMF**

Mediante el modelo PMF se llegó a una solución de 8 factores. La correlación entre las concentraciones de PM₁₀ medidas y modeladas fue muy buena ($R^2=0.98$). Los ocho factores, por orden decreciente de contribución a la fracción PM₁₀, son los siguientes:

1) Caliza + Yeso

Este factor es el que más contribuyó a la concentración promedio de PM_{10} ($4,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 18 % de PM_{10}) y explicó un 72 % del Ca y un 64 % del CO_3^{2-} . También destacan en su perfil químico el sulfato y el nitrato. El exceso de calcio respecto a carbonato indica que este factor incluye también sulfato y nitrato de calcio.

La evolución temporal de este factor estuvo caracterizada por concentraciones diarias generalmente inferiores a $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y días en los que su contribución a la concentración de PM_{10} fue muy alta. Se comprobó que en estos días se produjeron actividades de carga/descarga o apilamiento de piedra caliza o yeso en los muelles.

La mayor contribución de esta fuente se observó en primavera (29 % de PM_{10}), y la más baja en invierno (8 % de PM_{10}), siendo la diferencia entre ellas estadísticamente significativa. Esto se debe a que la primavera fue la estación con mayor frecuencia de días de manejo de caliza y yeso en los muelles (40 % de los días de muestreo para ambos materiales) y a que durante esta estación se registraron vientos con velocidades superiores a $4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ procedentes de la dirección donde se encuentran los muelles. Por otro lado, la menor contribución en invierno se debe a que los vientos predominantes presentan dirección tierra-mar.

2) Tráfico rodado

Este factor representó el 17 % de la concentración promedio de PM_{10} ($4,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y explica altos porcentajes de las concentraciones totales de trazadores del tráfico rodado como EC (50 %), Cu (59 %), Sn (66 %), Sb (57 %) y Ba (50 %) y Zn (51 %).

La contribución media de este factor en días laborables ($5,1 \pm 3,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) fue significativamente mayor que la de los domingos ($2,5 \pm 2,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) ($p < 0,05$) debido a la disminución del volumen de tráfico durante el fin de semana.

La aportación de esta fuente fue máxima en invierno ($7,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 33 % del PM_{10}) y mínima durante el verano ($2,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 8 % del PM_{10}), siendo la diferencia entre ambas estadísticamente significativa. El principal motivo es la mayor frecuencia de días con condiciones de baja dispersión atmosférica durante el invierno.

3) Clínker

El tercer factor también aportó un 17 % de la concentración promedio de PM_{10} ($4,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y se caracteriza por altas concentraciones de elementos de origen mineral como Al, K, Ca, Ti y Fe. El aluminio y el titanio son los principales trazadores de esta fuente, con un 42 % y 45 % de sus respectivas concentraciones totales explicadas por este factor. El calcio es un componente principal del clínker y está presente en diferentes formas (CaO , Ca_3SiO_5 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$). Además, Fe y Al son constituyentes comunes del clínker de cemento en forma de Fe_2O_3 y Al_2O_3 , respectivamente.

Las ratios Ca/Al, Ca/Ti y Ca/Fe para esta fuente tuvieron valores de 4, 86 y 7, respectivamente. Estos valores son notablemente inferiores a los obtenidos para el factor "Caliza + Yeso" (33, 550 y 23, respectivamente), lo que permitió que el modelo pudiera separar ambas fuentes de materia mineral.

La evolución temporal de esta fuente mostró picos de alta concentración que duraron entre 1 y 2 días, con la excepción de un evento de mayor duración (entre el 18 y el 26 de noviembre), causados por condiciones de estancamiento atmosférico. La mayoría de estos picos se registraron en días en que el clínker era cargado en barcos o recibido y almacenado en los muelles.

4) Quema de biomasa + Nitrato secundario:

El cuarto factor identificado con el modelo PMF contribuyó en un 13 % a la concentración anual de PM₁₀ (3,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Su perfil químico mostró altos niveles de NO₃⁻, OC, EC, K y Ca y contribuyó notablemente a las concentraciones totales de NO₃⁻ (45 %), Pb (38 %), Cd (32 %), K (25 %) y Sb (25 %).

La mayor parte del potasio presente en esta fuente es soluble (como se confirmó cuando el K⁺ se incluyó en el análisis PMF). La presencia de potasio soluble, junto con Cl⁻, Zn y Pb se relaciona con la quema de biomasa.

Por otra parte, la presencia de nitrato en este factor apunta a una mezcla de las emisiones procedentes de la quema de biomasa con aerosoles secundarios de NH₄NO₃ y Ca(NO₃)₂.

Las concentraciones más altas de este factor tuvieron lugar en otoño e invierno debido a: 1) La quema de biomasa en calefacciones domésticas, 2) La mayor frecuencia de episodios de acumulación de contaminantes locales y 3) Las bajas temperaturas que favorecen la presencia de nitrato de amonio en la atmósfera. Por otro lado, el mínimo estacional se presentó en verano, siendo la diferencia estadísticamente significativa con respecto al invierno.

5) Aerosol marino envejecido

Este factor supuso un 12 % de la concentración promedio de PM₁₀ (3,3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Su perfil químico incluyó altos porcentajes de SO₄²⁻ (57 %), C₂O₄²⁻ (56 %), Na (45 %), NO₃⁻ (37 %) y Mg (21 %). La ratio Na/Mg para esta fuente (7.8) fue similar a la del agua del mar (8.3; Yubero *et al.*, 2010). Además, la ausencia de Cl⁻ verifica que se trata de un aerosol marino que ha reaccionado con especies ácidas en la atmósfera, con la consiguiente pérdida de Cl⁻ en forma de HCl gaseoso.

La máxima contribución estacional se observó en verano (5,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 22 % del PM₁₀), debido al predominio de las brisas marinas y a la mayor disponibilidad de gases ácidos en la atmósfera, y la mínima en invierno (1,4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 7 % del PM₁₀), siendo la diferencia estadísticamente significativa.

6) Aerosol marino fresco

Este factor contribuyó en un 11 % a la concentración promedio de PM₁₀ (2,8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Esta fuente se caracterizó principalmente por la abundancia de Cl⁻ (76 %) y Na (48 %), siendo la ratio entre ambos igual a la relación estequiométrica para el NaCl (1,54). En su perfil químico también destaca el Mg (24 % de su masa total). La ratio Na/Mg para este factor (7,5) también está próxima a la del agua del mar.

En cuanto a la variación estacional, la mayor concentración se dio en primavera ($4,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), seguido de verano ($3,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), otoño ($2,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) e invierno ($1,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). El máximo primaveral puede explicarse por los fuertes vientos procedentes del segundo cuadrante. En cambio, durante el invierno los vientos del NO predominan. La diferencia entre los promedios de primavera y verano no fue significativa, mientras que la diferencia entre primavera e invierno sí lo fue.

7) Emisiones de barcos

El séptimo factor representó el 6 % del promedio anual de PM_{10} ($1,51 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y los trazadores de su perfil químico son V (60 % del V total) y Ni (42 % del Ni total). Las relaciones V/Ni y La/Ce fueron 3,0 y 0,7, respectivamente, similares a las encontradas previamente para las emisiones del transporte marítimo (V/Ni = 3; La/Ce = 0,6–0,8; Pandolfi et al., 2011). Además, este factor explicó el 9 % del EC total.

La ausencia de sulfato y nitrato en el perfil indica que este factor representa las emisiones primarias del tráfico marítimo.

La mayor concentración estacional de este factor se observó en primavera ($2,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), seguido de verano ($1,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), mientras que la concentración más baja se dio en invierno ($0,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). La diferencia entre los promedios de primavera y verano no fue significativa ($p > 0,05$), mientras que las diferencias entre primavera-invierno y verano-invierno sí lo fueron. La menor contribución de este factor en invierno puede explicarse por dos razones: 1) La dirección del viento dominante durante esta época (NO) transporta las emisiones de los barcos mar adentro y 2) El invierno fue la estación del año con menos operaciones de carga y descarga en los muelles.

8) Sulfato de amonio

Este factor es el que menos contribuyó a los niveles de PM_{10} ($1,46 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 6 % del PM_{10}). En su perfil destaca principalmente el NH_4^+ (81 % del total) y, en menor medida, el SO_4^{2-} (19 % del total). Además, la relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$ calculada para este factor fue de 2,6, muy próxima a la relación estequiométrica del sulfato de amonio (2,7).

Como era de esperar, la máxima concentración de este factor se alcanzó en verano ($2,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y el mínimo en invierno ($1,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), siendo la diferencia entre ambas estadísticamente significativa.

c) Escenarios de mitigación y efectos sobre la calidad del aire

La contribución del manejo de graneles (suma de la contribución de los factores “Caliza + Yeso” y “Clínker”) a la concentración media anual de PM_{10} en el límite entre el puerto y la ciudad de Alicante osciló entre el 40 % en otoño al 24 % en invierno. La contribución a los niveles de PM_{10} en los días en los que se superó el valor límite diario fue aún mayor, oscilando entre el 49 % y el 82 %. Una reducción del 50 % en la contribución del manejo de materiales a granel habría evitado cinco de las ocho superaciones debidas a actividad antropogénica, y habría supuesto una reducción en el promedio anual de PM_{10} de $4,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (16 % de la concentración promedio de PM_{10}).

Por otro lado, la suma del resto de fuentes antropogénicas mayoritarias (“Tráfico rodado”, “Quema de biomasa+ Nitrato secundario” y “Aerosol marino envejecido”) también representó un porcentaje relevante de la concentración de PM₁₀ (del 35 % en primavera al 60 % en invierno). Sin embargo, la contribución de estos factores a los niveles de PM₁₀ en días de superación del límite diario fue menor que la de los graneles (entre un 10 % y un 43 % de la concentración de PM₁₀ esos días). Aunque una reducción del 50 % en la contribución de las fuentes de combustión y los aerosoles secundarios solo habría evitado dos de las ocho superaciones de origen antropogénico, supondría una reducción en la concentración anual de PM₁₀ superior a la de los graneles (5,7 µg·m⁻³; 20 % de la concentración promedio de PM₁₀).

4.3. *PM₁₀ chemical composition at a residential site in the western Mediterranean: Estimation of the contribution of biomass burning from levoglucosan and its isomers*

a) **Composición química del PM₁₀ en los emplazamientos rural y urbano**

Se compara en este apartado la composición química de muestras diarias de PM₁₀ recogidas en dos emplazamientos distintos del término municipal de Elche (zona residencial-suburbana y estación de tráfico urbano) entre el 18/12/2018 y el 03/05/2019. Sin embargo, la comparación está limitada por el hecho de que las muestras no se recogieron de forma simultánea.

- En general, las concentraciones fueron más altas en el emplazamiento urbano y, en particular, para aquellos componentes típicamente asociados al tráfico rodado como EC (tubos de escape), Ca²⁺, Fe, Ti, Mn (resuspensión del polvo de la calzada) y Cu (desgaste de frenos de vehículos), siendo la concentración para este último casi el doble en el emplazamiento urbano que en el área residencial. Sin embargo, los niveles de Zn fueron bastante similares en ambos emplazamientos. Aunque el Zn es generalmente considerado como un trazador de la abrasión de los neumáticos, también puede ser emitidos por la combustión de madera y el uso de fertilizantes minerales.
- El carbono orgánico fue el componente mayoritario en ambos lugares, aunque se observó una mayor contribución a la masa de PM₁₀ la zona suburbana (27 % y 23 % en los emplazamientos residencial y urbano, respectivamente).
- La relación media OC/EC fue considerablemente más alta en el emplazamiento residencial (13,0) que en la ubicación urbana (7,3), lo que puede atribuirse a las elevadas emisiones de la quema de biomasa y a la formación de aerosoles orgánicos secundarios.
- La contribución del carbono orgánico secundario (*Secondary Organic Carbon*, SOC) al OC total fue menor en el emplazamiento urbano que en el área residencial (27 % frente a 34 %), indicando que el primero está más influenciado por las emisiones primarias del tráfico.
- Los aerosoles secundarios inorgánicos y el calcio representaron una fracción ligeramente mayor del promedio de PM₁₀ en el emplazamiento urbano (18 % y 6 %, respectivamente) que en la ubicación residencial (15 % y 4 %, respectivamente).
- La concentración promedio de PM₁₀ en el emplazamiento residencial (25,0 µg·m⁻³) fue comparable a las registradas en otros emplazamientos rurales de la cuenca mediterránea.

b) Concentraciones de anhídros azúcares

Como era de esperar, de los tres anhídros azúcares empleados como trazadores de la quema de madera (levoglucosano, manosano y galactosano), el levoglucosano fue, con diferencia, el más abundante (81 % del total de anhídros azúcares). La concentración promedio de levoglucosano obtenida en el presente estudio ($143 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) es de el mismo orden de magnitud que las medidas en algunos emplazamientos rurales de Europa Central y significativamente más alta que los valores registrados en emplazamientos remotos y de montaña.

Se observó un patrón temporal casi idéntico para los tres isómeros ($r > 0,92$), lo que indica que provienen de las mismas fuentes y tienen un comportamiento ambiental similar. La reducción de concentraciones observada para los tres compuestos a lo largo del periodo de muestreo puede ser atribuida principalmente a la reducción del uso de leña en calefacciones domésticas a medida que la temperatura ambiente fue aumentando.

Las ratios de concentración entre levoglucosano, manosano y galactosano pueden emplearse para identificar el tipo de biomasa quemada en un área de estudio. Las proporciones encontradas en este estudio sugieren que el principal tipo de combustible es madera blanda, muy probablemente de pino carrasco (*Pinus halepensis*), que es muy común en la zona.

c) Relación entre el levoglucosano y otros compuestos de la quema de biomasa

Se observó una correlación moderada entre OC y levoglucosano, lo que indica una contribución limitada de la quema de biomasa al OC total. Por otro lado, el coeficiente de correlación entre levoglucosano y K^+ fue relativamente bajo. Esto puede explicarse considerando que: (1) El potasio soluble puede ser emitido desde otras fuentes, como el polvo del suelo o el uso de fertilizantes de potasio en agricultura y (2) Las emisiones de K^+ de la quema de biomasa dependen en gran medida de las condiciones de combustión. Así, mientras que el levoglucosano se emite durante todas las fases del proceso de combustión (con o sin llama), el potasio soluble es emitido principalmente durante la fase de combustión con llama.

Aunque algunos estudios han asociado aumentos significativos de los niveles de oxalato con la combustión de biomasa, en la zona residencial de Elche el oxalato correlacionó fuertemente con el sulfato, pero no con el levoglucosano. Este resultado sugiere que el oxalato no procede de la quema de madera sino de reacciones fotoquímicas en la atmósfera.

d) Contribución de la quema de madera a los niveles de OC

La relación OC/Levoglucosano se ha utilizado ampliamente en la literatura para estimar la fracción de OC debida a las emisiones de la quema de biomasa. Sin embargo, se han aplicado diferentes factores en diferentes emplazamientos dado que esta ratio depende del tipo de combustible y de las condiciones de combustión.

En este trabajo se ha optimizado la relación OC/Levoglucosano en nuestro punto de muestreo siguiendo la metodología propuesta por Nirmalkar *et al.* (2020) con el

objetivo de obtener una mejor estimación de la fracción de OC atribuida a la quema de biomasa (OC_{bb} , calculada multiplicando la concentración de levoglucosano por la ratio OC/Levoglucosano). La contribución promedio de la quema de biomasa a los niveles de OC durante el invierno (30 %) fue significativamente superior a la obtenida en el centro de la ciudad de Elche en un estudio anterior (18 %, calculada para utilizando K^+ como trazador de esta fuente). Este valor coincide con el límite inferior del rango observado en zonas urbanas y rurales Europa, en las cuales la quema de biomasa supone entre el 30 % y el 70 % de las concentraciones de OC.

e) Identificación de fuentes con PMF

El modelo PMF permitió identificar 6 fuentes para la fracción PM_{10} en la zona residencial-suburbana de Elche.

El primer factor fue identificado como “Tráfico rodado” debido a las altas concentraciones de EC, nitrato, Fe, Cu y Zn, junto con una cantidad significativa de OC. Esta fuente se puede asociar a todas las emisiones del tráfico ya que incluye componentes relacionados con la combustión del carburante (EC y NO_3^-), trazadores del desgaste de frenos y neumáticos (Cu y Zn), y elementos de la corteza presentes en el polvo de la calzada (principalmente Fe, pero también Ca y Mn).

Este factor fue el principal contribuyente a la concentración promedio de PM_{10} (28 %), a pesar de que el punto de muestreo no se encuentra próximo a carreteras principales.

El segundo factor se caracterizó por altas concentraciones de aerosoles inorgánicos (SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+) y oxalato, y su contribución al PM_{10} (27 %) fue similar a la de la fuente de tráfico. Además, este factor explicó más del 60 % del sulfato total y casi el 90 % del amonio. Por tanto, esta fuente se asocia con la formación de aerosoles secundarios de sulfato y nitrato de amonio a partir de precursores gaseosos.

Los factores “Polvo del suelo” y “Aerosol marino fresco” presentaron contribuciones similares a la concentración de PM_{10} (14 % y 13 % respectivamente). Los trazadores para la fuente de polvo del suelo son Ca, Ti y CO_3^{2-} . En cuanto al factor “Aerosol marino fresco”, se caracterizó por altas cargas de Na^+ , Mg^{2+} y Cl^- . La ratio entre Mg^{2+} y Na^+ coincidió de forma precisa con la del agua del mar.

El quinto factor se identificó como “Aerosol marino envejecido” (10 % del PM_{10}) ya que abundan en su perfil químico Na^+ y Mg^{2+} y SO_4^{2-} . El gran déficit de cloruro respecto al sodio se debe a la pérdida del primero por reacción del NaCl con ácido sulfúrico.

El último factor, caracterizado por altas concentraciones de anhidroazúcares, potasio y OC, se atribuyó a la quema de biomasa. Esta fuente contribuyó un 25 % al OC medido, lo que concuerda con los resultados del apartado anterior, y un 24 % al K^+ total. La contribución esta fuente a la concentración promedio de PM_{10} fue del 8 % para todo el periodo de estudio y del 11 % para el invierno. El porcentaje obtenido en el presente estudio durante el invierno fue bajo en comparación con los encontrados en muchos emplazamientos rurales y residenciales de Europa (entre alrededor del 20 % y el 60 %), lo que sugiere que la quema de madera para calefacciones domésticas no está tan extendida como en otros países europeos. Una posible razón es que las temperaturas

invernales (~ 13 °C durante el periodo de estudio) son considerablemente superiores a las registrados en países situados más al norte (valores promedio < 5 °C).

f) Estimación de factores de emisión de la quema de biomasa

La relación PM_{10} /Levoglucosano puede utilizarse para calcular la contribución de la combustión de biomasa a los niveles de PM_{10} . Sin embargo, debe tenerse en cuenta que esta relación depende de múltiples factores como las condiciones de combustión, el tipo de madera quemada y el tipo de estufa utilizada. Esto implica que el cálculo de un factor de conversión válido para una región específica requiere del conocimiento de la especie de madera quemada y el tipo de aparatos usados, entre otros factores.

Dado que no encontramos información sobre el consumo de madera y los factores de emisión para el tipo de maderas típicamente utilizadas como combustibles en esta región, decidimos estimar el factor de conversión para PM_{10} a partir del modelo PMF. El valor obtenido para la ratio PM_{10} /Levoglucosano en el presente estudio (14,7) fue inferior al calculado en otras regiones europeas (entre 16,9 y 37,4), lo que pone de manifiesto la alta variabilidad de los factores de emisión de la quema de biomasa y la necesidad de utilizar valores específicos de esta ratio para regiones distintas.

El modelo PMF también se utilizó para calcular la relación OC/Levoglucosano con el objetivo de contrastarla con el valor de 12,5 estimado empleando el método desarrollado por Nirmalkar *et al.* (2020). La relación promedio OC/Levoglucosano obtenida del análisis PMF (12,3) fue muy similar, lo que indica que ambos enfoques se pueden utilizar con éxito para estimar la contribución de la quema de biomasa a la concentración de OC.

4.4. Changes in the concentration and composition of urban aerosols during the COVID-19 lockdown

a) Flujo de vehículos y meteorología

Durante las primaveras de los años 2015 a 2019, el flujo de tráfico promedio en la estación de tráfico urbano de Elche fue de 7.000-7.500 vehículos por día de lunes a viernes y 5.000-5.500 vehículos por día los domingos. En cambio, durante el confinamiento de 2020 (14/03/2020-18/05/2020), la intensidad media del tráfico pasó a ser de aproximadamente 2.000 vehículos por día de lunes a viernes y de 1.000 vehículos por día los domingos. La disminución en el flujo de tráfico fue mayor durante la tarde y a primera hora de la mañana.

Además, los valores promedio de diversos parámetros meteorológicos para 2020 (temperatura, humedad relativa, radiación solar y velocidad del viento) fueron comparados con los de los años 2015-2019 mediante el test estadístico de Kruskal-Wallis. Los resultados indican que las condiciones meteorológicas durante la primavera de 2020 no fueron estadísticamente diferentes de las de los cinco años anteriores.

Por lo tanto, los cambios en los niveles de contaminantes durante el confinamiento no pueden atribuirse a la variabilidad interanual de las condiciones meteorológicas.

b) Material particulado y contaminantes gaseosos

De los contaminantes estudiados durante este periodo (PM_1 , PM_{10} , NO_x y O_3), los óxidos de nitrógeno fueron los que mostraron la mayor reducción durante el confinamiento de 2020 en comparación con el mismo período de años anteriores. La concentración media de NO_x entre el 14 de marzo y el 18 de mayo de 2020 ($10,4 \pm 3,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) disminuyó un 60 % respecto al valor promedio durante el mismo periodo para los años 2015-2019 ($23,5 \pm 10,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Esta reducción puede atribuirse claramente a una disminución en las emisiones de NO_x debido a las restricciones de tráfico durante el confinamiento. Atendiendo a los promedios horarios de un día típico, la reducción máxima en los niveles de óxidos de nitrógeno ocurrió alrededor de las 21:00 horas, coincidiendo con la máxima reducción de la intensidad de tráfico.

Al igual que los NO_x , las concentraciones de VOCs procedentes del tráfico (benceno, tolueno y xilenos) disminuyeron durante el confinamiento de 2020 en comparación con el mismo periodo de 2019.

En cuanto al O_3 , no se observó un efecto significativo de las restricciones debidas al COVID-19 sobre sus concentraciones.

Para comparar los niveles medios de PM_{10} obtenidos durante el confinamiento con los registrados para el mismo periodo en los años anteriores, decidimos excluir los episodios de transporte de polvo sahariano. En promedio, las concentraciones de PM_{10} disminuyeron aproximadamente un 35 % durante el confinamiento de 2020 en comparación con el mismo periodo de los 5 años anteriores. En cuanto a la fracción

PM₁, su concentración durante el confinamiento de 2020 experimentó una reducción similar a la de PM₁₀.

Para evaluar el efecto de las restricciones de movilidad sobre la composición química de PM₁ y PM₁₀, se han descartado los días afectados por eventos saharianos. Los principales resultados obtenidos para cada grupo de componentes se describen a continuación.

c) Iones solubles en agua

- Tanto en PM₁ como en PM₁₀ las concentraciones de Ca²⁺ mostraron una fuerte disminución durante el confinamiento, lo que puede atribuirse a una reducción de la resuspensión de polvo de la calzada causada por la reducción en la intensidad del tráfico.
- Los niveles de K⁺, que procede de una amplia gama de fuentes, incluida la resuspensión debida al tráfico, también se redujeron en 2020.
- En cuanto a NO₃⁻, SO₄²⁻ y NH₄⁺, sus concentraciones fueron más bajas durante la primavera de 2020, particularmente las de nitrato, que disminuyó un 60 % con respecto al promedio de años sin confinamiento. La reducción de las concentraciones de nitrato estuvo causada principalmente por la reducción de las emisiones de NO_x por el tráfico, mientras que la disminución de las concentraciones de sulfato se debió a una reducción en las emisiones de SO₂ a una escala regional.
- Sorprendentemente, las concentraciones de especies de origen marino (Cl⁻, Na⁺ y Mg²⁺) fueron menores en 2020 que en los cinco años anteriores. En principio, es poco probable que esta reducción se deba a las restricciones impuestas por la pandemia, al menos en la fracción PM₁₀₋₁, ya que la proporción Mg²⁺/Na⁺ en esta fracción fue muy similar a la obtenida para el agua del mar. Sin embargo, la menor resuspensión por el paso de vehículos de partículas de sal depositadas sobre el pavimento puede explicar en parte estas observaciones.

d) Carbono elemental y carbono orgánico

Como era de esperar, la concentración de EC mostró una fuerte reducción durante la primavera de 2020 en comparación con los valores medios de los años anteriores. Las concentraciones de EC en PM₁ y PM₁₀ durante el confinamiento fueron un 65 % y un 50 % inferiores, respectivamente, al valor medio para los años 2015-2019.

Las concentraciones de OC disminuyeron alrededor de un 30 %, tanto en PM₁ como en PM₁₀, como consecuencia del confinamiento. Esta reducción era esperable ya que el tráfico es una fuente importante de aerosoles orgánicos en la zona de estudio.

Los niveles de carbono orgánico primario (*Primary Organic Carbon*, POC) y secundario (SOC) fueron más bajos en 2020 que en los años previos. La disminución de las emisiones del tráfico por restricciones de movilidad durante el confinamiento puede explicar la reducción de las concentraciones de POC. Sin embargo, el tráfico es también una fuente principal de precursores de aerosoles orgánicos secundarios, lo que también explica las menores concentraciones de SOC en 2020.

e) Elementos mayoritarios y minoritarios

- Las concentraciones de elementos de procedentes de la corteza terrestre (K, Ca, Fe y Mn) se redujeron significativamente en 2020 en comparación con los años anteriores en las dos fracciones (entre un 35 % y un 80 %). Su reducción se debe a la menor resuspensión de polvo de la calzada debida a las restricciones de movilidad.
- Por el mismo motivo, en PM₁₀ las concentraciones de Cu y Zn disminuyeron un 54 % y un 35 %, respectivamente, en 2020 en comparación con años anteriores.
- En cuanto a Ti, la disminución observada fue menor que para los otros metales estudiados, ya que su principal fuente en el área de estudio son las intrusiones de polvo africano.

4.5. Sensitivity of PM₁₀ oxidative potential to aerosol chemical composition at a Mediterranean urban site: ascorbic acid versus dithiothreitol measurements

a) Variación estacional del potencial oxidativo

Aunque las concentraciones de PM₁₀ fueron similares durante el invierno (24,2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y el verano (26,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), los valores de OP sí mostraron diferencias significativas entre ambas estaciones del año. La reactividad del DTT fue mayor en invierno, mientras que la actividad del AA mostró una estacionalidad opuesta. Es interesante señalar que tanto el OP^{AA} como el OP^{DTT} fueron más variables durante el invierno que durante el verano, algo que también se ha observado en otros estudios.

Como era de esperar considerando su ciclo estacional opuesto, la correlación entre OP^{AA} y OP^{DTT} no fue buena ($r = 0,4$). Sin embargo, cuando las correlaciones se realizaron por separado para invierno y verano, se obtuvieron mejores coeficientes de correlación. Esto puede estar relacionado con las diferencias en la composición química del PM₁₀ durante ambas estaciones.

b) Correlaciones entre el potencial oxidativo y los componentes de PM₁₀

Para obtener información sobre las posibles fuentes de OP^{AA} y OP^{DTT}, se realizó la correlación entre ambos ensayos y las especies químicas analizadas en PM₁₀. La relación entre los valores de OP y los componentes químicos se evaluó mediante análisis de regresión lineal (coeficiente r de Pearson).

El OP^{AA} mostró buenas correlaciones con nitrato, sulfato y oxalato durante el invierno y con cobre durante el verano. El mayor coeficiente de correlación observado entre OP^{AA} y Cu durante el verano podría deberse a los mayores niveles de sulfato durante esta época del año (concentraciones promedio de 1,21 y 2,67 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante invierno y verano, respectivamente). Algunos autores han sugerido que altos niveles de sulfato generan condiciones favorables para la disolución de los metales de transición y esto repercute en un incremento de los niveles de OP. Por otro lado, las buenas correlaciones entre las especies secundarias y el OP^{AA} durante el invierno no puede explicarse por la toxicidad de estas especies, ya que no existe evidencia clara de su relación con efectos adversos sobre la salud humana. Por lo tanto, estos resultados pueden indicar una contribución significativa de los procesos de generación de aerosoles secundarios al OP^{AA} durante el invierno.

El ensayo del DTT fue sensible a más componentes del PM₁₀ que el método del AA, particularmente durante el invierno. Se encontraron buenas correlaciones con trazadores del tráfico rodado, tanto de las emisiones de escape (EC y OC) como de procesos de abrasión y resuspensión (K, Fe, Cu y Zn), y también con componentes secundarios (NO₃⁻, SO₄²⁻ y C₂O₄²⁻). Además, el OP^{DTT} presentó una correlación moderada con el levoglucosano y muy buena correlación con el potasio soluble (K⁺) durante el invierno, lo que apunta a que el método del DTT es más sensible a la quema de biomasa que el ensayo del AA.

La correlación entre el OP^{DTT} y los componentes químicos del PM_{10} , fue mayor en invierno que en verano, salvo para el oxalato. Esto apunta a que la contribución relativa de los procesos de formación de aerosoles secundarios a la actividad del DTT es mayor durante esta época del año.

Los resultados anteriores sugieren que el OP^{DTT} podría ser un indicador más fiable de la respuesta biológica frente a la exposición a material particulado que el OP^{AA} , ya que es sensible a un mayor número de constituyentes del aerosol. Sin embargo, esto sigue siendo un tema abierto que requiere más investigación.

c) Potencial oxidativo intrínseco

Los valores intrínsecos de las actividades del AA y el DTT reflejan el potencial oxidativo por unidad de masa de PM_{10} (OP_m^{AA} y OP_m^{DTT} , respectivamente) y se expresan en $nmol \cdot min^{-1} \cdot \mu g^{-1}$.

Se realizó un análisis de regresión lineal entre el potencial oxidativo intrínseco y la fracción másica de los componentes químicos (cantidad de cada componente por unidad de masa de PM_{10}). Los resultados fueron diferentes a los obtenidos con los valores de OP normalizados por unidad de volumen descritos en el apartado anterior. El OP_m^{AA} sólo mostró una fuerte correlación con Cu durante el verano ($r = 0,92$). Por otro lado, el OP_m^{DTT} correlacionó con Cu ($r = 0,70$) y oxalato ($r = 0,64$) durante el verano, y con Cu ($r = 0,75$) y OC ($r = 0,77$) durante invierno. Además, se obtuvo una correlación moderada entre OP_m^{DTT} y levoglucosano en invierno ($r = 0,50$).

Las diferencias en los resultados del análisis de correlación entre los valores de OP normalizados en masa y en volumen podrían deberse a dos razones: (1) Aunque algunos de los componentes del PM_{10} tienen un OP intrínseco bajo, sus elevadas concentraciones en el aire pueden tener como consecuencia un elevado OP por unidad de volumen y (2) Cuanto mayor es el potencial oxidativo intrínseco de algunas especies por unidad de masa, más difícil es estimar la capacidad de otros componentes del PM_{10} para inducir reacciones redox. Por ejemplo, el elevado OP intrínseco del Cu en el ensayo del AA en comparación con los iones secundarios o las especies carbonosas puede conducir a valores bajos de correlación entre el OP^{AA} y la fracción másica de estos componentes.

5. Conclusiones

- La variabilidad temporal de las concentraciones máxicas de PM₁ y PM₁₀ medidas en un emplazamiento urbano del sureste de España estuvo fuertemente influenciada por la ocurrencia de intrusiones de polvo del Sáhara y episodios locales de contaminación causados por condiciones de baja dispersión atmosférica.
- Los episodios africanos aumentaron los niveles de elementos procedentes de la corteza terrestre en PM₁₀, principalmente el Ti, que puede ser utilizado como un buen trazador de estos eventos en la región. El aumento en los niveles de iones inorgánicos secundarios en ambas fracciones (excepto nitrato en PM₁) fue el resultado de las reacciones químicas de gases precursores de estos compuestos con las partículas de polvo mineral.
- Los episodios de contaminación local se caracterizaron por un aumento significativo en los niveles de nitrato submicrométrico.
- Las intrusiones saharianas no produjeron un cambio significativo en la composición del PM₁, pero sí del PM₁₀, mientras que los episodios de acumulación de contaminantes locales alteraron significativamente la composición de ambas fracciones.
- Se identificaron 8 fuentes de aerosol en el Puerto de Alicante, de las cuales 3 estaban directamente relacionadas con actividades realizadas en la zona portuaria: *Caliza+Yeso*, *Clínker* y *Emisiones de barcos*. Los dos primeros factores estaban asociados a emisiones fugitivas durante el manejo de graneles en los muelles. Las actividades portuarias en conjunto contribuyeron un 41 % a la concentración media de PM₁₀. De estas actividades, el manejo de graneles supuso un 35 % de la concentración promedio de PM₁₀ y las emisiones del tráfico marítimo un 6 %
- Otro factor importante que contribuyó a los niveles de PM₁₀ fue el tráfico rodado, que contribuyó un 17 % a la concentración promedio de PM₁₀. Este factor incluye tanto las emisiones de escape de los vehículos, como las emisiones debidas al desgaste de frenos y neumáticos.
- Las demás fuentes identificadas tuvieron una menor contribución al promedio de PM₁₀: *Quema de biomasa+Nitrato secundario* (13 %), *Sal marina envejecida* (12 %), *Sal marina fresca* (11 %) y *Sulfato de amonio* (6 %).
- El impacto de las fuentes portuarias sobre los niveles de PM₁₀ en el límite puerto-ciudad dependió notablemente de la dirección del viento. Por su parte, tanto las fuentes relacionadas con el puerto como las de combustión, vieron sus concentraciones notablemente incrementadas durante días con condiciones de baja dispersión atmosférica.
- El manejo de materiales a granel en los muelles fue la principal causa antropogénica de superación del valor límite diario de PM₁₀ establecido en la

legislación europea. Una reducción del 50 % en la contribución de esta fuente habría evitado más del 60 % de las superaciones de origen antropogénico.

- Utilizando la técnica PMF se estimó la contribución de la quema de biomasa a los niveles de PM₁₀ y carbono orgánico en una zona residencial-suburbana del sureste ibérico, obteniéndose valores del 8 % y el 25 %, respectivamente. Estos valores se encuentran en el límite inferior del rango registrado en muchas áreas urbanas y rurales de Europa central, probablemente porque la quema de madera para calefacciones domésticas no está tan extendida como en otras regiones europeas debido a las temperaturas invernales más altas.
- La ratio OC/Levoglucosano estimada para la zona de estudio mediante análisis de regresión lineal (12,5) permitió obtener una contribución promedio de la quema de biomasa a la concentración de OC del 23%, muy próxima a la estimada con PMF.
- Las ratios de emisión derivadas de la PMF fueron 14,7 para PM₁₀/Levoglucosano y 12,3 para OC/Levoglucosano.
- Las concentraciones de NO_x y VOCs, se redujeron significativamente (>50 %) durante el confinamiento de 2020. A pesar de la disminución en las emisiones de NO_x, no se observó un aumento en las concentraciones de ozono.
- Las restricciones impuestas durante la pandemia produjeron una disminución de los niveles de PM₁₀ similar al obtenido en ausencia de intrusiones saharianas. Cuando se excluyeron los episodios africanos del análisis, la disminución de los niveles de PM₁₀ durante el confinamiento de 2020 en comparación con la media de los cinco años anteriores fue del 35 %, similar al valor calculado para PM₁.
- Las concentraciones de componentes del PM relacionados con el tráfico (EC, Ca, K, Fe, Cu y Ni) mostraron grandes disminuciones durante el confinamiento (entre el 40 % y el 80 %). Sorprendentemente, los niveles de especies marinas también se redujeron significativamente, lo que se atribuyó a una menor resuspensión de la sal marina depositada sobre la calzada por la reducción del flujo de vehículos. De entre los iones inorgánicos secundarios, el nitrato mostró la mayor disminución debido al descenso de las emisiones de NO_x por el tráfico.
- Los valores del OP^{AA} y el OP^{DTT} medido en un emplazamiento urbano del Mediterráneo occidental mostraron una tendencia estacional opuesta, aunque las concentraciones de PM₁₀ fueron similares durante el invierno y el verano. La actividad del AA fue mayor en verano, mientras que la actividad del DTT fue superior en invierno. Esto puede deberse a la diferente sensibilidad de ambos ensayos a los componentes del PM₁₀ y a los cambios estacionales en su composición.
- La reactividad del AA (expresada en nmol·min⁻¹·m⁻³) correlacionó fuertemente con Cu en verano y con especies secundarias (NO₃⁻, SO₄²⁻ y C₂O₄²⁻) durante la estación fría, mientras que el ensayo del DTT mostró una correlación de moderada a buena con una amplia gama de componentes químicos durante el invierno, como metales de transición (Fe, Cu, Zn), especies secundarias (NO₃⁻, SO₄²⁻ y C₂O₄²⁻) y compuestos carbonosos (OC, EC y levoglucosano). Estos

resultados sugieren que las partículas emitidas por la abrasión vehicular y los aerosoles secundarios son los principales contribuyentes al OP^{AA}, mientras que el OP^{DTT} está vinculado a fuentes de combustión (tráfico y quema de biomasa), desgaste de componentes de vehículos y procesos secundarios.

- El ensayo del DTT es sensible a más componentes del PM₁₀ que el método del AA, incluidos los compuestos derivados de procesos de combustión conocidos por sus efectos particularmente graves para la salud. Por lo tanto, el OP^{DTT} podría considerarse como un mejor indicador para evaluar la toxicidad de los aerosoles atmosféricos que el OP^{AA}.

6. Líneas de investigación futuras

Con el fin de continuar y complementar el trabajo realizado en esta tesis doctoral, se proponen los siguientes objetivos de futuro:

- Realizar un estudio de identificación de fuentes para PM_1 y PM_{10} con los datos de composición química de muestras recogidas en la estación urbana de Elche, desde 2015 hasta la actualidad. Esto permitirá analizar la variación temporal de la contribución de las fuentes y sus causas a lo largo de un periodo de casi 10 años.
- Comparación de fuentes de PM_{10} y su contribución entre la estación urbana de Elche y una estación de fondo regional situada en la Sierra de Aitana (1.560 m. s. n. m.). Esto permitirá identificar qué fuentes tienen una influencia regional y cuáles tienen un impacto más local.
- Determinación de las concentraciones de WSOC en muestras de PM_1 y PM_{10} y estudio de su variabilidad temporal, origen y toxicidad (OP).
- Medida del potencial oxidativo en distintos emplazamientos y determinación de la contribución de las distintas fuentes de aerosol a este parámetro mediante el modelo PMF.
- Determinación de los niveles y composición del aerosol en una estación de fondo rural situada en la localidad de Banejama.
- Caracterización de episodios de quema de biomasa mediante nefelómetros (Aurora 3000 y Aurora 4000) y etalómetro (AE33).
- Identificación de episodios de formación de partículas ultrafinas mediante un *Mobility Particle Size Spectrometer* (MPSS) y de sus causas.

7. Bibliografía

- Abrams, J. Y., Weber, R. J., Klein, M., Samat, S. E., Chang, H. H., Strickland, M. J., Verma, V., Fang, T., Bates, J. T., Mulholland, J. A., Russell, A. G., Tolbert, P. E. (2017). Associations between ambient fine particulate oxidative potential and cardiorespiratory emergency department visits. *Environmental Health Perspectives*, 125, 10, 129001.
- Andrés Juan, C., Pérez de la Lastra, J. M., Plou, F. J., Pérez-Lebeña, E. (2021). The chemistry of reactive oxygen species (ROS) revisited: outlining their role in biological macromolecules (DNA, lipids and proteins) and induced pathologies. *International Journal of Molecular Sciences*, 22, 4642.
- Aggarwal, B.B. (2000). Apoptosis and nuclear factor-kappa B: a tale of association and dissociation. *Biochemical Pharmacology*, 60, 1033–9.
- Alastuey, A., Moreno, N., Querol, X., Viana, M., Artíñano, B., Luaces, J. A., Basora, J., Guerra, A. (2007). Contribution of harbour activities to levels of particulate matter in a harbour area: Hada Project-Tarragona Spain. *Atmospheric Environment*, 41, 6366–6378.
- Alonso-Blanco, E., Calvo, A.I., Fraile, R., Castro, A. (2012). The influence of wildfires on aerosol size distributions in rural areas. *Science World Journal*, 12.
- Altuwayjiri, A., Soleimanian, E., Moroni, S., Palomba, P., Borgini, A., De Marco, C., Ruprecht, A.A. (2021). The impact of stay-home policies during Coronavirus-19 pandemic on the chemical and toxicological characteristics of ambient PM_{2.5} in the metropolitan area of Milan, Italy. *Science of the Total Environment*, 758, 143582.
- Alves, C., Vicente, A., Nunes, T., Gonçalves, C., Fernandes, A.P., Mirante, F., Tarelho, L., Sánchez De La Campa, A.M., Querol, X., Caseiro, A., Monteiro, C., Evtyugina, M., Pio, C. (2011b). Summer 2009 wildfires in Portugal: emission of trace gases and aerosol composition. *Atmospheric Environment* 45, 641–649.
- Anastasio, C., Martin, S.T. (2001). Atmospheric nanoparticles. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 44, 293-349
- Andreae, M.O., Rosenfeld, D. (2008). Aerosol– cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth-Science Reviews*, 89, 13-41.
- Araujo, J.A., Nel, A.E. (2009). Particulate matter and atherosclerosis: role of particle size, composition and oxidative stress. *Particle and Fibre Toxicology*, 6, 24.
- Bates, J. T., Weber, R. J., Abrams, J., Verma, V., Fang, T., Klein, M., Strickland, M. J., Sarnat, S. E., Chang, H. H., Mulholland, J. A., Tolbert, P. E., Russell, A. G. (2015). Reactive Oxygen Species Generation Linked to Sources of Atmospheric Particulate Matter and Cardiorespiratory Effects. *Environmental Science and Technology*, 49, 22, 13605–13612.
- Bates, J. T., Fang, T., Verma, V., Zeng, L., Weber, R. J., Tolbert, P. E., Abrams, J. Y., Sarnat, S. E., Klein, M., Mulholland, J. A., Russell, A. G. (2019). Review of acellular assays of ambient particulate matter oxidative potential: methods

- and relationships with composition, sources, and health effects. *Environmental Science & Technology*, 53, 4003–4019.
- Bauer, H., Claeys, M., Vermeylen, R., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A., Puxbaum, H. (2008). Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores. *Atmospheric Environment*, 42, 588–593.
 - Baumann, K., Wietzoreck, M., Shahpoury, P., Filippi, A., Hildmann, S., Lelieveld, S., Berkemeier, T., Tong, H., Pöschl, U., Lammel, G. (2023). Is the oxidative potential of components of fine particulate matter surface-mediated? *Environmental Science and Pollution Research International*, 30, 16749-16755.
 - Behera, S.N., Sharma, M., Aneja, V.P., Balasubramanian, R. (2013). Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 8092–8131.
 - Belis, C. A., Karagulian, F., Larsen, B. R., Hopke, P. K. (2013). Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment*, 69, 94–108.
 - Belis C., Larsen B., Amato F., El Haddad I., Favez O., Harrison R., Hopke P., Nava S., Paatero P., Prevot A.S.H., Quass U., Vecchi R., Viana M. (2014). European guide on air pollution source apportionment with receptor models. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability.
 - Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., DeAngelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S. K., Hopke, P. K., Jacobson, M. Z., Kaiser, J. W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J. P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S. G., Zender, C. S. (2013). Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, 5380–5552.
 - Calas, A., Uzu, G., Kelly, F.J., Houdier, S., Martins, J. M. F., Thomas, F., Molton, F., Charron, A., Dusnter, C., Oliete, A., Jacob, V., Besomes, J. L., Chevrier, F., Jafrezo, J. L. (2018). Comparison between five acellular oxidative potential measurement assays performed with detailed chemistry on PM10 samples from the city of Chamonix (France). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 7863–7875.
 - Calvo, A.I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, M., Fraile, R. (2013). Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues, *Atmospheric Research*, 120-121, 1-28.
 - Chadwick, O. A., Derry, L. A., Vitousek, P. M., Huebert, B. J. and Hedin, L. O. (1999). Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development. *Nature*, 397, 491–7.
 - Charlson, R. J., Schwartz, S. E., Hales, J. M., Cess, R. D., Coakley, J. A., Hansen, J. E., Hofmann, D. J. (1992). Climate Forcing by Anthropogenic Aerosols. *Science*, 255(5043), 423–430.
 - Cheung, K., Daher, N., Kam, W., Shafer, M.M., Ning, Z., Schauer, J.J., Sioutas, C. (2011). Spatial and temporal variation of chemical composition and mass

- closure of ambient coarse particulate matter (PM_{10-2.5}) in the Los Angeles area. *Atmospheric Environment*, 45, 2651–2662.
- Chow, J. C., Watson, J. G. (2002). Review of PM_{2.5} and PM₁₀ Apportionment for Fossil Fuel Combustion and Other Sources by the Chemical Mass Balance Receptor Model. *Energy & Fuels*, 16, 222–260.
 - Christian, T.J., Yokelson, R.J., Cárdenas, B., Molina, L.T., Engling, G., Hsu, S.C. (2010). Trace gas and particle emissions from domestic and industrial biofuel use and garbage burning in central Mexico. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 565–584.
 - Clift, M.J.D., Rothen-Rutishauser, B. (2013). Studying the Oxidative Stress Paradigm In Vitro: A Theoretical and Practical Perspective. *Methods in Molecular Biology*, 1028, 115–133.
 - Comero, S., Capitani, L., Manfred, B. (2009). Positive Matrix Factorisation (PMF). An introduction to the chemometric evaluation of environmental monitoring data using PMF. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 59.
 - Comite, V., Miani, A., Ricca, M., La Russa, M., Pulimeno, M., Fermo, P. (2021). The impact of atmospheric pollution on outdoor cultural heritage: an analytic methodology for the characterization of the carbonaceous fraction in black crusts present on stone surfaces. *Environmental Research*, 201, 111565.
 - Corbett, J.J., Fischbeck, P., 1997. Emissions from ships. *Science* 278, 823.
 - Csavina, J., Landázuri, A., Wonaschütz, A., Rine, K., Rheinheimer, P., Barbaris, B., Conant, W., Sáez, A., Betterton, E. (2011). Metal and metalloid contaminants in atmospheric aerosols from mining operations. *Water, Air, & Soil Pollution*, 221, 145–157.
 - Davidson, C. I., Phalen, R. F., Solomon, P. A. (2005). Airborne Particulate Matter and Human Health: A Review, *Aerosol Science and Technology*, 39, 737-749.
 - Delmelle, P., Villiérás, F., Pelletier, M. (2005) Surface area, porosity and water adsorption properties of fine volcanic ash particles. *Bulletin of Volcanology*, 67, 160-169.
 - Després, V., Huffman, J. A., Burrows, S. M., Hoose, C., Safatov, A., Buryak, G., Frölich-Nowoisky, J., Elbert, W., Andreae, M. O., Pöschl, U., Jaenicke, R. (2012). Primary biological aerosol particles in the atmosphere: a review. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 64, 15598.
 - Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.
 - Donzelli, G., Cioni, L., Cancellieri, M., Llopis Morales, A., Morales Suárez-Varela, M.M. (2020). The effect of the Covid-19 lockdown on air quality in three Italian medium-sized cities. *Atmosphere* 11, 1118.
 - Draxler, R.R., Rolph, G.D. (2013). HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model Access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

- Duggen, S., Olgun, N., Croot, P., Hoffmann, L. D. H., Teschner, C. (2009) The role of airborne volcanic ash for the surface ocean biogeochemical iron-cycle: a review. *Biogeosciences Discussions*, 6, 6441-6489.
- Durant, A.J., Bonadonna, C., Horwell, C.J. (2010). Atmospheric and environmental impacts of volcanic particulates. *Elements*, 6, 235-240.
- Fang, T., Verma, V., Bates, J. T., Abrams, J., Klein, M., Strickland, M. J., Sarnat, S. E., Chang, H. H., Mulholland, J. A., Tolbert, P. E., Russel, A. G., Weber, R. J. (2016) Oxidative potential of ambient water-soluble PM_{2.5} in the southeastern United States: contrasts in sources and health associations between ascorbic acid (AA) and dithiothreitol (DTT) assays. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 3865–3879.
- Feng, S., Gao, D., Liao, F., Zhou, F., & Wang, X. (2016). The health effects of ambient PM_{2.5} and potential mechanisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 128, 67–74.
- Filonchyk, M., Peterson, M. (2020). Air quality changes in Shanghai, China, and the surrounding urban agglomeration during the COVID-19 lockdown. *Journal of Geovisualization and Spatial Analysis*, 4, 22.
- Finlayson-Pitts, B. J., Pitts Jr., J. N. (1999). *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*. Elsevier.
- Fisher, D., Ceraso, J., Mathew, T., Oppenheimer, M. (1988). *Polluted coastal waters: the role of acid rain*. New York: Environmental Defense Fund.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D.W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D.C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., Dorland, R.V. (2007). Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. In: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L. (Eds.), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Galindo, N., Nicolás, J.F., Yubero, E., Caballero, S., Pastor, C., Crespo, J. (2008). Factors affecting levels of aerosol sulfate and nitrate on the Western Mediterranean coast. *Atmospheric Research*, 88, 305–3013.
- Galindo, N., Gil-Moltó, J., Varea, M., Chofre, C., Yubero, E. (2013). Seasonal and interannual trends in PM levels and associated inorganic ions in southeastern Spain. *Microchemical Journal*, 110, 81-88.
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J.F., Varea, M., Gil-Moltó, J., Crespo, C. (2017). Regional and long-range transport of aerosols at Mt. Aitana, Southeastern Spain. *Science of The Total Environment*. 584–585, 723–730.
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J.F., Varea, M., Crespo, J. (2018). Characterization of metals in PM₁ and PM₁₀ and health risk evaluation at an urban site in the western Mediterranean, *Chemosphere*, 201, 243-250.
- Galindo, N., Yubero, E., Clemente, A., Nicolás, J.F., Selma, B., Crespo, C. (2019). Insights into the origin and evolution of carbonaceous aerosols in a Mediterranean urban environment. *Chemosphere* 235, 636–642.

- Galindo, N., Clemente, Á., Yubero, E., Nicolás, J. F., Crespo, J. (2020). PM10 chemical composition at a residential site in the western Mediterranean: estimation of the contribution of biomass burning from levoglucosan and its isomers. *Environmental Research*, 110394.
- Gao, D., Godri Pollitt, K. J., Mulholland, J. A., Russell, A. G., Weber, R. J. (2020). Characterization and comparison of PM2.5 oxidative potential assessed by two acellular assays. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 5197–5210.
- Gieré, R., Querol, X. (2010). Solid particulate matter in the atmosphere. *Elements* 6, 215-222.
- Goel, V., Hazarika, N., Kumar, M., Singh, V., Thamban, N.M., Tripathi, S.N. (2021). Variations in Black Carbon concentration and sources during COVID19 lockdown in Delhi. *Chemosphere*, 270, 129435.
- Grigoratos, T., Martini, G. (2015). Brake wear particle emissions: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 2491–2504.
- Guerzoni, S., Chester, R., Dulac, F., Herut, B., Loÿe-Pilot, M.-D., Measures, C., Migon, C., Molinaroli, E., Moulin, C., Rossini, P., Saydam, C., Soudine, A., Ziveri, P. (1999). The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea. *Progress in Oceanography*, 44, 147–190.
- Guinot, B., Cachier, H., Oikonomou, K., 2007. Geochemical perspectives from a new aerosol chemical mass closure. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 1657–1670.
- Guascito, M. R., Lionetto, M. G., Mazzota, F., Conte, M., Giordano, M. E., Caricato, R., De Bartolomeo, M. R., Dinoi, A., Cesari, D., Merico, E., Mazzotta, L., Contini, D. (2023). Characterisation of the correlations between oxidative potential and in vitro biological effects of PM10 at three sites in the central Mediterranean. *Journal of Hazardous Materials*, 448, 130872.
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, Th. F., Monod, A., Prev'ot, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R., Wildt, J. (2009). The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 5155–5236.
- Halonen, J.I., Lanki, T., Tuomi, T.Y., Tiittanen, P., Kulmala, M., Pekkanen, J. (2009). Particulate air pollution and acute cardiorespiratory hospital admissions and mortality among the elderly, *Epidemiology*, 20, 143–53.
- Hansen, J., Sato, M., Ruedy, R., Lacis, A., & Oinas, V. (2000). Global warming in the twenty-first century: An alternative scenario. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97, 9875–9880.
- He, L., Chen, H., Rangognio, J., Yahyaoui, A., Colin, P., Wang, J., Daële, V., Mellouki, A. (2018). Fine particles at a background site in Central France: chemical compositions, seasonal variations and pollution events. *Science of the Total Environment*, 612, 1159–1170.
- Hinds, W.C. (1999). *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*, John Wiley and Sons.

- Hopke, P. K., Dai, Q., Li, L., Feng, Y. (2020). Global review of recent source apportionments for airborne particulate matter. *Science of The Total Environment*, 740, 140091.
- Horvath, H. (1995). Estimation of the average visibility in central Europe, *Atmospheric Environment*, 29, 2, 241-246.
- Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., Vonmont, H. (2005). Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment*, 39, 637–651.
- Huerta-Viso, A., Crespo, J., Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J.F. (2020). Saharan dust events over the Valencian Community (Eastern Iberian Peninsula): Synoptic circulation patterns and contribution to PM₁₀ Levels. *Aerosol and Air Quality Research*, 20, 2519–2528.
- Huang, R.J., Zhang, Y., Bozzetti C., Ho, K. F., Cao, J.J., Han, Y., Daellenbach, K. R., Slowik, J. G., Platt, S. M., Canonaco, F., Zotter, P., Wolf, R., Pieber, S. M., Bruns, E. A., Crippa, M., Ciarelli, G., Piazzalunga, A., Schwikowski, M., Abbazade, G., Schnelle-Kreis, J., Zimmermann, R., An, Z., Szidat, S., Baltensperger, U., El Haddad, I., Prévôt, A. S. (2014). High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China, *Nature*, 514, 218-22.
- Jaenicke, R. (2005). Abundance of cellular material and proteins in the atmosphere. *Science*, 308, 73.
- Janssen, N. A. H., Yang, A., Strak, M., Steenhof, M., Hellack, H., Gerlofs-Nijland, M. E., Kuhlbusch, T., Kelly, F., Harrison, R., Brunekreef, B., Hoek, G., Cassee, F. (2014). Oxidative potential of particulate matter collected at sites with different source characteristics. *Science of the Total Environment*, 472, 572–581.
- Janssen, N. A. H., Strak, M., Yang, A., Hellack, B., Kelly, F. J., Kuhlbusch, T. A. J., Harrison, R. M., Brunekreef, B., Cassee, F. R., Steenhof, M., Hoek, G. (2015). Associations between three specific a-cellular measures of the oxidative potential of particulate matter and markers of acute airway and nasal inflammation in healthy volunteers. *Occupational and Environmental Medicine*, 72, 1, 49–56.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., Wilson, J. (2005). Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1053–1123.
- Kim, K.-H., Kabir, E., & Kabir, S. (2015). A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment International*, 74, 136–143.
- Kittelson, D.B., 1998. Engines and nanoparticles: a review. *Journal of Aerosol Science*, 29, 575–588.
- Kok, J.F., Parteli, E.J., Michaels, T.I., Karam D.B. (2012). The physics of wind-blown sand and dust. *Reports on Progress in Physics*, 75, 106901.

- Kok, J. F., Adebisi, A. A., Albani, S., Balkanski, Y., Checa-Garcia, R., Chin, M., Colarco, P. R., Hamilton, D. S., Huang, Y., Ito, A., Klose, M., Leung, D. M., Li, L., Mahowald, N. M., Miller, R. L., Obiso, V., Pérez García-Pando, C., Rocha-Lima, A., Wan, J. S., Whicker, C. A. (2021a). Improved representation of the global dust cycle using observational constraints on dust properties and abundance, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 8127–8167.
- Kok, J. F., Adebisi, A. A., Albani, S., Balkanski, Y., Checa-Garcia, R., Chin, M., Colarco, P. R., Hamilton, D. S., Huang, Y., Ito, A., Klose, M., Li, L., Mahowald, N. M., Miller, R. L., Obiso, V., Pérez García-Pando, C., Rocha-Lima, A., Wan, J. S. (2021b). Contribution of the world's main dust source regions to the global cycle of desert dust, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 8169–8193.
- Kondo, Y., Matsui, H., Moteki, N., Sahu, L., Takegawa, N., Kajino, M., Zhao, Y., Cubison, M. J., Jimenez, J. L., Vay, S., Diskin, G. S., Anderson, B., Wisthaler, A., Mikoviny, T., Fuelberg, H. E., Blake, D. R., Huey, G., Weinheimer, A. J., Knapp, D. J., Brune, W. H. (2011). Emissions of black carbon, organic, and inorganic aerosols from biomass burning in North America and Asia in 2008. *Journal of Geophysical Research*, 116, 8.
- Kouyoumdjian, H., Saliba, N. A. (2006). Mass concentration and ion composition of coarse and fine particles in an urban area in Beirut: effect of calcium carbonate on the absorption of nitric and sulfuric acids and the depletion of chloride. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1865-1877.
- Kouyoumdjian, H., Saliba, N. A. (2006). Mass concentration and ion composition of coarse and fine particles in an urban area in Beirut: effect of calcium carbonate on the absorption of nitric and sulfuric acids and the depletion of chloride. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1865-1877.
- Kumagai, Y., Koide, S., Taguchi, K., Endo, A., Nakai, Y., Yoshikawa, T., Shimojo, N. (2002). Oxidation of proximal protein sulfhydryls by phenanthraquinone, a component of diesel exhaust particles, *Chemical Research in Toxicology*, 15, 483–489.
- Lau, A.P.S., Lee, A.K.Y., Chan, C.K., Fang, M. (2006). Ergosterol as a biomarker for the quantification of the fungal biomass in atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment*, 40, 249–259.
- Lemieux, P.M., Lutes, C.C., Abbott, J.A., Aldous, K.M. (2000). Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from the open burning of household waste in barrels. *Environmental Science & Technology*, 34, 377–384.
- Li, W., Shao, L., Zhang, D., Ro, C., Hu, M., Bi, X., Geng, H., Matsuki, A., Niu, H., Chen, J. (2016). A review of single aerosol particle studies in the atmosphere of East Asia: morphology, mixing state, source, and heterogeneous reactions, *Journal of Cleaner Production*, 112, 1330-1349.
- Lighty, J. S., Veranth, J. M., Sarofim, A. F. (2000). Combustion Aerosols: Factors Governing Their Size and Composition and Implications to Human Health. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50, 1565–1618.
- Lionetto, M. G., Guascito, M. R., Caricato, R., Giordano, M. R., De Bartolomeo, A. R., Romano, M. P., Conte, M., Dinoi, A., Contini, D. (2019) Correlation of

- oxidative potential with ecotoxicological and cytotoxicological potential of PM10 at an urban background site in Italy. *Atmosphere*, 10, 733.
- Liu, X., Zheng, M., Liu, Y., Jin, Y., Liu, J., Zhang, B., Yang, X., Wu, Y., Zhang, T., Xiang, Y., Liu, B., Yan, C. (2022). Intercomparison of equivalent black carbon (eBC) and elemental carbon (EC) concentrations with three-year continuous measurement in Beijing, China. *Environmental Research*, 209, 112791.
 - López-Caravaca, A., Castañer, R., Clemente, Á., Yubero, E., Galindo, N., Crespo, J., Nicolás, J. F. (2021). The Impact of Intense Winter Saharan Dust Events on PM and Optical Properties at Urban Sites in the Southeast of the Iberian Peninsula. *Atmosphere*, 12, 1469.
 - Li, C., Martin, R.V., van Donkelaar, A., Boys, B.L., Hammer, M.S., Xu, J.W., Marais, E.A., Reff, A., Strum, M., Ridley, D.A., Crippa, M., Brauer, M., Zhang, Q. (2017). Trends in chemical composition of global and regional population-weighted fine particulate matter estimated for 25 years. *Environ Sci Technol* 51, 11185–11195.
 - Mamun, A, Chen, Y., Liang, J. (2021). Radiative and cloud microphysical effects of the Saharan dust simulated by the WRF-Chem model, *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, Volume 219, 105646.
 - Manchanda, C., Kumar, M., Singh, V., Faisal, M., Hazarika, N., Shukla, A., Lalchandani, V., Goel, V., Thamban, N., Ganguly, D., Tripathi, S.N. (2021). Variation in chemical composition and sources of PM2.5 during the COVID-19 lockdown in Delhi. *Environment International*, 153, 106541.
 - Martin, J. H., S. E. Fitzwater (1988), Iron deficiency limits phytoplankton growth in the northeast Pacific subarctic, *Nature*, 331, 341–343.
 - Martin, J. H., Gordon, R. M., Fitzwater, S. E. (1991) The case for iron. *Limnology & Oceanography*, 36, 1793–802.
 - Martin, R.S., Watt, S. F. L., Pyle, D. M., Mather, T. A., Matthews, N. E., Georg, R. B., Day, J.A., Fairhead, T., Witt, M. L. I., Quayle, B. M. (2009) Environmental effects of ashfall in Argentina from the 2008 Chaitén volcanic eruption. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 184, 462-472.
 - Massimi, L., Ristorini, M., Simonetti, G., Frezzini, M. A., Astolfi, M.L., Canepari, S. (2020). Spatial mapping and size distribution of oxidative potential of particulate matter released by spatially disaggregated sources. *Environmental Pollution*, 266, 115271.
 - Mather, T., Pyle, D. M., Oppenheimer, C. (2003) Tropospheric volcanic aerosol. In: Robock, A., Oppenheimer, C. (Eds.) *Volcanism and the Earth's Atmosphere*. American Geophysical Union, 189-212.
 - Meskhidze, N., Chameides, W. L., and Nenes, A. (2005), Dust and pollution: A recipe for enhanced ocean fertilization? *Journal of Geophysical Research*, 110, D03301.
 - Mészáros, E. (1999). *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiadó, Budapest.
 - Millán, M. M., Salvador, R., Mantilla, E., and Kallos, G. (1997). Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects. *Journal of Geophysical Research*, 102 (D7), 8811– 8823.

- Minguillón, M.C., Querol, X., Alastuey, A., Monfort, E., Mantilla, E., Sanz, M.J., Sanz, F., Roig, A., Renau, A., Felis, C., Miró, J.V., Artíñano, B. (2007). PM10 speciation and determination of air quality target levels. A case study in a highly industrialized area of Spain. *Science of the Total Environment*, 372, 382-396.
- Molina, C., Toro, R., Manzano, C. A., Canepari, S., Massimi, L., Leiva-Guzmán, M. A. (2020). Airborne aerosols and human health: Leapfrogging from mass concentration to oxidative potential. *Atmosphere*, 11, 917.
- Navarro-Selma, B., Clemente, Á., Nicolás, J.F., Crespo, J., Carratalá, A., Lucarelli, F., Giardi, F., Galindo, N., Yubero, E. (2022). Size segregated ionic species collected in a harbour area, *Chemosphere*, 294, 133693.
- Nicolás, J. F., Chiari, M., Crespo, J., Orellana, I. G., Lucarelli, F., Nava, S., Pastor, C., Yubero, E. (2008). Quantification of Saharan and local dust impact in an arid Mediterranean area by the positive matrix factorization (PMF) technique. *Atmospheric Environment*, 42, 8872–8882.
- Nicolás, J. F., Galindo, N., Yubero, E., Pastor, C., Esclapez, R., Crespo, J. (2009). Aerosol inorganic ions in a semiarid region on the southeastern spanish mediterranean coast. *Water, Air, and Soil Pollution*, 201, 149-159.
- Nirmalkar, J., Batmunkh, T., Jung, J. (2020). An optimized tracer-based approach for estimating organic carbon emissions from biomass burning in Ulaanbaatar, Mongolia. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 3231–3247.
- Nriagu, J.O., Pacyna J. M. (1998). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333, 134 – 139.
- Paatero P., Hopke P.K., (2003). Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Analytica Chimica Acta*, 490, 277–289.
- Pachón et al. (2013). Revising the use of potassium (K) in the source apportionment of PM2.5. *Atmospheric Pollution Research*, 4, 14-21.
- Paerl, H. W., Fogel, M. L., Bates, P. W. (1993). Atmospheric nitrogen deposition in coastal waters: implications for marine primary production and C flux. In R. Guerrero, & C. Pedros-Alio, *Trends in microbial ecology* (pp. 459–464). Spanish Society for Microbiology.
- Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., de la Rosa, J. D., Mantilla, E., de la Campa, A. S., Querol, X., Pey, J., Amato, F., Moreno, T. (2010). Source apportionment of PM10 and PM2.5 at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. *Environmental Science and Pollution Research*, 18, 260–269.
- Pandey, P., Patel, D. K., Khan, A. H., Barman, S. C., Murthy, R. C., & Kisku, G. C. (2013). Temporal distribution of fine particulates (PM2.5, PM10), potentially toxic metals, PAHs and Metal-bound carcinogenic risk in the population of Lucknow City, India. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 48, 730–745.
- Penner, J. (1995). Carbonaceous aerosols influencing atmospheric radiation: black and organic carbon. In: Charlson, R.J., Heintzenberg, J. (Eds.), *Aerosol Forcing of Climate*. John Wiley and Sons, Chichester, 91–108.
- Pérez, N., Pey, J., Cusack, M., Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., & Viana, M. (2010). Variability of Particle Number, Black Carbon, and PM10, PM2.5, and

- PM1 Levels and Speciation: Influence of Road Traffic Emissions on Urban Air Quality. *Aerosol Science and Technology*, 44, 487–499.
- Pietrogrande, M. C., Russo, M., Zagatti, E. (2019). Review of PM oxidative potential measured with acellular assays in urban and rural sites across Italy. *Atmosphere* 10, 626.
 - Pio, C.A., Legrand, M., Alves, C.A., Oliveira, T., Afonso, J., Caseiro, A., Puxbaum, H., Sánchez-Ochoa, A., Gelencsér, A. (2008). Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period. *Atmos. Environ.* 32, 7530–7543.
 - Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F. (1998). Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources. *Journal of Geophysical Research*, 103, 19045–19057.
 - Pöschl, U. (2005). Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 7520–7540.
 - Pósfai, M., Molnár, A. (2000). Aerosol particles in the troposphere: a mineralogical introduction. *EMU Notes Mineral.* 2, 197–252.
 - Prospero, J. M. (1999). Assessing the impact of advected African dust on air quality and health in the eastern United States. *Human and Ecological Risk Assessment*, 5, 471–9.
 - Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C.R., Artiñano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Buringh, E., Ten Brink, H.M., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., Schneider, J. (2004). Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities. *Atmospheric Environment*, 38, 6547–6555.
 - Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., De la Rosa, J., Verdona, A., Artíñano, B., Salvador, P., Garcia Dos Santos-Alves, S., Fernández-Patier, R., Moreno, S., Negral, L., Minguillón, M., Monfort, E., Iburguchi, J., Inza, A., Zabalza, J. (2007). Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*, 41, 7219–7231.
 - Querol, X., Massagué, J., Alastuey, A., Moreno, T., Gangoiti, G., Mantilla, E., Duéguéz, J. J., Escudero, M., Monfort, E., Pérez García-Pando, C., Petetin, H., Jorba, O., Vázquez, V., De la Rosa, J., Campos, A., Muñóz, M., Monge, S., Hervás, M., Javato, R., Cornide, M. J. (2021). Lessons from the COVID-19 air pollution decrease in Spain: Now what? *Science of the Total Environment*, 779, 146380.
 - Quinn, P.K., Miller, T.L., Bates, T.S., Ogren, J.A., Andrews, E., Shaw, G.E. (2002). A 3-year record of simultaneously measured aerosol chemical and optical properties at Barrow, Alaska. *Journal of Geophysical Research*, 107, 4130.
 - Ramanathan, V. (2001). Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle. *Science*, 294, 2119–2124.
 - Rao et al. (2020) Oxidative potential induced by ambient particulate matters with acellular assays: A review. *Processes* 8, 1140.
 - Ravi, S., D'Odorico, P., Breshears, D. D., Field, J. P., Goudie, A. S., Huxman, T. E., Li, J., Okin, G. S., Swap, R. J., Thomas, A. D., Van Pelt, S., Whicker, J. J., &

- Zobeck, T. M. (2011). Aeolian processes and the biosphere. *Reviews of Geophysics*, 49(3), Rg3001.
- Samoli, E., Peng, R., Ramsay, T., Pipikou, M., Touloumi, G., Dominici, F., Burnett, R., Cohen, A., Krewski, D., Samet, J., Katsouyanni, K. (2008). Acute effects of ambient particulate matter on mortality in Europe and North America: results from the APHENA Study. *Environmental Health Perspectives*, 116, 1480–6.
 - Sánchez de la Campa, A.M., de La Rosa, J.D., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., Alastuey, A., Querol, X., Pio, C. (2010). High concentrations of heavy metals in PM from ceramic factories of Southern Spain. *Atmospheric Research*, 96, 633–644.
 - Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2006). *Atmospheric Chemistry And Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York.
 - Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. (2016) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Hoboken.
 - Singh, A., Dey, S. (2012). Influence of aerosol composition on visibility in megacity Delhi. *Atmospheric Environment*, 62, 367–373.
 - Sokolik, I. N., Toon, O. B. (1996). Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols. *Nature*, 381, 681–3.
 - Squizzato, S., Masiol, M., Rich, D.Q., Hopke, P.K. (2018a). PM_{2.5} and gaseous pollutants in New York State during 2005–2016: spatial variability, temporal trends, and economic influences. *Atmospheric Environment*, 183, 209–224.
 - Sullivan, R. C., Guazzotti, S. A., Sodeman, D. A., Prather, K. A. (2007). Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 1213–36.
 - Takahama, S., Wittig, A. E., Vayenas, D., Davidson, C. I., and Pandis, S. N. (2004). Modeling the Diurnal Variation of Nitrate during the Pittsburgh Air Quality Study, *Journal of Geophysical Research*, 109: D16S06.
 - 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.
 - Tsuda, A. S. (2003), A mesoscale iron enrichment in the western Subarctic Pacific induces a large centric diatom Bloom. *Science*, 300, 958–961.
 - Turpin, B.J., Lim, H.O. (2001). Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology*, 35, 602–610.
 - Valavanidis A, Fiotakis K, Vlachogianni T. (2008). Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms. *Journal of Environmental Science and Health, Part C: Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews*, 26, 339–62.
 - Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Gil, J.I., Menéndez, M. (2006). Identification of PM sources by principal component analysis (PCA) coupled with wind direction data. *Chemosphere*, 65, 2411–2418.
 - Vincenti, B., Paris, E., Carnevale, M., Palma, A., Guerriero, E., Borello, D., Paolini, V., Gallucci, F. (2022). Saccharides as particulate matter tracers of

- biomass burning: A review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19, 4387.
- Visentin, M., Pagnoni, A., Sarti, E., Pietrogrande, M. C. (2016). Urban PM_{2.5} oxidative potential: Importance of chemical species and comparison of two spectrophotometric cell-free assays. *Environmental Pollution*, 219, 72–79.
 - Wang, X., Wang, W., Yang, L., Gao, X., Nie, W., Yu, Y., Xu, P., Zhou, Y., Wang, Z. (2012). The secondary formation of inorganic aerosols in the droplet mode through heterogeneous aqueous reactions under haze conditions. *Atmospheric Environment*, 63, 68–76.
 - Weichenthal, S., Crouse, D. L., Pinault, L., Godri-Pollitt, K., Lavigne, E., Evans, G., van Donkelaar, A., Martin, R. V., Burnett, R. T. (2016). Oxidative burden of fine particulate air pollution and risk of cause specific mortality in the Canadian Census Health and Environment Cohort (CanCHEC). *Environmental Research*, 146, 92–99.
 - Westberry, T. K., Behrelnfeld, M. J., Shi, Y. R., Yu, H., Remer, L. A., Bian, H. (2023). Atmospheric nourishment of global ocean ecosystems. *Science*, 380, 515-519.
 - White, W.H. (2008). Chemical markers for sea salt in IMPROVE aerosol data. *Atmospheric Environment*, 42, 261–274.
 - Womiloju, T.O., Miller, J.D., Mayer, P.M., Brook, J.R. (2003). Methods to determine the biological composition of particulate matter collected from outdoor air. *Atmospheric Environment* 37, 4335–4344.
 - Xiong et al. (2017). Rethinking dithiothreitol-based particulate matter oxidative potential: Measuring dithiothreitol consumption versus reactive oxygen species generation. *Environmental Science and Technology*, 51, 6507-6514.
 - Xu, M., Yu, D., Yao, H., Liu, X., Qiao, Y. (2011). Coal combustion-generated aerosols: formation and properties. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33, 1681–1697.
 - Yang, G.P., Zhang, H.H., Zhou, L.M., Yang, J. (2011). Temporal and spatial variations of dimethylsulfide (DMS) and dimethylsulfoniopropionate (DMSP) in the East China Sea and the Yellow Sea. *Continental Shelf Research*, 31, 1325–1335.
 - Yang, T., Chen, Y., Zhou, S., Li, H. (2019). Impacts of Aerosol Copper on Marine Phytoplankton: A Review. *Atmosphere*, 10, 414.
 - Yoshioka, M., Mahowald, N. M., Conley, A. J., Collins, W. D., Fillmore, D. W., Zender, C. S., Coleman, D. B. (2007). Impact of desert dust radiative forcing on Sahel precipitation: relative importance of dust compared to sea surface temperature variations, vegetation changes, and greenhouse gas warming. *Journal of Climate*, 20, 1445–67.
 - Yu, L. D., Wang, G. F., Zhang, R. J., Zhang, L. M., Song, Y., Wu, B. B., Li, X. F., An, K., and Chu, J. H.: Characterization and source apportionment of PM_{2.5} in an urban environment in Beijing, *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 574–583, 2013.
 - Yubero, E., Carratalá, A., Crespo, J., Nicolás, J., Santacatalina, M., Nava, S., Lucarelli, F., Chiari, M. (2010). PM₁₀ source apportionment in the surroundings

- of the San Vicente del Raspeig cement plant complex in southeastern Spain. *Environmental Science and Pollution Research*, 18, 64–74.
- Yubero, E., Galindo, N., Nicolás, J. F., Crespo, J., Calzolari, G., Lucarelli, F. (2015). Temporal variations of PM1 major components in an urban street canyon. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 13328–13335.
 - Yús, J. (2022). Understanding the measurements and variability of aerosol optical properties in NE Spain [Doctoral dissertation, IDAEA-CSIC, Barcelona, Spain].
 - Zabalza, J., Ogulei, D., Hopke, P.K., Lee, J.H., Hwang, I., Querol, X., Alastuey, A., Santamaría, J.M. (2006). Concentration and Sources of PM10 and its Constituents in Alsasua, Spain. *Water, Air & Soil Pollution*, 174, 385–404.
 - Zheng, B., Tong, D., Li, M., Liu, F., Hong, C., Geng, G., Li, H., Li, X., Peng, L., Qi, J., Yan, L., Zhang, Y., Zhao, H., Zheng, Y., He, K., Zhang, Q. (2018). Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 14095–14111.
 - Zornoza, R., Guerrero, C., Mataix-Solera, J., Scow, K. M., Arcenegui, V., Mataix-Beneyto, J. (2008). Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils, *Soil Biology and Biochemistry*, 40, 1923-1930.

8. Anexos

PM events and changes in the chemical composition of urban aerosols: A case study in the western Mediterranean



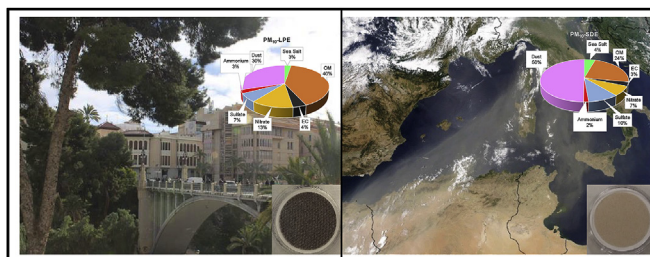
Nuria Galindo^{*}, Eduardo Yubero, Álvaro Clemente, Jose F. Nicolás, Montse Varea, Javier Crespo

Atmospheric Pollution Laboratory (LCA), Department of Applied Physics, Miguel Hernández University, Avenida de la Universidad S/N, 03202, Elche, Spain

HIGHLIGHTS

- Ti in PM₁₀ is a good indicator of Saharan dust events (SDE).
- Submicron nitrate is the best tracer of local pollution episodes.
- The calcium-to-dust ratio for SDE is lower than for non-event days.
- Moderate differences in the composition of PM₁₀ between event and non-event days.
- SDE have little impact on the average composition of PM₁.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 August 2019

Received in revised form

21 November 2019

Accepted 29 November 2019

Available online 30 November 2019

Handling Editor: R Ebinghaus

Keywords:

PM₁

PM₁₀

Saharan events

Local pollution events

Chemical mass closure

ABSTRACT

More than 400 PM₁ and 400 PM₁₀ daily samples were collected in the urban center of Elche (close to the Spanish Mediterranean coast) from February 2015 to February 2018. Samples were analyzed to determine the concentrations of major and trace components with the aim of evaluating the influence of specific pollution events on the chemical composition of both PM fractions. The concentrations of crustal elements in PM₁₀ significantly increased during Saharan dust outbreaks, particularly titanium, which has been identified as a good tracer of these events in the study area. Sulfate and nitrate levels were also enhanced due to secondary aerosol formation on mineral dust particles. Local pollution episodes had a great impact on submicron nitrate, whose mean concentration was more than four times higher than on non-event days. The chemical mass closure method was used to reconstruct PM₁ and PM₁₀ concentrations. Reasonably good correlations between measured and reconstructed concentrations were obtained, except for PM₁₀ samples collected during Saharan dust events. This was due to the underestimation of the dust contribution during these episodes. Moderate differences in the average chemical composition of PM₁₀ were observed between event and non-event days. Regarding PM₁, only local pollution episodes had a certain impact on its chemical composition.

© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Particulate matter (PM) has been identified as one of the air pollutants with the greatest impacts and effects on human health

and the environment (EEA, 2018). Exposure to PM has been associated with increased mortality, as well as cardiovascular and respiratory diseases, cancer and birth defects (Cohen et al., 2017; WHO, 2013; Zhou et al., 2017). The toxicity of PM highly depends on its chemical composition (Atkinson et al., 2015) which in turn is linked to the emission sources, atmospheric chemical processes, and long range transport of pollutants (Hao et al., 2019; Kim et al., 2018; Nicolás et al., 2010). PM can also reduce visibility and cause

^{*} Corresponding author.

E-mail address: ngalindo@umh.es (N. Galindo).

direct and indirect climate effects (Griffin, 2013).

The concentrations of atmospheric pollutants, including particulate matter, can considerably exceed the EU limit values under episodic events. Air pollution episodes can be broadly divided into two categories: those caused by local and/or regional sources and those involving long range transport of polluted air masses (Kukkonen et al., 2005), for example, the transport of African dust to Europe and the American continent. Local pollution episodes occur under specific synoptic conditions, primarily stagnant anti-cyclonic systems resulting in poor dispersion conditions (Matthaios et al., 2017; Segura et al., 2013). This situation leads to the accumulation of primary pollutants near the emission sources and also favors their transformation into secondary pollutants (Diémoz et al., 2019; Shen et al., 2011).

Mineral dust from the Sahara desert is the most significant natural source of atmospheric aerosols on a global scale (Kabatás et al., 2014 and references therein). In Mediterranean countries, Saharan dust events are frequently responsible for elevated concentrations of particulate matter (Galindo et al., 2017; Kabatás et al., 2014; Matthaios et al., 2017; Nava et al., 2012; Querol et al., 2019). The health and environmental effects of mineral particles have been examined in a number of previous studies (Fuzzi et al., 2015; Goudie and Middleton, 2001; Mallone et al., 2011; Morakinyo et al., 2016; Solomos et al., 2011). Saharan dust has been associated with increased mortality and respiratory symptoms and also affects climatic processes, soil formation and nutrient cycles.

The present study aims to evaluate the impact of Saharan dust intrusions and local pollution episodes caused by stagnant weather conditions on the aerosol chemical composition at a Mediterranean urban site. For this, the chemical mass closure method was applied to estimate the contribution of different components to PM₁ and PM₁₀ concentrations on event and non-event days.

2. Materials and methods

2.1. Sampling site

The city of Elche is located in southeastern Spain, about 12 km from the Mediterranean coast. The climate, classified as dry Mediterranean, is characterized by temperate winters and moderate hot summers, with dominant clear sky conditions. Precipitation is concentrated during autumn and spring, and is very scarce in summer; its annual average is usually less than 250 mm. Sea breezes dominate the local circulation during summer, while in winter the wind usually comes from the NW. There is no heavy industry in the urban area; therefore, traffic can be considered as the main anthropogenic source of PM in the city center.

Samplers were set on a ledge on the first floor of a municipal building, located in a canyon-type street. Pictures of the sampling site and the study area can be seen in Galindo et al. (2018a).

2.2. Sample collection and measurement

Two Derenda 3.1 low volume samplers (2.3 m³ h⁻¹) were used to collect 24-h PM₁ and PM₁₀ samples with an approximate frequency of three days per week. Sampling started at 00:00 local time. Munktell® quartz fiber filters were used as substrates. The study period ran from February 2015 to February 2018. During this time period, around 430 PM₁ and 430 PM₁₀ samples were collected.

PM concentrations were measured gravimetrically by weighting the filters before and after sampling in an environmentally controlled chamber (relative humidity of 50 ± 5% and temperature of 20 ± 1 °C) according to the procedure described in EN12341. Then, filters were stored in the fridge at 4 °C until chemical

analyses.

2.3. Analytical procedures

Elemental analyses were carried out by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF). Details on the technique setup are reported in Chiari et al. (2018). In the present study, the concentrations of S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu and Zn were determined.

One punch (area: 1.5 cm²) was cut from each filter and analyzed by the thermal-optical transmittance method by means of the Sunset laboratory instrument (Sunset Laboratories Inc.). Elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) concentrations were quantified using the EUSAAR2 protocol (Cavalli et al., 2010).

The remaining filter was extracted ultrasonically with 15 mL of MQ-grade water and analyzed by ion chromatography to determine major anions (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ and C₂O₄²⁻) and cations (Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, K⁺ and Ca²⁺). The analytical protocol is described in Galindo et al. (2018b).

In the case of PM₁, some components showed concentrations below the detection limit in a significant number of samples (specifically, for Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ti, V, Cr and Mn the percentage of samples under the detection limit was between 65% and 23%). Consequently, values below the detection limit were changed to half the detection limit.

2.4. Identification of events

Saharan dust outbreaks were identified by using forecast models (BSC/DREAM8b and NAAPS) (Basart et al., 2012; Westphal et al., 2009) in combination with HYSPLIT backtrajectories (Draxler and Rolph, 2013) and the analysis of PM₁₀ time series. The identification of local pollution episodes due to poor dispersion conditions was performed by means of time series of meteorological parameters and pollutant concentrations measured by two stations of the regional air quality surveillance network located in the study area. The mixing layer height, estimated using the Global Data Assimilation System (GDAS) model from the NOAA Air Resources Laboratory (<https://www.ncdc.noaa.gov/data-access/model-data/model-datasets/global-data-assimilation-system-gdas>), provided complementary information to detect these episodes. More details on the identification of local pollution events in this region are reported in Nicolás et al. (2015) and Segura et al. (2013).

2.5. Chemical mass closure

For the purpose of PM mass reconstruction, the chemical components were divided into 5 classes: sea salt (SS), organic matter (OM), elemental carbon (EC), secondary inorganic aerosols (SIA) and mineral dust (MD).

The sea salt contribution was calculated as the sum of the six major ions in seawater, based on the average composition of seawater and ignoring atmospheric transformations (Seinfeld and Pandis, 2006):³

$$[\text{SS}] = [\text{Cl}^-] + [\text{Na}^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{ss} - \text{K}^+] + [\text{ss} - \text{Ca}^{2+}] + [\text{ss} - \text{SO}_4^{2-}] \quad (1)$$

³ In equation (1) "[ss - K⁺]" should be on the same line. In the pdf version, "[ss" is written separately from "- K_i"

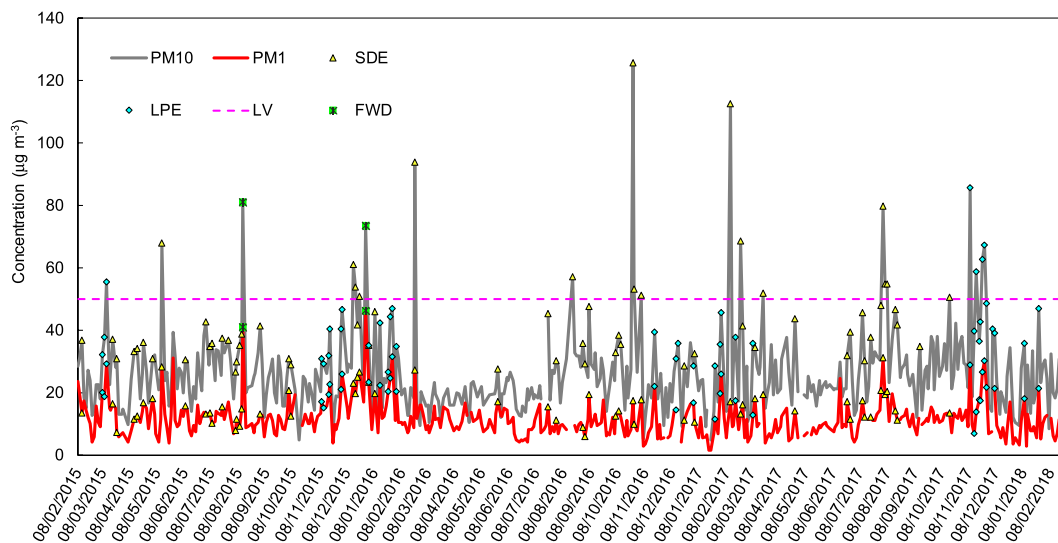


Fig. 1. Variability of PM₁ and PM₁₀ concentrations in Elche during the study period. SDE: Saharan dust events; LPE: local pollution episodes; FWD: firework displays; LV: EU PM₁₀ daily limit value.

where $[ss-K^+] = 0.036 \cdot [Na^+]$, $[ss-Ca^{2+}] = 0.038 \cdot [Na^+]$ and $[ss-SO_4^{2-}]^4 = 0.252 \cdot [Na^+]$ (He et al., 2018).

OM was estimated by multiplying the measured OC concentration by a factor of 1.6 (Turpin and Lim, 2001), while the EC contribution was reported as measured by the thermal optical method. The SIA contribution was calculated as:

$$[SIA] = [nss - SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [NH_4^+] \quad (2)$$

where $[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - [ss-SO_4^{2-}]$.² The mineral dust fraction is usually quantified by multiplying the concentrations of crustal elements by an appropriate factor to convert them to their common oxides (Cheung et al., 2011; Terzi et al., 2010). Since no data on Al and Si concentrations were available in this study, the contribution of mineral dust was estimated from $nss-Ca^{2+}$ concentrations as proposed by Guinot et al. (2007):

$$[MD] = [nss - Ca^{2+}] / f \quad (3)$$

where the coefficient f represents the abundance of soluble calcium in mineral dust.

In the present work, the factor of 0.20 determined by Guinot et al. (2007) in south France was used.

3. Results and discussion

3.1. Variability of PM₁ and PM₁₀ concentrations

The average PM₁ and PM₁₀ concentrations during the measurement period were 11.8 ± 5.8 and $27.0 \pm 13.7 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively. These values are generally low compared with those reported in recent studies for other urban areas in Europe (Grivas et al., 2018; Majewski et al., 2018; Perrone et al., 2018; Titos et al., 2014). This is most likely due to the lack of industrial sources in the vicinity of the sampling site and the lower traffic emissions.

PM₁ and PM₁₀ daily levels were highly variable (Fig. 1). Mass concentrations ranged from 1.6 to $46.3 \mu\text{g m}^{-3}$ for PM₁ and from 4.9 to $125.5 \mu\text{g m}^{-3}$ for PM₁₀, with the highest values occurring during specific pollution events. The maximum PM₁ concentrations were recorded during local festivities due to firework displays. If we remove these two “outliers” from the database, then the highest concentrations are usually observed during local pollution events, which are relatively frequent during late autumn and winter. Regarding PM₁₀, the greatest levels were associated with the transport of dust from the Sahara desert. During the study period, 23 days exceeded the daily limit value of $50 \mu\text{g m}^{-3}$ set by the European legislation; approximately 70% of these exceedances were attributable to African outbreaks.

The chemical mass closure approach provided reasonably good results (Fig. 2). The determination coefficient was significantly lower for PM₁ than for PM₁₀, probably because of the higher uncertainty in the determination of ambient concentrations and chemical composition of the submicron fraction. As can be observed, PM₁ concentrations were on average slightly over-estimated (slope = 1.10). For PM₁₀, a good correlation between reconstructed and measured mass concentrations was found, except for samples influenced by strong Saharan dust events. During these events PM₁₀ levels were considerably underestimated.

Fig. 3 shows the results of the chemical mass closure for both fractions during winter (November–February) and summer (June–September). The main contributors to PM₁ levels were carbonaceous species (OM + EC) and secondary inorganic ions, accounting for about 85% of the mass concentration. However, the contribution of mineral dust was not negligible (between 11% in winter and 13% in summer) due to the aridity of the region and the frequent Saharan dust outbreaks. These values are higher than those reported for other urban areas in Europe (Kubelová et al., 2015; Vecchi et al., 2008). For example, at urban sites in northern Italy mineral dust accounted for less than 3% of the total PM₁ mass (Vecchi et al., 2008).

Seasonal differences in PM₁ concentrations were less marked than those observed in many previous studies (Kubelová et al., 2015; Tao et al., 2012; Vecchi et al., 2008), where a substantial increase in PM₁ levels was observed from summer to winter. The absence of a well-defined seasonal pattern can be attributed to the

⁴ “[ss - SO₄²⁻]” should be written on the same line. In the pdf version, the second barcket has been written separately

² Move to a new paragraph, please

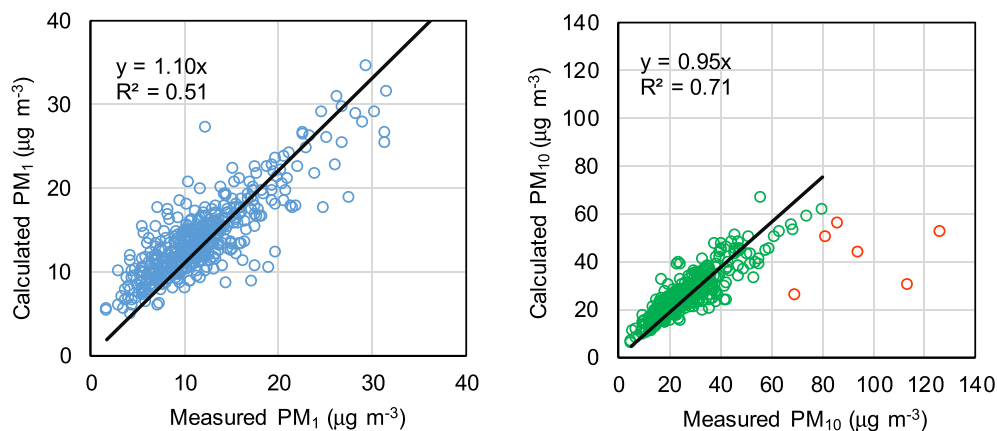


Fig. 2. Scatter plots of PM concentrations calculated by chemical mass closure versus measured concentrations. Red circles represent samples collected on days under the influence of very intense African dust intrusions. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

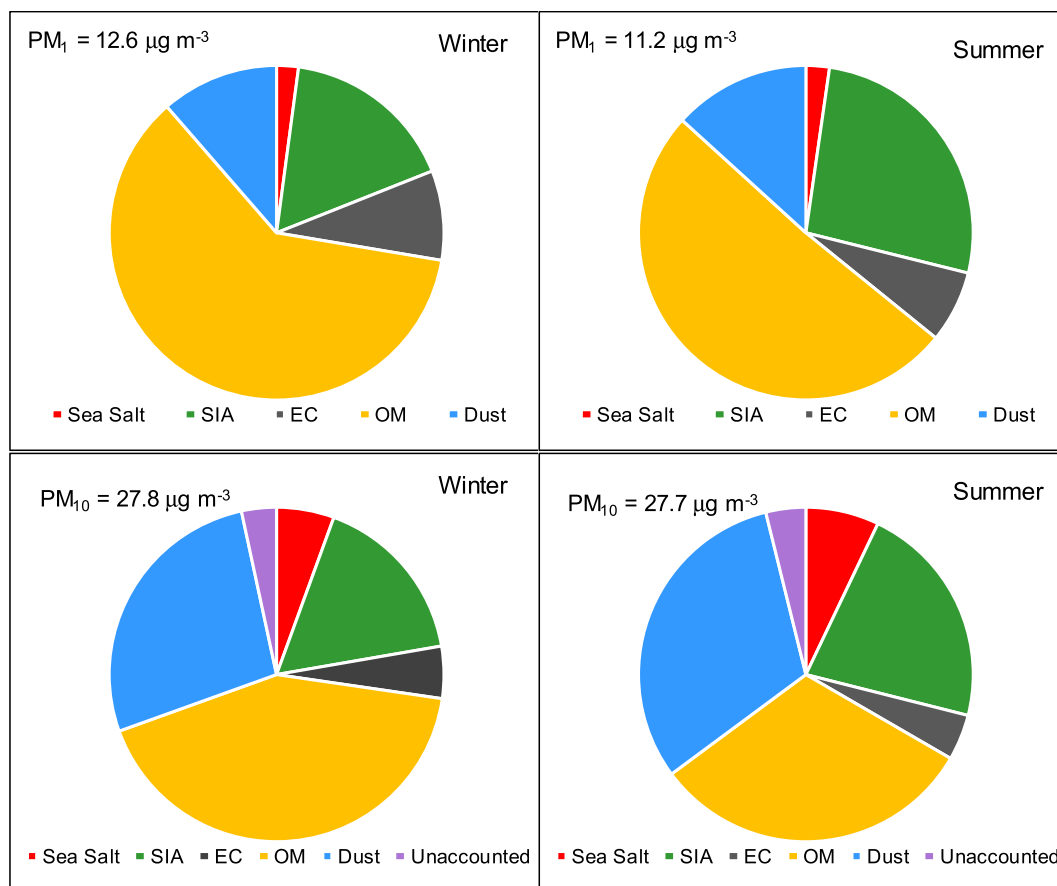


Fig. 3. Mean mass concentrations of PM₁ and PM₁₀ during summer (June–September) and winter (November–February).

different seasonal cycles of PM₁ major components (Fig. 3). The contribution of carbonaceous species increased during winter due to periods of limited dispersion conditions and also to the decrease in ambient temperatures that leads to higher condensation of semi-volatile organics (Galindo et al., 2019). The same seasonal pattern was previously reported for urban sites in Italy (Vecchi et al., 2008), whereas in Central Europe a higher share of organic matter was observed in summer (Zürich: 68% in summer and 36% in winter, Lanz et al., 2010; Prague: 51% in summer and 40% in winter, Kubelová et al., 2015). In contrast, the proportion of secondary

inorganic species in Elche was higher in summer than in winter as a result of the increase in the photochemical production of sulfate particles (average sulfate concentrations were 2.53 and 1.12 µg m⁻³ during summer and winter, respectively). Differently from sulfate, submicron nitrate concentrations showed a significant decrease from winter to summer (from 1.26 to 0.31 µg m⁻³) due to the thermal decomposition of ammonium nitrate. The proportion of SIA at urban sites in the north of Italy was higher than that observed in Elche, with values up to 40% in winter and 50% during the summer season (Vecchi et al., 2008). The contributions of SIA to

PM₁ concentrations found in Prague (48–60%; Kubelová et al., 2015) and Zürich (39–63%; Lanz et al., 2010) were also significantly higher than in Elche. Besides, the seasonal variation of the SIA contribution at both sites was different from that observed in Elche due to the substantial increase in the percentage of nitrate during winter.

Regarding PM₁₀, similar winter and summer PM₁₀ concentrations were observed during the measurement campaign (Fig. 3). This can be explained considering the impact of intense Saharan dust events that occurred in winter during the period of study (see Fig. 1). Excluding these values from the database, the average PM₁₀ concentration during winter was 25.3 µg m⁻³.

Organic matter, mineral dust and secondary inorganic species accounted for almost 90% of average mass concentrations during both the cold and warm seasons. The chemical composition of PM₁₀ during summer was roughly similar to that found at other Mediterranean urban sites such as Thessaloniki (Terzi et al., 2010) and Barcelona (Viana et al., 2007), although in Barcelona the contribution of OM during this season was significantly lower (<23%). Conversely, notable differences were observed during winter, probably because of the differences in PM sources and meteorological conditions between sites. The contribution of OM to PM₁₀ levels in Elche was higher than that measured in Barcelona (33%), and especially in Thessaloniki (22%). On the other hand, at the Barcelona urban site SIA accounted for a higher fraction (31%) of the PM₁₀ mass than in Elche.

Specific seasonal patterns were observed when comparing the relative weight of the different PM₁₀ components in summer and winter. During the warm season the contribution of carbonaceous compounds in Elche decreased, while the proportion of the remaining components moderately increased. The prevalence of sea-breeze circulations and the predominant meteorological conditions (low rainfall rates, high ambient temperatures and intense solar radiation) that favour road dust resuspension and the photochemical formation of secondary aerosols can explain this behavior. Similarly to PM₁, the higher contribution of secondary inorganic ions to PM₁₀ levels during summer was mainly due to the increase in sulfate concentrations (1.87 and 3.71 µg m⁻³, respectively during the cold and warm seasons). In Barcelona, all the components of PM₁₀ showed the same seasonal trend as in Elche,

except SIA, whose contribution was lower in summer than in winter. In contrast, the percentage of dust in Thessaloniki was similar during both seasons (36%), while the contribution of OM was higher in summer than winter (29% and 22%, respectively). The authors attributed this pattern to the possible photochemical formation of secondary organic aerosols during summer. It is also worth noting that the contribution of sea salt to the PM₁₀ mass in Thessaloniki during both seasons (1–2%) was notably lower than in Elche and Barcelona, despite the coastal location of the city.

3.2. Average concentrations of aerosol components during pollution events

Table 1 shows mean values of the analyzed components on event and non-event days. The correlation between sulfur and sulfate concentrations (R^2 was 0.81 and 0.91 for PM₁ and PM₁₀, respectively) indicates that, in the study area, sulfur is primarily in the form of sulfate salts. Equivalently, fairly good correlations were found between calcium concentrations measured by ion chromatography and ED-XRF (R^2 was 0.79 and 0.83 for PM₁ and PM₁₀, respectively), implying that calcium is mainly in the form of soluble calcium. For this reason, S and Ca concentrations have not been included in Table 1. It can be observed that ammonium concentrations were higher in PM₁ than in PM₁₀. This is due to the loss of ammonium in the form of NH₄Cl formed by the reaction of ammonium nitrate with coarse sodium chloride in the PM₁₀ filter (Galindo et al., 2013).

The results shown in Table 1 suggest that different components can be used as tracers of the two types of events. During SDE, strong increases in the concentrations of secondary inorganic aerosols in PM₁₀ were recorded, particularly sulfate. The formation of coarse sulfate and nitrate particles by heterogeneous reactions of gaseous precursors with mineral dust has been well documented (Tang et al., 2017; Wang et al., 2018). Acidic nitrogen and sulfur species react with calcium carbonate to form Ca(NO₃)₂ and CaSO₄ in the coarse mode (Tang et al., 2004; Wang et al., 2017). Significant increases were also observed for SO₄²⁻ and NH₄⁺ in PM₁, pointing to the formation of submicron ammonium sulfate during these events. In contrast, submicron NO₃⁻ showed a more moderate increase. This is probably due to the loss of fine ammonium nitrate by

Table 1

Average concentrations of PM₁ and PM₁₀ chemical components on non-event days (NED, $N = 333$ days), Saharan dust events (SDE, $N = 59$ days) and local pollution episodes (LPE, $N = 36$ days). Concentrations are given in µg m⁻³.

	PM ₁			PM ₁₀		
	NED	SDE	LPE	NED	SDE	LPE
PM	9.9 ± 3.8	15.9 ± 5.7	20.8 ± 4.9	21.6 ± 6.6	44.8 ± 19.2	40.2 ± 9.6
OC	4.28 ± 1.09	5.03 ± 1.54	7.54 ± 1.86	5.27 ± 1.43	6.65 ± 2.23	10.01 ± 2.73
EC	0.94 ± 0.33	1.16 ± 0.53	1.65 ± 0.56	1.11 ± 0.39	1.40 ± 0.49	1.73 ± 0.55
Cl ⁻	0.16 ± 0.19	0.18 ± 0.18	0.31 ± 0.32	0.70 ± 0.60	0.82 ± 0.74	0.60 ± 0.37
NO ₃ ⁻	0.63 ± 0.68	0.87 ± 1.16	3.05 ± 1.72	2.01 ± 1.15	3.37 ± 1.74	5.36 ± 2.50
SO ₄ ²⁻	1.56 ± 1.06	2.85 ± 1.54	1.73 ± 0.65	2.25 ± 1.38	4.47 ± 2.02	2.72 ± 1.12
C ₂ O ₄ ²⁻	0.09 ± 0.05	0.13 ± 0.05	0.17 ± 0.09	0.17 ± 0.09	0.30 ± 0.09	0.26 ± 0.10
Na ⁺	0.12 ± 0.18	0.10 ± 0.12	0.09 ± 0.08	0.70 ± 0.49	0.85 ± 0.52	0.39 ± 0.30
NH ₄ ⁺	0.66 ± 0.47	1.10 ± 0.62	1.12 ± 0.73	0.50 ± 0.41	0.70 ± 0.62	1.01 ± 0.71
K ⁺	0.13 ± 0.15	0.19 ± 0.18	0.34 ± 0.21	0.15 ± 0.10	0.22 ± 0.14	0.42 ± 0.23
Mg ²⁺	0.02 ± 0.02	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.12 ± 0.06	0.18 ± 0.07	0.10 ± 0.05
Ca ²⁺	0.35 ± 0.26	0.48 ± 0.44	0.41 ± 0.33	1.39 ± 0.69	2.54 ± 1.17	2.38 ± 1.28
K	0.063 ± 0.050	0.127 ± 0.106	0.212 ± 0.168	0.146 ± 0.067	0.352 ± 0.187	0.322 ± 0.164
Ti	0.005 ± 0.005	0.011 ± 0.012	0.005 ± 0.004	0.016 ± 0.014	0.070 ± 0.073	0.023 ± 0.010
V	0.003 ± 0.003	0.006 ± 0.004	0.003 ± 0.002	0.005 ± 0.004	0.016 ± 0.011	0.006 ± 0.003
Cr	0.004 ± 0.002	0.005 ± 0.003	0.004 ± 0.002	0.008 ± 0.009	0.012 ± 0.004	0.011 ± 0.004
Mn	0.004 ± 0.003	0.006 ± 0.004	0.005 ± 0.002	0.011 ± 0.005	0.026 ± 0.020	0.017 ± 0.006
Fe	0.080 ± 0.054	0.135 ± 0.118	0.088 ± 0.034	0.321 ± 0.101	0.612 ± 0.269	0.548 ± 0.217
Ni	0.004 ± 0.002	0.006 ± 0.002	0.005 ± 0.001	0.008 ± 0.002	0.014 ± 0.005	0.011 ± 0.003
Cu	0.006 ± 0.002	0.006 ± 0.002	0.007 ± 0.002	0.015 ± 0.005	0.019 ± 0.006	0.026 ± 0.008
Zn	0.013 ± 0.005	0.016 ± 0.009	0.022 ± 0.007	0.023 ± 0.011	0.030 ± 0.012	0.042 ± 0.012

volatilization and the subsequent reaction of the formed nitric acid with dust particles to produce coarse mode nitrate (Fairlie et al., 2010; Zhang et al., 2000).

Due to their crustal origin, Ca^{2+} , K, Ti, Mn and Fe concentrations in PM_{10} were considerably higher during African events than on non-event days, their increases ranging from about 2-fold to more than 4-fold. Titanium, which has been identified as a good tracer for dust events in the study area (Galindo et al., 2017), exhibited the highest relative increase. The levels of Ni and especially V were also significantly enhanced during dust episodes. In the case of V, whose concentrations were more than 3-fold higher during Saharan outbreaks, this increase probably reflects its predominant crustal origin during these events. Moreover, minor differences in V concentrations were observed between non-event days and LPE days. Regarding Ni, enrichment factors (EF), commonly used to distinguish between crustal and anthropogenic elements, suggest mixed contributions from natural and anthropogenic sources during SDE (EFs ~ 20 and 50 for PM_{10} and PM_1 , respectively; Galindo et al., 2018a). The enrichment factor relates the ratio between the concentrations of an element X and a crustal element (Ti in this case) in air samples, and the average ratio between both elements in earth crust.

$$\text{EF} = \frac{(X/\text{Ti})_{\text{air}}}{(X/\text{Ti})_{\text{crust}}} \quad (4)$$

EF values around unity indicate that the crustal source is predominant, while values significantly higher than unity point to a large contribution from non-crustal or anthropogenic sources. Therefore, the observed increase in Ni concentrations could be due to the presence of nickel minerals in the earth crust or most likely to the mixture between anthropogenic pollutants and Saharan mineral dust.

Submicron nitrate was found to be the best tracer for local pollution events in the study area. During these episodes, nitrate concentrations in PM_1 were more than four times higher than on non-event days. The meteorological conditions characteristic of this type of event (low wind speeds and mixing heights, and clear skies) lead to the accumulation of NO_x and their transformation into HNO_3 . In addition, the low ambient temperature and high relative humidity favour the subsequent formation of fine ammonium nitrate, which does not decompose under these conditions (Wang et al., 2012). For similar reasons, the levels of secondary organic compounds (both in PM_1 and PM_{10}) also increased considerably during local pollution episodes, as discussed in detail in a recent work (Galindo et al., 2019), explaining the significant increment in OC concentrations.

Notably high levels of K^+ were recorded during local pollution events, both in PM_1 and PM_{10} . In fact, concentrations were much higher than those measured on non-event days and Saharan dust outbreaks, pointing to a major anthropogenic origin. The significant influence of atmospheric stability on K^+ concentrations has been highlighted in previous studies (Salameh et al., 2015).

As expected, traffic-related components also experienced significant increases during LPE. EC, derived from vehicle exhaust emissions (Panteliadis et al., 2014), increased more than 70% in the PM_1 fraction. The concentrations of Cu and Zn in PM_{10} were around 1.8 times higher than those measured on non-event days due to the emissions of coarse Zn and Cu by break wear and tyre abrasion, respectively (Dong et al., 2017). Local pollution events had a notable impact on the levels of Ca^{2+} and other crustal elements in PM_{10} , suggesting that these metals had a predominantly local origin (road dust resuspension) during these episodes.

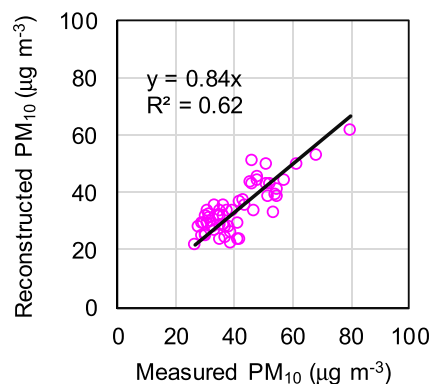


Fig. 4. Results of the chemical mass closure for Saharan intrusion days.

3.3. Aerosol chemical composition on event and non-event days

As already commented in section 3.1, chemical mass closure calculations for dusty days gave values of PM_{10} concentrations that were lower than those measured by the gravimetric method (Fig. 4). This is due to the underestimation of the mineral fraction calculated from nss-Ca^{2+} concentrations and the factor of 0.20 proposed by Guinot et al. (2007). These results imply that a factor lower than 0.20 should be used for days affected by African dust intrusions. Moreover, this is in line with the findings of previous studies in the area suggesting a reduction of the proportion of Ca^{2+} in Saharan dust when compared to local dust (Galindo et al., 2017). This can be partly attributed to the fact that local dust is not pure mineral dust since it is mixed with local anthropogenic particles.

In an attempt to estimate a specific ratio between the concentrations of nss-Ca^{2+} and mineral dust for intrusion days, the difference between measured PM_{10} concentrations and the sum of the concentrations of sea salt, SIA and carbonaceous species was calculated. This difference was considered as the atmospheric concentration of mineral dust.⁵

$$[\text{MD}] = [\text{PM}_{10}]_{\text{measured}} - ([\text{SS}] + [\text{SIA}] + [\text{OC}] + [\text{EC}]) \quad (5)$$

The new factor was then calculated as follows:

$$f = \frac{[\text{nss} - \text{Ca}^{2+}]}{[\text{MD}]} \quad (6)$$

The average value of f calculated for intrusion days during the study period (0.11) was almost half of the value used to reconstruct the PM_{10} chemical composition for the remaining days (0.20). This factor was used to calculate the average dust contribution for PM_{10} during SDE.

Fig. 5 presents the average chemical composition of PM_1 and PM_{10} reconstructed by the chemical mass closure method.

As expected, the proportion of dust in PM_{10} considerably increased during Saharan intrusions, while a significant reduction in the contribution of sea salt and carbonaceous species, mainly OM, was observed during these events. Regarding PM_1 , the decrease in the percentage of OM was accompanied by an increase in the contribution of ammonium sulfate formed by heterogeneous reactions on mineral dust particles during transport, as pointed out in the previous section. A similar result was found for $\text{PM}_{2.5}$ in southern Italy (Malaguti et al., 2015). Surprisingly, the contribution of dust to PM_1 levels was the same as on non-event days, indicating that the relative increases in the concentrations of PM_1 and

⁵ If possible, write equation (5) on one line in the pdf version

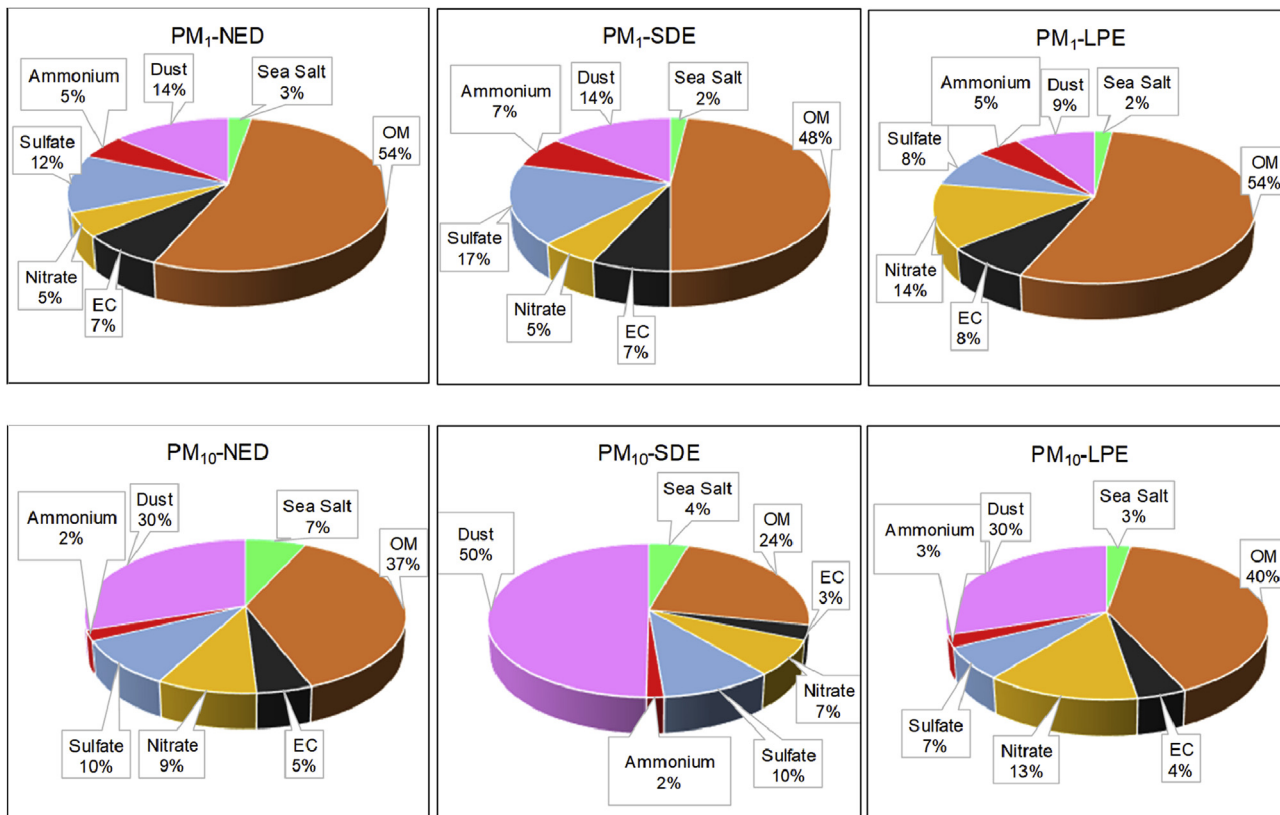


Fig. 5. Reconstructed PM₁ and PM₁₀ mass concentrations for non-event days (NED), Saharan dust events (SDE) and local pollution episodes (LPE).

submicron dust particles during SDE were very similar.

During local pollution episodes the contribution of dust to PM₁ levels significantly decreased with respect to non-event days. The percentage of sulfate was also lower. These decreases occurred along with a remarkable increase in the proportion of NO₃⁻, confirming that submicron nitrate is the best indicator of LPE. In the PM₁₀ fraction the increase in the contribution of NO₃⁻ was accompanied by a decrease in the percentages of sea salt and sulfate, but the contribution of mineral dust was the same as on non-event days.

To assess quantitatively the differences between the chemical composition on event and non-event days, the coefficients of divergence (CD) were calculated as follows (Wongphatarakul et al., 1998)

$$CD = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{X_{ij} - X_{ih}}{X_{ij} + X_{ih}} \right)^2} \quad (7)$$

where X_{ij} and X_{ih} are the average concentrations of a chemical component i on event (j) and non-event (h) days, respectively, and n is the number of chemical components. Values of CD approaching zero represent uniformity between pairs of samples, while values approaching one indicate significant differences between the two datasets. From previous studies, Krudysz et al. (2008) proposed a CD value of 0.2 as a point of reference for spatial variability (values > 0.2 indicate a relatively heterogeneous spatial distribution). The same criterion has been used here to compare the chemical composition on event and non-event days.

In the present work, 7 chemical components were considered (see Fig. 5). CDs calculated during the study period for NED-SDE pairs were 0.18 for PM₁ and 0.28 for PM₁₀. For NED-LPE pairs, CDs

were 0.31 and 0.33 for PM₁ and PM₁₀, respectively. These values indicate a significant similarity between the PM₁ composition during non-event days and days under the influence of Saharan events, and a moderate divergence for PM₁₀. Regarding local pollution episodes, CD values also reflect moderate differences with respect to the chemical composition of PM₁ and PM₁₀ on non-event days.

4. Conclusions

The temporal variability of PM₁ and PM₁₀ mass concentrations measured at an urban site in southeastern Spain was strongly influenced by the occurrence of air pollution events, namely Saharan dust intrusions and local pollution episodes caused by stagnant weather conditions. In fact, most of the exceedances of the EU PM₁₀ daily limit value could be attributed to these type of events.

African outbreaks increased the levels of crustal elements in PM₁₀, mainly Ti, which can be used as a good tracer for these events in the region. Vanadium concentrations were also significantly enhanced, pointing to a crustal origin for this element during Saharan events. The increase in the levels of secondary inorganic ions in both fractions (except PM₁ nitrate) was the result of chemical transformations of gaseous precursors on mineral dust particles. Regarding local pollution episodes, these events were characterized by a significant increase in the levels of submicron nitrate.

Although in general the chemical mass closure analysis provided fairly good results when applied to the reconstruction of PM concentrations, this method underestimated PM₁₀ levels during Saharan dust events due to the underestimation of the mineral dust fraction. For this reason, a specific ratio between nss-calcium and

dust concentrations for African outbreaks was estimated. This ratio was approximately half of the value for non-event days (0.11 and 0.20, respectively).

The contribution of dust to PM₁₀ levels increased from 30% on non-event days to 50% during Saharan outbreaks. At the same time, a significant reduction in the percentage of organic matter and sea salt was observed. During local pollution episodes, the contribution of nitrate to PM₁₀ mass concentrations increased with respect to non-event days, while the proportion of sulfate and sea salt decreased. The chemical composition of PM₁ was more affected by local pollution episodes than by Saharan dust events. During local pollution events, there was a 3-fold increase in the contribution of nitrate to PM₁ concentrations. This increment was accompanied by a reduction in the percentages of sea salt and sulfate, while the contribution of mineral dust was the same as on non-event days.

The results of this study bring out the significant influence of specific meteorological events on the concentration and chemical composition of aerosols in the Mediterranean region. This information is important to understand aerosol dynamics in this area and implement effective abatement strategies.

Author Contributions

Nuria Galindo: Writing original draft; Writing, review and editing; Funding acquisition; Project administration; Visualization, Eduardo Yubero: Review and editing; Funding acquisition; Project administration, Álvaro Clemente: Validation, Jose F. Nicolás: Formal analysis, Montse Varea: Funding acquisition; Investigation, Javier Crespo: Supervision.

Declaration of competing interest

None.

Acknowledgements

This work was supported by the Valencian Regional Government (Generalitat Valenciana) under the GV/2017/199 and AICO/2018/085 research projects.

References

- Atkinson, R.W., Mills, I.C., Walton, H.A., Anderson, H.R., 2015. Fine particle components and health—a systematic review and meta-analysis of epidemiological time series studies of daily mortality and hospital admissions. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 25, 208–214.
- Basart, S., Pérez, C., Nickovic, S., Cuevas, E., Baldasano, J., 2012. Development and evaluation of the BSC-DREAM8b dust regional model over Northern Africa, the Mediterranean and the Middle East. *Tellus B* 64, 18539.
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., Putaud, J.P., 2010. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmos. Meas. Tech.* 3, 78–89.
- Cheung, K., Daher, N., Kam, W., Shafer, M.M., Ning, Z., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2011. Spatial and temporal variation of chemical composition and mass closure of ambient coarse particulate matter (PM_{10–2.5}) in the Los Angeles area. *Atmos. Environ.* 45, 2651–2662.
- Chiari, M., Yubero, E., Calzolari, G., Lucarelli, F., Crespo, J., Galindo, N., Nicolás, J.F., Giannoni, M., Nava, S., 2018. Comparison of PIXE and XRF analysis of airborne particulate matter samples collected on Teflon and quartz fibre filters. *Nucl. Instrum. Methods B* 417, 128–132.
- Cohen, A.J., Brauer, M., Burnett, R., Anderson, H.R., Frostad, J., Estep, K., Balakrishnan, K., Brunekreef, B., Dandona, L., Dandona, R., et al., 2017. Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study. *Lancet* 389, 1907–1918.
- Diémoz, H., Barnaba, F., Magri, T., Pession, G., Dionisi, D., Pittavino, S., Tombolato, I.K.F., Campanelli, M., Della Ceca, L.S., Hervou, M., et al., 2019. Transport of Po valley aerosol pollution to the northwestern Alps — Part 1: phenomenology. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 3065–3095.
- Dong, S., Ochoa González, R., Harrison, R.M., Green, D., North, R., Fowler, G., Weiss, D., 2017. Isotopic signatures suggest important contributions from

- recycled gasoline, road dust and non-exhaust traffic sources for copper, zinc and lead in PM₁₀ in London, United Kingdom. *Atmos. Environ.* 165, 88–98.
- Draxler, R.R., Rolph, G.D., 2013. HYSPLIT (Hybrid Single-particle Lagrangian integrated Trajectory) model access via NOAA ARL READY website. <https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>.
- EEA, 2018. Air Quality in Europe — 2018 Report. EEA Report No 12/2018.
- Fairlie, T.D., Jacob, D.J., Dibb, J.E., Alexander, B., Avery, M.A., van Donkelaar, A., Zhang, L., 2010. Impact of mineral dust on nitrate, sulfate and ozone, in trans-pacific Asian pollution plumes. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 3999–4012.
- Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., van der Gon, H.D., Facchini, M.C., Fowler, D., Koren, I., Langford, B., Lohmann, U., et al., 2015. Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 8217–8299.
- Galindo, N., Gil-Moltó, J., Varea, M., Chofre, C., Yubero, E., 2013. Seasonal and interannual trends in PM levels and associated inorganic ions in southeastern Spain. *Microchem. J.* 110, 81–88.
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J.F., Varea, M., Gil-Moltó, J., Crespo, C., 2017. Regional and long-range transport of aerosols at Mt. Aitana, Southeastern Spain. *Sci. Total Environ.* 584–585, 723–730.
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J.F., Varea, M., Crespo, C., 2018a. Characterization of metals in PM₁ and PM₁₀ and health risk evaluation at an urban site in the western Mediterranean. *Chemosphere* 201, 243–250.
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J.F., Varea, M., Clemente, A., 2018b. Day-night variability of PM₁₀ components at a Mediterranean urban site during winter. *Air Qual. Atmos. Health* 11, 1251–1258.
- Galindo, N., Yubero, E., Clemente, A., Nicolás, J.F., Selma, B., Crespo, C., 2019. Insights into the origin and evolution of carbonaceous aerosols in a Mediterranean urban environment. *Chemosphere* 235, 636–642.
- Goudie, A.S., Middleton, N.J., 2001. Saharan dust storms: nature and consequences. *Earth Sci. Rev.* 56, 179–204.
- Griffin, R.J., 2013. The sources and impacts of tropospheric particulate matter. *Nat. Educ. Knowl.* 4 (5), 1.
- Grivas, G., Cheristanidis, S., Chaloulakou, A., Koutrakis, K., Mihalopoulos, N., 2018. Elemental composition and source apportionment of fine and coarse particles at traffic and urban background locations in Athens, Greece. *Aerosol Air Qual. Res.* 18, 1642–1659.
- Guinot, B., Cachier, H., Oikonomou, K., 2007. Geochemical perspectives from a new aerosol chemical mass closure. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 1657–1670.
- Hao, Y., Deng, S., Yang, Y., Song, W., Tong, H., Qiu, Z., 2019. Chemical composition of particulate matter from traffic emissions in a road tunnel in Xi'an, China. *Aerosol Air Qual. Res.* 19, 234–246.
- He, L., Chen, H., Rangognio, J., Yahyaoui, A., Colin, P., Wang, J., Daële, V., Mellouki, A., 2018. Fine particles at a background site in Central France: chemical compositions, seasonal variations and pollution events. *Sci. Total Environ.* 612, 1159–1170.
- Kabatás, B., Unal, A., Pierce, R.B., Kindap, T., Pozzoli, L., 2014. The contribution of Saharan dust in PM₁₀ concentration levels in Anatolian Peninsula of Turkey. *Sci. Total Environ.* 488–489, 413–421.
- Kim, H., Zhang, Q., Heo, J., 2018. Influence of intense secondary aerosol formation and long-range transport on aerosol chemistry and properties in the Seoul Metropolitan Area during spring time: results from KORUS-AQ. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 7149–7168.
- Kubelová, L., Vodička, P., Schwarz, J., Cusack, M., Makeš, O., Ondráček, J., Ždímal, V., 2015. A study of summer and winter highly time-resolved submicron aerosol composition measured at a suburban site in Prague. *Atmos. Environ.* 118, 45–57.
- Krudysz, M.A., Froines, J.R., Fine, P.M., Sioutas, C., 2008. Intra-community spatial variation of size-fractionated PM mass, OC, EC, and trace elements in the Long Beach, CA area. *Atmos. Environ.* 42, 5374–5389.
- Kukkonen, J., Pohjola, M., Sokhi, R.S., Luhana, L., Kitwiroon, N., Fragkou, L., Rantamaki, M., Berge, E., Ødegaard, V., Slørdal, L.H., Denby, B., Finardi, S., 2005. Analysis and evaluation of selected local scale PM₁₀ air pollution episodes in four European cities: helsinki, London, Milan and Oslo. *Atmos. Environ.* 39, 2759–2773.
- Lanz, V.A., Prévôt, A.S.H., Alfarra, M.R., Weimer, S., Mohr, C., DeCarlo, P.F., Gianini, M.F.D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D'Anna, B., George, C., Baltensperger, U., 2010. Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 10453–10471.
- Majewski, G., Rogula-Kozłowska, W., Rozbicka, K., Rogula-Kopiec, P., Mathews, P., Brandyk, A., 2018. Concentration, chemical composition and origin of PM₁₀: results from the first long-term measurement campaign in Warsaw (Poland). *Aerosol Air Qual. Res.* 18, 636–654.
- Malaguti, A., Mircea, M., La torreta, T.M.G., Telloli, C., Petralia, E., Stracquadanio, M., Berico, M., 2015. Chemical composition of fine and coarse aerosol particles in the central Mediterranean area during dust and non-dust conditions. *Aerosol Air Qual. Res.* 15, 410–425.
- Mallone, S., Stafoggia, M., Faustini, A., Gobbi, G.P., Marconi, A., Forastiere, F., 2011. Saharan dust and associations between particulate matter and daily mortality in Rome, Italy. *Environ. Health Perspect.* 119, 1409–1414.
- Matthaios, V.N., Triantafyllou, A.C., Koutrakis, P., 2017. PM₁₀ episodes in Greece: local sources versus long-range transport—observations and model simulations. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 67, 105–126.
- 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. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 13, 592.

- Nava, S., Becagli, S., Calzolari, G., Chiari, M., Lucarelli, F., Prati, P., Traversi, R., Udisti, R., Valli, G., Vecchi, R., 2012. Saharan dust impact in central Italy: an overview on three years elemental data records. *Atmos. Environ.* 60, 444–452.
- Nicolás, J., Chiari, M., Crespo, J., Galindo, N., Lucarelli, F., Nava, S., Yubero, E., 2010. Assessment of potential source regions of PM_{2.5} components at a southwestern Mediterranean site. *Tellus B* 63, 96–106.
- Nicolás, J.F., Galindo, N., Yubero, E., Crespo, J., Soler, R., 2015. PM₁ variability and transport conditions between an urban coastal area and a high mountain site during the cold season. *Atmos. Environ.* 118, 127–134.
- Panteliadis, P., Strak, M., Hoek, G., Weijers, E., van der Zee, S., Dijkema, M., 2014. Implementation of a low emission zone and evaluation of effects on air quality by long-term monitoring. *Atmos. Environ.* 86, 113–119.
- Perrone, M.R., Vratolis, S., Georgieva, E., Török, S., Šega, K., Veleva, B., Osán, J., Beslić, I., Kertész, Z., Pernigotti, D., Eleftheriadis, K., Belis, C.A., 2018. Sources and geographic origin of particulate matter in urban areas of the Danube macro-region: the cases of Zagreb (Croatia), Budapest (Hungary) and Sofia (Bulgaria). *Sci. Total Environ.* 619–620, 1515–1529.
- Querol, X., Pérez, N., Reche, C., Ealo, M., Ripoll, A., Tur, J., Pandolfi, M., Pey, J., Salvador, P., Moreno, T., Alastuey, A., 2019. African dust and air quality over Spain: is it only dust that matters? *Sci. Total Environ.* 686, 737–752.
- Salameh, D., Detournay, A., Pey, J., Pérez, N., Liguori, F., Saraga, D., et al., 2015. PM_{2.5} chemical composition in five European Mediterranean cities: a 1-year-study. *Atmos. Res.* 155, 102–117.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc, New York, 2006.
- Segura, S., Estellés, V., Esteve, A.R., Utrillas, M.P., Martínez-Lozano, J.A., 2013. Analysis of a severe pollution episode in Valencia (Spain) and its effects on ground level particulate matter. *J. Aerosol Sci.* 56, 41–52.
- Shen, Z., Cao, J., Liu, S., Zhu, C., Wang, X., Zhang, T., Xu, H., Hu, T., 2011. Chemical composition of PM₁₀ and PM_{2.5} collected at ground level and 100 meters during a strong winter-time pollution episode in Xi'an, China. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 61, 1150–1159.
- Solomos, S., Kallos, G., Kushta, J., Astitha, M., Tremback, C., Nenes, A., Levin, Z., 2011. An integrated modeling study on the effects of mineral dust and sea salt particles on clouds and precipitation. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 873–892.
- Tang, Y., Carmichael, G.R., Seinfeld, J.H., Dabdud, D., Weber, R.J., Huebert, B., et al., 2004. Three-dimensional simulations of inorganic aerosol distributions in east Asia during spring 2001. *J. Geophys. Res.* 109, D19S23.
- Tang, M., Huang, X., Lu, K., Ge, M., Li, Y., Cheng, P., Zhu, T., Ding, A., Zhang, Y., Gligorovski, S., Song, W., Ding, X., Bi, X., Wang, X., 2017. Heterogeneous reactions of mineral dust aerosol: implications for tropospheric oxidation capacity. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 11727–11777.
- Tao, J., Shen, Z., Zhu, C., Yue, J., Cao, J., Liu, S., Zhu, L., Zhang, R., 2012. Seasonal variations and chemical characteristics of sub-micrometer particles (PM₁) in Guangzhou, China. *Atmos. Res.* 118, 222–231.
- Terzi, E., Argyropoulos, G., Bougatioti, A., Mihalopoulos, N., Nikolaou, K., Samara, C., 2010. Chemical composition and mass closure of ambient PM₁₀ at urban sites. *Atmos. Environ.* 44, 2231–2239.
- 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. *Atmos. Environ.* 89, 593–602.
- Turpin, B.J., Lim, H.O., 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Sci. Technol.* 35, 602–610.
- Vecchi, R., Chiari, M., D'Alessandro, A., Fermo, P., Lucarelli, F., Mazzei, F., Nava, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Silvani, F., Valli, G., 2008. A mass closure and PMF source apportionment study on the sub-micron sized aerosol fraction at urban sites in Italy. *Atmos. Environ.* 42, 2240–2253.
- Viana, M., Maenhaut, W.W., Chi, X., Querol, X., Alastuey, A., 2007. Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in south and west Europe. *Atmos. Environ.* 41, 315–326.
- Wang, X., Wang, W., Yang, L., Gao, X., Nie, W., Yu, Y., Xu, P., Zhou, Y., Wang, Z., 2012. The secondary formation of inorganic aerosols in the droplet mode through heterogeneous aqueous reactions under haze conditions. *Atmos. Environ.* 63, 68–76.
- Wang, Z., Pan, X., Uno, I., Li, J., Wang, Z., Chen, X., Fu, P., Yang, T., Kobayashi, H., Shimizu, A., Sugimoto, M., Yamamoto, S., 2017. Significant impacts of heterogeneous reactions on the chemical composition and mixing state of dust particles: a case study during dust events over northern China. *Atmos. Environ.* 159, 83–91.
- Wang, Q., Dong, X., Fu, J.S., Xu, J., Deng, C., Jiang, Y., Fu, Q., Lin, Y., Huang, K., Zhuang, G., 2018. Environmentally dependent dust chemistry of a super Asian dust storm in March 2010: observation and simulation. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 3505–3521.
- Westphal, D.L., Curtis, C., Liu, M., Walker, A., 2009. Operational aerosol and dust storm forecasting. *Earth Environ. Sci.* 7, 012007.
- WHO, 2013. *Review of Evidence on Health Aspects of Air Pollution—REVIHAAP Project: Final Technical Report*. The WHO European Centre for Environment and Health, Bonn, Switzerland.
- Wongphatarakul, V., Friedlander, S.K., Pinto, J.P., 1998. A comparative study of PM_{2.5} ambient aerosol chemical databases. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3926–3934.
- Zhang, D., Shi, G.Y., Iwasaka, Y., Hu, M., 2000. Mixture of sulfate and nitrate in coastal atmospheric aerosols: individual particle studies in Qingdao (36°04'N, 120°21'E), China. *Atmos. Environ.* 34, 2669–2679.
- Zhou, Y., Li, L., Hu, L., 2017. Correlation analysis of PM₁₀ and the incidence of lung cancer in Nanchang, China. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 14, 1253.



Quantification of the impact of port activities on PM₁₀ levels at the port-city boundary of a mediterranean city

Á. Clemente^{a,*}, E. Yubero^a, N. Galindo^a, J. Crespo^a, J.F. Nicolás^a, M. Santacatalina^b,
A. Carratala^b

^a Atmospheric Pollution Laboratory (LCA), Department of Applied Physics, Miguel Hernández University, Avenida de la Universidad S/N, 03202, Elche, Spain

^b Department of Chemical Engineering, University of Alicante, P. O. Box 99, 03080, Alicante, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

PM₁₀
Port
Harbor
Bulk materials
Source apportionment
PMF

ABSTRACT

The main objective of this work was to quantify the impact of handling of bulk materials on PM₁₀ levels measured at the port-city border of Alicante (Spain), located on the western Mediterranean coast. To achieve that goal, 355 PM₁₀ samples were collected at the perimeter of the harbor of Alicante from March 2017 to February 2018. A 181 sample subgroup was chemically characterized in order to perform a source apportionment study with the EPA PMF 5.0 model.

Eight factors were identified, two of them directly related to the handling of bulk materials (*Limestone + gypsum* and *Clinker*), accounting jointly for 35% of the average PM₁₀ concentration. A *Road traffic* factor was the second highest contributor to PM₁₀ levels (17%) while the *Shipping emissions* factor accounted for only 6% of the average PM₁₀ mass. Other factors such as *Biomass burning+ secondary nitrate* and *Aged sea salt* represented a joint contribution of 25% of the PM₁₀ mass.

Results indicate that emission abatement strategies should primarily focus on the reduction of fugitive emissions caused by the handling of bulk materials at the docks. Moreover, scenarios including reductions of more than 50% in bulk handling sources and 10% in other anthropogenic sources would help to reduce anthropogenic exceedances of the daily PM₁₀ limit (50 µg·m⁻³) and to approach to WHO daily PM₁₀ standard (20 µg·m⁻³).

1. Introduction

Ports are well-known for playing a key role in world's economy since they help deliver vital goods to consumers all over the world. But despite the economic benefits that harbors provide, they are often a matter of environmental and health concern since they contribute to water and air pollution (Alastuey et al., 2007).

Regarding atmospheric pollution, ports represent a source of both gaseous and particulate pollutants. The main port-related sources of particulate matter (PM) are marine transport, handling of bulk materials at the docks and dust resuspension by traffic or wind (Alastuey et al., 2007; Pérez et al., 2016). These harbor activities can often be responsible for exceedances of the PM₁₀ daily limit value established by the 2008/50/CE directive (50 µg m⁻³) (Almeida et al., 2012) and may be related to adverse health effects on the population of adjacent urban areas (Antó et al., 1989; Tian et al., 2013).

On the one hand, marine transport is a growing sector with a non-

negligible impact on air quality, especially at coastal areas (Pandolfi et al., 2011; Russo et al., 2018). Some of the main pollutants related to vessel exhaust are SO_x, NO_x, PM₁₀, ultrafine particles (UFP) and black carbon (BC) (González et al., 2011; Juwono et al., 2013; Lack et al., 2012; Mousavi et al., 2018; Russo et al., 2018). Furthermore, nearly 70% of shipping emissions occur within 400 km of coastlines and these pollutants can be transported hundreds of kilometers inland, contributing to air pollution issues (Eyring et al., 2010). In addition, ships and vessels do not only represent a source of pollution during sea routes but also while they remain docked at the ports (De Meyer et al., 2008). Considering that harbors are often located near densely populated areas, population's exposure to these emissions must be considered. In fact, 60.000 premature deaths are related only to particles emitted from marine transport globally (Corbett et al., 2008).

The main tracers of shipping exhaust primary particles are V and Ni, since residual fossil fuels such as fuel oil are a typical source of energy for vessels (Pandolfi et al., 2011). Besides, vessel exhaust emissions can

* Corresponding author.

E-mail address: a.clemente@umh.es (Á. Clemente).

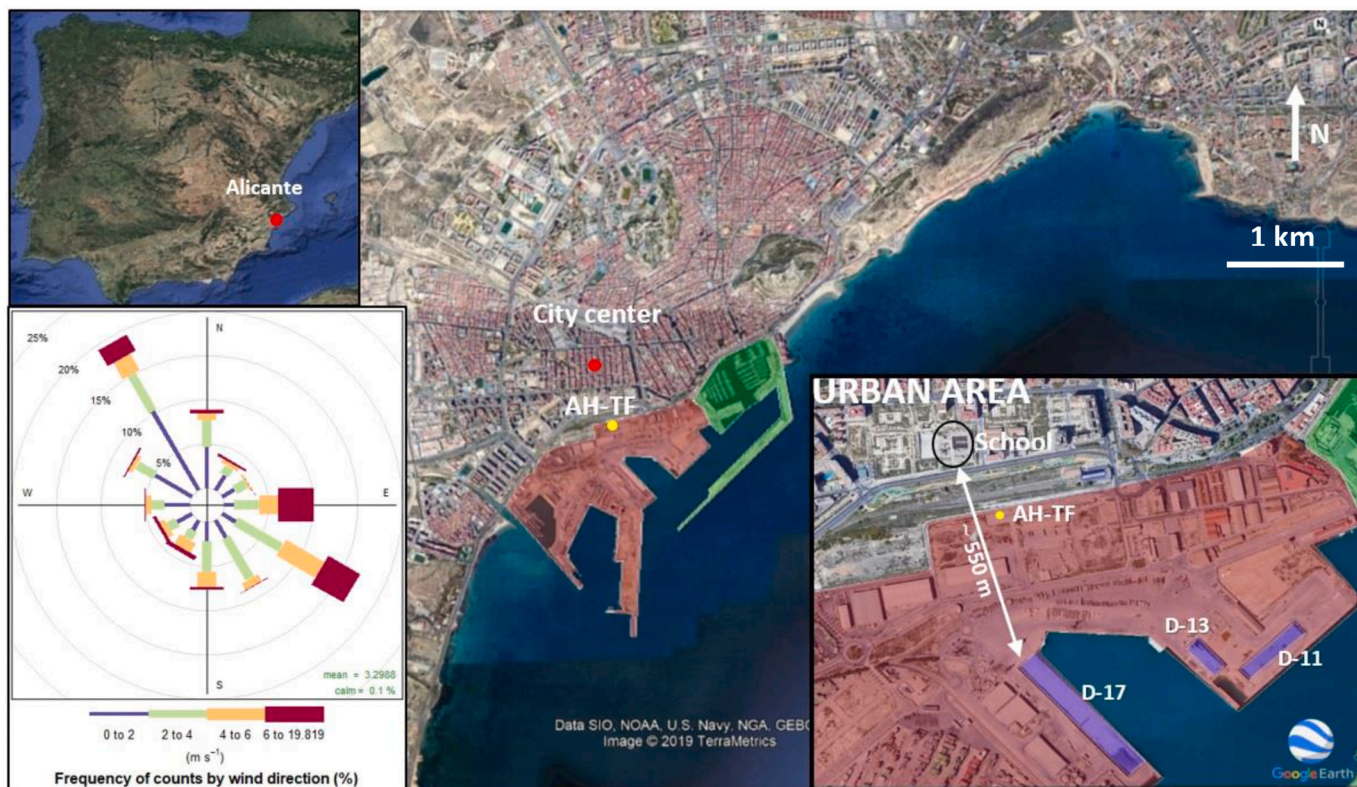


Fig. 1. Location of the measurement point (AH-TF) and average wind rose (March 2017–February 2018). The industrial area of the harbour of Alicante is shaded in red while the sports and leisure area is shaded in green. The docks where solid bulk materials are handled are shaded in purple. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

also enhance secondary aerosol formation in both port and urban areas (Pérez et al., 2016).

On the other hand, loading and unloading of bulk materials at the docks may contribute notably to ambient PM_{10} levels at harbors and adjacent areas. The impact of this fugitive emissions depends on the amount and the type of material being handled, the operation conditions, the meteorological conditions during the handling operations, and the distance between the source and the receptor (Artiñano et al., 2007; Moreno et al., 2007).

Artiñano et al. (2007) assessed the impact on PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_{10} of loading and unloading operations of different types of dusty bulk materials at the port of Tarragona. The authors reported that the highest impacts on the three fractions were recorded during the handling of clinker, while the lowest impacts were associated to tapioca and lucerne. Besides, emission abatement measures, such as ground watering or controlling the height of the shovel discharge, proved to be highly effective.

Moreover, heavy duty vehicle traffic near the docks and wind can also favor bulk materials disaggregation and resuspension and, therefore, contribute to increase ambient PM_{10} levels in the surroundings of the port area. In some cases, this source can have a larger impact on harbor's air quality than loading/unloading operations (Alastuey et al., 2007).

In the case of Alicante, a coastal city located in southeastern Spain (Fig. 1), the port is one of the economic mainstays, since trading and tourism are the main income generating activities. Furthermore, the industrial sector has a low economic importance in the city, being the only heavy industry a cement plant located 6 km northwest from the sampling point (Galindo et al., 2016; Santacatalina et al., 2011; Yubero et al., 2010).

Taking this into account, road traffic and port-related activities are expected to represent the main anthropogenic air pollution sources of

the city of Alicante. Furthermore, given the proximity between the port and the urban area (<600 m between the biggest dock and the closest neighborhood) and given the fact that there are no published studies assessing the potential effects of the harbor-related activities on the air quality of this city, the need to evaluate this impact arises.

The main objective of this work was the quantification of the contribution of port related activities to PM_{10} levels, especially the handling of dusty bulk materials, at the port-city boundary of Alicante.

In fact, only few studies have specifically quantified the contribution of this type of harbor operation to PM_{10} levels (Alastuey et al., 2007; Almeida et al., 2012; Sorte et al., 2019). The second objective of the present study is to identify which anthropogenic sources have the greatest impact on PM_{10} levels, whether those related to the port (handling of bulk materials and vessel emissions) or those mainly associated to urban environments (e.g. road traffic), in order to set priorities for the implementation of emission abatement strategies.

2. Materials and methods

2.1. Measurement site

PM_{10} samples were collected daily between March 2017 and February 2018 at an air quality monitoring station located at the perimeter of the harbor of Alicante called “Tinglado Frutero” (38° 20' 13" N; 0° 29' 48" O) (AH-TF, Fig. 1).

The monitoring station (AH-TF) is located between the docks where solid bulk materials are handled (D-11, D-13 and D-17, Fig. 1) and the urban area of Alicante. The distance between the sampling point and the docks is 400 m for D-17, 590 m for D-13 and 740 m for D-11. Furthermore, the distance between the biggest dock (D-17) and a public school is less than 600 m (Fig. 1). Given the proximity of the port to the urban area, the population of the closest districts might be exposed to higher

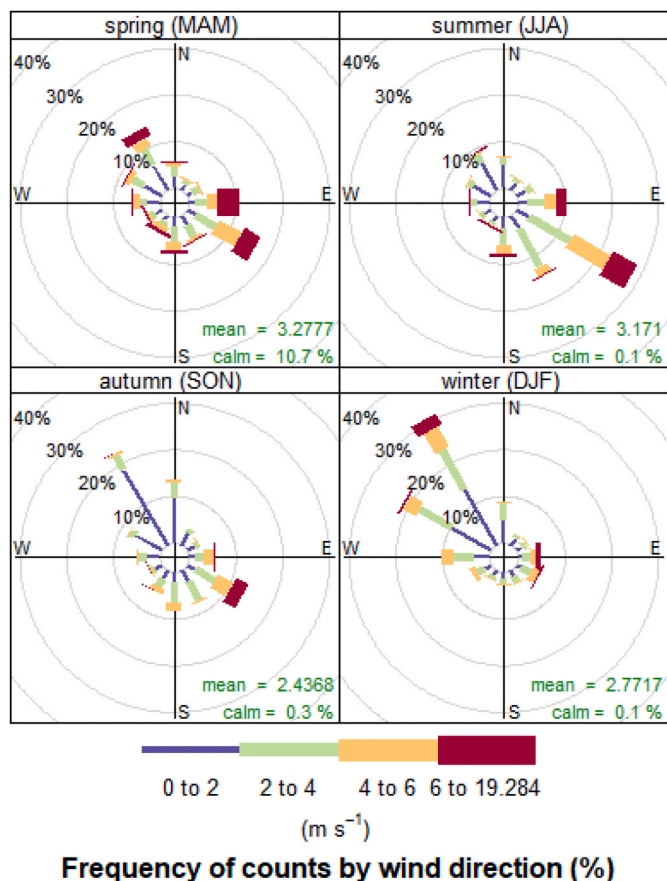


Fig. 2. Seasonal wind roses for the study period: a) spring (March, April and May); b) summer (June, July and August); c) autumn (September, October and November) and d) winter (December, January and February).

PM levels than the rest of the city. The location of the monitoring site was selected in order to quantify the impact of harbor activities on PM₁₀ levels at the port-city boundary.

The study area is characterized by a dry Mediterranean climate with soft winters and long and warm summers. Average monthly temperatures oscillate between 9 °C, in January and February, and 26 °C, during July and August. Annual rainfall is scarce (less than 500 L m⁻²) and usually concentrated in a few days of spring and autumn. Solar irradiance is high for most of the year, with average daily values between 200 and 300 W m⁻² from April to September. The total number of sunshine hours per year is above 2800. The dominant atmospheric circulation patterns in the area are NW Atlantic advections and sea breezes (Fig. 1). In winter, NW winds alternate with stagnant conditions controlled by the position of the Azores high. In summer, local thermal circulations (sea breezes) favor recirculation processes. During this season, daytime winds (E-S) are stronger (>10 m s⁻¹) than nocturnal terrestrial winds. (Santacatalina et al., 2011; Yubero et al., 2015). Seasonal wind roses with data from the study period have been plotted with Openair to show these seasonal trends (Fig. 2) (Carslaw and Ropkins, 2012).

It is also worth noting that high atmospheric stability episodes are more frequent during autumn and winter seasons. These episodes are characterized by high pressure systems, low wind speeds and low mixing layer heights, resulting in reduced atmospheric dispersion, stagnation of pollutants and high humidity at ground level. Thus, high levels of pollutants such as NO_x, PM₁₀ and PM components like EC and NH₄NO₃ can be expected during these events (Galindo et al., 2008).

The average annual mass of bulk materials handled at the port of Alicante during the last 13 years was 1.2 ± 0.4 million tons. In 2017, 1.9 million tons of bulk materials were handled at the port of Alicante, less

Table 1

Number of analyzed sampling days per season and number and percentage of analyzed sampling days with handling of clinker, limestone and gypsum at the port of Alicante.

	Sampling days	Handling of bulk material at the docks					
		Clinker		Limestone		Gypsum	
Spring	45	Days	%	Days	%	Days	%
Summer	44	11	25	5	11	8	18
Autumn	47	30	64	11	23	5	11
Winter	45	5	11	13	29	4	9
TOTAL	181	68	38	36	20	28	15

Table 2

Summary of the concentrations of PM₁₀ and chemical species at the port of Alicante. Minimum, maximum and mean concentrations for the 181 analyzed samples along with their standard deviations (SD) are included. Standard errors (SE), method detection limits (MDL) and percentage of values above the detection limit (ADL) are also included.

Species	Mean	Min	Max	SD	SE	MDL	ADL (%)
PM ₁₀ (µg·m ⁻³)	28.5	5.8	120.0	15.7	1.2	-	-
OC	4.6	2.2	13.4	1.9	0.1	0.05	100
EC	0.7	0.2	2.4	0.4	0.0	0.05	100
TC	5.3	2.4	15.6	2.3	0.2	0.1	100
Cl ⁻	1.0	0.1	5.2	0.8	0.1	0.1	97
NO ₃ ⁻	2.4	0.2	9.0	1.5	0.1	0.02	100
SO ₄ ²⁻	2.6	0.1	8.2	1.7	0.1	0.03	100
C ₂ O ₄ ²⁻	0.2	0.0	0.5	0.1	0.0	0.001	100
CO ₃ ²⁻	1.8	0.1	11.4	1.7	0.1	0.1	100
NH ₄ ⁺	0.2	0.01	2.06	0.3	0.0	0.005	100
Na	1.0	0.05	4.27	0.8	0.1	0.15	100
Mg	0.3	0.1	1.2	0.2	0.0	0.05	99
Al	0.2	0.03	1.18	0.2	0.0	0.02	100
K	0.3	0.04	1.25	0.2	0.0	0.01	100
Ca	2.2	0.1	29.6	3.2	0.2	0.1	100
Fe	0.3	0.05	1.43	0.2	0.0	0.07	100
Ti (ng·m ⁻³)	9.7	1	88	10.3	0.8	0.7	100
V	7.9	0	50	7.0	0.5	0.05	100
Cr	3.7	1	18	3.4	0.3	1	99
Mn	6.5	1	31	3.9	0.3	0.3	100
Ni	3.7	0	17	2.8	0.2	0.6	100
Cu	13.4	3	60	11.2	0.8	0.4	100
Zn	16.9	4	92	11.6	0.9	3	100
As	0.3	0.04	1.10	0.2	0.0	0.02	100
Se	0.5	0.04	1.35	0.3	0.0	0.02	100
Rb	0.9	0.13	6.56	0.9	0.1	0.04	100
Sr	8.2	1	39	6.4	0.5	0.2	100
Mo	3.3	0.4	45.1	7.1	0.5	0.9	66
Cd	0.1	0.01	1.50	0.1	0.0	0.01	98
Sn	2.1	0.1	8.3	1.5	0.1	0.2	100
Sb	1.8	0.2	10.9	1.5	0.1	0.05	100
Ba	14.4	1	85	11.3	0.8	2	100
La	0.2	0.05	0.89	0.2	0.0	0.01	100
Ce	0.4	0.08	1.56	0.3	0.0	0.02	100
Pb	4.1	1	50	5.6	0.4	0.4	100

than in Tarragona (Spain) in 2004 (10.7 million tons; Alastuey et al., 2007) and in Barcelona (Spain) in 2010 (3.5 million tons; Pérez et al., 2016). Moreover, in 2017 a total of 3.4 million tons of freight, 841 vessels, 164,000 containers and 227,000 passengers moved through the harbor of Alicante (APA, 2018).

The three main types of bulk materials handled at the port of Alicante during the study period were clinker, limestone and gypsum (Table 1).

Between March 2017 and February 2018, clinker was the type of material most frequently handled (38% of the analyzed sampling days), followed by limestone (20% of the analyzed sampling days) and gypsum (15% of the analyzed sampling days) (Table 1). The data shown in Table 1 includes not only the days with loading or unloading of the three types of materials, but also those days when bulk materials were gathered at the docks. Materials were brought to the docks in trucks and

stacked on piles before being loaded onto ships.

2.2. Sample collection and analysis

A total of 355 PM₁₀ samples were collected daily with a high volume sampler (DIGITEL, DHA-80) installed at the roof of a freight container of approximately 2.5 m high located at the monitoring site (AH-TF, Fig. 1). The duration of each sampling was 24 h, starting at 00:00 each day. Munktell micro-quartz fibre filters ($\phi = 150$ mm) were employed for particle collection.

The mass of the collected particles was determined by the difference in filter weight before and after sampling. Filters were conditioned at a room with controlled temperature (20 ± 1 °C) and relative humidity ($50 \pm 5\%$) for 48 h, prior to each weighing. An electronic scale (Ohaus, Analytical Plus, AP250D) with 10 μg sensitivity was employed.

Then, a subset of 181 samples was analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), ICP mass spectrometry (ICP-MS), ionic chromatography (IC) and thermal optical transmittance analysis (TOT) to quantify the content of elements (major and trace), soluble ions and carbonaceous compounds, respectively. This sample subset was picked randomly from the total number of samples. For each analytical technique, blank filters were analyzed with each batch of samples. Average concentration values for each species in the blank filters were subtracted from the concentrations of the analyzed samples.

First, a quarter of filter was subjected to an acidic digestion (HNO_3 65% + H_2O_2 30%) with a microwave oven. The resulting solution was analyzed by ICP-OES and ICP-MS to determine the concentrations of major (Al, Ca, Fe, K, Mg and Na) and trace elements (Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Tl, Pb, Bi and U). Detection limits for both analytical techniques are included in Table 2. Details of the analytical procedure for these techniques are included in Santacatalina et al. (2010).

Second, anion and cation analyses of water leachates from circular portions of the filters ($\phi = 47$ mm) were conducted by ion chromatography. Anion concentrations (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) were determined with a Dionex DX-120 chromatograph equipped with an AS11-HC (4×250 mm) anion separation column and an ARS-300 (4 mm) suppressor column. A 15 mM potassium hydroxide solution was employed as eluent, running at 1 mL min^{-1} . Cation concentrations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+) were measured with a Dionex ICS-1100 chromatograph equipped with a CS12A (4×250 mm) cation separation column and a CSRS-300 (4 mm) suppressor column. This analysis was performed with a 20 mM methanesulfonic acid eluent at a flow rate of 0.8 mL min^{-1} . Detection limits for this technique are shown in Table 2. More details about the IC analytical procedure can be found in Galindo et al. (2018a, b).

The concentrations of CO_3^{2-} were obtained by calculation from the ionic balance. It was assumed that the anion deficit in the samples was exclusively due to the presence of carbonate (Yubero et al., 2010).

Finally, 1.5 cm^2 punches cut from the sample filters were analyzed with a thermo-optical transmittance analyzer (Sunset Inc.) following the EUSAAR2 protocol (Cavalli et al., 2010). This allowed to quantify the elemental and the organic carbon (EC and OC) in the samples with a detection limit of $0.2 \mu\text{gCcm}^{-2}$.

2.3. PMF

In this study, the Positive Matrix Factorization (PMF) technique (Paatero and Tapper, 1994) was employed to carry out the source apportionment at the monitoring site from the chemical composition of the analyzed samples, by means of the EPA (Environmental Protection Agency) PMF version 5.0.

Since the main objective of this study was to quantify the contribution of harbor-related activities to PM₁₀ levels, 10 of the 181 analyzed samples (those under the influence of intense Saharan dust episodes) were excluded from the PMF analysis to prevent interferences.

A total of 34 chemical species were taken into account for the source apportionment analysis, 24 being classified as *strong* (OC, EC, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NH_4^+ , Na, Mg, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Se, Rb, Sr, Sn, Sb, La, Ce and Pb) and 10 as *weak* (PM₁₀, CO_3^{2-} , Al, Cr, Ni, Zn, As, Mo, Cd and Ba). This classification was mainly based on their signal-to-noise ratio (S/N; Paatero and Hopke, 2003). Those species with a S/N > 2 were classified as *strong*; those with a S/N between 0.2 and 2 were classified as *weak* and those with S/N < 0.2 were classified as *bad*. Some cationic species (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+}) were excluded from the analysis to avoid double mass counting, since their elemental forms were used instead (Saraga et al., 2019).

Concentration values under the detection limit were substituted by half the detection limit and missing values were replaced with the species' average value (Polissar et al., 1998). The uncertainty associated to each concentration value was calculated with the following equations proposed by Zabalza et al. (2006):

$$\sigma_{(x_{ij} < DL_j)} = x_{ij} + \frac{2}{3} (DL_j) \quad (1)$$

$$\sigma_{\{DL_j < x_{ij} < 3(DL_j)\}} = 0.2x_{ij} + \frac{2}{3} (DL_j) \quad (2)$$

$$\sigma_{\{x_{ij} > 3(DL_j)\}} = 0.1x_{ij} + \frac{2}{3} (DL_j) \quad (3)$$

where x_{ij} is the determined concentration for species j in the i^{th} sample, and DL_j is the detection limit for species j . The coefficients 0.2 and 0.1 in Equations (2) and (3) were empirically determined by Zabalza et al. (2006).

2.4. Chemical mass closure

A chemical mass closure was carried out to reconstruct the PM₁₀ mass with the results of the different analyses. Chemical species were grouped in five categories: Sea Salt (SS), Organic Matter (OM), Elemental Carbon (EC), Secondary Inorganic Aerosols (SIA) and Mineral Dust (MD) (Galindo et al., 2020).

SS contribution was calculated as the following:

$$[\text{SS}] = [\text{Cl}^-] + [\text{Na}^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{ss} - \text{K}^+] + [\text{ss} - \text{Ca}^{2+}] + [\text{ss} - \text{SO}_4^{2-}] \quad (4)$$

where $[\text{ss} - \text{K}^+] = 0.036 \cdot [\text{Na}^+]$, $[\text{ss} - \text{Ca}^{2+}] = 0.038 \cdot [\text{Na}^+]$ and $[\text{ss} - \text{SO}_4^{2-}] = 0.252 \cdot [\text{Na}^+]$ (He et al., 2018).

OM was calculated by multiplying OC concentrations by a factor of 1.6 (Turpin and Lim, 2001). EC concentrations were used directly as obtained by the thermo-optical transmittance analyzer, without being multiplied by any factor.

SIA were calculated as the sum of non sea salt sulfate ($[\text{nss} - \text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{ss} - \text{SO}_4^{2-}]$), nitrate and ammonium:

$$[\text{SIA}] = [\text{nss} - \text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{NH}_4^+] \quad (5)$$

Finally, the MD contribution was calculated by multiplying the concentrations of typical crustal elements (Al, K, Ca, Mg, Ti and Si) by a factor to account for its most common oxides (Cheung et al., 2011):

$$[\text{MD}] = 1.89\text{Al} + 1.21\text{K} + 1.43\text{Ca} + 1.66\text{Mg} + 1.7\text{Ti} + 2.14\text{Si} \quad (6)$$

Si was estimated by multiplying Al concentrations by a factor of 3.41 (Hueglin et al., 2005).

3. Results and discussion

3.1. Average composition of PM₁₀

The annual average PM₁₀ concentration (\pm standard deviation) at the sampling point was $28.5 \pm 15.7 \mu\text{g m}^{-3}$, with daily concentrations

Table 3Average levels of PM₁₀ and chemical components at different ports.

	Tarragona ^a	Barcelona ^b	Volos ^c	Shenzen ^d	Koper ^e
PM ₁₀ (µg·m ⁻³)	40	35	30	264	32
TC	–	6.0	–	163.2	–
Cl ⁻	0.6	0.8	–	2.9	–
NO ₃ ⁻	3.6	2.4	–	5.0	–
SO ₄ ²⁻	5.4	4.5	–	7.0	–
CO ₃ ²⁻	3.6	3.7	–	–	–
NH ₄ ⁺	1.6	0.2	–	3.4	–
Na	1.0	1.2	2.9	1.1	–
Mg	0.3	0.3	0.2	0.2	–
Al	0.5	0.6	0.5	0.3	–
K	1.0	0.3	0.2	0.2	0.2
Ca	1.9	2.5	1.5	0.9	1.5
Fe	0.6	1	0.9	0.7	0.2
Ti (ng·m ⁻³)	31	48	33	9.6	43
V	11	17	4.4	28.3	8.4
Cr	4	5	7.7	3.8	6.0
Mn	33	35	33	27.7	19.7
Ni	6	6	3.0	7.1	4.7
Cu	25	87	10.1	261	9.3
Zn	37	197	159	215	42.0
As	0.8	1	1.9	–	–
Se	0.4	1	–	–	–
Rb	0.8	0.9	0.6	–	–
Sr	5.7	6.3	5.9	4.5	6.4
Mo	4.2	9.88	–	–	–
Cd	0.2	0.31	1.3	0.8	–
Sn	2.7	12.55	0.5	–	–
Sb	3.0	7.54	3.3	1	–
Ba	13	28.18	2.1	13.7	–
La	–	0.57	–	–	–
Ce	–	0.8	0.6	–	–
Pb	12	23	37.0	27.4	13.7

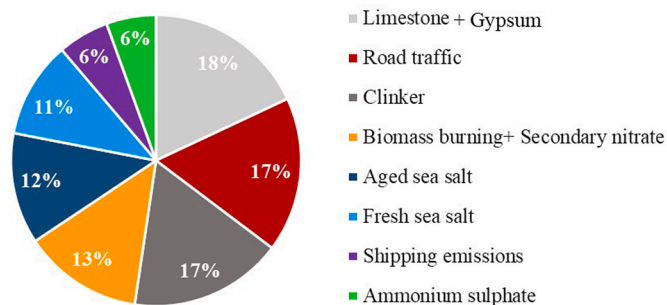
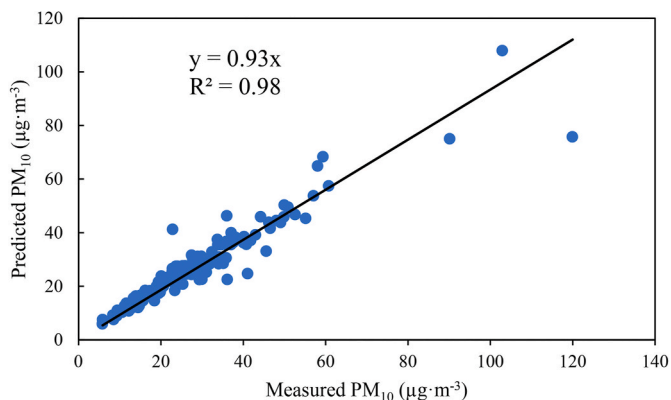
^a Alastuey et al. (2007).^b Pérez et al. (2016).^c Emmanouil et al. (2016).^d Wu et al. (2013).^e Strak et al. (2011).

varying between 5.8 and 120 µg m⁻³ (Table 2). The seasonal average PM₁₀ concentration was higher during autumn (32 µg m⁻³), followed by spring (31 µg m⁻³), summer (29 µg m⁻³) and winter (21 µg m⁻³). On one hand, differences between the highest three seasonal averages and that from winter are statistically significant ($p(\text{autumn-winter}) = 1.7 \cdot 10^{-3}$; $p(\text{spring-winter}) = 3.7 \cdot 10^{-2}$; $p(\text{summer-winter}) = 3.9 \cdot 10^{-2}$). On the other hand, the differences between autumn, spring and summer averages are not significant ($p > 0.05$ for the three cases).

The total number of daily PM₁₀ limit exceedances during the study period was thirty-one: thirteen of them took place during autumn (September–November), eleven of them during spring (March–May) and the remaining seven, during summer (June–August).

The chemical mass closure was calculated for each sampling day and was compared with the measured daily PM₁₀ concentrations. A good correlation between both was found ($R^2 = 0.98$). The calculated PM₁₀ concentrations accounted on average for 80% of the measured PM₁₀ mass. The unaccounted PM₁₀ mass (20%) is related to aerosol bound water, minor unanalyzed components and instrumental and random errors (Santacatalina et al., 2010; Vecchi et al., 2008; Wu et al., 2013).

The annual average PM₁₀ concentration obtained in this study was lower than those registered at bigger ports in Spain, such as Tarragona's (40 µg m⁻³; Alastuey et al., 2007) or Barcelona's (35 µg m⁻³; Pérez et al., 2016) (Table 3). This was not unexpected since the annual flux of ships and the volume of solids in bulk handled at the docks were significantly higher at these ports (Alastuey et al., 2007; Pérez et al., 2016). It was also slightly lower than the mean PM₁₀ levels measured at other European ports such as Volos' (Greece) and Koper's (Slovenia) and almost ten times smaller than the average levels registered at the port of Shenzhen, a highly industrialized (coal based energy) city in China (264 µg m⁻³; Wu et al., 2013).

**Fig. 3.** Percentage contribution of the different PMF factors to the mean modelled PM₁₀ concentration.**Fig. 4.** PMF modelled versus measured PM₁₀ concentrations (µg·m⁻³).

Although PM₁₀ levels at the Port of Alicante are lower than in other ports, the impact on the air quality at the urban area might be greater than in some of the other cases due to the proximity of the population (<600 m). It is important to highlight that similar studies about medium-sized ports being so close to urban areas in Spain have not been found in the literature.

In agreement with annual PM₁₀ levels at the port of Alicante, the average concentrations of PM₁₀ components such as TC, NO₃⁻, SO₄²⁻, V, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb were lower than those measured at larger and more industrialized ports as the ones presented in Table 3. However, the average Ca concentration was higher in Alicante (2.2 µg m⁻³) than in the other harbors, only surpassed by the port of Barcelona (Table 3). This highlights the importance of fugitive emissions from the handling of calcium rich dusty materials at the port of Alicante.

3.2. PMF

Several trials were conducted with the EPA PMF 5.0 model, with a number of factors ranging from 5 to 9.

An extra model uncertainty of 5% was added to the input data. BootStrap (BS) and Displacement (DISP) were applied to assess the random error of the model and the rotational ambiguity of each solution, respectively. The stability of the Q value was checked for each number of factors. Also, the suitability of the solutions were evaluated through the analysis of the scaled residuals, the observed vs predicted scatter plots and the G-space plots (Belis et al., 2014; Comero et al., 2009).

An eight factor solution was selected as the optimal for several reasons: 1) The highest stability for the Q value was found with this number of factors; 2) The scaled residuals were distributed between -3 and +3 for almost all the species; 3) 97–100% of the factors were mapped during the bootstrap; 4) No factor swaps took place during DISP for dQmax values of 4 and 8; 5) the seven factor solution could not separate the aged sea salt from the biomass burning source; 6) the nine factor

solution included a source mainly explained by Mg, with no physicochemical meaning.

The eight factor solution included the same sources as the seven factor solution, but it allowed to differentiate between the factors previously mentioned (aged sea salt and biomass burning). The identified factors and their percentage contribution to the average modelled PM₁₀ concentration ($26.7 \pm 13.7 \mu\text{g m}^{-3}$) are shown in Fig. 3. The correlation between measured and modelled PM₁₀ concentrations ($R^2 = 0.98$) can be observed in Fig. 4. Fig. 6 and Fig. 7 show the chemical profiles of the identified PM sources and the temporal evolution of their contribution to daily PM₁₀ levels during the study period, respectively. In Fig. 6, bars indicate the concentration of each species in the chemical profile of each source; red squares indicate the percentage of the total mass of each species explained by each factor and black dots indicate the DISP average values. Error bars indicate DISP min and max values. The line that connects the black dots was included to guide the eye. Finally, the seasonal contribution to PM₁₀ levels of each of the eight identified factors is displayed in Fig. 8. Also, individual bar plots for the average seasonal PM₁₀ contribution of each factor can be found in Fig. S1 of the Supplementary Material.

a) *Limestone + gypsum*: this factor contributed the most to the average PM₁₀ concentration ($4.8 \mu\text{g m}^{-3}$, 18%). It was characterized by Ca and CO₃²⁻ (72% and 64% of explained variation, respectively) and had a high loading of SO₄²⁻ and NO₃⁻. An excess of Ca respect to CO₃²⁻ (Fig. 6a) indicates that, apart from calcium carbonate, the most probable calcium compounds associated to this factor are gypsum and calcium nitrate. Ca/Al, Ca/Ti and Ca/Fe ratios for this source were 33, 550 and 23, respectively.

The temporal evolution of this factor was characterized by daily concentrations usually lower than $10 \mu\text{g m}^{-3}$ and some high concentration episodes (Fig. 7a). Most of the concentration peaks coincided with days on which limestone or gypsum were brought to the docks, or with days on which these materials were loaded onto vessels. The average contribution from this factor on days with handling of limestone and/or gypsum ($10.4 \pm 11.7 \mu\text{g m}^{-3}$) was significantly higher than that on days without the handling of any of these materials ($3.4 \pm 4.9 \mu\text{g m}^{-3}$) ($p = 2.3 \cdot 10^{-6}$). On most of these days, wind blew mainly from the SE. Nonetheless, it was also observed that this factor was influenced by high atmospheric stability episodes, reaching high contributions during autumn days characterized by stagnant conditions (e.g. 21/11/17; Fig. 7a).

It has to be taken into account that this factor might also include the resuspension of local soil dust, since limestone is also present in bedrock in the study region.

Regarding the seasonal contribution of this factor (Fig. 8), the highest seasonal share was observed in spring ($8.6 \mu\text{g m}^{-3}$; 29% of the PM₁₀ seasonal mean), and the lowest in winter ($1.7 \mu\text{g m}^{-3}$; 8%), being the difference between them statistically significant ($p = 6.9 \cdot 10^{-5}$). The maximum contribution of this source during spring can be explained by two facts: a) spring was the season with the highest frequency of days of limestone and gypsum handling at the docks (40% of the sampling days for both materials, Table 1) and b) during spring, winds with speeds greater than 4 m s^{-1} came mainly from the E-SE direction, where the handling of dusty materials takes place. On the other hand, the lowest contribution in winter is due to the prevailing NW winds during this season, which make it difficult for particles emitted from the docks to reach the sampling point.

b) *Road traffic*: this factor accounted for 17% of the average PM₁₀ concentration ($4.6 \mu\text{g m}^{-3}$) and explained high mass percentages for typical road traffic tracers such as EC (50%), a typical marker of tailpipe exhaust (Sharma et al., 2014; Megido et al., 2016); Cu (59%), Sn (66%), Sb (57%) and Ba (50%), which are often related to brake pad abrasion and Zn (51%), usually linked to particles emitted from tyre wear (Griгорatos and Martini, 2014; Pant and Harrison, 2013).

The Cu/Sb ratio for this source was 8, which is in agreement with the typical range for brake wear particles (4.9–8; Alves et al., 2015).

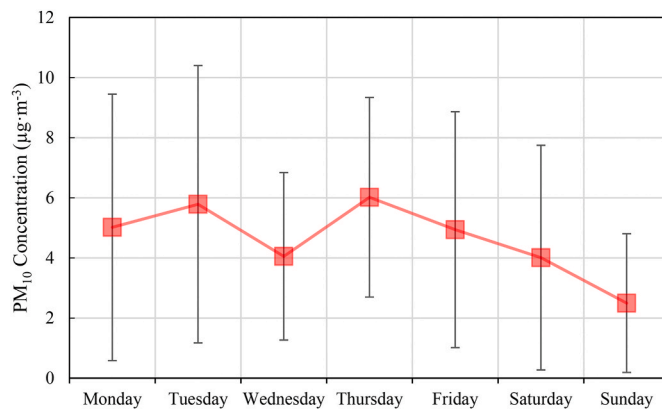


Fig. 5. Average PM₁₀ contribution (±standard deviation) for each day of the week from the road traffic source.

Moreover, the average contribution of this factor during weekdays ($5.1 \pm 3.9 \mu\text{g m}^{-3}$) was significantly higher than that on Sundays ($2.5 \pm 2.3 \mu\text{g m}^{-3}$) ($p = 6.0 \cdot 10^{-4}$) due to the decrease in traffic intensity during the weekends (Fig. 5) (Aldabe et al., 2011; Galindo et al., 2018a,b).

Moreover, the daily contribution of this factor was notably higher during the cold seasons than during the warm seasons (Fig. 7b). The highest contributions of *Road traffic* during winter coincided with high EC and NO_x levels. The contribution of this source was maximum in winter ($7.1 \mu\text{g m}^{-3}$; 33% of the PM₁₀ seasonal average) and minimum during summer ($2.1 \mu\text{g m}^{-3}$; 8%), being the difference between both statistically significant ($p = 1.4 \cdot 10^{-8}$). A similar seasonal trend for this source has been reported in previous studies (Yubero et al., 2010; Scerri et al., 2018).

c) *Clinker*: the third factor also contributed 17% to the annual average PM₁₀ concentration ($4.5 \mu\text{g m}^{-3}$) and was characterized by high levels of crustal elements such as Al, K, Ca, Ti and Fe. The percentage of the total mass of Al and Ti explained by this factor was above 40% (42% and 45%, respectively, Fig. 6c). Calcium is a main component of clinker and it can be present in this material in different forms (CaO, Ca₃SiO₅, Ca(OH)₂ and Ca₂Fe₂O₅) (Moreno et al., 2007). Also, Fe and Al are common constituents of cement clinker in the form of Fe₂O₃ and Al₂O₃, respectively (Ghabezloo, 2011; Tokyay, 1999).

Ca/Al, Ca/Ti and Ca/Fe ratios for this source had values of 4, 86 and 7, respectively, notably lower than those obtained for the *Limestone + Gypsum* factor (33, 550 and 23, respectively). This allowed the PMF model to separate both sources.

The temporal contribution of this source (Fig. 7c) shows high concentration peaks lasting 1–2 days, with the exception of the peak between 18 and 26 of November caused by stagnant weather conditions. Many of these peaks were registered on days when clinker was either loaded onto ships or received and stored at the docks.

d) *Biomass burning + secondary nitrate*: the fourth factor identified with the PMF model contributed 13% to the annual PM₁₀ concentration ($3.5 \mu\text{g m}^{-3}$). Its chemical profile (Fig. 6d) showed high concentrations of NO₃⁻, OC, EC, K and Ca and accounted for high mass percentages of NO₃⁻ (45%), Pb (38%), Cd (32%), K (25%) and Sb (25%).

Most of the K in this source was soluble (as confirmed when the K⁺ was included in the PMF analysis). The presence of soluble potassium along with Cl⁻, Zn and Pb is related to biomass burning (Querol et al., 2015), although the OC/EC ratio for this factor (8.9) was higher than the values obtained for biomass burning in other Mediterranean cities (2.6–6.1; Amato et al., 2016). This can be due to a higher proportion of secondary organic aerosols in Alicante formed from reactions of gaseous precursors during their transport from rural areas where the biomass is burned.

Taking into account that no significant industrial facilities are located near the harbour of Alicante, the high explained variations for

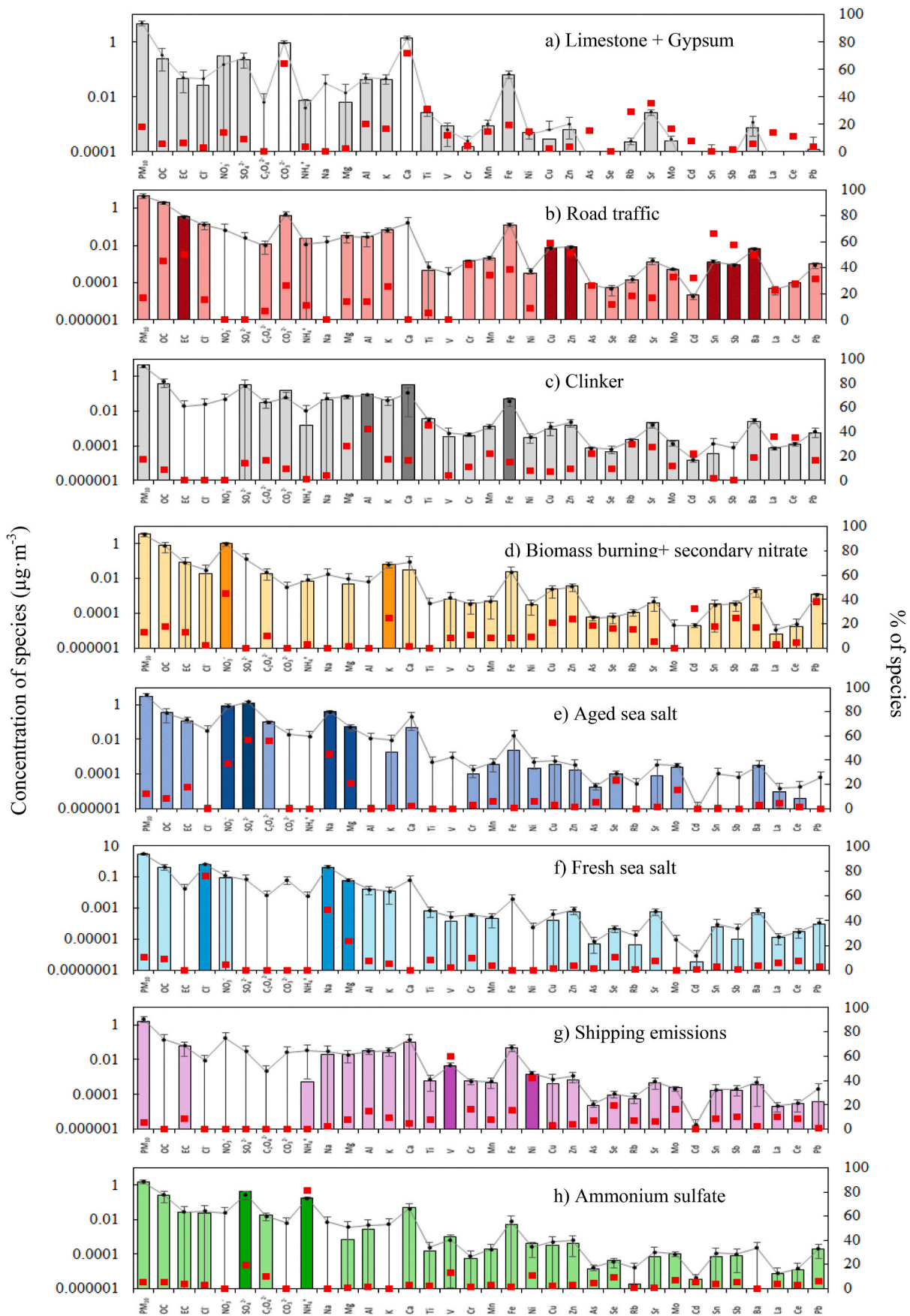


Fig. 6. Chemical profiles of the identified PMF factors.

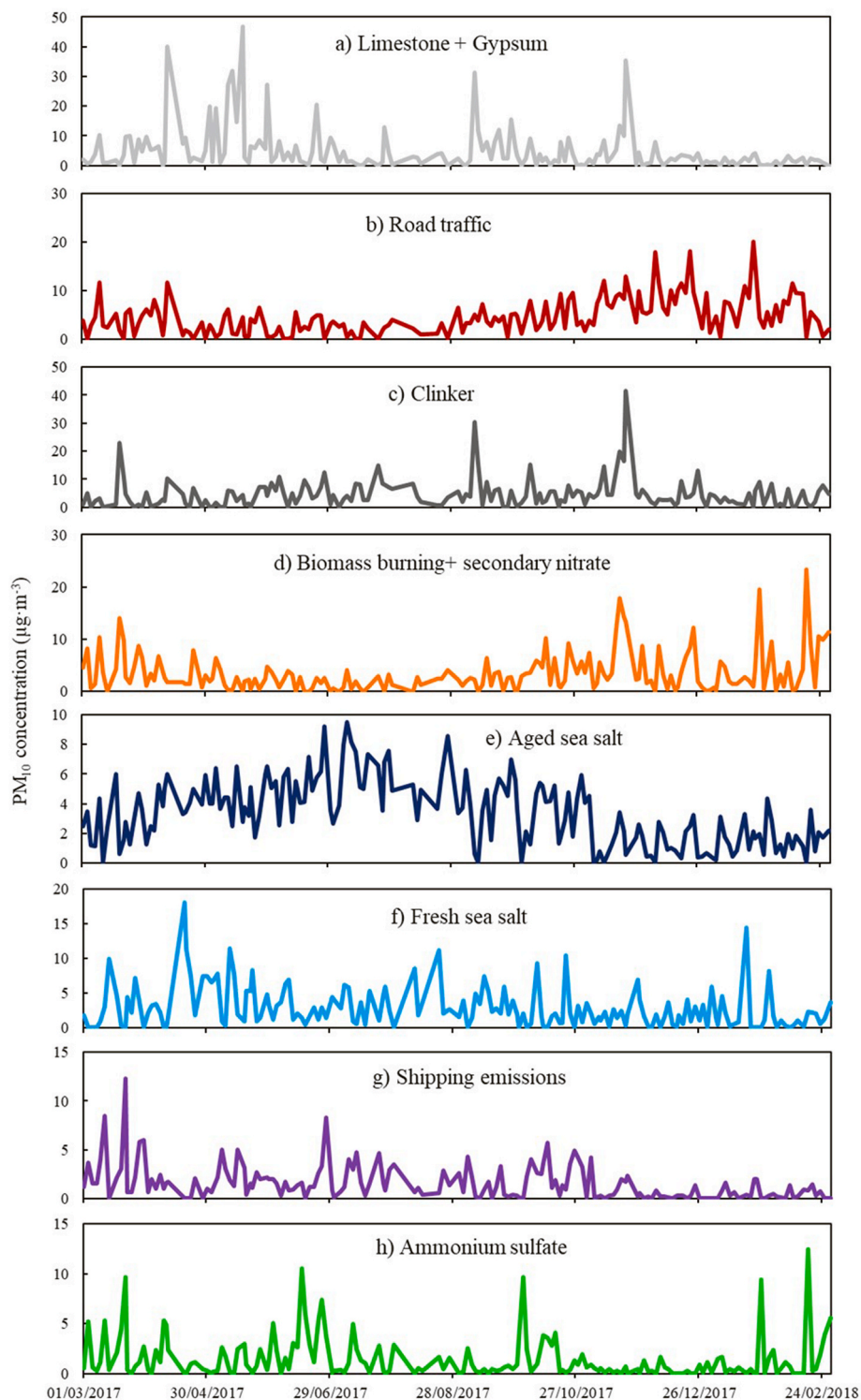


Fig. 7. Temporal variation of the contribution to PM10 levels of each PMF factor.

metals such as Cd, Sb and Pb and the non-negligible amounts of other elements such as Cu, Cr and Fe can be due to the fact that not only wood is used as fuel. Instead, other less conventional combustibles such as furniture or wastes are burned (Amato et al., 2016; Saraga et al., 2019).

On the other hand, the presence of nitrate in this factor is probably related to the formation of secondary nitrate particles through atmospheric reactions of nitric acid with ammonia and soil particles (Nicolás et al., 2009).

The highest levels of this factor occurred in autumn ($4.4 \mu\text{g m}^{-3}$) and

winter ($4.3 \mu\text{g m}^{-3}$) due to the increase in biomass burning for residential heating purposes, the higher frequency of atmospheric stagnation episodes and the lower temperatures that favor ammonium nitrate formation. On the other hand, the seasonal minimum occurred in summer ($1.6 \mu\text{g m}^{-3}$) due to the lower biomass burning emissions (with the exception of forest fires) and also to the thermal decomposition of ammonium nitrate (Galindo et al., 2020). The differences between autumn and summer ($p = 2.2 \cdot 10^{-3}$) and winter and summer ($p = 4.6 \cdot 10^{-2}$) were both statistically significant, while the difference

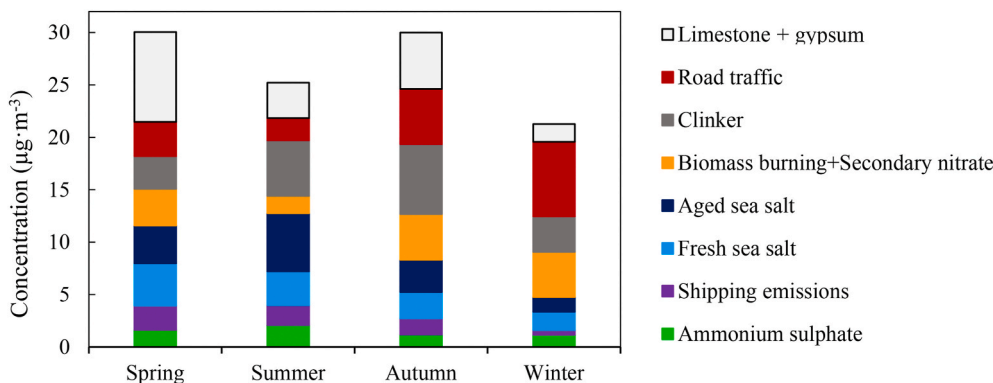
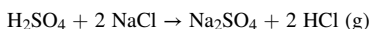
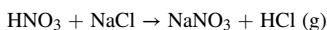


Fig. 8. Average seasonal contribution to PM₁₀ levels of the PMF factors.

between autumn and winter was not ($p = 8.2 \cdot 10^{-1}$).

e) *Aged sea salt*: the fifth factor accounted for 12% of the average PM₁₀ mass concentration ($3.3 \mu\text{g m}^{-3}$). Its profile accounted for high percentages of the total amount of SO_4^{2-} (57%), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (56%), Na (45%), NO_3^- (37%) and Mg (21%). The Na/Mg ratio for this source (7.8) was close to the seawater ratio (8.3; Yubero et al., 2010), indicating a common origin from the marine aerosol. Moreover, the lack of Cl^- and the abundance of sulfate and nitrate can be explained by the reactions between the NaCl particles arising from the sea and acidic gases present in the atmosphere such as H_2SO_4 and HNO_3 (Oduber et al., 2021; Song and Charmichael, 1999; Yubero et al., 2010):



It is worth noting that the formation of NaNO_3 is enhanced during summer, since the thermal decomposition of NH_4NO_3 at high temperatures increases the availability of HNO_3 in the atmosphere. Besides, high temperatures and solar radiation favor the formation of sulfate particles from the oxidation of SO_2 . These factors, along with the fact that recirculation of air masses is enhanced during summer, explain the seasonal pattern of this source (Fig. 8): the maximum seasonal contribution was observed in summer ($5.5 \mu\text{g m}^{-3}$; 22% of the PM₁₀ seasonal average concentration), followed by spring ($3.6 \mu\text{g m}^{-3}$; 12%), autumn ($3.1 \mu\text{g m}^{-3}$; 10%) and winter ($1.4 \mu\text{g m}^{-3}$; 7%). The difference between summer and winter average values was statistically significant ($p = 1.2 \cdot 10^{-15}$).

f) *Fresh sea salt*: this factor contributed 11% to the mean modelled concentration of PM₁₀ ($2.8 \mu\text{g m}^{-3}$). This source was mainly characterized by high levels and high explained variations of Cl^- (76%) and Na (48%) (Fig. 6f). Since the ratio between these two elements was equal to the stoichiometric ratio for NaCl (1.54), this factor was identified as fresh sea salt. This source also included Mg (24% of its total mass). The Na/Mg ratio for this factor (7.5) was close to the seawater ratio (8.3; Yubero et al., 2010).

The main difference between this factor and the *Aged sea salt* source is the presence of Cl^- in the profile. Thus, this factor seems to be related to a recently emitted sea spray that has not yet interacted with nitric or sulfuric acids present in the atmosphere.

Regarding the seasonal variation, the highest concentration of fresh sea salt occurred in spring ($4.1 \mu\text{g m}^{-3}$), followed by summer ($3.2 \mu\text{g m}^{-3}$), autumn ($2.8 \mu\text{g m}^{-3}$) and winter ($1.8 \mu\text{g m}^{-3}$). The spring maximum was due to the prevalence of strong sea breezes (wind speeds higher than 4 m s^{-1}). In contrast, during winter land-sea circulations are dominant. The difference between the spring and summer averages was not significant ($p = 1$), while the differences between spring and winter ($p = 2.3 \cdot 10^{-3}$) and summer and winter ($4.8 \cdot 10^{-3}$) were.

g) *Shipping emissions*: the seventh factor accounted for 6% of the average PM₁₀ mass concentration ($1.51 \mu\text{g m}^{-3}$) and its chemical profile

accounted for high percentages of V (60%) and Ni (42%) (Fig. 6g). The V/Ni and the La/Ce ratios were 3.0 and 0.7, respectively, similar to those previously reported for shipping emissions (V/Ni = 3; La/Ce = 0.6–0.8; Pandolfi et al., 2011). Moreover, this factor explained 9% of the total EC, a tracer of incomplete combustion (Keuken et al., 2011; Kumar and Yadav, 2016).

The absence of SO_4^{2-} and NO_3^- in the profile indicates that this factor only represents primary ship emissions (Hammingh et al., 2012). This can be explained by the relative short distance between the docks and the sampling point, which implies that primary gaseous pollutants emitted from vessels do not have enough time to oxidize and generate secondary aerosols by the time they arrive at the monitoring site (Scerri et al., 2018).

The highest seasonal concentration of the *Shipping emission* factor (Fig. 8) was observed in spring ($2.3 \mu\text{g m}^{-3}$), followed by summer ($1.9 \mu\text{g m}^{-3}$), while the lowest concentration was found in winter ($0.4 \mu\text{g m}^{-3}$). The difference between the spring and summer averages was not significant ($p > 0.05$), while the differences between spring and winter ($p = 2.6 \cdot 10^{-8}$) and summer and winter ($1.5 \cdot 10^{-6}$) were. The lesser contribution of this factor in winter can be explained by two reasons: 1) As seen in Fig. 2, the dominant wind direction during this season (NW) prevents shipping emissions from reaching the sampling point and 2) The frequency of loading/unloading operations at the docks and, therefore, the flux of vessels during winter was the lowest of the study period (Table 1). Moreover, the dominance of ESE and SE winds during spring and summer, respectively, combined with the higher flux of ships than in wintertime, explain the higher contribution of this source during these seasons.

h) *Ammonium sulfate*: this factor contributed the least to the average PM₁₀ mass concentration ($1.46 \mu\text{g m}^{-3}$; 6%). Its profile showed high levels and accounted for high percentages of NH_4^+ (81%) and SO_4^{2-} (19%) (Fig. 6h). Moreover, the calculated $\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$ ratio for this factor was 2.6, quite close to the stoichiometric ratio for $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2.7).

Regarding the seasonal trend of this factor (Fig. 8), the maximum concentration was reached in summer ($2.1 \mu\text{g m}^{-3}$) and the minimum in winter ($1.2 \mu\text{g m}^{-3}$), being the difference between both statistically significant ($p = 2.0 \cdot 10^{-2}$). This seasonal behavior is typical for ammonium sulfate since the oxidation rate of SO_2 to H_2SO_4 is highest in summer due to the higher temperatures and solar radiation (Galindo et al., 2020; Nicolás et al., 2009). The low contribution from this source to PM₁₀ levels seems to indicate that local production of secondary $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is scarce and that most of it is of regional origin.

3.3. Mitigation scenarios effect on air quality standards

The contribution of bulk material handling (sum of the contribution of the *Limestone + Gypsum* and *Clinker* factors) in the port-city border of Alicante to the annual average PM₁₀ concentration ranged from 40% in autumn to 24% in winter. The influence on daily PM₁₀ exceedances was

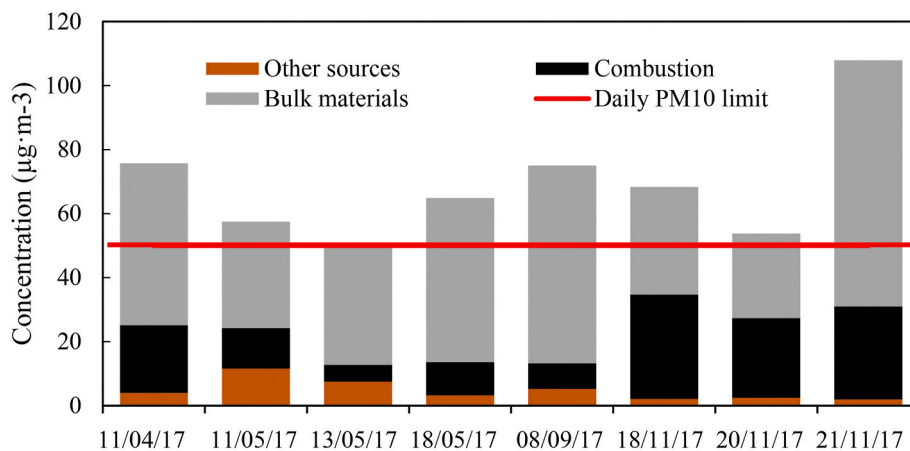


Fig. 9. Contribution of the handling of bulk materials, combustion and secondary sources and other sources to PM₁₀ daily levels on exceedance days.

even greater. It ranged from 49% to 82% (Fig. 9). The highest percentage contribution from this source (82%, 62 µg m⁻³) was recorded on September 8, 2017 (Fig. 9). A reduction of 50% in the contribution from the handling of bulk materials would have prevented five of the eight exceedance episodes and a reduction in the annual PM₁₀ average of 4.7 µg m⁻³ (16% of the average PM₁₀ concentration).

Major combustion related sources and secondary sources (sum of the contribution of the *Road traffic*, *Biomass Burning+secondary nitrate* and *Aged sea salt*) also accounted for a relevant percentage of the PM₁₀ mass (from 35% in spring to 60% in winter). However, the relevance on daily PM₁₀ exceedances was lower (43%–10% of total mass). The highest mass contribution from these sources was observed during the three exceedance episodes of November 2017 (25–31 µg m⁻³), during a pollution stagnation episode. A reduction of 50% in the contribution from combustion and secondary sources would only have prevented two of the eight exceedance episodes but would bring a reduction in the annual PM₁₀ average of 5.7 µg m⁻³ (20% of the average PM₁₀ concentration).

4. Conclusions

In order to quantify the impact of harbor-related activities on PM₁₀ levels at the port-city boundary of Alicante, a source apportionment with PMF was performed. The model allowed to identify 8 factors, of which 3 were directly related to the harbor area: *Limestone+Gypsum*, *Clinker* and *Shipping emissions*. The first two factors were linked to fugitive emissions during the handling of bulk materials at the docks.

Port activities altogether accounted for 10.8 µg m⁻³ (41% of the average PM₁₀ concentration). Of these activities, the handling of bulk materials accounted for 9.3 µg m⁻³ (35% of the average PM₁₀ concentration) and vessel exhaust accounted only for 1.5 µg m⁻³ (6%).

Another important contributor to PM₁₀ levels was the *Road traffic* factor, which mainly came from the urban area of Alicante, and accounted for 4.6 µg m⁻³ (17% of the average PM₁₀ concentration). This factor included not only exhaust emissions but also the particles arising from brake pad and tyre abrasion.

The other identified factors had a lower percentage contribution to the average PM₁₀ concentration: *Biomass burning+secondary nitrate* (13%), *Aged sea salt* (12%), *Fresh sea salt* (11%) and *Ammonium sulfate* (6%).

The impact of these sources on PM₁₀ levels at the port-city boundary was very dependent on meteorological conditions. Port-related sources contributed the most during days with prevailing S-E winds (sea-to-land) but also during days with pollutant accumulation conditions, due to high atmospheric stability. Combustion sources such as *Road traffic* and *Biomass burning+secondary nitrate* achieved their seasonal maximums on the cold seasons due to the dominance of northwesterly winds (land-to-sea) and to the higher frequency of stagnation conditions.

Regarding PM₁₀ daily exceedances, the handling of bulk materials at the docks was the main anthropogenic contributor during these episodes. In other words, a 50% reduction in the contribution from this source would have prevented five of the eight modelled exceedances of the daily PM₁₀ limit value (2008/50/CE Directive).

The handling of bulk materials at the docks should be the priority of mitigation measures. Nevertheless, in order to improve the air quality of the study area by reducing the number of exceedance episodes and by approaching the daily PM₁₀ recommended by the WHO (20 µg m⁻³, WHO, 2006), an integral mitigation strategy that focuses also on combustion sources such as road traffic and biomass burning must be implemented.

An initiative to build warehouses in the port of Alicante to store bulk material piles inside is in progress. Future studies will be necessary to assess the expected reductions on PM₁₀ levels and the improvement in air quality in the harbor surroundings associated to this measure.

Credit author statement

Álvaro Clemente, Writing – original draft; Writing – review & editing; Eduardo Yubero: Conceptualization; Formal analysis; Supervision; Nuria Galindo: Conceptualization; Writing – review & editing; Supervision; Javier Crespo: Supervision; Funding acquisition; Jose F. Nicolás: Supervision; Validation; Milagros Santacatalina: Investigation; Data curation; Formal analysis; Adoración Carratalá: Writing – review & editing; Supervision; Project administration.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

7. Acknowledgements

We thank the Authority of the Port of Alicante (APA) and Bergé Marítima S.L. for allowing access to their facilities, funding sampling and supplying data. This work was supported by the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities through the projects CGL2017-90884-REDT (ACTRIS) and RTI2018-098639-B-I00 (COSMOS) (AEI/FEDER,UE) and through an FPU Grant (FPU18/00081).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111842>.

References

- Alastuey, A., Moreno, N., Querol, X., Viana, M., Artíñano, B., Luaces, J.A., Basora, J., Guerra, A., 2007. Contribution of harbour activities to levels of particulate matter in a harbour area: hada Project-Tarragona Spain. *Atmos. Environ.* 41, 6366–6378.
- Aldabe, J., Elustondo, D., Santamaría, C., Lasheras, E., Pandolfi, M., Alastuey, A., Santamaría, J., 2011. Chemical characterisation and source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain). *Atmos. Res.* 102, 191–205.
- Almeida, S.M., Silva, A.V., Freitas, M.C., Marques, A.M., Ramos, C.A., Silva, A.I., Pinheiro, T., 2012. Characterization of dust material emitted during harbour activities by k0-INAA and PIXE. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 291, 77–82.
- Alves, C.A., Gomes, J., Nunes, T., Duarte, M., Calvo, A., Custodio, D., Pio, C., Karanasiou, A., Querol, X., 2015. Size-segregated particulate matter and gaseous emissions from motor vehicles in a road tunnel. *Atmos. Res.* 153, 134–144.
- Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolaí, G., Severi, M., Becagli, S., Gianelle, V., Colombi, C., Alves, C., Custódio, D., Nunes, T., Cerqueira, M., Pio, Eleftheriadis, K., Diapouli, E., Reche, C., Minguillón, M.C., Vratolis, S., Harrison, R.M., Querol, X., 2016. AIRUSE-LIFE+: a harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 3289–3309.
- Antó, J.M., Sunyer, J., Rodriguez-Roisin, R., Suarez-Cervera, M., Vazquez, L., 1989. Community outbreaks of asthma associated with inhalation of soybean dust. *N. Engl. J. Med.* 320, 1097–1102.
- APA, 2018. Annual Report. <https://www.puertoalcanite.com>.
- Artíñano, B., Gómez-Moreno, F.J., Pujadas, M., Moreno, N., Alastuey, A., Querol, X., Martín, F., Guerra, A., Luaces, J.A., Basora, J., 2007. Measurement of particulate concentrations produced during bulk material handling at the Tarragona harbor. *Atmos. Environ.* 41, 6344–6355.
- Belis, C., Larsen, B., Amato, F., El Haddad, I., Favez, O., Harrison, R., Hopke, P., Nava, S., Paatero, P., Prevot, A.S.H., Quass, U., Vecchi, R., Viana, M., 2014. European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability.
- Carslaw, D.C., Ropkins, K., 2012. Openair — an R package for air quality data analysis. *Environ. Model. Software* 27–28, 52–61.
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., Putaud, J.P., 2010. Toward an standardized thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurement Tech* 3, 78–89.
- Cheung, K., Daher, N., Kam, W., Shafer, M.M., Ning, Z., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2011. Spatial and temporal variation of chemical composition and mass closure of ambient coarse particulate matter (PM₁₀–2.5) in the Los Angeles area. *Atmos. Environ.* 45 (16), 2651–2662.
- Comero, S., Capitani, L., Manfred, B., 2009. Positive Matrix Factorisation (PMF). An Introduction to the Chemometric Evaluation of Environmental Monitoring Data Using PMF, vol. 59. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Corbett, J., Winebrake, J., Green, E., Kasibhatla, P., Eyring, V., Lauer, A., 2008. Mortality from ship emissions: a global assessment. *Environ. Sci. Technol.* 41, 8512–8518.
- De Meyer, P., Maes, F., Volckaert, A., 2008. Emissions from international shipping in the Belgian part of the North Sea and the Belgian seaport. *Atmos. Environ.* 42, 196–206.
- Emmanouil, C., Drositi, E., Vasilatou, V., Diapouli, E., Krikonis, K., Eleftheriadis, K., Kungolos, A., 2016. Study on particulate matter air pollution, source origin, and human health risk based of PM₁₀ metal content in Volos City, Greece. *Toxicol. Environ. Chem.* 99, 691–709.
- Eyring, V., Isakens, I.S.A., Bernsten, T., Collins, W.J., Corbett, J.J., Endresen, O., Grainger, R.G., Moldanova, J., Schlager, H., Stevenson, D.S., 2010. Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping. *Atmos. Environ.* 44, 4735–4771.
- Galindo, N., Nicolás, J.F., Yubero, E., Caballero, S., Pastor, C., Crespo, J., 2008. Factors affecting levels of aerosol sulfate and nitrate on the Western Mediterranean coast. *Atmos. Res.* 88, 305–313.
- Galindo, N., Varea, M., Gil-Moltó, J., Yubero, E., 2016. BTX in urban areas of eastern Spain: a focus on time variations and sources. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 18267–18276.
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J.F., Varea, M., Crespo, J., 2018a. Characterization of metals in PM₁ and PM₁₀ and health risk evaluation at an urban site in the western Mediterranean. *Chemosphere* 201, 243–250.
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J.F., Varea, M., Clemente, Á., 2018b. Day-night variability of PM₁₀ components at a Mediterranean urban site during winter. *Air Quality, Atmosphere & Health* 11, 1251–1258.
- Galindo, N., Yubero, E., Clemente, Á., 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.
- Ghabezloo, S., 2011. Effect of the variations of clinker composition on the poroelastic properties of hardened class G cement paste. *Cement Concr. Res.* 41, 920–922.
- González, Y., Rodríguez, S., Guerra García, J.C., Trujillo, J.L., García, R., 2011. Ultrafine particles pollution in urban coastal air due to ship emissions. *Atmos. Environ.* 45 (28), 4907–4914.
- Grigoratos, T., Martini, G., 2014. Non-exhaust Traffic Related Emissions - Brake and Tyre Wear PM. JRC Science and Policy Reports, European Commission.
- Hammingh, P., Holland, M.R., Geilenkirchen, G.P., Maas, R.J.M., 2012. Assessment of the Environmental Impacts and Health Benefits of a Nitrogen Emission Control Area in the North Sea. Environmental Assessment Agency, PBL Netherlands.
- He, L., Chen, H., Rangognio, J., Yahyaoui, A., Colin, P., Wang, J., Daële, V., Mellouki, A., 2018. Fine particles at a background site in Central France: chemical compositions, seasonal variations and pollution events. *Sci. Total Environ.* 612, 1159–1170.
- Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., Vonmont, H., 2005. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmos. Environ.* 39 (4), 637–651.
- Juwono, A.M., Johnson, G.R., Mazaheri, M., Morawska, L., Roux, F., Kitchen, B., 2013. Investigation of the airborne submicrometer particles emitted by dredging vessels using a plume capture method. *Atmos. Environ.* 73, 112–123.
- Keuken, M., Zandveld, P., van den Elshout, S., Janssen, N.A.H., Hoek, G., 2011. Air quality and health impact of PM₁₀ and EC in the city of Rotterdam, The Netherlands in 1985–2008. *Atmos. Environ.* 45 (30), 5294–5301.
- Kumar, P., Yadav, S., 2016. Seasonal variations in water soluble inorganic ions, OC and EC in PM₁₀ and PM_{>10} aerosols over Delhi: influence of sources and meteorological factors. *Aerosol and Air Quality Research* 16 (5), 1165–1178.
- Lack, D.A., Corbett, J.J., 2012. Black carbon from ships: a review of the effects of ship speed, fuel quality and exhaust gas scrubbing. *Atmos. Chem. Phys.* 12 (9), 3985–4000.
- 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. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 8669–8678.
- Moreno, N., Alastuey, A., Querol, X., Artíñano, B., Guerra, A., Luaces, J.A., Lorente, A., Basora, J., 2007. Characterisation of dust material emitted during harbour operations (HADA Project). *Atmos. Environ.* 41, 6331–6343.
- Mousavi, A., Sowlat, M.H., Hasheminassab, S., Pikelnaya, O., Polidori, A., Ban-Weiss, G., Sioutas, C., 2018. Impact of particulate matter (PM) emissions from ships, locomotives, and freeways in the communities near the ports of Los Angeles (POLA) and Long Beach (POLB) on the air quality in the Los Angeles county. *Atmos. Environ.* 195, 159–169.
- Nicolás, J., Galindo, N., Yubero, E., Pastor, C., Esclapez, R., Crespo, J., 2009. Aerosol inorganic ions in a Semi-arid region on the southeastern Spanish Mediterranean coast. *Water, Air & Soil Pollution* 201, 149–159.
- Oduber, F., Calvo, A.I., Castro, A., Blanco-Alegre, C., Alves, C., Calzolaí, G., Nava, S., Lucarelli, F., Nunes, T., Barata, J., Fraile, R., 2021. Characterization of aerosol sources in León (Spain) using Positive Matrix Factorization and weather types. *Sci. Total Environ.* 754, 142045.
- Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive Matrix Factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5, 111–126.
- Paatero, P., Hopke, P.K., 2003. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Anal. Chim. Acta* 490, 277–289.
- Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., de la Rosa, J.D., Mantilla, E., de la Campa, A.S., Querol, X., Pey, J., Amato, F., Moreno, T., 2011. Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18, 260–269.
- Pant, P., Harrison, R.M., 2013. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: a review. *Atmos. Environ.* 77, 78–97.
- Pérez, N., Pey, J., Reche, C., Cortés, J., Alastuey, A., Querol, X., 2016. Impact of harbour emissions on ambient PM₁₀ and PM_{2.5} in Barcelona (Spain): evidences of secondary aerosol formation within the urban area. *Sci. Total Environ.* 571, 237–250.
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sissler, J.F., 1998. Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources. *J. Geophys. Res.* 103 (D15), 19045–19057.
- Querol, X., 2015. PM Speciation and Source Apportionment. AIRUSE LIFE 11/ENV/ES/584.
- Russo, M.A., Leitão, J., Gama, C., Ferreira, J., Monteiro, A., 2018. Shipping emissions over Europe: a state-of-the-art and comparative analysis. *Atmos. Environ.* 177, 187–194.
- Santacatalina, M., Reche, C., Minguillón, M.C., Escrig, A., Sanfeliu, V., Carratalá, A., Nicolás, J., Yubero, E., Crespo, J., Alastuey, A., Monfort, E., Miró, J., Querol, X., 2010. Impact of fugitive emissions in ambient PM levels and composition A case study in Southeast Spain. *Sci. Total Environ.* 408 (21), 4999–5009.
- Santacatalina, M., Carratalá, A., Mantilla, E., 2011. Influence of local and regional Mediterranean meteorology on SO₂ ground-level concentrations in SE Spain. *J. Environ. Monit.* 13, 1634.
- Saraga, D.E., Tolis, E.I., Maggos, T., Vasilakos, C., Bartzis, J.G., 2019. PM_{2.5} source apportionment for the port city of Thessaloniki, Greece. *Sci. Total Environ.* 650, 2337–2354.
- Scerri, M.M., Kandler, K., Weinbruch, S., Yubero, E., Galindo, N., Prati, P., Caponi, L., Massabò, D., 2018. Estimation of the contributions of the sources driving PM_{2.5} levels in a Central Mediterranean coastal town. *Chemosphere* 211, 465–481.
- Sharma, S.K., Mandal, T.K., Saxena, M., Sharma, R.A., Datta, A., Saud, T., 2014. Variation of OC, EC, WSIC and trace metals of PM₁₀ in Delhi, India. *J. Atmos. Sol. Terr. Phys.* 113, 10–22.
- Song, C.H., Carmichael, G.R., 1999. The aging process of naturally emitted aerosol (sea-salt and mineral aerosol) during long range transport. *Atmos. Environ.* 33 (14), 2203–2218.
- Sorte, S., Arunachalam, S., Naess, B., Seppanen, C., Rodrigues, V., Valencia, A., Borrego, C., Monteiro, A., 2019. Assessment of source contribution to air quality in an urban area close to a harbor: case-study in Porto, Portugal. *Sci. Total Environ.* 662, 347–360.
- Strak, M., Steenhof, M., Godri, K.J., Gosens, I., Mudway, I.S., Cassee, F.R., Lebret, E., Brunekreef, B., Kelly, F.J., Harrison, R.M., Hoek, G., Janssen, N.A.H., 2011. Variation in characteristics of ambient particulate matter at eight locations in The Netherlands — the RAPTES project. *Atmos. Environ.* 45, 4442–4453.
- Tian, L., Ho, K.-f., Louie, P.K.K., Qiu, H., Pun, V.C., Kan, H., Yu, I.T.S., Wong, T.W., 2013. Shipping emissions associated with increased cardiovascular hospitalizations. *Atmos. Environ.* 74, 320–325.

- Tokuy, M., 1999. Effect of chemical composition of clinker on grinding energy requirement. *Cement Concr. Res.* 29, 531–535.
- Turpin, B.J., Lim, H.O., 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol. Sci. Technol.* 35, 602–610.
- Vecchi, R., Chiari, M., D'Alessandro, A., Fermo, P., Lucarelli, F., Mazzei, F., Nava, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Silvani, F., Valli, G., 2008. A mass closure and PMF source apportionment study on the sub-micron sized aerosol fraction at urban sites in Italy. *Atmos. Environ.* 42, 2240–2253.
- Regional Office for Europe World Health Organization, 2006. Air Quality Guidelines Global Update 2005: Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen.
- Wu, G., Du, X., Wu, X., Fu, X., Kong, S., Chen, J., Wang, Z., Bai, Z., 2013. Chemical composition, mass closure and sources of atmospheric PM₁₀ from industrial sites in Shenzhen, China. *J. Environ. Sci.* 25, 1626–1635.
- Yubero, E., Carratalá, A., Crespo, J., Nicolás, J., Santacatalina, M., Nava, S., Lucarelli, F., Chiari, M., 2010. PM₁₀ source apportionment in the surroundings of the San Vicente del Raspeig cement plant complex in southeastern Spain. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18, 64–74.
- Yubero, E., Galindo, N., Nicolás, J.F., Crespo, J., Calzolari, G., Lucarelli, F., 2015. Temporal variations of PM₁ major components in an urban street canyon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 13328–13335.
- Zabalza, J., Ogulei, D., Hopke, P.K., Lee, J.H., Hwang, I., Querol, X., Alastuey, A., Santamaría, J.M., 2006. Concentration and sources of PM₁₀ and its constituents in alsasua, Spain. *Water, Air & Soil Pollution* 174, 385–404.



PM₁₀ chemical composition at a residential site in the western mediterranean: Estimation of the contribution of biomass burning from levoglucosan and its isomers

Nuria Galindo^{*}, Álvaro Clemente, Eduardo Yubero, Jose F. Nicolás, Javier Crespo

Atmospheric Pollution Laboratory (LCA), Department of Applied Physics, Miguel Hernández University, Avenida de La Universidad S/N, 03202, Elche, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

PM₁₀
Levoglucosan
Mannosan
Galactosan
PMF
Biomass burning

ABSTRACT

The composition of PM₁₀, including molecular markers of biomass burning (levoglucosan, mannosan and galactosan), was determined at a residential site in southeastern Spain during winter and early spring. The average PM₁₀ concentration was 25.0 $\mu\text{g m}^{-3}$, being organic carbon (OC, 6.77 $\mu\text{g m}^{-3}$), NO₃ (2.02 $\mu\text{g m}^{-3}$), SO₄²⁻ (1.36 $\mu\text{g m}^{-3}$) and Ca²⁺ (1.01 $\mu\text{g m}^{-3}$) the main components. Levoglucosan was the dominant anhydrosugar (143 ng m⁻³), accounting for 81% of the total concentration of monosaccharide anhydrides. The average contribution of biomass combustion to OC, estimated from the levoglucosan data, was 23%. This value agreed well with that calculated by Positive Matrix Factorization (PMF, 25%). The PMF model resolved six factors that were assigned to road traffic (28%), secondary aerosols (27%), soil dust (14%), fresh sea salt (13%), aged sea salt (10%) and biomass burning (8%). This model was used to estimate the OC/Levoglucosan and PM₁₀/Levoglucosan emission ratios for the study area.

Author contribution

Nuria Galindo: Conceptualization; Methodology; Formal analysis; Writing original draft; Writing, review and editing; Visualization. Álvaro Clemente: Formal analysis; Investigation; Data curation; Writing, review and editing. Eduardo Yubero: Conceptualization; Methodology; Formal analysis; Validation, Writing, review and editing. Jose F. Nicolás: Funding acquisition; Project administration. Javier Crespo: Funding acquisition; Project administration; Supervision.

1. Introduction

In the last years, an increased number of studies have focused on the chemical characterization of airborne particulate matter (PM), not only because exposure to specific PM components poses a serious risk to human health, but also because it allows source apportionment to be carried out (Bell, 2012; Fuzzi et al., 2015; Hampel et al., 2015; Padoan et al., 2020). The quantification of the contribution of the sources to atmospheric aerosol levels is important in order to implement strategies to reduce particulate pollution.

Atmospheric aerosol is the result of both direct emissions from natural (sea spray, desert dust storms ...) and anthropogenic sources

(vehicular traffic, industrial activities ...) and chemical transformations of gaseous precursors in the atmosphere. Therefore, the chemical characteristics of atmospheric aerosols widely vary with time and space depending on the emissions from sources and weather conditions (Bell et al., 2007; Morgan et al., 2010; Yubero et al., 2015).

All over the world, biomass burning has attracted increasing interest as a source of air pollution, particularly of PM, since the use of wood as fuel for domestic heating is spreading in both developed and undeveloped countries (Fuzzi et al., 2015; Sigsgaard et al., 2015; Vicente and Alves, 2018). Agricultural waste burning has also been identified as a significant source of atmospheric aerosols, particularly in rural areas (Mkoma et al., 2013; Pietrogrande et al., 2013). Exposure to wood smoke has been associated with negative health effects, including respiratory and cardiovascular diseases (Navarro et al., 2019; Sigsgaard et al., 2015; Weichenthal et al., 2017) as well as increased mutagenic activity (Van Den Heuvel et al., 2018).

Wood combustion produces large quantities of carbonaceous species such as organic carbon (OC) and black carbon (BC) (Sullivan et al., 2019; Qi and Wang, 2019), and has also been related with the increase in the concentrations of water-soluble inorganic ions, especially potassium and sulfate (Kondo et al., 2011; Pio et al., 2008). In fact, soluble potassium (K⁺) has been used in many previous studies as a biosmoke tracer (Duan

^{*} Corresponding author.

E-mail address: ngalindo@umh.es (N. Galindo).

et al., 2004; Galindo et al., 2019). However, K^+ is not a unique tracer of biomass combustion since other sources may significantly contribute to potassium levels (Pachón et al., 2013; Brown et al., 2016).

More recently, levoglucosan has been recognized as a suitable marker of biomass burning due to its abundance and longer stability compared with other organic tracers (Bhattacharai et al., 2019). Levoglucosan and its isomers, mannosan and galactosan, are produced by pyrolysis of cellulose and hemicellulose at temperatures above 300 °C, and therefore are emitted in large quantities during biomass combustion. Among these three isomers of monosaccharide anhydrides, levoglucosan is the major component and has been the focus of extensive research in the last two decades (Bhattacharai et al., 2019; Hu et al., 2013; Stracquandano et al., 2019; Rada et al., 2012).

Different methods can be used to apportion the contribution of biomass burning to atmospheric aerosol levels (Favez et al., 2010, and references therein). The macro-tracer approach uses levoglucosan concentrations to estimate the fraction of aerosols attributed to biomass combustion from the PM/Levoglucosan emission ratio. However, this ratio highly depends on the type of biomass burned, the type of appliances used, and the combustion conditions (Bhattacharai et al., 2019; Fine et al., 2004; Schmidl et al., 2008, 2011). On the other hand, receptor models (Chemical Mass Balance or Factor Analysis) are more reliable for calculating source contribution than macro-tracer methods, since the apportionment of a particular source is validated by the model ability to describe the total aerosol mass as a linear combination of several sources (Favez et al., 2010).

A number of previous works have compared the contribution of biomass burning to PM_{10} estimated by the macro-tracer method with that obtained by Positive Matrix Factorization (PMF). Maenhaut et al. (2016) reported that the contribution of wood burning in Flanders calculated from the PMF model was significantly higher than that derived from levoglucosan using the conversion factor obtained by Schmidl et al. (2008) for Austrian wood stoves (10.7). They concluded that this factor was too low for wood burning in Flanders and estimated a PM_{10} /Levoglucosan ratio of 22.6 from the PMF analysis. Piazzalunga et al. (2011) calculated a weighed PM_{10} /Levoglucosan emission factor in Lombardy (Northern Italy) from data on the wood species that grow in this region. Similarly to Maenhaut et al. (2016), the value obtained from this approach (10.4) was lower than that derived from the PMF model (16.9), which might provide a more accurate quantification of the biomass burning contribution than the use of a weighed ratio. Different results from those reported in Flanders and Lombardy were obtained at a suburban coastal site in the Apulia region (southeastern Italy, Stracquandano et al., 2019). Although the authors found a good correlation between the contribution of wood burning to PM_{10} calculated from the macro-tracer and PMF methods, a number of approximations had to be made when using the levoglucosan approach, giving rise to potentially significant uncertainties in the obtained values.

The main objective of the present study is to assess the impact of biomass burning on PM_{10} at a residential-suburban site close to the Spanish Mediterranean coast from levoglucosan data. Measurements at residential and rural sites are important since they are beyond the direct influence of anthropogenic urban emissions. On the other hand, the contribution of biomass burning to airborne PM is usually higher at these sites due to the more widespread use of wood as fuel, compared to urban sites, and the burning of agricultural residues (Caseiro et al., 2009; Zhu et al., 2017).

2. Experimental

2.1. Study area and sampling

The sampling site was located in a residential-suburban area surrounded by agricultural fields, less than 4 km from the city center of Elche (southeastern Spain) and approximately 12 km from the Mediterranean coast. Residents commonly use wood burning in fireplaces for

home heating during winter.

The climate is Mediterranean, with temperate winters and warm dry summers. More information about the study area can be found in Galindo et al. (2020).

Daily samples of PM_{10} were collected five times a week by a Derenda 3.1 low volume sampler ($2.3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$), starting at around 10:00 local time. The sampling campaign was conducted between December 18, 2018 and May 3, 2019. Samples were collected onto Munktell 47 mm diameter quartz fiber filters.

Filters were weighed in quadruplicate before and after sample collection on an Ohaus AP250D balance. All filters were conditioned in a temperature and humidity-controlled chamber ($50 \pm 5\%$, $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) for at least 24 h before weighing. After the gravimetric determination of PM_{10} mass concentrations, filters were stored in the fridge at $4 \text{ }^\circ\text{C}$ until chemical analyses. A total of 90 valid samples were collected during the study period.

During the same period of time, PM_{10} sampling was also carried out at an urban site located in the city centre of Elche as a part of an ongoing study on PM_1 and PM_{10} starting in February 2015 (Galindo et al., 2020). It is important to highlight that samples were not collected concurrently at both sites.

2.2. Chemical analyses

Elemental analyses were carried out by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF). A comprehensive description of the technique setup is given in Chiari et al. (2018).

Elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) concentrations were determined separately by the thermal-optical transmittance method using a Sunset Laboratory OC/EC analyzer (Sunset Laboratories Inc.) and the EUSAAR protocol. A 1.5 cm^2 filter punch was used for this analysis. Then, the remaining filter was extracted with ultrapure water (8 mL) in an ultrasonic bath for 60 min and analyzed for water-soluble ions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , $C_2O_4^{2-}$, Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ and Ca^{2+}) by ion chromatography. A Dionex DX-120 instrument equipped with an IonPac AS11-HC analytical column ($4 \times 250 \text{ mm}$) was used for anion analysis. The eluent was 15 mM NaOH at a flow rate of 1 mL min^{-1} . Cations were analyzed by means of a Dionex ICS-1100 ion chromatograph with a CS12A separation column ($4 \times 250 \text{ mm}$). 20 mM methane sulfonic acid was used as eluent at a flow rate of 0.8 mL min^{-1} .

An aliquot of the water extracts was analyzed by high performance anion-exchange chromatography (HPAEC) coupled with pulsed amperometric detection (PAD) to quantify anhydrosugars in atmospheric aerosols. A Thermo Scientific Dionex Integriion system equipped with an electrochemical detector was used. The separation was carried out on a Dionex CarboPac PA10 analytical column ($250 \times 4 \text{ mm}$). The elution profile was as follows: 0–10 min, isocratic elution with 18 mM KOH; 10–10.2 min, linear gradient elution from 18 mM to 100 mM KOH; 10.2–17 min, column cleaning step with 100 mM KOH; and 17–24 min, column re-equilibration step with 18 mM KOH. The eluent flow rate was 0.5 mL min^{-1} . For the amperometric detection a gold working electrode was used. Data acquisition and processing were performed using the Chromeleon software. Calibrations were based on serial dilutions from a stock solution made by dissolving individual compounds in solid form (purchased from Sigma-Aldrich) with ultrapure water.

In this study, anhydrosugar analysis was performed only on aerosol samples collected at the residential site.

2.3. Quality assurance/quality control

Quality assurance and quality control procedures usually included instrument calibration and analysis of blank filters.

The percentage of recovery and the analytical precision of ions analysis were determined in a previous work (Galindo et al., 2013). The recovery results were found to be within the range of 97%–106%, while the precision was between 0.6% and 8% for all inorganic ions. Detection

limits, calculated as 3σ , ranged from $<0.01 \mu\text{g m}^{-3}$ for oxalate and magnesium to $0.05 \mu\text{g m}^{-3}$ for sodium.

The ED-XRF instrument was periodically calibrated using pure thin film standards (Micromatter– XRF Calibration standards, $50 \mu\text{g cm}^{-2}$, N – Nuclepore® polycarbonate aerosol membranes, USA) and the NIST SRM2783 standard (Air Particulate on Filter Media). Detection limits for the analyzed elements ranged from 3 to 12 ng cm^{-2} (Chiari et al., 2018).

The precision of the method for individual monosaccharide anhydrides was estimated between 8% and 12%. Recovery of levoglucosan, mannosan and galactosan in 4 spiked samples (authentic standard spiked onto clean filters) was around $92 \pm 5\%$.

Regarding the carbonaceous fraction analysis, the detection limit was $0.2 \mu\text{g m}^{-3}$ for a sampling rate of $2.3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ and the precision was $\pm 5\%$.

2.4. Source apportionment by PMF

The Positive Matrix Factorization Technique (Paatero and Tapper, 1994) was used to quantify the contribution of different sources to PM_{10} levels measured at the residential site. This analysis has been performed using the EPA PMF5.0 model (Norris et al., 2014). The PMF technique groups the experimental data into factors through the method of least squares. These factors can be identified as either an emission source or a chemical interaction by the most representative compounds. The calculation of the weight of each analyzed data is based on the degree of associated uncertainty. To run the model, concentration values under the detection limit were substituted by half the detection limit and missing values were replaced with the species' mean value (Polissar et al., 1998).

In addition to the quantified species, carbonate was included in this analysis. CO_3^{2-} concentrations were estimated from the anion deficit considering that it was exclusively caused by the carbonate anion (Nicolás et al., 2009).

3. Results and discussion

3.1. Chemical characteristics of PM_{10} at the residential and urban sites

Table 1 shows average levels of the main components of PM_{10} for the residential and urban locations during the study period. Although average values for both sites were calculated from a large number of samples ($N > 75$), comparisons are limited by the fact that samples were not collected simultaneously.

Table 1

Chemical speciation of PM_{10} at both sites during the measurement campaign (18 December 2018–3 May 2019). Concentrations are given in $\mu\text{g m}^{-3}$, except for Zn, Cu, Ti and Mn in ng m^{-3} .

	Residential		Urban	
	Mean	SD	Mean	SD
PM_{10}	25.0	9.3	29.4	11.2
OC	6.77	2.41	6.72	2.19
EC	0.57	0.27	0.98	0.54
Cl^-	0.45	0.41	0.64	0.71
NO_3^-	2.02	1.21	2.96	1.88
SO_4^{2-}	1.36	0.90	1.91	1.18
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.15	0.08	0.18	0.09
Na^+	0.53	0.39	0.66	0.52
NH_4^+	0.30	0.35	0.32	0.39
K^+	0.26	0.13	0.30	0.16
Mg^{2+}	0.09	0.05	0.14	0.07
Ca^{2+}	1.01	0.45	1.81	0.86
Fe	0.25	0.10	0.46	0.20
Zn	27	7	30	10
Cu	11	4	20	7
Ti	11	7	18	10
Mn	10	4	16	8

In general, concentrations were higher at the urban site, in particular for those components typically associated with direct traffic emissions such as EC, derived from vehicle exhaust, and Ca^{2+} , Fe, Ti and Mn, emitted from road dust resuspension. The average concentration of Cu, which is also usually regarded as a traffic tracer, was almost twice higher at the urban site than at the residential area. Particles containing Cu and other metals (e.g. Fe, Sb and Ba) are primarily released into the atmosphere from break wear (Grigoratos and Martini, 2014; Hagino et al., 2016; Padoan and Amato, 2018; Pant and Harrison, 2013). Unexpectedly, Zn levels were quite similar for both sites. Although Zn is generally considered as a tracer of tyre abrasion (Grigoratos and Martini, 2014; Padoan and Amato, 2018; Pant and Harrison, 2013), it can also be emitted from wood combustion (Sigsgaard et al., 2015) and the use of mineral fertilizers (Tyagi et al., 2012).

Organic carbon was the main component at both locations, although a higher contribution to the PM_{10} mass was observed at the residential site (27% versus 23% at urban site). In contrast, secondary inorganic aerosols and calcium accounted for a slightly larger fraction of the average PM_{10} concentration at the urban site (18% and 6%, respectively) than at the residential location (15% and 4%, respectively).

The mean OC/EC ratio was considerably higher at the residential site (13.0) than at the urban location (7.3), which can be attributed to both elevated biomass burning emissions and the formation of secondary organic aerosols (Pio et al., 2011; Thepnuan et al., 2019). Secondary organic carbon (SOC) concentrations can be easily estimated using EC as a tracer of primary organic carbon (POC) (Pio et al., 2011). In the present work, POC and SOC concentrations were calculated from the plots of OC versus EC, as described in detail in Yubero et al. (2015). Mean SOC concentrations were $2.30 \mu\text{g m}^{-3}$ and $1.82 \mu\text{g m}^{-3}$ at the residential and urban sites, respectively. The contribution of SOC to total OC was lower at the urban site than at the residential area (27% versus 34%), indicating that the former is more influenced by primary traffic emissions.

The average PM_{10} concentration at the residential site ($25.0 \mu\text{g m}^{-3}$) was comparable to those reported in recent studies for rural sites in the Mediterranean Basin, such as in Cyprus ($22.8 \mu\text{g m}^{-3}$; Pikridas et al., 2018) and Southern Italy ($24 \mu\text{g m}^{-3}$; Stracquadanio et al., 2019). Regarding the chemical composition, the average levels of the major components (OC, EC, NO_3^- , SO_4^{2-}) shown in Table 1 were similar to those found at the mentioned site in Italy, while marine ions and potassium showed lower concentrations at our sampling site. In contrast, elevated levels of crustal components were observed in the present study compared to those reported for the rural location in Southern Italy (Stracquadanio et al., 2019). The higher potassium levels at the Italian site ($0.47 \mu\text{g m}^{-3}$) could be due to a larger contribution of biomass burning emissions; however, it is difficult to explain the disparity between the levels of marine and crustal elements since both sites are at similar distances from the coast and soils are subjected to wind erosion in the two regions. A possible explanation for the lower concentrations of major crustal components such as Ca^{2+} and Fe in southern Italy (0.58 and $0.18 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively) could be that the soil dust in our study area is enriched with these elements.

3.2. Concentrations of monosaccharide anhydrides

The average levels of levoglucosan, mannosan and galactosan are

Table 2

Summary statistics of anhydrosugar concentrations, levoglucosan/mannosan and levoglucosan/galactosan ratios for the residential area. Concentrations are given in ng m^{-3} .

	Levoglucosan	Mannosan	Galactosan	Levo/Man	Levo/Gal
Mean	143	24	10	6.4	15.3
SD	122	20	9	2.4	3.5
Min	11	2	0	1.8	9.5
Max	588	76	36	13.0	27.3

presented in Table 2, together with concentration ratios between levoglucosan and its isomers. As expected, levoglucosan was by far the most abundant component, accounting for 81% of total anhydrosugars.

Comparisons with the levels of monosaccharide anhydrides measured elsewhere can be made from the data shown in Table 3. As can be observed, the atmospheric concentrations of these compounds are highly variable depending on the quantity of biomass burned, the type of wood used (Schmidl et al., 2008), and the meteorological conditions, which affect their lifetime and stability (Bhattarai et al., 2019). The average concentration of levoglucosan obtained in the present study is of the same order than those found at some rural sites in Central Europe (Caseiro et al., 2009; Maenhaut et al., 2012; Schwarz et al., 2016) and significantly higher than the values reported for remote and mountain sites.

The temporal variability of levoglucosan, mannosan and galactosan during the study period is shown in Fig. 1. An almost identical pattern is observed for the three isomers, indicating that they come from the same sources and have a similar environmental behavior. In fact, very high correlation coefficients ($r > 0.92$) were obtained between them.

Elevated concentrations were observed at the beginning of the study period, and then started to decrease until the end of the measurement campaign. The progressive increase in ambient temperature might be related with this trend (Fig. 2). This can be mainly attributed to the reduction in the use of wood for house heating as the temperature increases.

Mass concentration ratios between levoglucosan, mannosan and galactosan have been used in a number of previous studies to identify the type of biomass burnt (Maenhaut et al., 2012; Mkoma et al., 2013; Thepnuan et al., 2019). Levo/Man and Levo/Gal ratios have been found to be much higher for hardwood combustion than for softwood combustion. Schmidl et al. (2011) reported Levo/Man ratios between 2.5 and 3.5 for the burning of softwood species and between 14 and 17 for hardwood burning. Similarly, the Levo/Man ratios measured by Fine et al. (2004) were 3.4–6.7 for softwood and 14.5–23.4 for hardwood, while the Levo/Gal ratios were 17–36 and 19–84 for the burning of softwood and hardwood, respectively. The ratios found in this study (Table 2) suggest that biomass combustion particles during the measurement period were associated mainly with the burning of softwood, most likely Aleppo pine (*Pinus halepensis*), which is very common in the area.

Table 3
Concentrations of anhydrosugars (in ng m^{-3}) reported in the literature for rural sites.

Location	Type of site	Levo	Man	Gal	Reference
Austria	Regional background	150	27	7	Caseiro et al. (2009)
Czech Republic	Rural background	125			Schwarz et al. (2016)
Belgium (4 sites, median values)	Rural	34–200	12–34	5–11	Maenhaut et al. (2012)
Germany	Residential	806			Bari et al. (2010)
Tanzania	Rural	209–308	20–30		Mkoma et al. (2013)
Hungary	Rural	309			Puxbaum et al. (2007)
Portugal	Rural	517			Puxbaum et al. (2007)
Germany	Rural mountain	24			Puxbaum et al. (2007)
France	Background mountain	17			Puxbaum et al. (2007)
Finokalia (Greece)	Remote	13	1.5	0.4	Theodosi et al. (2018)

3.3. Relationship between levoglucosan and other biomass burning species

Levoglucosan concentrations were correlated to other species known to be emitted from biomass burning (Table 4). Some recent studies have associated significant increases in oxalate particles with the combustion of biomass (Deshmukh et al., 2019; Thepnuan et al., 2019; Xu et al., 2020). However, at our sampling site, oxalate was strongly correlated to sulfate, while no correlation between these species and levoglucosan was found. This result suggests that oxalate is primarily formed by photochemical reactions in the atmosphere and not emitted from biomass burning.

A moderate correlation was observed between OC and levoglucosan, pointing to a limited contribution of biomass burning to total OC. The correlation coefficient between levoglucosan and K^+ was also relatively low. This can be explained considering that (1) K^+ may be emitted from other sources, such as soil dust or the use of potassium fertilizers in agriculture, and (2) emissions of K^+ from biomass burning largely depend on combustion conditions (Nirmalkar et al., 2020; Puxbaum et al., 2007). While levoglucosan is emitted for all type of burning conditions (for example, smoldering and flaming), soluble potassium is mainly emitted during the flaming phase of combustion (Nirmalkar et al., 2020; Sullivan et al., 2019).

Surprisingly, the correlation between OC and K^+ was better than the correlation between any of them and levoglucosan. Although we cannot explain this difference, apparently contradictory results have been previously reported in the literature regarding the relative contribution of biomass burning to OC and K^+ (Jaffrezo et al., 2005; Nirmalkar et al., 2020).

3.4. Contribution of wood burning to OC

The OC to levoglucosan ratio has been extensively used in the literature to estimate the fraction of OC due to biomass burning emissions (Caseiro et al., 2009; Mkoma et al., 2013; Nirmalkar et al., 2020). However, different factors have been applied at different sites as they depend not only on the type of wood burnt but also on combustion conditions (Bhattarai et al., 2019).

In the present work, the OC/Levoglucosan ratio was optimized in order to obtain a better estimate of the fraction of OC attributed to biomass burning (OC_{bb} , calculated by multiplying the OC/Levoglucosan ratio by the levoglucosan concentration) at our sampling site. We followed the methodology proposed by Nirmalkar et al. (2020). Briefly, OC_{bb} concentrations were first calculated from three different OC/Levoglucosan ratios previously reported in the literature (6.1, 7.35 and 12.5, used in Caseiro et al., 2009, Klejnowski et al., 2017 and Fu et al., 2014, respectively). Then, $\text{OC}_{\text{non-bb}}$ concentrations were obtained by subtracting OC_{bb} from the corresponding total OC. Finally, a linear correlation analysis between $\text{OC}_{\text{non-bb}}$ and levoglucosan was performed. If calculated $\text{OC}_{\text{non-bb}}$ does not contain OC from biomass burning, both the regression slope and R^2 will be close to zero. As shown in Fig. 3, the optimized OC/Levoglucosan ratio for our sampling site during the study period was 12.5. Using this conversion factor, the average OC_{bb} concentrations were calculated for the winter season (December–February) and for the whole study period (Table 5).

The average contribution of biomass burning to OC levels during winter was significantly higher than that obtained in the city center of Elche (18%) using K^+ as a biomass burning tracer (Galindo et al., 2019). This value was in the lower range of those reported for urban and rural areas in Europe, despite the fact that different factors were used to derive OC_{bb} from levoglucosan concentrations. The values obtained by Caseiro et al. (2009) in different Austrian regions using a factor of 6.1 ranged from 30% to 70%, whereas the average contribution estimated for a rural site in the Czech Republic applying a factor of 10 was almost 50% (Schwarz et al., 2016). Klejnowski et al. (2017) found that 60% of total OC at a residential area in Poland could be attributed to biomass burning during the heating season (they used a factor of 7.35). On the

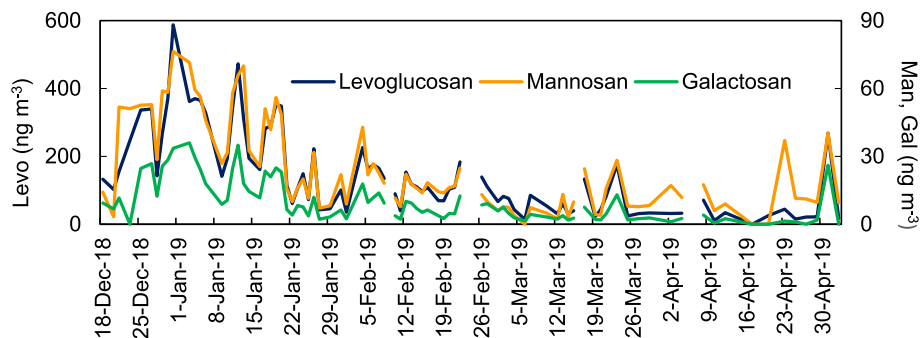


Fig. 1. Temporal variation of monosaccharide anhydrides.

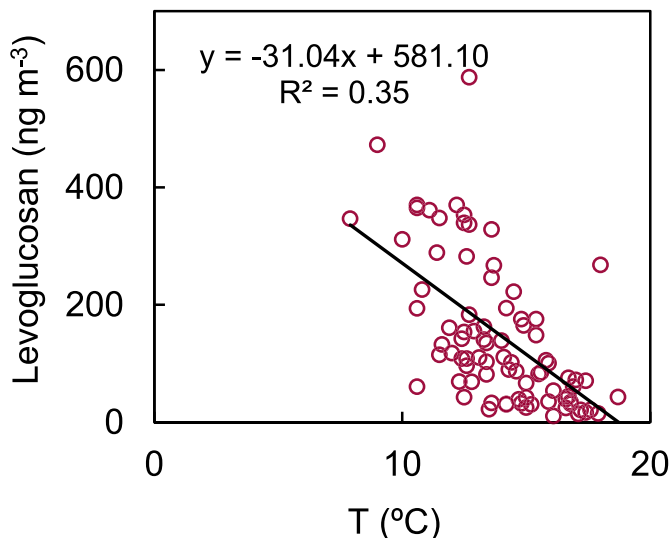


Fig. 2. Correlation between levoglucosan concentration and air temperature.

Table 4

Pearson correlation coefficients (r) between species emitted from biomass burning. Values lower than 0.5 are not shown.

	Levo	OC	K ⁺	SO ₄ ²⁻
Levo				
OC	0.66			
K ⁺	0.62	0.84		
SO ₄ ²⁻				
C ₂ O ₄ ²⁻			0.54	0.81

other hand, in a study carried out at urban and rural sites in Belgium (Maenhaut et al., 2012) contributions between 36 and 60% were obtained in winter using an OC/Levoglucosan ratio of 5.56.

3.5. PMF source apportionment

The PMF analysis identified six source profiles for PM₁₀ at the residential site (Fig. 4). The contribution of each source and the correlation between measured and modelled PM₁₀ concentrations are shown in Fig. 5.

The first factor was identified as road traffic owing to the high loadings of EC, nitrate, Fe, Cu and Zn, together with a significant amount of OC. This source can be interpreted as total traffic since it includes components related to vehicle exhaust emissions (EC and NO₃), markers of break and tyre wear (Cu and Zn, Grigoratos and Martini, 2014), and crustal elements present in road dust (mainly Fe, but also Ca and Mn). This factor was the major contributor to the average PM₁₀ concentration, despite the sampling site was not under the direct influence of motorways. The contribution of this source to PM₁₀ levels was generally higher than that reported for residential and suburban sites in Europe (Bari et al., 2009; Schwarz et al., 2019); nevertheless, previous studies have also identified traffic as an important source in rural areas, with a contribution of up to 24% (Gianini et al., 2012).

The second factor was characterized by high concentrations of secondary inorganic aerosols (SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺) and oxalate, and its

Table 5

Average contribution of wood burning (\pm standard deviation) to OC.

	OC _{bb} $\mu\text{g m}^{-3}$	% of total OC
Whole period	1.79 \pm 1.54	23 \pm 15
Winter ^a	2.41 \pm 1.53	30 \pm 13

^a Winter: 18 December 2018–27 February 2019.

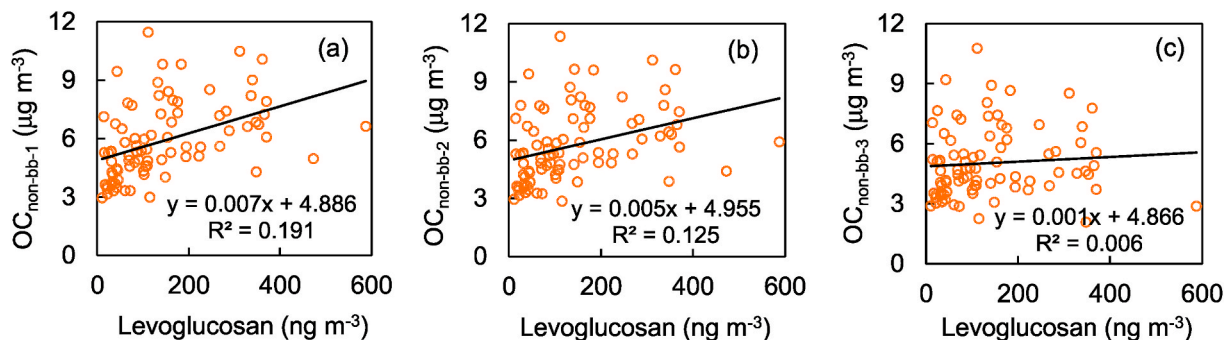


Fig. 3. Correlation plots between non-biomass burning organic carbon (OC_{non-bb}) and levoglucosan concentrations. OC_{non-bb} concentrations were calculated from a biomass burning OC/Levoglucosan ratio of (a) 6.1, (b) 7.35, and (c) 12.5.

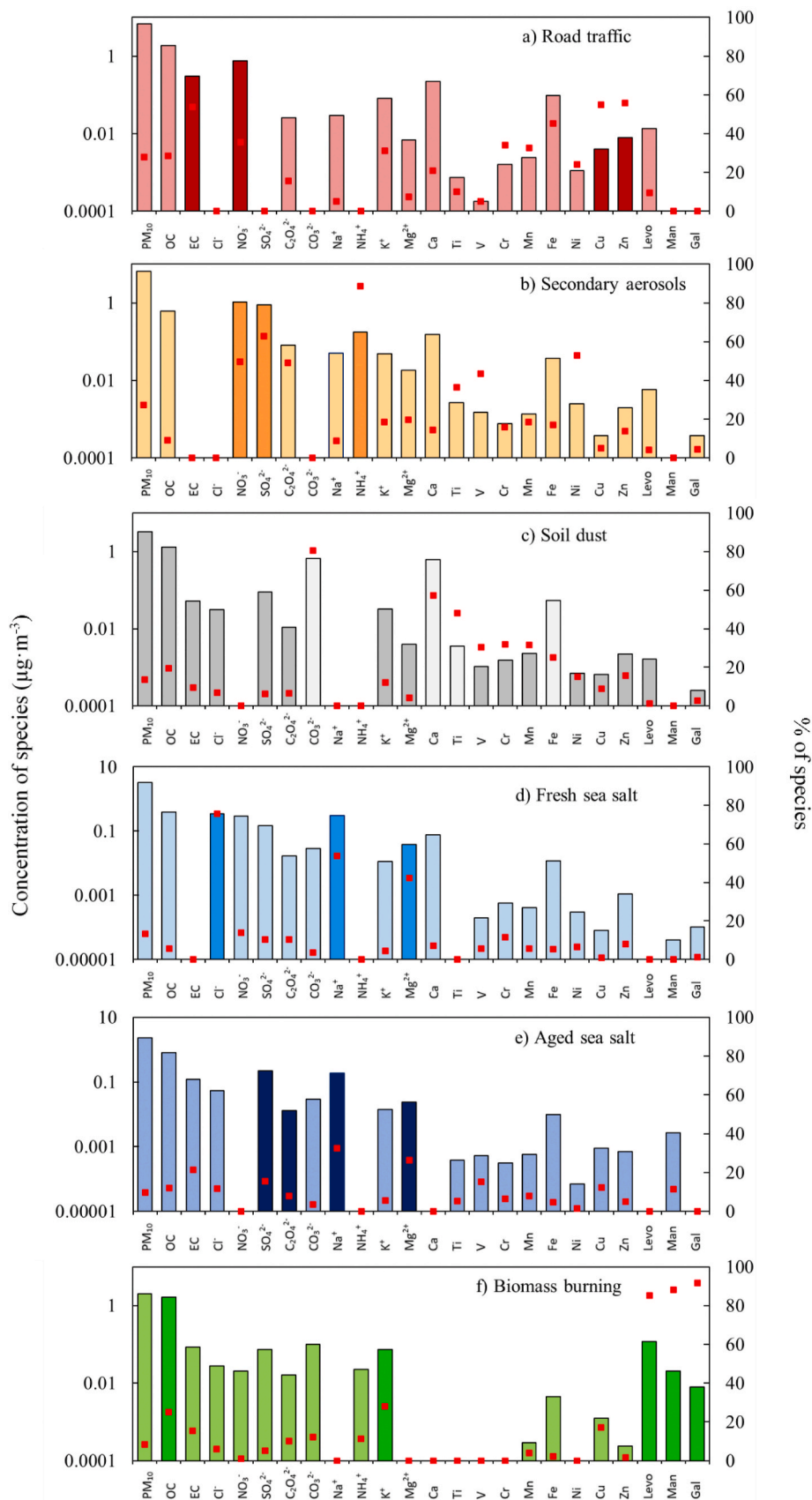
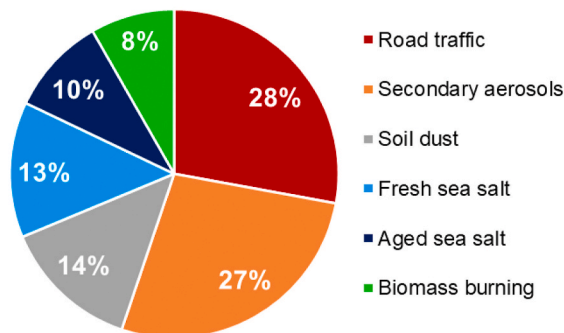


Fig. 4. Source profiles obtained by PMF. Bars indicate the contribution (in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) of each element to each source chemical profile. The percentage contribution of each species to each source is indicated by red squares. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

(a)



(b)

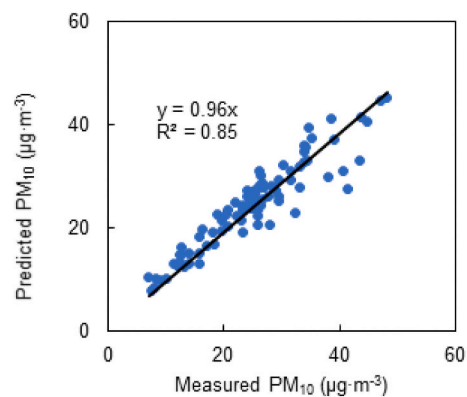


Fig. 5. (a) Source contributions to modelled PM₁₀ derived from PMF (b) Correlation of modelled results with measured total PM₁₀ mass concentration.

contribution was similar to that of the traffic source. These compounds are mainly generated by photochemical reactions of gaseous precursors (i.e., SO₂, NO_x and NH₃, and volatile organic compounds in the case of C₂O₄²⁻), which are mostly emitted by human activities such as fossil fuel combustion, biomass burning and the use of fertilizers. This source contains more than 60% of the total sulfate and almost 90% of the total ammonium. SO₂ emissions from ships are a known source of sulfate, which can also explain the presence of Ni and V (released from fuel oil combustion) in this factor (Schembari et al., 2014).

Similar contributions were found for soil dust and fresh sea salt. Specific tracers for the soil dust source are Ca, Ti and carbonate. This factor also included other crustal elements such as Fe, Mn and V (Galindo et al., 2020). Regarding the factor identified as fresh sea salt, it was characterized by high loadings of Na⁺, Mg²⁺ and Cl⁻. The ratio between Mg²⁺ and Na⁺ in this source was exactly the same as that reported for sea water (0.12, Seinfeld and Pandis, 2016), whereas the Cl⁻ to Na⁺ concentration ratio (1.12) was lower than the literature value (1.8, Seinfeld and Pandis, 2016). This can be explained by the loss of chloride through reactions of marine aerosols with sulfuric and/or nitric acids (Masiol et al., 2012; Nicolás et al., 2009).

The fifth factor was identified as aged sea salt since it comprised components related to the marine aerosols (Na⁺ and Mg²⁺) and SO₄²⁻. The lack of Cl⁻ (the ratio between Cl⁻ and Na⁺ in this source was 0.29) was caused by Cl⁻ displacement by sulfuric acid.

The last factor, characterized by high loadings of anhydrosugars, potassium and OC, was attributed to biomass burning. This source accounted for 25% of the measured OC, which is in agreement with the results presented in the previous section, and for 24% of total K⁺. The contribution of the biomass burning source to the average PM₁₀ mass concentration was 8% for the entire period and 11% for the winter period. The percentage obtained in the present study during winter was low compared with those found at other rural and residential sites in Europe such as in Italy (25% estimated from the PMF model, Stracquadiano et al., 2019), Austria (20% calculated using a PM₁₀/Levoglucosan ratio of 10.7, Caseiro et al., 2009) or Germany (59% applying a conversion factor of 27, Bari et al., 2010). In contrast, this percentage was similar to those reported for most rural sites in Belgium (9–11% winter average, estimated from a PM₁₀/Levoglucosan ratio of 10.7, Maenhaut et al., 2012). It is interesting to note that in this latter study, the relative contribution of OC to PM₁₀ levels (between 8% and 15%) was lower than that reported here (27%).

The results of this section suggest that the use of wood burning for house heating in the study area is not as widespread as in other European regions. One possible reason is that winter temperatures (~13 °C during the study period) are considerably higher than those registered in more northern countries (average values frequently below 5 °C).

3.6. Estimation of biomass burning emission factors

As described in the *Introduction section*, PM₁₀/Levoglucosan ratios used to calculate the contribution of biomass combustion to PM₁₀ levels depend on multiple factors (such as burning rates, the type of wood burned, and the appliance used). This implies that the calculation of a conversion factor valid for a specific region requires the knowledge of the wood species burned and the type of appliances in use (Piazzalunga et al., 2011). On the other hand, emission factors for the species burned must be available. Since no information on wood consumption and emission factors for the type of woods typically used as fuels in this region are available, we decided to estimate the conversion factor for PM₁₀ from the PMF model, following the approach described in Maenhaut et al. (2016). The OC/Levoglucosan ratio was also calculated in order to compare the value with that estimated from the linear correlation analysis used in section 3.4. Fig. 6 shows the scatter plots of OC and PM₁₀ concentrations derived from the PMF model versus levoglucosan.

The average OC/Levoglucosan ratio obtained from the PMF analysis (12.3) was very close to that calculated in section 3.4 (12.5), indicating that both approaches can be successfully used to estimate the contribution of biomass burning to OC concentrations. Regarding the PM₁₀/Levoglucosan mass ratio, the value obtained in the present study (14.7) was lower than those previously calculated for other European regions such as Lombardy (16.9, Piazzalunga et al., 2011), Flanders (22.3, Maenhaut et al., 2016), southwestern Germany (27, Bari et al., 2010) and the Swiss Alps (37.4, Ducret-Stich et al., 2013). In contrast, this ratio was significantly higher than the value of 10.7 proposed by Schmid et al. (2008) for wood stoves in Austria. These results show the high variability of biomass burning emission factors and point to need to use specific ratios for different regions.

4. Conclusions

The contribution of biomass combustion to PM₁₀ and OC concentrations at a residential-suburban site in the western Mediterranean was estimated from levoglucosan data using the PMF technique. According to this model, the biomass burning source accounted for 8% and 25% of the average PM₁₀ and OC concentrations, respectively. These values were in the lower range of those reported for many urban and rural areas in central Europe, probably because the use of wood burning for house heating is not as widespread as in other European regions due to the higher winter temperatures.

The results of the PMF analysis for OC were compared with those obtained from the macro-tracer approach. For this, the OC/Levoglucosan ratio was optimized by regression analysis between OC_{non-bb} (OC_{total} - OC_{bb}) and levoglucosan concentrations, following the

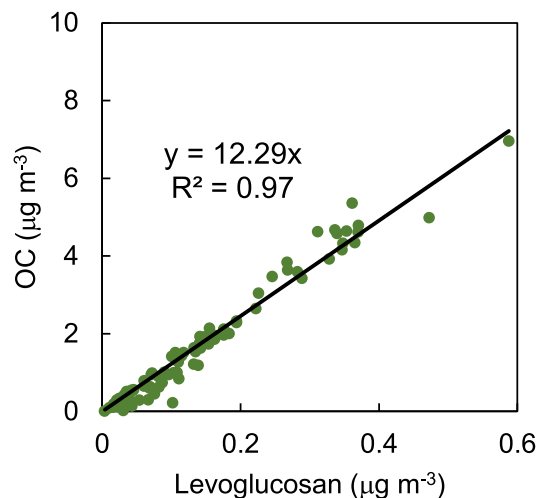
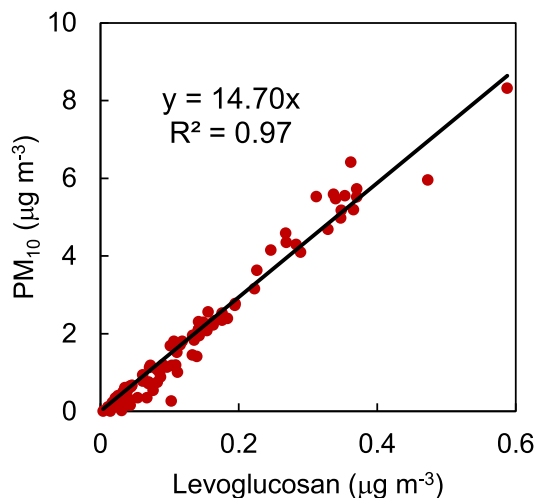


Fig. 6. Linear correlation of PMF-derived biomass burning PM₁₀ and OC versus measured levoglucosan.

methodology recently proposed by Nirmalkar et al. (2020). The value that gave a slope and a regression coefficient closest to zero was taken as the optimum OC/Levoglucosan ratio (12.5). From the application of this ratio, it was found that the average contribution of wood burning to OC levels (23%) was quite similar to the value obtained from the PMF model. The PMF-derived emission ratios were 14.7 for PM₁₀/Levoglucosan and 12.3 for OC/Levoglucosan.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was supported by the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities, State Research Agency and co-financed by European FEDER funds (COSMOS Project, ref. RTI2018-098639-B-I00). A. Clemente thanks the Spanish Ministry of Education for a predoctoral grant (FPU18/00081). The authors would also like to thank ACTRIS-Spain network (CGL2017-90884-REDT).

References

Bari, M.A., Baumbach, G., Sarachage-Ruiz, L., Kleanthous, S., 2009. Identification of PM₁₀ sources in a Mediterranean island. *Water Air Soil Pollut.* 9, 39–53.

Bari, M.A., Baumbach, G., Kuch, B., Scheffknecht, G., 2010. Temporal variation and impact of wood smoke pollution on a residential area in southern Germany. *Atmos. Environ.* 44, 3823–3832.

Bhattacharj, H., Saikawa, E., Wan, X., Zhu, H., Ram, K., Gao, S., Kang, S., Zhang, Q., Zhang, Y., Wu, G., Wang, X., Kawamura, K., Fu, P., Cong, Z., 2019. Levoglucosan as a tracer of biomass burning: recent progress and perspectives. *Atmos. Res.* 220, 20–33.

Bell, M.L., 2012. Assessment of the Health Impacts of Particulate Matter Characteristics. Health Effects Institute. Research Report 161.

Bell, M.L., Dominici, F., Ebisu, K., Zeger, S.L., Samet, J.M., 2007. Spatial and temporal variation in PM_{2.5} chemical composition in the United States for health effects studies. *Environ. Health Perspect.* 115, 989–995.

Brown, S.G., Lee, T., Roberts, P.T., Collett Jr., J.L., 2016. Wintertime residential biomass burning in Las Vegas, Nevada; marker components and apportionment methods. *Atmosphere* 7, 58.

Caseiro, A., Bauer, H., Schmidl, C., Pio, C.A., Puxbaum, H., 2009. Wood burning impact on PM₁₀ in three Austrian regions. *Atmos. Environ.* 2186–2195.

Chiari, M., Yubero, E., Calzolari, G., Lucarelli, F., Crespo, J., Galindo, N., Nicolás, J.F., Giannoni, M., Nava, S., 2018. Comparison of PIXE and XRF analysis of airborne particulate matter samples collected on Teflon and quartz fibre filters. *Nucl. Instrum. Methods B.* 417, 128–132.

Deshmukh, D.K., Kawamura, K., Gupta, T., Haque, M.M., Zhang, Y.L., Singh, D.K., Tsai, Y.L., 2019. High loadings of water-soluble oxalic acid and related compounds in PM_{2.5} aerosols in Eastern Central India: influence of biomass burning and photochemical processing. *Aerosol Air. Qual. Res.* 19, 2625–2644.

Duan, F., Liu, X., Yu, T., Cachier, H., 2004. Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing. *Atmos. Environ.* 38, 1275–1282.

Ducret-Stich, R.E., Tsai, M.Y., Thimmaiah, D., Künzli, N., Hopke, P.K., Phuleria, H.C., 2013. PM₁₀ source apportionment in a Swiss Alpine valley impacted by highway traffic. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 6496–6508.

Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Boréave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezzo, J.L., Besomes, J.L., Personnaz, M.B., Sciare, J., Wortham, H., George, C., D'Anna, B. Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). *Atmos. Chem. Phys.* 10, 5295–5314.

Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R., 2004. Chemical characterization of fine particle emissions from the woodstove combustion of prevalent United States tree species. *Environ. Eng. Sci.* 21, 705–721.

Fu, P., Kawamura, K., Chen, J., Miyazaki, Y., 2014. Secondary production of organic aerosols from biogenic VOCs over Mt. Fuji, Japan. *Environ. Sci. Technol.* 48, 8491–8497.

Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., van der Gon, H.D., Faccino, M.C., Fowler, D., Koren, I., Langfor, B., Lohmann, U., Nemitz, E., Pandis, S., Riipinen, I., Rudich, Y., Schaap, M., Slowik, J.G., Spracklen, D.V., Vignati, E., Wild, M., Williams, M., Gilardoni, S., 2015. Particle matter, air quality and climate: lessons learned and future needs. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 8217–8299.

Galindo, N., Gil-Moltó, J., Varea, M., Chofre, C., Yubero, E., 2013. Seasonal and interannual trends in PM levels and associated inorganic ions in southeastern Spain. *Microchem. J.* 110, 81–88.

Galindo, N., Yubero, E., Clemente, A., Nicolás, J.F., Navarro-Selma, B., Crespo, J., 2019. Insights into the origin and evolution of carbonaceous aerosols in a Mediterranean urban environment. *Chemosphere* 235, 636–642.

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.

Gianini, M.F.D., Fischer, A., Gehring, R., Ulrich, A., Wichser, A., Piot, C., Huegling, C., 2012. Comparative source apportionment of PM₁₀ in Switzerland for 2008/2009 and 1998/1999 by positive Matrix factorisation. *Atmos. Environ.* 54, 149–158.

Grigoratos, T., Martini, G., 2014. Non-exhaust Traffic Related Emissions - Brake and Tyre Wear PM. JRC Science and Policy Reports, European Commission.

Hagino, H., Oyama, M., Sasaki, S., 2016. Laboratory testing of airborne break wear particle emissions using a dynamometer system under urban city driving cycles. *Atmos. Environ.* 131, 269–278.

Hampel, R., Peters, A., Beelen, R., Brunekreef, B., Cyrys, J., de Faire, U., et al., 2015. Long-term effects of elemental composition of particulate matter on inflammatory blood markers in European cohorts. *Environ. Int.* 82, 76–84.

Hu, Q.H., Xie, Z.Q., Wang, X.M., Kang, H., Zhang, P., 2013. Levoglucosan indicates high levels of biomass burning aerosols over oceans from the Arctic to Antarctic. *Sci. Rep.* 3, 3119.

Jaffrezzo, J.L., Aymoz, G., Delaval, C., Cozic, J., 2005. Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 2809–2821.

Klejnowski, K., Janoszka, K., Czaplicka, M., 2017. Characterization and seasonal variations of organic and elemental carbon and levoglucosan in PM₁₀ in Krynica Zdroj, Poland. *Atmosphere* 8, 190.

Kondo, Y., Matsui, H., Moteki, N., Sahu, L., Takegawa, N., Kajino, M., et al., 2011. Emissions of black carbon, organic, and inorganic aerosols from biomass burning in North America and Asia in 2008. *J. Geophys. Res.* 116, D08204.

Maenhaut, W., Vermeylen, R., Claeys, M., Vercauteren, J., Matheeuissen, C., Roekens, E., 2012. Assessment of the contribution from wood burning to the PM₁₀ aerosol in Flanders, Belgium. *Sci. Total Environ.* 437, 226–236.

- Maenhaut, W., Vermeylen, R., Claeys, M., Vercouteren, J., Roekens, E., 2016. Sources of the PM10 aerosol in Flanders, Belgium, and re-assessment of the contribution from wood burning. *Sci. Total Environ.* 562, 550–560.
- Masiol, M., Squizzato, S., Ceccato, D., Rampazzo, G., Pavoni, B., 2012. Determining the influence of different atmospheric circulation patterns on PM10 chemical composition in a source apportionment study. *Atmos. Environ.* 63, 117–124.
- Morgan, W.T., Allan, J.D., Bower, K.N., Houghwood, E.J., Liu, D., McMeeking, G.R., Northway, M.J., Williams, P.I., Krejci, R., Coe, H., 2010. Airborne measurements of the spatial distribution of aerosol chemical composition across Europe and evolution of the organic fraction. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 4065–4083.
- Mkoma, S.L., Kawamura, K., Fu, P.Q., 2013. Contributions of biomass/biofuel burning to organic aerosols and particulate matter in Tanzania, East Africa, based on analyses of ionic species, organic and elemental carbon, levoglucosan and mannosan. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 10325–10338.
- Navarro, K.M., Kleinman, M.T., Mackay, C.E., Reinhardt, T.E., Balmes, J.R., Broyles, G. A., Ottmar, R.D., Naher, L.P., Domitrovich, J.W., 2019. Wildland firefighter smoke exposure and risk of lung cancer and cardiovascular disease mortality. *Environ. Res.* 173, 462–468.
- Nicolás, J.F., Galindo, N., Yubero, E., Pastor, C., Esclapez, R., Crespo, J., 2009. Aerosol inorganic ions in a semi-arid region on the southeastern Spanish Mediterranean coast. *Water Air Soil Pollut.* 201, 149–159.
- Nirmalkar, J., Batmunkh, T., Jung, J., 2020. An optimized tracer-based approach for estimating organic carbon emissions from biomass burning in Ulaanbaatar, Mongolia. *Atmos. Chem. Phys.* 20, 3231–3247.
- Norris, G., Duval, R., Brown, S., Bai, S., 2014. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide. U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development, Washington DC, 20460 (i-124, EPA/600/R-14/108, April).
- Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive Matrix Factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5, 111–126.
- Pachón, J.E., Weber, R.J., Zhang, S., Mulholland, J.A., Russell, A.G., 2013. Revising the use of potassium (K) in the source apportionment of PM2.5. *Atmos. Pollut. Res.* 4, 14–21.
- Padoan, E., Amato, F., 2018. Vehicle non-exhaust emissions: impact on air quality. In: Amato, F. (Ed.), *Non-exhaust Emissions: an Urban Air Quality Problem for Public Health; Impact and Mitigation Measures*. Academic Press, London, pp. 21–65, 2018.
- Padoan, S., Zappi, A., Adam, T., Melucci, D., Gambaro, A., Formenton, G., Popovicheva, O., Nguyen, D.L., Schnelle-Kreis, J., Zimmerman, R., 2020. Organic molecular markers and source contributions in a polluted municipality of north-east Italy: extended PCA-PMF statistical. *Environ. Res.* 186, 109–587.
- Pant, P., Harrison, R.M., 2013. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: a review. *Atmos. Environ.* 77, 78–97.
- Piazzalunga, A., Belis, C., Bernardoni, V., Cazzuli, O., Fermo, P., Valli, G., Vecchi, R., 2011. Estimates of wood burning contribution to PM by the macro-tracer method using tailored emission factors. *Atmos. Environ.* 45, 6642–6649.
- Pietrogrande, M.C., Bacco, D., Rossi, M., 2013. Chemical characterization of polar organic markers in aerosols in a local area around Bologna, Italy. *Atmos. Environ. Times* 75, 279–286.
- Pikridas, M., Vrekoussis, M., Sciare, J., Kleanthous, S., Vasiliadou, E., Kizas, C., Savvides, C., Mihalopoulos, N., 2018. Spatial and temporal (short and long-term) variability of submicron, fine and sub-10 µm particulate matter (PM1, PM2.5, PM10) in Cyprus. *Atmos. Environ.* 191, 79–93.
- Pio, C.A., Legrand, M., Alves, C.A., Oliveira, T., Afonso, J., Caseiro, A., Puxbaum, H., Sánchez-Ochoa, A., Gelencsér, A., 2008. Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period. *Atmos. Environ.* 32, 7530–7543.
- Pio, C.A., Cerqueira, M., Harrison, R.M., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C., Oliveira, C., Sánchez de la Campa, A., Artñano, B., Matos, M., 2011. OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmos. Environ.* 45, 6121–6132.
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F., 1998. Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources. *J. Geophys. Res.* 103, 19045–19057.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Casper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Pfreundt, S., Pio, C., 2007. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *J. Geophys. Res.* 112, D23S05.
- Qi, L., Wang, S., 2019. Fossil fuel combustion and biomass burning sources of global black carbon from GEOS-Chem simulation and carbon isotope measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 11545–11557.
- Rada, E.C., Ragazzi, M., Mallocci, E., 2012. Role of levoglucosan as a tracer of wood combustion in an alpine region. *Environ. Technol.* 33, 989–994.
- Schembari, C., Bove, M.C., Cuccia, E., Cavalli, F., Hjorth, J., Massabò, D., Nava, S., Udisti, R., Prati, P., 2014. Source apportionment of PM10 in the western Mediterranean based on observations from a cruise ship. *Atmos. Environ.* 98, 510–518.
- Schmidl, C., Marr, I.L., Caseiro, A., Kotianová, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., 2008. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. *Atmos. Environ.* 42, 126–141.
- Schmidl, C., Luise, M., Padouvas, E., Lasselsberger, L., Rzača, M., Ramírez-Santa Cruz, C., Handler, M., Peng, G., Bauer, H., Puxbaum, H., 2011. Particulate and gaseous emissions from manually and automatically fired small scale combustion systems. *Atmos. Environ.* 45, 7443–7454.
- Schwarz, J., Cusack, M., Karban, J., Chalupnicková, E., Havránek, V., Smolík, J., Ždímal, V., 2016. PM2.5 chemical composition at a rural background site in Central Europe, including correlation and air mass back trajectory analysis. *Atmos. Res.* 176–177, 108–120.
- Schwarz, J., Pokorná, P., Rychlík, S., Škáchová, H., Vlček, O., Smolík, J., Ždímal, V., Hůnová, I., 2019. Assessment of air pollution origin based on year-long parallel measurement of PM2.5 and PM10 at two suburban sites in Prague, Czech Republic. *Sci. Total Environ.* 664, 1107–1116.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S., 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*, third ed. John Wiley and Sons.
- Sigsgaard, T., Forsberg, B., Annesi-Maesano, I., Blomberg, A., Bølling, A., Boman, C., Bönlokke, J., Brauer, M., Bruce, N., Héroux, M.E., Hirvonen, M.R., Kelly, F., Künzli, N., Lundbäck, B., Moshammer, H., Noonan, C., Pagels, J., Sallsten, G., Sculier, J.P., Brunekreef, B., 2015. Health impacts of anthropogenic biomass burning in the developed world. *Eur. Respir. J.* 46, 1577–1588.
- Stracquadanio, M., Petralia, E., Berico, M., La Torretta, T.M.G., Malaguti, A., Mircea, M., Gualteri, M., Ciancarella, L., 2019. Source apportionment and macro tracer: integration of independent methods for quantification of woody biomass burning contribution to PM10. *Aerosol Air Qual. Res.* 19, 711–723.
- Sullivan, A.P., Guo, H., Schroder, J.C., Campuzano-Jost, P., Jimenez, J.L., Campos, T., et al., 2019. Biomass burning markers and residential burning in the WINTER aircraft campaign. *J. Geophys. Res. Atmos.* 124, 1846–1861.
- Theodosi, C., Panagiotopoulos, C., Nouara, A., Zampas, P., Nicolau, P., Violaki, K., Kanakidou, M., Sempéré, R., Mihalopoulos, N., 2018. Sugars in atmospheric aerosols over the eastern mediterranean. *Prog. Oceanogr.* 163, 70–81.
- Thepnuan, D., Chantara, S., Lee, C.T., Lin, N.H., Tsai, Y., 2019. Molecular markers for biomass burning associated with the characterization of PM2.5 and component sources during dry season haze episodes in Upper South East Asia. *Sci. Total Environ.* 658, 708–722.
- Tyagi, V., Gurjar, B.R., Joshi, N., Kumar, P., 2012. PM10 and heavy metals in sub-urban and rural atmospheric environments of Northern India. *J. Hazard. Tox. Radioact. Waste.* 16, 175–182.
- Van Den Heuvel, R., Staelens, J., Koppen, G., Schoeters, G., 2018. Toxicity of urban PM10 and relation with tracers of biomass burning. *Int. J. Environ. Res. Publ. Health* 15, 320.
- Vicente, E.D., Alves, C., 2018. An overview of particulate emissions from residential biomass combustion. *Atmos. Res.* 199, 159–185.
- Weichenthal, S., Kulka, R., Lavigne, E., van Rijswijk, D., Brauer, M., Villeneuve, P.J., Stieb, D., Joseph, L., Burnett, R.T., 2017. Biomass burning as a source of ambient fine particulate air pollution and acute myocardial infarction. *Epidemiology* 28, 329–337.
- Xu, J., Tian, Y., Cheng, C., Wang, C., Lin, Q., Li, M., Wang, X., Shi, G., 2020. Characteristics and source apportionment of ambient single particles in Tianjin, China: the close association between oxalic acid and biomass burning. *Atmos. Res.* 237, 104843.
- Yubero, E., Galindo, N., Nicolás, J.F., Crespo, J., Calzolari, G., Lucarelli, F., 2015. Temporal variations of PM1 major components in an urban street canyon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 13328–13335.
- Zhu, C.S., Cao, J.J., Tsai, C.J., Zhang, Z.S., Tao, J., 2017. Biomass burning tracers in rural and urban ultrafine particles in Xi'an, China. *Atmos. Pollut. Res.* 8, 614–618.



Changes in the concentration and composition of urban aerosols during the COVID-19 lockdown

Álvaro Clemente, Eduardo Yubero, Jose F. Nicolás, Sandra Caballero, Javier Crespo, Nuria Galindo*

Atmospheric Pollution Laboratory (LCA), Department of Applied Physics, Miguel Hernández University, Avenida de la Universidad S/N, 03202, Elche, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

PM₁
PM₁₀
Chemical composition
COVID-19
Lockdown

ABSTRACT

This work investigates the impact of COVID-19 restrictive measures on the mass concentrations of PM₁ and PM₁₀, and their chemical components (water-soluble ions, organic and elemental carbon, and major and trace metals) at an urban site in the western Mediterranean. The evolution of gaseous pollutants (NO_x, O₃ and some volatile organic compounds) was also analyzed. The concentrations measured during the lockdown in 2020 were compared to those obtained during the same period over the preceding five years. The average decrease in the levels of NO_x and traffic-related volatile organic compounds was higher than 50 %, while O₃ concentrations did not exhibit significant variations during the study period. Our results show that temporal variations in PM₁ and PM₁₀ concentrations were strongly affected by the frequency of Saharan dust events. When these episodes were excluded from the analysis period, a 35 % decrease in PM₁ and PM₁₀ levels was observed. Traffic restrictions during the lockdown led to important reductions in the concentrations of elemental carbon and metals derived from road dust (e.g. Ca and Fe) and break wear (e.g. Cu). Regarding secondary inorganic aerosols, nitrate showed the largest reductions as a consequence of the drop in local emissions of NO_x.

1. Introduction

Particulate matter (PM) is an air pollutant of major concern for human health since it is estimated that, only in Europe, exposure to PM_{2.5} (particulate matter less than 2.5 μm in diameter) is responsible for almost 400,000 premature deaths per year (EEA, 2020). Recent research suggests that the health effects of PM_{2.5} were mostly from PM₁ (particles smaller than 1 μm) (Kan, 2017).

Atmospheric PM is a complex mixture made up of hundreds of different chemical components both primary and secondary in nature. The concentrations of primary aerosols are mainly driven by emissions from sources, and of course by meteorological conditions (Guevara, 2016; Nicolás et al., 2020; Reizer and Juda-Rezler, 2016). However, the factors responsible for the variability of secondary PM, which nowadays dominates over primary PM in urban environments, are more complex to identify. The formation of secondary aerosols in the atmosphere partly depends on precursor emissions, but interdependencies and nonlinearities in atmospheric chemical reactions (many of which are not well understood) make difficult to predict the response of secondary aerosols to emission changes (Jiménez, 2016; Kroll et al., 2020).

The COVID-19 outbreak, identified in late 2019, led most governments to implement strict measures in their countries in an attempt to control the spread of the virus. In Spain, a nationwide lockdown was imposed on 14 March to maintain social distancing. All non-essential commercial and industrial activities were suspended, schools and universities closed and it was forbidden to move outside the place of residence. This strict lockdown was maintained until 18 May, when restrictions were gradually lifted. The shutdowns around the world have allowed researchers to study changes in air quality under unique conditions. Although a number of works on the effects of the COVID-19 lockdown on the concentrations of different atmospheric pollutants have been recently published (e.g. Donzelli et al., 2020; Filonchik et al., 2021; Goel et al., 2021; Viatte et al., 2021), to our knowledge, few studies regarding changes in PM composition during this period have been conducted (e.g. Altuwayjiri et al., 2021; Manchanda et al., 2021; Wang et al., 2021).

The present work is aimed at evaluating the impact of mobility restrictions during the COVID-19 lockdown on PM₁ and PM₁₀ components at a medium-sized Spanish city where traffic is the main anthropogenic source of air pollution. Data on PM₁ and PM₁₀ chemical composition

* Corresponding author.

E-mail address: ngalindo@umh.es (N. Galindo).

<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111788>

Received 21 May 2021; Received in revised form 9 July 2021; Accepted 26 July 2021

Available online 31 July 2021

0013-9351/© 2021 The Authors.

Published by Elsevier Inc.

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

during the strict lockdown in 2020 were compared with same period in previous years. These data are part of an ongoing campaign that started in early 2015 (Galindo et al., 2020).

2. Materials and methods

2.1. Sampling site and sample collection

Sampling was carried out in the center of Elche, a 190,000 inhabitants city located in southeastern Spain, close the Mediterranean Sea. There are no industrial activities nearby the study area so traffic can be considered as the main anthropogenic source of air pollutants in the city. The samplers were located on the first floor of a municipal office block, around 4.5 m above ground level. A detailed description of the sampling site can be found in Galindo et al. (2018).

Twenty-four hour PM₁ and PM₁₀ samples were collected from February 2015 using two Derenda 3.1 low volume samplers (2.3 m³ h⁻¹). The sampling frequency was three times a week, starting at midnight. Quartz fiber filters (47 mm diameter, AHLSTROM MK360) were used for sample collection.

Filters were weighed in quadruplicate before and after sampling on an Ohaus AP250D balance. All filters were conditioned in a temperature and humidity-controlled chamber (50 ± 5 %, 20 ± 1 °C) for at least 24 h before weighing. After the gravimetric determination of PM₁ and PM₁₀ mass concentrations, filters were stored in the fridge at 4 °C until chemical analyses.

In the present work, changes in the concentrations measured within the period from 14 March to 18 May between the years 2015 and 2020 were evaluated. Between 21 and 28 valid samples of both PM₁ and PM₁₀ were collected during each period.

2.2. Chemical analyses

The collected samples were analyzed for major and trace elements, elemental carbon (EC) and organic carbon (OC), and water-soluble ions using conventional analytical techniques.

For the elemental analysis an ARL Quant'X (Thermo Scientific Inc, USA) EDXRF spectrometer was used. A detailed description of the technique setup is given in Chiari et al. (2018). Then, 1.5 cm² punch from each filter was analyzed by the thermal-optical transmittance method using a Sunset Laboratory OC/EC analyzer (Sunset Laboratories Inc.) and the EUSAAR2 protocol. Finally, after extracting the remaining filter with ultrapure water in an ultrasonic bath, water-soluble ions (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, C₂O₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, K⁺ and Ca²⁺) were measured by ion chromatography (Galindo and Yubero, 2017; Galindo et al., 2021).

2.3. Secondary organic carbon concentrations

The EC tracer method (Turpin and Huntzicker, 1995) was applied to OC and EC data in order to estimate the concentration of secondary organic carbon (SOC) in PM₁ and PM₁₀. This approach is based on the assumption that primary OC (POC) and EC have similar combustion sources and, therefore, POC can be defined by,

$$POC = b \cdot EC + a \tag{1}$$

and the contribution of SOC can be estimated as,

$$SOC = OC - POC = OC - (b \cdot EC + a) \tag{2}$$

where *b* represents the primary OC emitted along with EC from combustion sources, while *a* is the noncombustion contribution to POC. The slope (*b*) and the intercept (*a*) of this line can be determined from the plots of OC vs. EC (Castro et al., 1999; Yubero et al., 2015).

2.4. Traffic, meteorological and gaseous pollutant data

Traffic data at the sampling site were supplied by the Elche Traffic Office. Hourly and daily concentrations of gaseous pollutants (NO_x and O₃) were obtained from a station of the Regional Air Quality Network located at a suburban area approximately 2 km west of the sampling site. Continuous measurements of ozone and nitrogen oxides are carried out using UV absorption and chemiluminescence monitors, respectively. From 2019, the concentrations of benzene, toluene and xylenes were also monitored by gas chromatography. The meteorological parameters were obtained from a semi-rural station of the regional network, about 3.5 km from our sampling site. During the studied years, the mean temperature between mid-March and mid-May ranged from 16.8 to 18.7 °C, while solar radiation varied between approximately 210 and 250 W m⁻². The average relative humidity was around 60–75 %, and the wind speed between 1.2 and 1.7 m s⁻¹.

3. Results and discussion

3.1. Traffic flows and meteorological variables

During the spring of the years 2015–2019, the average traffic flow at the sampling site was 7000–7500 vehicles per day on weekdays and 5,000–5,500 vehicles per day on Sundays. In contrast, during the strict lockdown in 2020 the average traffic intensity was reduced to around 2,000 vehicles per day on weekdays and 1,000 vehicles per day on Sundays. To illustrate differences in traffic volumes by hour, the average hourly number of vehicles passing the site during the month of April 2019 and 2020 is shown in Fig. 1. It can be observed that the decrease in traffic flows was highest during the afternoon and early morning.

The traffic data analysis indicates that anthropogenic emissions of air pollutants at the sampling site were similar during the period 2015–2019, while a marked reduction occurred in 2020. Therefore, in order to assess the impact of changes in emissions following lockdown restrictions on pollutant concentrations, it is necessary to discard any significant influence of weather conditions. For this, meteorological data were compared using the Krustal-Wallis test. The results suggest that meteorological parameters (temperature, relative humidity, solar radiation and wind speed) during the spring of 2020 (14 March–18 May) were not statistically different from those of the preceding five years. Consequently, changes in pollutant levels during the lockdown cannot be attributed to the year-to-year variability in weather patterns.

3.2. Particulate matter and gaseous pollutants

Fig. 2 shows box plots of PM₁, PM₁₀, NO_x and O₃ concentrations between 14 March and 18 May for each year of study. Of the studied

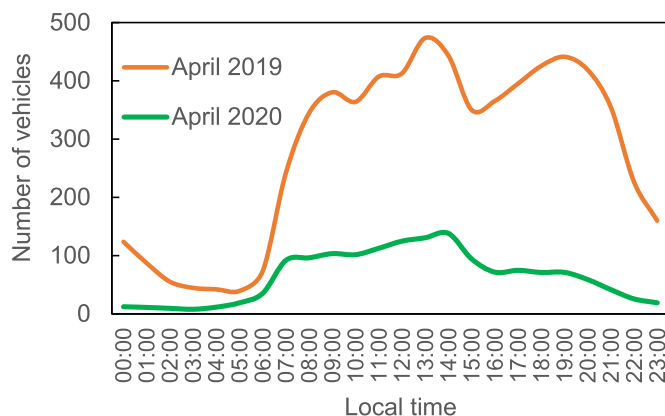


Fig. 1. Mean diurnal variation of traffic flow rate near the sampling site on April 2019 and April 2020.

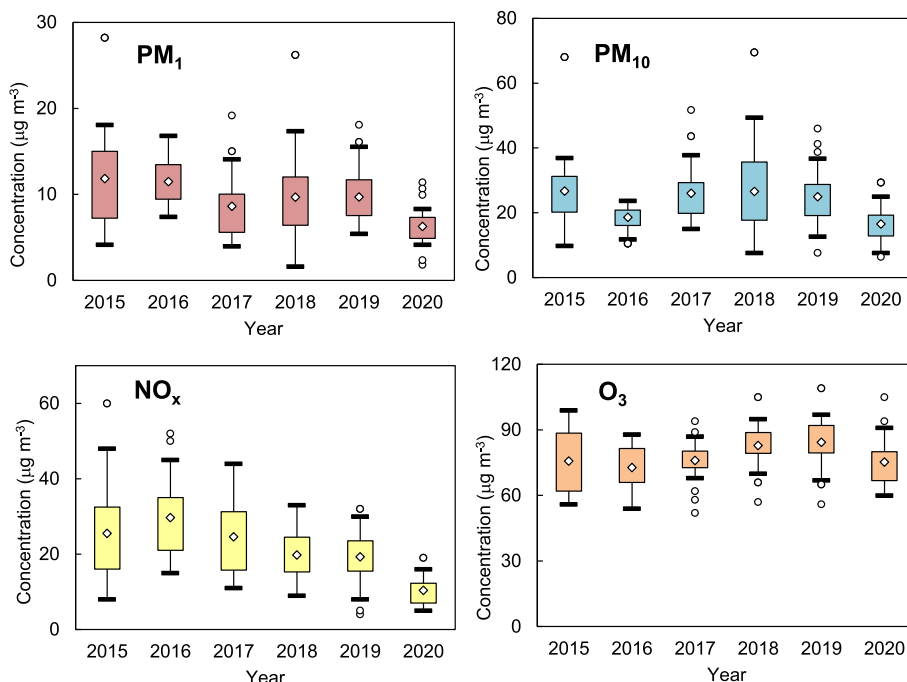


Fig. 2. Box plots of PM and gaseous pollutants in the centre of Elche during the study period. Boxes represent the 25th and 75th percentiles and white diamonds the mean value. Error bars outside the box represent 1.5-times the interquartile range. Small circles represent possible outliers.

pollutants, NO_x levels showed the highest reduction during the 2020 lockdown period compared with the same period in previous years. The average NO_x concentration between 14 March and 18 May of 2020 ($10.4 \pm 3.8 \mu\text{g m}^{-3}$) was around 60 % lower than the mean value during the same period for the years 2015–2019 ($23.5 \pm 10.1 \mu\text{g m}^{-3}$). This reduction can be clearly attributed to a decrease in NO_x emissions due to traffic restrictions during the lockdown, as confirmed by the daily variation in NO_x concentrations shown in Fig. 3. It can be observed that the maximum reduction in the levels of nitrogen oxides occurred around 9 p.m., coinciding with the maximum reduction in the traffic volume. Equivalent results were previously reported at many other urban sites around the world (Baldasano, 2020; Donzelli et al., 2020; Elshorbany et al., 2021; Filonchik and Peterson, 2020; Liu et al., 2020).

Similarly to NO_x, the concentrations of traffic-related volatile organic compounds, such as benzene, toluene and xylenes (Galindo et al., 2016; Lu et al., 2017) decreased during the lockdown in 2020 compared with the same span in 2019, as observed in other studies (Jianxin et al., 2021). For example, the mean concentration of toluene (the most abundant of the measured hydrocarbons) during the

quarantine in 2020 ($0.9 \pm 0.6 \mu\text{g m}^{-3}$) was half that measured during the same time period in 2019 ($1.9 \pm 0.9 \mu\text{g m}^{-3}$). This difference was statistically significant at a confidence level of 99 % ($p < 0.01$).

Ozone concentrations did not show any clear trend during the study period. In fact, a significant impact of restrictive measures on ozone levels registered in 2020 was not observed at all. Some studies have reported increases in O₃ concentrations during shutdown periods that were attributed to reductions in NO emissions (Liu et al., 2020; Wyche et al., 2021). It is well known that NO rapidly reacts with O₃ to produce NO₂; therefore, a reduction in NO levels would lead to an increase in ozone concentrations. However, as indicated in previous works, ozone production depends not only on the levels on NO_x, but also on the concentrations of VOCs, and this dependence is complex and non-linear (Kroll et al., 2020; Mazzuca et al., 2016). Therefore, the effects of variations in precursor emissions on ozone levels are not straightforward. In fact, previous works have also reported a limited impact of the lockdown on O₃ concentrations in many urban areas despite the decrease in NO_x emissions (Donzelli et al., 2020; Elshorbany et al., 2021; Manchanda et al., 2021; Menut et al., 2020). This could be due to the regional nature of this pollutant, which makes it less sensitive to local variables (Menut et al., 2020).

The results for PM levels are more difficult to interpret. On the one hand, atmospheric aerosols include both directly emitted particles from natural and anthropogenic sources, and secondary components formed by chemical reactions. On the other hand, once in the atmosphere, the aerosol mass concentration and chemical composition change continuously through a series of physical and chemical processes (Fuzzi et al., 2015). For instance, it has been shown that the occurrence of episodic events, such as Saharan dust outbreaks, affects the concentration and composition of PM (Galindo et al., 2020; Reizer and Juda-Rezler, 2016). In fact, the reason for the low average concentration of PM₁₀ in 2016 was that no Saharan dust event was recorded on the sampling days between mid-March and mid-May that year. When average PM₁₀ concentrations measured in 2016 and 2020 were compared, no statistical differences were detected. However, when those days under the influence of Saharan dust outbreaks were excluded from the analysis (Table 1), mean PM₁₀ levels in both periods were statistically different

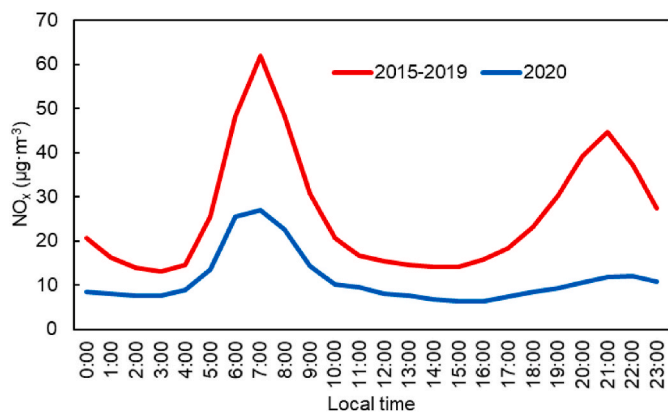


Fig. 3. Hourly mean concentrations of NO_x between mid-March and mid-May for 2015–2019 and 2020.

Table 1

Average PM concentrations between 14 March and 18 May excluding Saharan dust outbreaks for the years 2015–2020.

	PM ₁					N	PM ₁₀				
	N	Mean	SD	Min	Max		Mean	SD	Min	Max	
2015	17	10.2	4.0	4.2	15.2	17	21.8	6.5	9.8	32.1	
2016	22	11.5	2.7	7.4	16.8	23	18.6	3.4	10.5	23.7	
2017	21	7.8	2.9	4.0	15.0	23	24.0	6.1	15.0	37.8	
2018	22	8.4	3.9	1.6	17.4	21	21.6	9.1	7.6	42.5	
2019	25	9.2	3.2	5.4	18.1	25	23.5	7.8	7.6	45.9	
2020	20	5.9	2.1	1.8	10.7	20	14.1	3.9	6.3	22.4	

($p < 0.001$). On average, PM₁₀ concentrations decreased by approximately 35 % during the 2020 lockdown compared to the same period over the preceding 5-years.

Regarding the PM₁ fraction, its concentrations were less affected by Saharan dust episodes and similar results were obtained whether or not these events were considered. The concentration of PM₁ during the lockdown in 2020 experienced a similar reduction as that of PM₁₀ when compared with the mean concentration over the same period during previous years.

Differently from nitrogen oxides, for which a significant reduction was generally observed due to traffic restrictions during the lockdowns, results for PM in different countries and types of stations are uneven. Some studies have reported substantial decreases in PM₁₀ and/or PM_{2.5} levels during lockdown periods (Donzelli et al., 2021; Filonchik and Peterson, 2020; Jianxin et al., 2021; Liu et al., 2020), while others point to moderate reductions (Gualteri et al., 2020; Menut et al., 2020) or even increases in PM concentrations compared to pre-lockdown values (Gualteri et al., 2020; Sbai et al., 2021). A possible reason for the limited impact of the lockdowns on PM levels in many cities of the world is that reduction in traffic emissions has been counterbalanced by increases in emissions from residential heating (Altuwajjiri et al., 2021; Gualteri et al., 2020; Sbai et al., 2021). The fact that, in our study area, traffic is the main anthropogenic source of PM and biomass burning does not account for a significant fraction of the emissions during this period of the year (Galindo et al., 2021), may explain the observed reductions in aerosol concentrations.

In the following sections, the effect of lockdown measures on PM₁ and PM₁₀ chemical components is analyzed. Those days affected by Saharan dust outbreaks have been removed to avoid misleading results.

3.3. Water-soluble ions

Average concentrations of water-soluble ions during the lockdown in 2020 and the same span in the previous five years are presented in Table 2. As previously reported (Galindo et al., 2020), ammonium concentrations were higher in PM₁ than in PM₁₀ as a consequence of the loss of NH₄Cl formed from the reaction of NH₄NO₃ with NaCl in the PM₁₀ filter.

Both in PM₁ and PM₁₀ calcium concentrations showed a strong

Table 2

Mean concentrations of water-soluble species ($\mu\text{g m}^{-3}$) between 14 March and 18 May over the period 2015–2020.

	PM ₁						PM ₁₀					
	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Cl ⁻	0.28	0.29	0.21	0.11	0.09	—	0.82	0.61	0.98	0.69	1.04	0.33
NO ₃ ⁻	0.96	1.22	0.30	0.21	0.32	0.10	2.71	2.58	2.34	1.71	2.04	0.94
SO ₄ ²⁻	1.51	1.72	1.28	1.30	1.26	0.88	2.13	2.14	2.38	2.11	1.91	1.22
C ₂ O ₄ ²⁻	0.11	0.13	0.07	0.07	0.08	0.07	0.19	0.17	0.15	0.14	0.15	0.12
Na ⁺	0.18	0.19	0.12	0.08	0.11	—	0.64	0.75	0.98	0.74	1.09	0.55
NH ₄ ⁺	0.76	1.00	0.49	0.41	0.45	0.39	0.68	0.88	0.42	0.39	0.42	0.22
K ⁺	0.14	0.11	0.16	0.13	0.11	0.07	0.16	0.13	0.27	0.19	0.18	0.08
Mg ²⁺	0.03	0.04	0.02	0.02	0.03	0.01	0.13	0.14	0.15	0.11	0.18	0.08
Ca ²⁺	0.39	0.53	0.26	0.40	0.44	0.11	1.29	1.23	1.49	1.43	1.29	0.48

*Data on sodium and chloride for 2020 are not included since most concentrations were below the detection limit.

3.4. Elemental and organic carbon

Elemental carbon (EC) is considered a good indicator of traffic emissions (Jones and Harrison, 2005); however, in places where biomass burning is widely used for residential heating, a significant fraction of EC can be attributed to this source (Klejnowski et al., 2017). As already mentioned, biomass combustion is not a major source of PM in the study area; therefore, an important reduction in EC concentrations was expected as a consequence of traffic restrictions during the lockdown. The evolution of carbonaceous aerosols from 2015 to 2020 for the period between 14 March and 18 May is shown in Fig. 4.

EC concentrations showed a strong reduction in the spring of 2020 compared with the average values for the preceding years. As for calcium, the magnitude of the EC decrease was much greater than that observed for PM. EC concentrations in PM₁ and PM₁₀ during the lockdown were 65 % and 50 % lower, respectively, than the average value for the years 2015–2019. These results are in line with those obtained in previous works for black carbon (BC) (Collivignarelli et al., 2020; Evangeliou et al., 2021; Goel et al., 2021), although they differ from the outcomes reported for other regions, where BC concentrations increased during the lockdowns (Altwayjiri et al., 2021; Evangeliou et al., 2021). Increases in BC levels in these regions have been attributed to enhanced residential combustion as people stayed at home.

Organic carbon (OC) is a dominant component of atmospheric PM, especially of the fine and submicron fractions (Lee et al., 2015; Ram et al., 2012). At the sampling site OC accounts for around 40 % and 20 %, respectively, of PM₁ and PM₁₀ mass concentrations (Galindo et al., 2019). OC concentrations decreased around 30 %, both in PM₁ and PM₁₀, as a consequence of the lockdown. This value is similar to those calculated for PM and approximately half those of EC. A reduction in OC levels was expected since traffic is a major source of organic aerosols in the study area (Galindo et al., 2021). Lockdown restrictions have been previously associated with a decrease in OC concentrations (Altwayjiri et al., 2021), although the reduction was lower than that reported here.

Average primary and secondary OC concentrations during the study period are shown in Table 3. Both POC and SOC levels were lowest in 2020. The decrease in traffic emissions due to mobility restrictions during the lockdown can explain the reduction in atmospheric POC concentrations. However, traffic is also a main source of precursors of secondary organic aerosols (i.e. volatile and semi-volatile organic compounds), which also explains the lower SOC concentrations in 2020 compared to the previous five years. Our results contrast with those of a recent study that reported a higher photochemical formation of secondary organic aerosols during the lockdown caused by an increase in O₃ concentrations (Meng et al., 2021). As described in section 3.1, traffic restrictions at the study area did not seem to have an impact on ozone, which could modify the oxidizing capacity of the atmosphere during the lockdown.

3.5. Major and trace elements

The concentrations of major and trace elements during the study period are presented in Table 4. As indicated in a previous study at the same location (Galindo et al., 2020), good correlations between calcium concentrations analyzed by ion chromatography and ED-XRF were

Table 3
Average POC and SOC concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) between 14 March and 18 May over the period 2015–2020.

	PM ₁		PM ₁₀	
	POC	SOC	POC	SOC
2015	2.67	1.50	3.17	1.89
2016	2.87	1.96	3.43	1.81
2017	2.41	1.40	3.29	1.71
2018	2.32	1.90	2.84	2.85
2019	2.24	1.39	2.66	2.13
2020	1.65	1.16	2.16	1.32

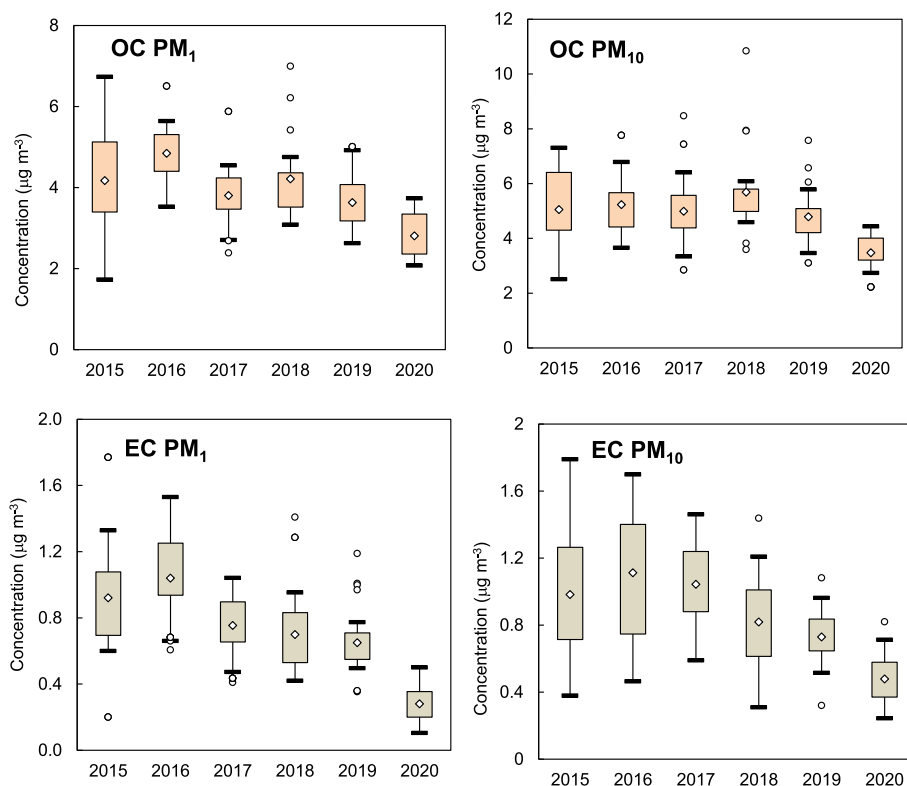


Fig. 4. Box plots of OC and EC concentrations in the centre of Elche during the study period. Boxes represent the 25th and 75th percentiles and white diamonds the mean value. Error bars outside the box represent 1.5-times the interquartile range. Small circles represent possible outliers.

Table 4

Results of the elemental analysis (in ng m⁻³) of PM₁ and PM₁₀ samples between 14 March and 18 May over the period 2015–2020.^a

	PM ₁						PM ₁₀					
	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2015	2016	2017	2018	2019	2020
K	59	67	56	53	38	23	146	125	180	162	148	89
Ca	262	355	161	177	171	42	1212	1006	1259	1169	1062	403
Ti ^b	—	—	—	—	—	—	13	9	13	14	12	9
Mn	4	5	5	4	5	3	11	9	12	12	12	8
Fe	87	98	70	70	73	47	335	259	371	345	335	156
Ni	5	6	6	5	4	3	9	8	10	9	9	4
Cu	6	7	6	5	4	4	16	13	18	16	16	7
Zn	12	15	10	12	10	8	21	22	21	23	19	13

^a Concentrations below detection limit were replaced by detection limit.

^b The percentage of data above the detection limit for PM₁ was lower than 70 %.

found in both in PM₁ (slope = 1.19, r² = 0.71) and PM₁₀ (slope = 1.05, r² = 0.93), indicating that calcium is generally present as soluble salts.

The concentrations of crustal elements, particularly K, Ca and Fe, were significantly reduced in 2020 compared with the preceding years. Average levels of these components in both PM₁ and PM₁₀ were between 40 % and 80 % lower in 2020 with respect to the average values for the preceding five years. In urban areas, these metals are mainly emitted by road dust resuspension (Piscitello et al., 2021). Therefore, the observed reduction is undoubtedly due to the remarkable decrease in traffic volumes during the lockdown. Cu, commonly used as a tracer of break wear (Piscitello et al., 2021), showed a 54 % decrease in the PM₁₀ fraction during the spring of 2020 compared to the previous five-year mean. A comparable reduction in Ni concentrations was also observed, suggesting that traffic may be a source of this metal in the city of Elche. Ni has been associated with emissions from road dust resuspension and break wear (Almeida et al., 2020; Lawrence et al., 2013). The good correlations obtained in PM₁₀ between Ni and elements used as markers of road dust (K, Ca and Fe; r = 0.66–0.82), and between Ni and Cu (r = 0.73) support that non-exhaust traffic emissions are the most likely source of this metal at the sampling point.

Other traffic-related metals, such as Mn (emitted from road dust resuspension and break wear; Almeida et al., 2020; Piscitello et al., 2021) and Zn (derived from tyre wear; Lawrence et al., 2013) experienced a reduction of approximately 35 % in PM₁₀ during the 2020 lockdown. Regarding Ti, the observed decrease was lower than for the other metals. Although this element is present in road dust (Almeida et al., 2020), significant increases in Ti concentrations at the study area were mainly associated with Saharan dust events (Galindo et al., 2018).

4. Conclusions

Mobility restrictions imposed by countries to reduce the spread of COVID-19 has allowed the scientific community to study changes in air quality under unprecedented circumstances. In this work, we analyze the effect of the lockdown on the concentrations of gaseous and particulate pollutants in the city Elche (southeastern Spain), where traffic is the main local source of air pollutants. The levels measured during COVID-19 pandemic restrictions were compared to the values during the same period over the previous five years.

Daily traffic at the sampling site was reduced by up to ~70 % during the lockdown, leading to a strong decrease in the emissions of vehicle-related pollutants. As a consequence, the concentrations of gaseous pollutants emitted by vehicle exhaust, such as NO_x and volatile organic compounds, were significantly reduced (>50 %). Despite the drop in NO_x emissions, an increase in ozone concentrations was not observed.

Restrictive measures produced a similar decrease of PM₁₀ levels to the absence of Saharan dust outbreaks. In fact, the average PM₁₀ concentration during the lockdown was similar to that measured during the same period in 2016, on which none of the sampling days was affected by African dust transport. When Saharan dust events were excluded from the analysis, the decrease in PM₁₀ levels during the 2020 shutdown

period compared to the previous five-year mean was 35 %, similar to the value calculated for PM₁. The concentrations of traffic-related PM components, such as elemental carbon (generated by exhaust emission), crustal elements (e.g. Ca, K, Fe, emitted by road dust resuspension), and metals derived from break wear (e.g. Cu and Ni) showed large decreases during the lockdown (between 40 % and 80 %). Unexpectedly, the levels of marine species were also significantly reduced during the spring of 2020, which was attributed to a lower contribution of vehicle-induced resuspension of sea-salt particles deposited on the road. Among secondary inorganic ions, nitrated exhibited the highest decrease due to the drop in NO_x emissions from traffic.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

We thank the Elche City Hall for allowing access to their facilities and the Elche Traffic Office for supplying data. This work was supported by the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities (COSMOS Project, ref. RTI2018-098639-B-I00). A. Clemente thanks the Spanish Ministry of Education for a predoctoral grant (FPU18/00081). The authors would also like to thank ACTRIS-Spain network (CGL2017-90884-REDT).

References

- Almeida, S.M., Manousakas, M., Diapouli, E., Kertesz, Z., Samek, L., Hristova, E., Šega, K., Padilla Alvarez, R., Belis, C.A., Eleftheriadis, K., 2020. Ambient particulate matter source apportionment using receptor modelling in European and Central Asia urban areas. *Atmos. Environ.* 266, 115199.
- Altuwayjiri, A., Soleimanian, E., Moroni, S., Palomba, P., Borgini, A., De Marco, C., Ruprecht, A.A., 2021. The impact of stay-home policies during Coronavirus-19 pandemic on the chemical and toxicological characteristics of ambient PM_{2.5} in the metropolitan area of Milan, Italy. *Sci. Total Environ.* 758, 143582.
- Baldasano, J.M., 2020. COVID-19 lockdown effects on air quality by NO₂ in the cities of Barcelona (Spain). *Sci. Total Environ.* 741, 140353.
- Castro, L.M., Pio, C.A., Harrison, R.M., Smith, D.J.T., 1999. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmos. Environ.* 33, 2771–2871.
- Chiari, M., Yubero, E., Calzolari, G., Lucarelli, F., Crespo, J., Galindo, N., Nicolás, J.F., Giannoni, M., Nava, S., 2018. Comparison of PIXE and XRF analysis of airborne particulate matter samples collected on Teflon and quartz fibre filters. *Nucl. Instrum. Methods B* 417, 128–132.
- Collivignarelli, M.C., Abbà, A., Bertanza, G., Pedrazzani, R., Ricciardi, P., Cavernale Miino, M., 2020. Lockdown for CoVid-2019 in Milan: what are the effects on air quality? *Sci. Total Environ.* 732, 139280.
- Donzelli, G., Cioni, L., Cancellieri, M., Llopis Morales, A., Morales Suárez-Varela, M.M., 2020. Relations between air quality and Covid-19 lockdown measures in Valencia, Spain. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 18, 2296.
- Donzelli, G., Cioni, L., Cancellieri, M., Llopis Morales, A., Morales Suárez-Varela, M.M., 2021. The effect of the Covid-19 lockdown on air quality in three Italian medium-sized cities. *Atmosphere* 11, 1118.
- EEA, 2020. Air Quality in Europe – 2020 Report. EEA report No 09/220.

- Elshorbany, Y.F., Kapper, H.C., Ziemke, J.R., Parr, S.A., 2021. The status of air quality in the United States during the COVID-19 pandemic: a remote sensing perspective. *Rem. Sens.* 13, 369.
- Evangeliou, N., Platt, S.M., Eckhardt, S., Lund Myhre, C., Laj, P., Alados-Arboledas, L., Backman, J., Brem, B.T., Fiebig, M., Flentje, A., Marinoni, A., Pandolfi, M., Yuse-Diez, J., Prats, N., Putaud, J.P., Sellegri, K., Sorribas, M., Eleftheriadis, K., Vratolis, S., Wiedensohler, A., Stohl, A., 2021. Changes in black carbon emissions over Europe due to COVID-19 lockdowns. *Atmos. Chem. Phys.* 21, 2675–2692.
- Filonchik, M., Hurynovich, V., Yan, H., 2021. Impact of Covid-19 lockdown on air quality in the Poland, eastern Europe. *Environ. Res.* 198, 110454.
- Filonchik, M., Peterson, M., 2020. Air quality changes in Shanghai, China, and the surrounding urban agglomeration during the COVID-19 lockdown. *J. Geovis. Spat. Anal.* 4, 22.
- Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., van der Gon, H.D., Faccini, M.C., Fowler, D., Koren, I., Langford, B., Lohmann, U., Nemitz, E., Pandis, S., Riipinen, I., Rudich, Y., Schaap, M., Slowik, J.G., Spracklen, D.V., Vignati, E., Wild, M., Williams, M., Giarloni, S., 2015. Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 8217–8299.
- Galindo, N., Gil-Moltó, J., Varea, M., Chofre, C., Yubero, E., 2013. Seasonal and interannual trends in PM levels and associated inorganic ions in southeastern Spain. *Microchem. J.* 110, 81–88.
- Galindo, N., Varea, M., Gil-Moltó, J., Yubero, E., 2016. BTX in urban areas of eastern Spain: a focus on time variations and sources. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 18267–18276.
- Galindo, N., Yubero, E., 2017. Day-night variability of water-soluble ions in PM₁₀ samples at a traffic site in southeastern Spain. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 805–812.
- Galindo, N., Yubero, Nicolás, J.F., Varea, M., Crespo, J., 2018. Characterization of metals in PM₁ and PM₁₀ and health risk evaluation at an urban site in the western Mediterranean. *Chemosphere* 201, 243–250.
- Galindo, N., Yubero, E., Clemente, A., Nicolás, J.F., Navarro-Selma, B., Crespo, J., 2019. Insights into the origin and evolution of carbonaceous aerosols in a Mediterranean urban environment. *Chemosphere* 235, 636–642.
- 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., Clemente, A., Yubero, E., Nicolás, J.F., Crespo, J., 2021. PM₁₀ chemical composition at a residential site in the western Mediterranean: estimation of the contribution of biomass burning from levoglucosan and its isomers. *Environ. Res.* 196, 110394.
- Goel, V., Hazarika, N., Kumar, M., Singh, V., Thamban, N.M., Tripathi, S.N., 2021. Variations in Black Carbon concentration and sources during COVID19 lockdown in Delhi. *Chemosphere* 270, 129435.
- Gualtieri, G., Brilli, L., Carotenuto, F., Vagnoli, C., Zaldei, A., Gioli, B., 2020. Quantifying road traffic impact on air quality in urban areas: a Covid19-induced lockdown analysis in Italy. *Environ. Pollut.* 267, 115682.
- Guevara, M., 2016. Emissions of primary particulate matter. In: Hester, R.E., Harrison, R. M., Querol, X. (Eds.), *Airborne Particulate Matter: Sources, Atmospheric Processes and Health. Issues in Environmental Science and Technology.* No. 42.
- Jianxin, C., Hui, H., Feifei, W., Mi, Z., Ting, Z., Shincheng, Y., Ruoqiao, B., Nan, C., Ke, X., Hao, H., 2021. Air quality characteristics in Wuhan (China) during the 2020 COVID-19 pandemic. *Environ. Res.* 195, 110879.
- Jiménez, J.L., 2016. Concluding remarks: faraday Discussion on chemistry in the urban atmosphere. *Faraday Discuss* 189, 661–667.
- Jones, A.M., Harrison, R.M., 2005. Interpretation of particulate elemental and organic carbon concentrations at rural, urban and kerbside sites. *Atmos. Environ.* 39, 7114–7126.
- Kan, H., 2017. The smaller, the worse? *Lancet Planet. Health* 1, e210–e211.
- Klejnowski, K., Janoszka, K., Czaplicka, M., 2017. Characterization and seasonal variations of organic and elemental carbon and levoglucosan in PM₁₀ in Krynica Zdroj, Poland. *Atmosphere* 8, 190.
- Kroll, J.H., Heald, C.L., Cappa, C.D., Farmer, D.K., Fry, J.L., Murphy, J.G., Steiner, A.L., 2020. The complex chemical effect of COVID-19 shutdowns on air quality. *Nat. Chem.* 12, 777–779.
- Lawrence, S., Sokhi, R., Ravindra, K., Mao, H., Douglas Prain, H., Bull, I.D., 2013. Source apportionment of traffic emissions of particulate matter using tunnel measurements. *Atmos. Environ.* 77, 548–557.
- Lee, B.P., Li, Y.J., Yu, J.Z., Loui, P.K.K., Chan, C.K., 2015. Characteristics of submicron particulate matter at the urban roadside in downtown Hong Kong—overview of 4 months of continuous high-resolution aerosol mass spectrometer measurements. *J. Geophys. Res. Atmos.* 120, 7040–7058.
- Liu, T., Wang, X., Hu, J., Wang, Q., An, J., Gong, K., Sun, J., Li, L., Qin, M., Li, J., Tian, J., Huang, Y., Liao, H., Zhou, M., Hu, Q., Yan, R., Wang, H., Huang, C., 2020. Driving forces of changes in air quality during the COVID-19 lockdown period in the Yangtze River Delta Region, China. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 7, 779–786.
- Lu, X., Qin, M., Shen, L., Duan, J., Liang, S., Fang, W., Liu, J., Liu, W., 2017. Ambient BTX observation nearby main roads in Hefei during summer time. *Aerosol Air. Qual. Res.* 17, 933–943.
- Manchanda, C., Kumar, M., Singh, V., Faisal, M., Hazarika, N., Shukla, A., Lalchandani, V., Goel, V., Thamban, N., Ganguly, D., Tripathi, S.N., 2021. Variation in chemical composition and sources of PM_{2.5} during the COVID-19 lockdown in Delhi. *Environ. Int.* 153, 106541.
- Mazzuca, G.M., Ren, X., Loughner, C.P., Estes, M., Crawford, J.H., Pickering, K.E., Weinheimer, A.J., Dickerson, R.R., 2016. Ozone production and its sensitivity to NO_x and VOCs: results from the DISCOVER-AQ field experiment, Houston 2013. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 14463–14474.
- Meng, J., Li, Z., Zhou, R., Chen, M., Li, Y., Yi, Y., Ding, Z., Li, H., Yan, L., Hou, Z., Wang, G., 2021. Enhanced photochemical formation of secondary organic aerosols during the COVID-19 lockdown in Northern China. *Sci. Total Environ.* 758, 143790.
- Menut, L., Bessagnet, B., Siour, G., Mailler, S., Pennel, R., Cholakian, A., 2020. Impact of lockdown measures to combat Covid-19 on air quality over western Europe. *Sci. Total Environ.* 741, 140426.
- Nicolás, J., Lucarelli, F., Galindo, N., Yubero, E., Crespo, J., Calzolari, G., Nava, S., 2020. Impact of traffic flows and meteorological events on the hourly elemental composition of fine and coarse particles at an urban site. *Aerosol Air Qual. Res.* 20, 991–1001.
- Pinder, R.W., Adams, P.J., Pandis, S.N., 2007. Ammonia emission controls as a cost-effective strategy for reducing atmospheric particulate matter in the Eastern United States. *Environ. Sci. Technol.* 41, 380–386.
- Piscitello, A., Bianco, C., Casasso, A., Sethi, R., 2021. Non-exhaust traffic emissions: sources, characterization, and mitigation measures. *Sci. Total Environ.* 766, 144440.
- Ram, K., Sarin, M.M., Tripathi, S.N., 2012. Temporal trends in atmospheric PM_{2.5}, PM₁₀, elemental carbon, organic carbon, water-soluble organic carbon, and optical properties: impact of biomass burning emissions in the Indo-Gangetic Plain. *Environ. Sci. Technol.* 46, 686–695.
- Reizer, M., Juda-Rezler, K., 2016. Explaining the high PM₁₀ concentrations observed in Polish urban areas. *Air Qual. Atmos. Health* 9, 517–531.
- Sbai, S.E., Mejjad, N., Norelyaqine, A., Bentayeb, B., 2021. Air quality change during the COVID-19 pandemic lockdown over the Auvergne-Rhône-Alpes region, France. *Air Qual. Atmos. Health* (in press).
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*, third ed. John Wiley & Sons.
- Turpin, B.J., Huntzicker, J.J., 1995. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmos. Environ.* 29, 3527–3544.
- Viatte, C., Petit, J.E., Yamanouchi, S., Van Damme, M., Doucerain, C., Germain-Piaulenne, E., Gros, V., Favez, O., Clarisse, L., Coheur, P.F., Strong, K., Clerbaux, C., 2021. Ammonia and PM_{2.5} air pollution in Paris during the 2020 COVID lockdown. *Atmosphere* 12, 160.
- Visser, S., Slowik, J.G., Furger, M., Zotter, P., Bukowiecki, N., Canonaco, F., Flechsig, U., Appel, K., Green, D.C., Tremper, A.H., Young, D.E., Williams, P.I., Allan, J.D., Coe, H., Williams, L.R., Mohr, C., Xu, L., Ng, N.L., Nemitz, E., Barlow, J.F., Halios, C. H., Fleming, Z.L., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2015. Advanced source apportionment of size-resolved trace elements at multiple sites in London during Winter. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 11291–11309.
- Wang, S., Nan, J., Shi, C., Fu, Q., Gao, S., Wang, D., Cui, H., Saiz-Lopez, A., Zhou, B., 2015. Atmospheric ammonia and its impacts on regional air quality over the megacity of Shanghai, China. *Sci. Rep.* 5, 15842.
- Wang, H., Miao, Q., Shen, L., Yang, Q., Wu, Y., Wei, H., Yin, Y., Zhao, T., Zhu, B., Lu, W., 2021. Characterization of the aerosol chemical composition during the COVID-19 lockdown period in Suzhou in the Yangtze River Delta, China. *J. Environ. Sci.* 102, 110–122.
- Wyche, K.P., Nichols, M., Parfitt, H., Beckett, P., Gregg, D.J., Smallbone, K.L., Monks, P. S., 2021. Changes in ambient air quality and atmospheric composition and reactivity in the South East of the UK as a result of the COVID-19 lockdown. *Sci. Total Environ.* 755, 142526.
- Yubero, E., Galindo, N., Nicolás, J.F., Crespo, J., Calzolari, G., Lucarelli, F., 2015. Temporal variations of PM₁ major components in an urban street canyon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 13328–13335.



Sensitivity of PM₁₀ oxidative potential to aerosol chemical composition at a Mediterranean urban site: ascorbic acid versus dithiothreitol measurements

Á. Clemente¹ · J. Gil-Moltó¹ · E. Yubero¹ · N. Juárez¹ · J. F. Nicolás¹ · J. Crespo¹ · N. Galindo¹

Received: 21 December 2022 / Accepted: 24 February 2023
© The Author(s) 2023

Abstract

The oxidative potential (OP) of PM₁₀ daily samples collected at a traffic site in southeastern Spain during summer and winter was assessed by two acellular assays: the ascorbic acid (AA) and dithiothreitol (DTT) methods. Although PM₁₀ levels were similar during both periods, OP values (expressed in nmol min⁻¹ m⁻³) showed a defined seasonal trend. The AA activity was higher in summer than in winter, whereas the DTT reactivity exhibited an opposite seasonal pattern. Both assays were sensitive to different PM₁₀ components, as shown by the results of the linear correlation analysis. Moreover, the relationship between OP values and PM₁₀ chemical species was not the same during summer and winter, indicating that particle toxicity is associated with different sources during the warm and cold seasons. When OP values were expressed on a mass basis (nmol min⁻¹ µg⁻¹), lower correlation coefficients with PM₁₀ chemical species were generally obtained compared to volume-normalized activities. These outcomes suggest that only some specific components have a significant intrinsic oxidative potential.

Keywords PM₁₀, Oxidative potential · Chemical components · Seasonal variations · Correlation analysis

Introduction

Exposure to airborne particulate matter (PM) has been unequivocally linked to various adverse effects on human health, including cardiopulmonary and cerebrovascular diseases, lung cancer, aggravated allergies, and birth defects (Bodor et al. 2022; Contini et al. 2021; Zhang et al. 2022). The severity of the health outcomes depend upon particle size and chemical composition (Kim et al. 2015). Most of the particle mass comprises low toxicity components such as ammonium sulfate and nitrate, sodium chloride, and mineral dust (Ayres et al. 2008). In contrast, low levels of components such as transition metals and water-soluble organic compounds can induce severe health effects since they are potent oxidants, i.e., are able to generate excessive reactive oxygen species (ROS) (Borm et al. 2007; Saffari et al. 2014).

Oxidative stress results when the generation of ROS exceeds the available antioxidant defenses and can cause different biological processes such as inflammation and cell damage (Andrés Juan et al. 2021; Lodovici and Bigagli 2011). The oxidative potential (OP) is a measure of the capacity of PM to oxidize target molecules and is considered a better metric of PM toxicity than PM mass alone (Calas et al. 2018; Molina et al. 2020). Recent works have shown that cytotoxic and ecotoxic effects measured using in vitro tests depend on PM chemical composition rather than on mass concentrations, and that cytotoxicity is correlated with acellular OP measurements, although the strength of the correlation may display seasonal and site-to-site variations (Guascito et al. 2023; Lionetto et al. 2019).

Among the methods developed to measure the OP in PM samples, the dithiothreitol (DTT) and ascorbic acid (AA) acellular assays are widely used. These assays have the advantages of being fast and using low-cost spectrophotometric measurements (Bates et al. 2019; Pietrogrande et al. 2019). OP is assessed from the consumption rate of AA (OP^{AA}), used as proxy of endogenous antioxidant species, or the depletion of DTT (OP^{DTT}), a reductant surrogate, in PM extracts (Gao et al. 2020). Different OP methods are

✉ N. Galindo
ngalindo@umh.es

¹ Atmospheric Pollution Laboratory (LCA), Department of Applied Physics, Miguel Hernández University, Avenida de La Universidad S/N, 03202 Elche, Spain

sensitive to different PM chemical components. In general, OP^{AA} is especially sensitive to metals such as copper and iron (Bates et al. 2019; Janssen et al. 2014; Massimi et al. 2020), while OP^{DTT} is more responsive to copper, manganese, and organic species (Bates et al. 2019; Fang et al. 2016; Visentin et al. 2016). In spite of this, responses of OP assays to the chemical composition of PM vary significantly depending on the sampling site and season of the year (Fang et al. 2016; Gao et al. 2020).

This study is aimed at assessing the seasonal variability of OP^{AA} and OP^{DTT} in PM₁₀ samples collected at a typical Mediterranean urban site, as well as examining the sensitivity of both assays to different PM chemical species in order to provide insights into the influence of chemical composition on PM toxicity.

Materials and methods

Sampling site and PM₁₀ measurements

PM₁₀ samples were collected for 24 h, three times a week, in the city center of Elche (southeastern Spain, less than 15 km from the Mediterranean coast). The sampling site was located on the first floor of a building on one side of a 7-m-wide street. A Derenda 3.1 low volume sampler (2.3 m³ h⁻¹) with a PM₁₀ inlet was used for sample collection onto quartz fiber filters. The sampling period was from December 2020 to February 2021 (winter) and from June to August 2021 (summer). A total of 30 PM₁₀ samples per season were analyzed to determine the chemical composition and oxidative potential.

Gravimetric mass was measured using an Ohaus AP250D analytical balance. Filters were weighed after a 24-h conditioning at 20 ± 1°C and 50 ± 5% relative humidity. More details on the sampling site and the measurement procedure can be found in Galindo et al. (2018a) and Clemente et al. (2022).

Chemical composition analysis

Energy dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF) was used to determine the elemental composition of PM₁₀ samples by means of an ARL Quant'x Spectrometer (Thermo Fisher Scientific, UK) with a Si(Li) detector. A detailed description of the analytical technique can be found elsewhere (Chiari et al. 2017).

After the elemental analysis, 1.5 cm² of each filter was used to determine elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) concentrations by means of a thermal-optical transmission (TOT) analyzer (Sunset Laboratory, Inc.) using the EUSAAR-2 protocol.

Separate portions of each filter were extracted ultrasonically with ultrapure water and analyzed by ion chromatography (1/2 of each filter—1.5 cm²) and high-performance anion-exchange chromatography coupled with pulsed amperometric detection (1/4 of each filter) to determine major ions (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, K⁺, and Ca²⁺) and levoglucosan, respectively. The analytical methods used for the determination of anions and cations are described in Galindo et al. (2018b).

The analysis of levoglucosan was performed by means of a Thermo Scientific Dionex Integrion system equipped with an electrochemical detector and a Dionex Carbopac PA10 analytical column (250 × 4 mm). NaOH was used as a carrier solvent at a flow rate of 0.5 ml min⁻¹. The gradient was: 18 mM (0–2 min), 200 mM (2–9 min; column cleaning), 18 mM (9–29 min; equilibration). For the amperometric detection, a gold working electrode was used.

Oxidative potential assays

A quarter of each filter was extracted with 7 mL of ultrapure water for 30 min in an ultrasonic bath. Extracts were then filtered using nylon syringe filters (0.45 μm) to remove insoluble material and analyzed by both the DTT and AA acellular methods.

In the AA assay, aliquots of 1.5 mL of the sample extracts were incubated with 1.35 mL of 0.1 M potassium phosphate buffer (pH 7.4) and 150 μL of 2 mM AA at 37°C. After the addition of ascorbic acid, the absorption at 265 nm was measured at known time intervals to determine the rate of AA depletion.

For the DTT assay, a similar procedure to that described in Massimi et al. (2020) was applied. Three aliquots of 0.45 mL of the extracts were incubated at 37°C with 90 μL of 0.1 M potassium phosphate buffer (pH 7.4) and 60 μL of 1 mM DTT. After an incubation period of 15, 25, and 35 min, respectively, 0.5 mL of trichloroacetic acid (10% w/v) were added to each one of the aliquots to stop the reaction. Then, 2 mL of Tris–EDTA (0.4 M Tris with 20 mM EDTA) and 50 μL of 10 mM 5,5'-dithiobis-2-nitrobenzoic acid (DTNB) were added to the mixture and the absorbance of the solution was recorded at 412 nm.

In both methods, the initial concentration of the antioxidant was 100 nmol mL⁻¹. Blank filters were analyzed following the same procedures as those of PM₁₀ samples. All assays were run in duplicate. OP^{AA} and OP^{DTT} values normalized per cubic meter (nmol min⁻¹ m⁻³), representative of human exposure, were calculated from AA and DTT depletion rates, respectively. Mass normalized OP activities (nmol min⁻¹ μg⁻¹) were also determined.

Results and discussion

Seasonal variability of the oxidative potential

Seasonal and average OP and PM₁₀ values measured in Elche during the study period are presented in Table 1. Figure 1 displays time series of PM₁₀ levels and OP activities during the summer and winter campaigns. Mean concentrations of PM₁₀ chemical components during the cold and warm seasons are reported in Table S1 of the Supplementary Material.

PM₁₀ concentrations were similar during winter and summer, as previously reported for the same sampling site (Galindo et al. 2020). The temporal variability of PM levels mainly depends on emissions from sources and meteorological conditions. During summer, the stronger solar radiation

results in a higher formation of secondary aerosols by photochemical reactions. Besides, the lower rainfall favors local resuspension of road dust particles. In contrast, the poor dispersion conditions and lower temperatures during the cold season promote the accumulation of pollutants emitted by local sources and the condensation of semi-volatile species to the aerosol phase, respectively. The above factors, which are common in the Mediterranean region, may explain the absence of a clear seasonal trend during the measurement period. On the other hand, the influence of sources such as biomass burning, which contribute to higher winter PM₁₀ concentrations at other locations (e.g., Borlaza et al. 2021), is low in the study area (Galindo et al. 2021).

PM₁₀ average levels found in the present study were slightly lower than those previously measured at the same site ($\sim 28 \mu\text{g m}^{-3}$ during both summer and winter, Galindo et al. 2020). A possible reason for this outcome is that during the sampling period some restrictive measures due to the COVID-19 pandemic were still in place. Therefore, the results of the OP assays could have been affected by a certain reduction in anthropogenic emissions during the measurement period.

OP average values, especially for the AA assay, were higher than those registered at a suburban site in the central Mediterranean (OP^{DTT} = 0.24 nmol min⁻¹ m⁻³, OP^{AA} = 0.29 nmol min⁻¹ m⁻³; Pietrogrande et al. 2018), despite the average PM₁₀ concentration at this location being greater ($33 \mu\text{g m}^{-3}$) than that measured in Elche. In contrast, the OP values obtained in the present work were significantly lower than those reported for the city of Chamonix (French Alps; Calas et al. 2018), where average PM₁₀ levels in winter were similar to the values found in this study ($29 \mu\text{g m}^{-3}$) while the average concentration during the warm season ($10 \mu\text{g m}^{-3}$) was less than half that observed in Elche. These results suggest, as indicated in previous works (Lionetto et al. 2019), that PM mass alone cannot

Table 1 PM₁₀ concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) and OP values (nmol min⁻¹ m⁻³) averaged for the whole period, summer and winter (\pm standard deviation). Mean values for some meteorological parameters are also included

	Mean	Winter	Summer	% Difference ^a
PM ₁₀	25.3 ± 8.3	24.2 ± 9.9	26.5 ± 6.2	9.5
*OP ^{AA}	0.91 ± 0.51	0.71 ± 0.50	1.12 ± 0.42	57.7
*OP ^{DTT}	0.34 ± 0.16	0.40 ± 0.18	0.28 ± 0.09	-30.0
*T (°C)	19.9 ± 6.7	13.9 ± 3.4	26.0 ± 2.1	46.5
*Solar rad. (W m ⁻²)	178 ± 96	104 ± 35	253 ± 79	59.9
*RH (%)	71 ± 14	67 ± 16	75 ± 11	10.7

*Differences between summer and winter averages were statistically significant (Student's *t*-test, $p < 0.05$).

^aPercentage difference between summer and winter values were calculated as follows: Difference (%) = [(summer average - winter average)/winter average] × 100.

Fig. 1 Daily variability of PM₁₀, OP^{AA}, and OP^{DTT} during winter and summer

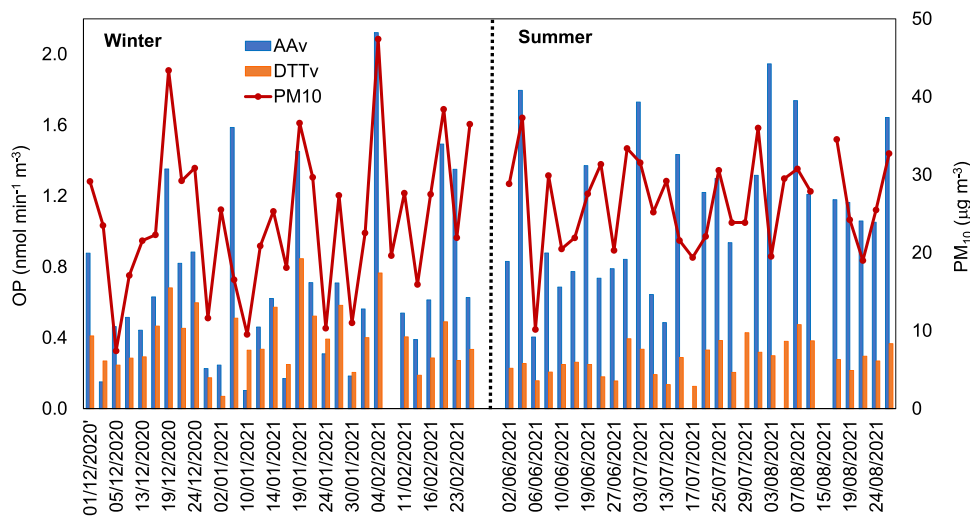


Table 2 Pearson correlation coefficients among OP values and PM₁₀ concentrations

	PM ₁₀		
	Whole period	Winter	Summer
OP ^{AA}	0.59	0.69	0.37
OP ^{DTT}	0.49	0.68	0.38

adequately assess aerosol toxicity. In fact, at the sampling site in Elche moderate correlations of PM₁₀ concentrations with OP^{AA} and OP^{DTT} were found (Table 2), contrary to the results of other studies (Calas et al. 2018, $r > 0.8$ for both assays; Janssen et al. 2014, $r = 0.75$ for OP^{DTT}). Correlations were stronger in winter ($r \approx 0.68$) than in summer ($r \approx 0.38$) for both assays, in line with previous research (Calas et al. 2018; Campbell et al. 2021; Perrone et al. 2019). This might be explained by higher collinearity between concentrations of PM₁₀ components and overall PM₁₀ mass concentrations during winter (data not shown) likely due to meteorological conditions.

The DTT reactivity was found to be higher during the cold season, while AA activity showed an opposite seasonal trend, with lower levels in winter than in summer. An equivalent seasonal variability has been observed in previous studies (Fang et al. 2016) and has been attributed to differences in the sources for OP^{AA} and OP^{DTT}. However, these results contrast with those obtained in other works. For instance, Calas et al. (2018), Campbell et al. (2021), and Borlaza et al. (2021) reported higher OP values during winter for both the AA and DTT assays due to the larger contribution of PM components from biomass burning emissions. Giannossa et al. (2022) also obtained a higher OP^{DTT} in PM_{2.5} during wintertime, which they attributed to the association of the DTT activity with local combustion sources (biomass burning and traffic) that likely have a greater influence on the DTT than the AA response. On the other hand, Pietrogrande et al. (2018) found similar values during the cold and warm periods for both assays. The differences between the seasonal behavior of OP values among different locations could be attributed to the inter site variability in the concentrations of PM redox-active species (Pietrogrande et al. 2018). However, it should also be considered that synergistic and antagonistic interactions between PM components may affect OP values (Borlaza et al. 2021; Pietrogrande et al. 2022) and that these interactions depend on the aerosol chemical composition, which is characteristic of the monitoring site. It is interesting to point out that both the OP^{AA} and OP^{DTT} were more variable during winter than summer, similarly to previous studies (Calas et al. 2018).

As expected considering their opposite seasonal cycle, OP^{AA} and OP^{DTT} were poorly correlated ($r = 0.4$). However, when correlations were analyzed separately for the

cold and warm periods, better correlation coefficients were found (Fig. 2). This may be related to differences in the PM₁₀ chemical composition during summer and winter.

Correlation of the oxidative potential with PM₁₀ chemical components

In order to gain insights into the possible sources for OP^{AA} and OP^{DTT}, a correlation analysis between both assays and the chemical species analyzed in PM₁₀ was performed. The relationship between OP values and chemical components was assessed on the basis of linear regressions (Pearson's r). The results for the winter and summer seasons are presented in Table 3. Correlations were considered high for $r \geq 0.7$ and moderate for r between 0.45 and 0.70, according to the criteria of previous works (Calas et al. 2018; Farahani et al. 2022; Janssen et al. 2014).

OP^{AA} showed strong correlations with nitrate, sulfate, and oxalate during winter and with copper during the warm season. High correlation coefficients between AA measurements and Cu concentrations have been reported in many previous works (Fang et al. 2016; Janssen et al. 2014; Pietrogrande et al. 2018; Visentin et al. 2016). Since particulate Cu in urban environments is primarily associated with break wear emissions, this result points to traffic as a major source for OP^{AA} (Fang et al. 2016). A possible reason for the higher correlation coefficient observed in Elche during summer could be due to larger sulfate levels during this season (average SO₄²⁻ concentrations were 1.21 and 2.67 $\mu\text{g m}^{-3}$ during winter and summer, respectively). According to a study by Fang et al. (2017), high sulfate levels produce highly acidic

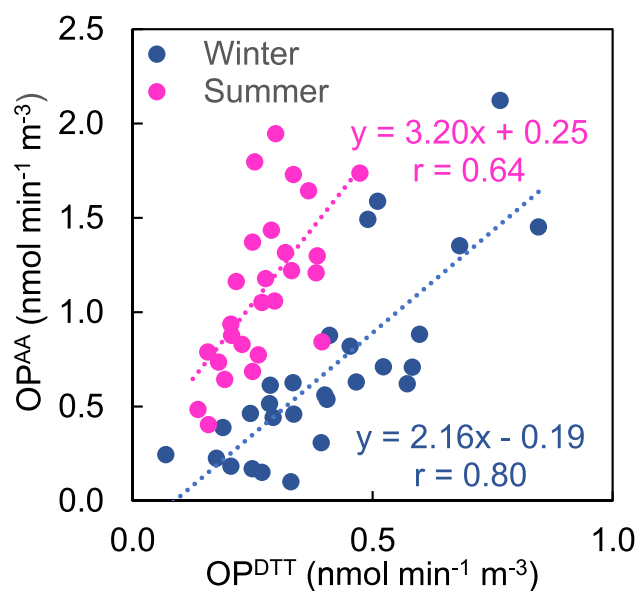
**Fig. 2** Relationship between OP^{AA} and OP^{DTT} during winter and summer

Table 3 Pearson correlation coefficients among OP measurements and PM₁₀ chemical components

	OP ^{AA}		OP ^{DTT}	
	Winter	Summer	Winter	Summer
K	0.51	0.18	0.80	0.39
Ti	0.52	-0.18	0.55	0.31
Mn	0.20	0.30	0.45	0.07
Fe	0.35	0.27	0.71	0.41
Cu	0.35	0.78	0.69	0.47
Zn	0.37	-0.19	0.72	-0.42
Cl ⁻	0.03	-0.09	-0.06	-0.25
NO ₃ ⁻	0.83	0.35	0.66	0.48
SO ₄ ²⁻	0.73	0.43	0.71	0.59
C ₂ O ₄ ²⁻	0.76	0.45	0.69	0.73
Na ⁺	0.13	0.08	-0.03	0.02
NH ₄ ⁺	0.25	0.38	0.05	0.44
K ⁺	0.58	0.09	0.79	0.25
Mg ²⁺	0.39	0.24	0.25	0.21
Ca ²⁺	0.50	-0.06	0.52	0.18
OC	0.53	0.30	0.80	-0.16
EC	0.42	0.02	0.67	0.03
Levoglucosan	0.30	-0.37	0.63	-0.51

Correlation coefficients higher than 0.7 are marked in bold.

conditions, favoring the dissolution of primary transition metals and contributing to OP levels. However, this hypothesis cannot be confirmed with our dataset because we have total Cu concentrations and not water-soluble Cu.

The elevated correlations between secondary species and OP^{AA} during winter differ from the outcomes of some previous works (Fang et al. 2016; Janssen et al. 2014) and cannot be explained on the basis of their toxicity, since there are no evidences of an association between components such as sulfate or nitrate and health effects (Ayres et al. 2008; Cassee et al. 2013). Therefore, these results may indicate a significant contribution of secondary processes to OP^{AA} during the cold season. The association between secondary aerosols and OP^{AA} measurements has been previously established by Fang et al. (2016). Indeed, they identified secondary processes as a major source for OP^{AA} in southeastern US, contributing 56% to the measured values. In contrast, other studies have found that biomass burning is a primary source for OP^{AA} (Borlaza et al. 2021). In the present study, OP^{AA} showed low *r* values with levoglucosan, considered as a reliable tracer of biomass burning (Vincenti et al. 2022), suggesting a limited contribution from this source to OP^{AA}. This is not unexpected, given that biomass burning accounts for a small percentage of PM₁₀ mass concentrations in the study area, as already mentioned.

The DTT assay was sensitive to more PM₁₀ components than the AA method, as described in some studies

(Fang et al. 2016), particularly during winter. Good correlations were found with non-exhaust (K, Fe, Cu, and Zn) and exhaust (EC and OC) traffic tracers, and with secondary components (NO₃⁻, SO₄²⁻, and C₂O₄²⁻). OP^{DTT} was also moderately correlated with levoglucosan and highly correlated with soluble potassium (K⁺) during the cold season, pointing to a significant influence of biomass burning emissions on the DTT activity. This is consistent with many previous findings showing that biomass burning is an important source for OP^{DTT} in winter (Bates et al. 2019; Borlaza et al. 2021; Calas et al. 2018; Fang et al. 2016; Giannossa et al. 2022).

The relationship between OP^{DTT} measurements and metallic elements (such as Fe, Cu, and Zn), derived mainly from vehicle wear (tires, brakes, discs...), has been established in a number of previously published works (Bates et al. 2019; Calas et al. 2018; Charrier and Anastasio 2012; Fang et al. 2016; Visentin et al. 2016). Transition metals induce DTT oxidation due to their ability to generate ROS, like H₂O₂ or even HO· radicals, by Fenton reactions (Bates et al. 2019; Charrier and Anastasio 2012; Jiang et al. 2019).

The organic fraction, associated with road traffic and biomass burning emissions, has also been identified as a primary contributor to the DTT activity (Cheng et al. 2021; Fang et al. 2016), especially catalytic redox-active compounds like quinones and water-soluble organic carbon (Bates et al. 2019; Charrier and Anastasio 2012; Jiang et al. 2019; Rao et al. 2020). The statistically significant correlations found in the present study between OP^{DTT} and levoglucosan (*p*-value < 0.01), as well as K⁺, point to a certain contribution from biomass burning to the DTT activity during the cold season, as already mentioned.

Secondary inorganic ions (namely sulfate and nitrate) are inactive in the DTT assay (Rao et al. 2020). Despite this, OP^{DTT} was strongly correlated with these species during the cold season. Previous research has also found an association between DTT measurements and secondary inorganic components (Cheng et al. 2021; Fang et al. 2016; Verma et al. 2009). These outcomes could be explained considering these components as indicators of secondary processes (Fang et al. 2016; Verma et al. 2009). Another possible reason for the correlation between the DTT activity and NO₃⁻ levels could be that nitrate precursors are primarily emitted from combustion sources such as traffic and biomass burning (Giannossa et al. 2022).

During summer, correlations between OP^{DTT} and chemical components were weaker than in winter, with the exception of oxalate, which probably indicates that the relative contribution of secondary processes to the DTT activity was higher during the warm season.

The above results suggest that OP^{DTT} could eventually be a better metric of the biological reactivity of PM than OP^{AA}, since it is sensitive to other PM₁₀ components besides

transition metals, such as OC and EC, that has been linked with adverse effects on human health (Molina et al. 2020). However, this is still an open issue that requires further research. Indeed, contrasting results have been reported in the literature. For instance, Cervellati et al. (2020) and Kelly et al. (2011) found that the AA assay is also sensitive to redox-active quinones, formed from the oxidation of aromatic compounds in the atmosphere. Instead, other works indicate that the DTT assay is the only method that has shown a positive association with specific health outcomes, while no relationship between the AA method and health effects has been established in human studies (Øvrevik 2019).

Intrinsic oxidative potential

The intrinsic values of the AA and DTT activities reflect the oxidative potential of PM₁₀ per unit mass (OP_m^{AA} and OP_m^{DTT}, respectively) and are expressed in units of nmol min⁻¹ µg⁻¹. Table 4 shows intrinsic OP values measured by both assays during the study period.

The values obtained by the two methods were larger than those found at a suburban site in southern Italy (OP_m^{AA} = 0.009 nmol min⁻¹ µg⁻¹, OP_m^{DTT} = 0.008 nmol min⁻¹ µg⁻¹; Pietrogrande et al. 2018). The average OP_m^{DTT} was also slightly higher than the values reported for the same PM fraction in Riyadh (Saudi Arabia; OP_m^{DTT} = 0.009 and 0.013 nmol min⁻¹ µg⁻¹ during dust and non-dust periods, respectively; Farahani et al. 2022). The intrinsic DTT activity was, however, significantly lower than the values measured for PM_{2.5} in more populated and polluted cities such as Milan (0.065 nmol min⁻¹ µg⁻¹), Athens (0.049 nmol min⁻¹ µg⁻¹) and Los Angeles (0.028 nmol min⁻¹ µg⁻¹) (Farahani et al. 2022), which indicates that atmospheric aerosols in these urban areas contain more toxic components.

A linear regression analysis between the intrinsic oxidative potential and the mass fraction of chemical components (amount of each component per unit mass of PM₁₀) was performed. The results differed from those obtained for volume-normalized OP values. OP_m^{AA} only showed a strong correlation with Cu during the summer season ($r=0.92$). On the other hand, OP_m^{DTT} was highly correlated with Cu ($r=0.70$) and oxalate ($r=0.64$) during summer, and with Cu

($r=0.75$) and OC ($r=0.77$) during the cold season. A moderate correlation coefficient was obtained between OP_m^{DTT} and levoglucosan in winter ($r=0.50$).

The differences in the results of the correlation analysis between mass-normalized and volume-normalized OP values could be due to two reasons: (1) although some PM₁₀ components may have a low capability to induce oxidative activity (i.e., they have a limited impact on the OP per unit mass), their higher atmospheric concentrations result in a greater contribution to volume-normalized OP values. For instance, OP_m^{AA} did not correlate with major secondary species (e.g., nitrate and sulfate), whereas volume-normalized OP^{AA} values showed a good correlation with these components during the summer season (see “Correlation of the oxidative potential with PM10 chemical components”). This could be attributed to the higher atmospheric concentrations of secondary species compared to other PM components (Table S1, Supplementary Material), which results in a greater overall exposure to redox-active secondary aerosols. Equivalent results were reported by Fang et al. (2016) for PM_{2.5} samples collected in Atlanta. For example, they found that traffic had a higher DTT intrinsic activity than biomass burning; however, biomass burning was the largest contributor to the volume-normalized DTT activity due to the strength of this source during the study period. (2) The larger oxidative potential of some species per unit mass may mask the capability of other PM₁₀ components to induce redox reactions (Farahani et al. 2022). For example, the greater potency of Cu on a per unit mass basis in generating redox activity for the AA assay compared to secondary ions or carbonaceous species may have led to low r values between AA and the mass fraction of these components.

Conclusions

The OP^{AA} and OP^{DTT} measured at an urban site in the western Mediterranean showed an opposite seasonal trend, although PM₁₀ concentrations were similar during the cold and warm seasons. AA activity was greater in summer compared to winter, while DTT activity was higher in winter than in summer. This is most likely due to the different sensitivity of both assays to PM₁₀ components and to seasonal changes in the chemical composition of PM₁₀ samples. In fact, the AA reactivity (expressed in nmol min⁻¹ m⁻³) was strongly correlated with Cu in summer and with secondary species (NO₃⁻, SO₄²⁻, and C₂O₄²⁻) during the cold season, while the DTT assay showed moderate-to-good correlation coefficients with a wide range of chemical components during winter, such as transition metals (Fe, Cu, Zn), secondary species (NO₃⁻, SO₄²⁻, and C₂O₄²⁻), and carbonaceous components (OC, EC, levoglucosan). These findings suggest

Table 4 OP values normalized by PM₁₀ mass (nmol min⁻¹ µg⁻¹) averaged for the whole period, summer and winter (± standard deviation)

	Mean	Winter	Summer
OP _m ^{AA}	0.036 ± 0.019	0.029 ± 0.018	0.043 ± 0.017
OP _m ^{DTT}	0.014 ± 0.007	0.018 ± 0.008	0.011 ± 0.004

*Differences between summer and winter averages were statistically significant (Student's t -test, $p < 0.05$).

that particles emitted from vehicular abrasion and secondary aerosols are the main contributors to the AA activity, whereas the OP^{DTT} is linked to combustion sources (traffic and biomass burning), non-exhaust vehicle emissions, and secondary processes. These results, which are in agreement with those of previous works, show that the DTT assay is sensitive to more PM₁₀ components than the AA method, including combustion-related compounds known by their particularly serious health effects. Therefore, the OP^{DTT} could be considered as a better proxy for assessing the eventual toxicity of atmospheric aerosols than the OP^{AA}. However, further research is needed to implement the use of the oxidative potential (either measured by one assay or as a combination of different assays) as an exposure metric for atmospheric PM in epidemiological studies.

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s11869-023-01332-1>.

Acknowledgements The authors would like to thank the ACTRIS-Spain network (CGL2017-90884-REDT), as well as the Elche City Hall for allowing access to their facilities. Á. Clemente thanks the Spanish Ministry of Education for a predoctoral grant (FPU18/00081).

Author contribution Conceptualization: E. Yubero, N. Galindo; investigation: Á. Clemente, J. Gil-Moltó, N. Juárez, N. Galindo; Funding acquisition: E. Yubero, N. Galindo; project administration: J. Crespo; visualization: Á. Clemente, J.F. Nicolás; supervision: J. Crespo, E. Yubero, N. Galindo; writing—original draft: Á. Clemente, N. Galindo. All authors commented on previous versions of the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

Funding Open Access funding provided thanks to the CRUE-CSIC agreement with Springer Nature. This work was supported by the Valencian Regional Government (Generalitat Valenciana, CIAICO/2021/280 research project) and by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and the “European Union NextGenerationEU/PRTR” (CAMBIO project, ref. TED2021-131336B-I00).

Data availability The datasets generated and analyzed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

Declarations

Ethics approval Not applicable.

Consent to participate Informed consent was obtained from all individual participants included in the study.

Consent for publication Consent to publish has been received from all participants.

Competing interests The authors declare no competing interests.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are

included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

- Andrés Juan C, Pérez de la Lastra JM, Plou FJ, Pérez-Lebeña E (2021) The chemistry of reactive oxygen species (ROS) revisited: outlining their role in biological macromolecules (DNA, lipids and proteins) and induced pathologies. *Int J Mol Sci* 22:4642
- Ayres JG, Borm P, Cassee FR, Castranova V, Donaldson K, Ghio A, Harrison RM, Hider R, Kelly F, Kooter IM, Marano F, Maynard RL, Mudway I, Nel A, Sioutas C, Smith S, Baeza-Squiban A, Cho A, Duggan S, Froines J (2008) Evaluating the toxicity of airborne particulate matter and nanoparticles by measuring oxidative stress potential – a workshop report and consensus statement. *Inhal Toxicol* 20:75–99
- Bates JT, Fang T, Verma V, Zeng L, Weber RJ, Tolbert PE, Abrams JY, Sarnat SE, Klein M, Mulholland JA, Russel AG (2019) Review of acellular assays of ambient particulate matter oxidative potential: methods and relationships with composition, sources, and health effects. *Environ Sci Technol* 53:4003–4019
- Bodor K, Szép R, Bodor Z (2022) The human health risk assessment of particulate air pollution (PM_{2.5} and PM₁₀) in Romania. *Toxicol Rep* 9:556–562
- Borlaza LJS, Weber S, Jaffrezo JL, Houdier S, Slama R, Rieux C, Albinet A, Micallef S, Trébluchon C, Uzu G (2021) Disparities in particulate matter (PM₁₀) origins and oxidative potential at a city scale (Grenoble, France) – Part 2: Sources of PM₁₀ oxidative potential using multiple linear regression analysis and the predictive applicability of multilayer perceptron neural network analysis. *Atmos Chem Phys* 21:9719–9739
- Borm PJA, Kelly F, Kunzli N, Schins RPF, Donaldson K (2007) Oxidant generation by particulate matter: from biologically effective dose to a promising, novel metric. *Occup Environ Med* 64:73–74
- Calas A, Uzu G, Kelly FJ, Houdier S, Martins JMF, Thomas F, Molton F, Charron A, Dusnter C, Oliete A, Jacob V, Besomes JL, Chevrier F, Jaffrezo JL (2018) Comparison between five acellular oxidative potential measurement assays performed with detailed chemistry on PM₁₀ samples from the city of Chamonix (France). *Atmos Chem Phys* 18:7863–7875
- Campbell SJ, Wolfer K, Westwood J, Zhang ZH, Bukowiecki N et al (2021) Atmospheric conditions and composition that influence PM_{2.5} oxidative potential in Beijing. *China Atmos Chem Phys* 21:5549–5573
- Cassee FR, Héroux ME, Gerlofs-Nijland ME, Kelly FJ (2013) Particulate matter beyond mass: recent health evidence on the role of fractions, chemical constituents and sources of emission. *Inhal Toxicol* 25:802–812
- Cervellati F, Benedusi M, Manarini F, Woodby B, Russo M, Valacchi G, Pietrogrande MC (2020) Proinflammatory properties and oxidative effects of atmospheric particle components in human keratinocytes. *Chemosphere* 240:124746
- Charrier JG, Anastasio C (2012) On dithiothreitol (DTT) as a measure of oxidative potential for ambient particles: evidence for the importance of soluble transition metals. *Atmos Chem Phys* 12:11317–11350
- Cheng Y, Ma Y, Dong B, Qiu X, Hu D (2021) Pollutants from primary sources dominate the oxidative potential of water-soluble PM_{2.5}

- in Hong Kong in terms of dithiothreitol (DTT) consumption and hydroxyl radical production. *J Hazard Mat* 405:124218
- Chiari M, Yubero E, Calzolari G, Lucarelli F, Crespo J, Galindo N, Nicolás JF, Giannoni M, Nava S (2017) Comparison of PIXE and XRF Analysis of Airborne Particulate Matter Samples Collected on Teflon and Quartz Fibre Filters. *Nucl Instrum Meth B* 417:128–132
- Clemente Á, Yubero E, Nicolás JF, Caballero S, Crespo J, Galindo N (2022) Changes in the concentration and composition of urban aerosols during the COVID-19 lockdown. *Environ Res* 203:111788
- Contini D, Lin YH, Häneninen O, Viana M (2021) Contribution of aerosol sources to health impacts. *Atmosphere* 12:730
- Fang T, Verma V, Bates JT, Abrams J, Klein M, Strickland MJ, Sarnat SE, Chang HH, Mulholland JA, Tolbert PE, Russel AG, Weber RJ (2016) Oxidative potential of ambient water-soluble PM_{2.5} in the southeastern United States: contrasts in sources and health associations between ascorbic acid (AA) and dithiothreitol (DTT) assays. *Atmos Chem Phys* 16:3865–3879
- Fang T, Guo H, Zeng L, Verma V, Nenes A, Weber RJ (2017) Highly acidic ambient particles, soluble metals, and oxidative potential: a link between sulfate and aerosol toxicity. *Environ Sci Technol* 51:2611–2620
- Farahani VJ, Altuwayjiri A, Pirhadi M, Verma V, Ruprecht AA, Diapouli E, Eleftheriadis K, Sioutas C (2022) The oxidative potential of particulate matter (PM) in different regions around the world and its relation to air pollution sources. *Environ Sci: Atmos* 2:076–1086
- Galindo N, Yubero E, Nicolás JF, Varea M, Crespo J (2018) Characterization of metals in PM₁ and PM₁₀ and health risk evaluation at an urban site in the western Mediterranean. *Chemosphere* 201:243–250
- Galindo N, Yubero E, Nicolás JF, Varea M, Clemente Á (2018) Day-night variability of PM₁₀ components at a Mediterranean urban site during winter. *Air Qual Atmos Health* 11:1251–1258
- Galindo N, Yubero E, Clemente Á, Nicolás JF, 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, Clemente Á, Yubero E, Nicolás JF, Crespo J (2021) PM₁₀ chemical composition at a residential site in the western mediterranean: estimation of the contribution of biomass burning from levoglucosan and its isomers. *Environ Res* 196:110394
- Gao D, Godri Pollitt KJ, Mulholland JA, Russell AG, Weber RJ (2020) Characterization and comparison of PM_{2.5} oxidative potential assessed by two acellular assays. *Atmos Chem Phys* 20:5197–5210
- Giannossa LC, Cesari D, Merico E, Dinoui A, Mangone A, Guscito MR, Contini D (2022) Inter-annual variability of source contributions to PM₁₀, PM_{2.5}, and oxidative potential in an urban background site in the central mediterranean. *J Environ Manage* 319:115752
- Guascito MR, Lionetto MG, Mazzota F, Conte M, Giordano ME, Caricato R, De Bartolomeo MR, Dinoui A, Cesari D, Merico E, Mazzotta L, Contini D (2023) Characterisation of the correlations between oxidative potential and in vitro biological effects of PM₁₀ at three sites in the central Mediterranean. *J Hazard Mat* 448:130872
- Janssen NAH, Yang A, Strak M, Steenhof M, Hellack H, Gerlofs-Nijland ME, Kuhlbusch T, Kelly F, Harrison R, Brunekreef B, Hoek G, Cassee F (2014) Oxidative potential of particulate matter collected at sites with different source characteristics. *Sci Total Environ* 472:572–581
- Jiang H, Ahmed CMS, Canchola A, Chen JY, Lin YH (2019) Use of dithiothreitol assay to evaluate the oxidative potential of atmospheric aerosols. *Atmosphere* 10:571
- Kelly F, Anderson HR, Armstrong B, Atkinson R, Barratt B, Beevers S, Derwent D, Green D, Mudway I, Wilkinson P (2011) The impact of the congestion charging scheme on air quality in London. Part 2. Analysis of the oxidative potential of particulate matter. *Res Rep - Health Eff Inst No* 155:73–144
- Kim KH, Kabri E, Kabir S (2015) A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environ Int* 74:136–143
- Lionetto MG, Guascito MR, Caricato R, Giordano MR, De Bartolomeo AR, Romano MP, Conte M, Dinoui A, Contini D (2019) Correlation of oxidative potential with ecotoxicological and cytotoxicological potential of PM₁₀ at an urban background site in Italy. *Atmosphere* 10:733
- Lodovici M, Bigagli E (2011) Oxidative stress and air pollution exposure. *J Toxicol* 2011:487074
- Massimi L, Ristorini M, Simonetti G, Frezzini MA, Astolfi ML, Canepari S (2020) Spatial mapping and size distribution of oxidative potential of particulate matter released by spatially disaggregated sources. *Environ Pollut* 266:115271
- Molina C, Toro R, Manzano CA, Canepari S, Massimi L, Leiva-Guzmán MA (2020) Airborne aerosols and human health: Leapfrogging from mass concentration to oxidative potential. *Atmosphere* 11:917
- Øvrevik J (2019) Oxidative Potential versus biological effects: a review on the relevance of cell-free/abiotic assays as predictors of toxicity from airborne particulate matter. *Int J Mol Sci* 20:4772
- Perrone MR, Bertoli I, Romano S, Russo M, Rispoli G, Pietrogrande MC (2019) PM_{2.5} and PM₁₀ oxidative potential at a Central Mediterranean Site: contrasts between dithiothreitol- and ascorbic acid-measured values in relation with particle size and chemical composition. *Atmos Environ* 210:143–155
- Pietrogrande MC, Perrone MR, Manarini F, Romano S, Udisti R, Becagli S (2018) PM₁₀ oxidative potential at a Central Mediterranean Site: association with chemical composition and meteorological parameters. *Atmos Environ* 188:97–111
- Pietrogrande MC, Russo M, Zagatti E (2019) Review of PM oxidative potential measured with acellular assays in urban and rural sites across Italy. *Atmosphere* 10:626
- Pietrogrande MC, Romanato L, Russo M (2022) Synergistic and antagonistic effects of aerosol components on its oxidative potential as predictor of particle toxicity. *Toxics* 10:196
- Rao L, Zhang L, Wang X, Xie T, Zhou S, Lu S, Liu X, Lu H, Xiao K, Wang W, Wang Q (2020) Oxidative potential induced by ambient particulate matters with acellular assays: a review. *Processes* 8:1
- Saffari A, Daher N, Shafer MM, Schauer JJ, Sioutas C (2014) Global perspective on the oxidative potential of airborne particulate matter: a synthesis of research findings. *Environ Sci Technol* 48:7576–7583
- Verma V, Ning Z, Cho AK, Schauer JJ, Shafer MM, Sioutas C (2009) Redox activity of urban quasi-ultrafine particles from primary and secondary sources. *Atmos Environ* 43:6360–6368
- Vincenti B, Paris E, Carnevale M, Palma A, Guerriero E, Borello D, Paolini V, Galluci F (2022) Saccharides as particulate matter tracers of biomass burning: a review. *Int J Environ Res Public Health* 19:4387
- Visentin M, Pagnoni A, Sarti E, Pietrogrande MC (2016) Urban PM_{2.5} oxidative potential: Importance of chemical species and comparison of two spectrophotometric cell-free assays. *Environ Pollut* 219:72–79
- Zhang R, Johnson NM, Li Y (2022) Establishing the exposure-outcome relation between airborne particulate matter and children's health. *Thorax* 77:322–323

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.