



EVALUACIÓN DEL IMPACTO DE FUENTES LOCALES SOBRE LA COMPOSICIÓN CARBONOSA Y LA DISTRIBUCIÓN POR TAMAÑOS DEL AEROSOL ATMOSFÉRICO EN EL SURESTE DE LA PENÍNSULA IBÉRICA

TESIS DOCTORAL

BEGOÑA NAVARRO SELMA

CAMPUS DE ELCHE

2023

Directora de la tesis

Dra. Dña. Nuria Galindo Corral

Codirector de la tesis

Dr. D. Eduardo Yubero Funes



**PROGRAMA DE DOCTORADO EN
MEDIO AMBIENTE Y SOSTENIBILIDAD**



La presente Tesis Doctoral, titulada “**Evaluación del impacto de fuentes locales sobre la composición carbonosa y la distribución por tamaños del aerosol atmosférico en el sureste de la Península Ibérica**”, se presenta bajo la modalidad de **tesis por compendio** de las siguientes **publicaciones**:

- “Insights into the origin and evolution of carbonaceous aerosols in a Mediterranean urban environment”

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.

DOI: doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.202

- “Size segregated ionic species collected in a harbour area”

Navarro-Selma, B., Clemente, A., 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.

DOI: doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133693

La Dra. Dña. Nuria Galindo Corral, directora, y el Dr. D. Eduardo Yubero Funes, codirector de la tesis doctoral titulada **“Evaluación del impacto de fuentes locales sobre la composición carbonosa y la distribución por tamaños del aerosol atmosférico en el sureste de la Península Ibérica”**

INFORMAN:

Que Dña. Begoña Navarro Selma ha realizado bajo nuestra supervisión el trabajo titulado **“Evaluación del impacto de fuentes locales sobre la composición carbonosa y la distribución por tamaños del aerosol atmosférico en el sureste de la Península Ibérica”** 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.

Directora de la tesis
Dra. Dña. Nuria Galindo Corral

Codirector 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 Dña. Begoña Navarro Selma ha realizado bajo la supervisión de nuestro Programa de Doctorado el trabajo titulado “**Evaluación del impacto de fuentes locales sobre la composición carbonosa y la distribución por tamaños del aerosol atmosférico en el sureste de la Península Ibérica**” 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/a del Programa de Doctorado en Medio Ambiente y Sostenibilidad



Agradecimientos

Tras estos cinco años plagados de adversidades propias y ajenas, pero también llenos de constante aprendizaje, académico y personal, solo me queda agradecer con la más absoluta sinceridad a todas las personas que han hecho que esta tesis doctoral haya sido posible más allá de mi mente.

En primer lugar, necesito agradecer a Nuria y a Eduardo que aceptaran el reto que suponía enfrentarse a la codirección de la tesis de una persona que no conocían, pero que, desde el primer momento, hicieron que eso no fuera ningún tipo de impedimento. Por la confianza depositada, por el constante aprendizaje académico y por las frecuentes lecciones de calidad humana. Por la infinita paciencia y comprensión en los momentos más duros, y por estar siempre dispuestos a ayudarme en absolutamente todo. Por hacer que no me rindiera cuando creía que ya no podía más. Por ellos es por lo que esto es posible hoy. Gracias.

A Montse, a quien tuve la suerte de encontrarme en la licenciatura que elegí para que fuera mi profesión y que, años después, se convirtió en la tutora de tremenda hazaña. Y ¡qué tutora! Por creer que podía ser una buena candidata para asumir este reto. Por confiar en que podría sacarle partido a todo lo aprendido durante estos años. Por las conversaciones motivadoras que me daban aliento cuando, hasta yo misma, no tenía confianza. Por pensar siempre en lo mejor para mí y priorizarme cuando más me hacía falta. Por querer que no me conformara y que quisiera siempre más. Sin ti, esto no habría tenido ni punto de partida. Gracias.

Al resto del equipo del Laboratorio de Contaminación Atmosférica de la Universidad Miguel Hernández, Javier, Sandra, José Francisco y Alba, gracias a todos por hacerme sentir parte de vuestra familia laboral. Gracias.

Álvaro, siempre tan dispuesto a ayudar a los demás y siempre pendiente de que todo sea lo más fácil posible para todos. Eres el centro de que el equipo sea tan, tan genial. Gracias por compartir todos tus conocimientos, por enseñarme el funcionamiento del laboratorio, por resolver todas las locas dudas que te planteaba y por aclarar conceptos cuando todo estaba negro. Por darme soporte cuando yo estaba trabajando. Por tu sincera confianza en que lo conseguiría, creo que has sido el único que no ha tenido duda de ello. Contigo aquí, y desde el primer día, todo ha sido mejor. Gracias.

Nerea, amiga, contigo me quedo en blanco. Media tesis es tuya. Compañera de semanas y semanas de mediciones, carreras montando el Dekati lo mejor posible, días y días de sala de balanzas, análisis, Sunset, cromatógrafos, reparaciones de equipos, azotea, cálculos, risas, etc., pero todo ello acompañado siempre de nuestras playlist de los 90,s y los 00,s que solo tú y yo cantábamos. Este camino no habría sido el mismo sin ti o, incluso, me atrevo a decir, que habría sido incompleto. Las palabras de agradecimiento se quedan cortas. En serio, media tesis es tuya. Muchas gracias.

MJ, ¡guau! Has confiado siempre más en mí que yo. Incluso cuando no sabía si aceptar el reto. Y, a pesar de todo, hasta el final. Cuántos pptx, y cuántos llantos. Cuánta constancia. Cuánto soporte. Siempre me has empujado para que llegara. Pues, parece que he llegado. Por ti. Gracias.

A mi familia y amigas, por cada pregunta para ver en qué consistía la tesis, para ver cómo lo llevaba y, sobre todo, para ver ¡cuándo lo terminaba de una vez! Cada pregunta me daba fuerza para no tirar la toalla. Gracias.

Índice

Listado de abreviaturas	13
Listado de figuras	15
Resumen en castellano	17
Abstract	19
1. Introducción	21
1.1 El aerosol atmosférico.....	21
1.2 Tipos de aerosol atmosférico: origen y composición química	22
1.3 Tamaños de partícula y su distribución.....	34
1.4 Efectos del aerosol atmosférico	36
1.4.1 Efectos sobre la salud.....	36
1.4.2 Efectos sobre el clima	38
1.4.3 Efectos sobre los ecosistemas	39
1.4.4 Otros efectos	39
2. Objetivos	41
3. Material y métodos	43
3.1 Elche, emplazamiento urbano.....	44
3.1.1 Descripción del punto de muestreo	44
3.1.2 Muestreo.....	45
3.1.3 Análisis de muestras	45
3.1.3.1 Determinación gravimétrica	45
3.1.3.2 Análisis de aerosoles de carbono: OC y EC.....	46
3.1.3.3 Análisis elemental.....	48
3.1.3.4 Análisis de iones.....	49
3.1.3.5 Estimación de las concentraciones de Carbono Orgánico Secundario ..	50
3.2 Alicante: emplazamiento portuario.....	51
3.2.1 Descripción del punto de muestreo	51
3.2.2 Muestreo.....	52
3.2.3 Análisis de muestras	55
3.2.3.1 Determinación gravimétrica	55
3.2.3.2 Análisis de iones.....	55

3.2.3.3 MICRON®: Representación e inversión de los datos del SDI	56
4. Resultados y discusión	59
4.1 Insights into the origin and evolution of carbonaceous aerosols in a Mediterranean urban environment	59
4.2 Size segregated ionic species collected in a harbour area	65
5. Conclusiones	73
5.1 Insights into the origin and evolution of carbonaceous aerosols in a Mediterranean urban environment	73
5.2 Size segregated ionic species collected in a harbour area	74
BIBLIOGRAFÍA	75
6. Anexo (publicaciones)	93

Listado de abreviaturas

- BB → Biomass Burning (Quema de Biomasa)
- BC → Black Carbon (Carbono Negro)
- CMB → Chemical Mass Balance (Balance de Masa Química)
- COV → Compuestos Orgánicos Volátiles
- DLPI → Dekati® Low Pressure Impactor (Impactador de baja presión)
- D_p → Diámetro de partícula
- D₅₀ → Diámetro aerodinámico de corte efectivo al 50% de eficiencia de recogida
- EC → Elemental Carbon (Carbono Elemental)
- EUSAAR → European Supersites for Atmospheric Aerosol Research
- FID → Flame Ionization Detector (Detector de Ionización de Llama)
- GMAD → Geometric Mean Aerodynamic Diameter (Diámetro aerodinámico medio)
- HR → Humedad Relativa
- IPCC → Intergovernmental Panel on Climate Change (Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático)
- OC → Organic Carbon (Carbono Orgánico)
- OM → Organic Matter (Materia Orgánica)
- OMS → Organización Mundial de la Salud
- PAHs → Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos)
- PBA → Primary Biological Aerosols (Aerosoles Biogénicos Primarios)
- PC → Pyrolytic Carbon (Carbono Pirolítico)
- PM → Particulate Matter (Material Particulado)
- POC → Primary Organic Carbon (Carbono Orgánico Primario)
- ROS → Reactive Oxygen Species (Especies Reactivas de Oxígeno)
- SDI → Small Deposit area Impactor. Cascade small deposit area low pressure impactor (Impactador en cascada de baja presión con pequeña área de depósito)

SIA → Secondary Inorganic Aerosol (Aerosol Inorgánico Secundario)

SOA → Secondary Organic Aerosol (Aerosol Orgánico Secundario)

SOC → Secondary Organic Carbon (Carbono Orgánico Secundario)

TC → Total Carbon (Carbono total)

TOC → Total Organic Carbon (Carbono Orgánico Total)

VLP → Very Large Particles (Partículas muy grandes)

WHO → World Health Organization (Organización Mundial de la Salud)

Listado de figuras

Figura 1. Modas típicas de la distribución por tamaño de partícula. Se indican las fuentes y los procesos que afectan a cada moda. TSP hace referencia a Partículas en Suspensión Totales e incluye todos los tamaños de partícula (Watson et al., 2010; <i>Measurement system evaluation for fugitive dust emissions detection and quantification</i>). _____	35
Figura 2. Zonas de deposición de las partículas atmosféricas en función de su tamaño (EPA, 2023). _____	37
Figura 3. Rosas de los vientos en el emplazamiento situado en el puerto de Alicante en A) invierno y B) verano. _____	43
Figura 4. Localización del punto de muestreo en el centro urbano de Elche. _____	44
Figura 5. A) Muestreador de bajo volumen Derenda 3.1. B) Esquema del funcionamiento del LVS. _____	45
Figura 6. A) Analizador de aerosoles de carbono termo-óptico de Sunset Laboratory. B) Análisis de muestras mediante el analizador de termo-óptico de aerosoles de carbono. _____	46
Figura 7. Esquema del funcionamiento interno del método termo-óptico (Birch y Cary, 1996). _____	46
Figura 8. Termograma tipo de una muestra de aerosol analizada siguiendo el protocolo EUSAAR_2 (Cavalli et al., 2010). _____	47
Figura 9. Espectrómetro ARL Quant'x de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (ED-XRF). _____	49
Figura 10. Cromatógrafo iónico Dionex ICS 1100. _____	49
Figura 11. Ejemplo de representación y trazado de la recta para la obtención de la ecuación necesaria para el cálculo de los niveles de SOC. _____	50
Figura 12. Localización del punto de muestreo en el puerto de Alicante. _____	51
Figura 13. A) Impactador en cascada de baja presión (DLPI, cascade small deposit area low pressure impactor) (SDI, Dekati®). B) Corte transversal del dispositivo y funcionamiento interno del mismo. _____	52
Figura 14. Curvas de corte del impactador en cascada. _____	53
Figura 15. Filtros de membrana de policarbonato Nucleopore® de 25mm de diámetro. A) Filtros antes del muestreo. B) Filtros tras haber recogido la muestra. _____	54
Figura 16. Ejemplo de representación de un histograma de datos del SDI. _____	56
Figura 17. Ejemplo de una función invertida en MICRON. _____	57
Figura 18. Interpolación de la función invertida mediante curvas log-normales. _____	58

Resumen en castellano

En las últimas décadas ha aumentado el interés por el estudio de la composición química y la distribución por tamaño de partícula de los aerosoles, ya que los efectos del material particulado (PM) sobre la salud y el medio ambiente dependen de estas propiedades. Entre los componentes químicos del aerosol atmosférico los compuestos carbonosos son especialmente relevantes, ya que pueden constituir una fracción importante de las concentraciones en masa de partículas. Debido a sus características de absorción de la luz, el carbono elemental (EC) desempeña un papel importante en la reducción de la visibilidad. Además, la exposición a estas partículas se ha asociado con un aumento de la mortalidad y de los ingresos hospitalarios por causas respiratorias y cardiovasculares. Los aerosoles orgánicos también están fuertemente relacionados con efectos adversos para la salud respiratoria y cardiovascular.

En las zonas urbanas, las emisiones de los vehículos son una fuente importante de carbono orgánico primario (POC), mientras que los aerosoles orgánicos secundarios (SOA) pueden formarse a partir de la oxidación de compuestos orgánicos volátiles tanto antropogénicos como biogénicos. Por otro lado, en ciudades portuarias, todas las actividades relacionadas con los puertos son una fuente importante de PM atmosférico y pueden tener un fuerte impacto en la calidad del aire local en las zonas costeras. Las emisiones de PM pueden deberse tanto al transporte marítimo como a la actividad en los muelles. A pesar de ello, existen pocos trabajos relativos al impacto de la actividad portuaria en las distribuciones de tamaño en masa de los aerosoles y ninguno relacionado con la distribución de tamaño de los componentes de los aerosoles.

Por estos motivos, se seleccionaron dos entornos diferentes del sureste de la Península Ibérica caracterizados por el predominio de distintas fuentes de PM: un emplazamiento urbano en el centro de la ciudad de Elche en el que el tráfico es la principal fuente antropogénica de partículas y un punto situado en el límite entre el puerto y la ciudad de Alicante con una fuerte influencia de las actividades portuarias.

El emplazamiento urbano se escogió con el objetivo de estudiar los factores que afectan a las variaciones temporales de los aerosoles carbonosos. Se ha evaluado el impacto de las emisiones del tráfico y la quema de biomasa, de las condiciones meteorológicas y de eventos específicos de contaminación (intrusiones de polvo sahariano y condiciones de estancamiento atmosférico) sobre las concentraciones de carbono orgánico (OC) y carbono elemental, prestando especial atención a la formación de aerosoles orgánicos secundarios. Para ello, se midieron las concentraciones de OC y EC en muestras diarias de PM₁ y PM₁₀ recogidas en el punto de muestreo desde febrero de 2015 hasta febrero de 2018.

En el puerto de Alicante se investigaron las variaciones estacionales de las distribuciones de tamaño de partícula de los principales iones hidrosolubles y la influencia de la

manipulación de materiales a granel (carga/descarga y acopio) en los muelles. Para ello, se tomaron muestras de aerosol con diferentes tamaños de partícula durante el verano y el invierno utilizando un impactador en cascada. Las muestras se analizaron posteriormente por cromatografía iónica para determinar el contenido de iones solubles en agua.

Los resultados obtenidos en el entorno urbano sugieren diferentes vías de formación de compuestos orgánicos secundarios durante el verano y el invierno. En el punto de muestreo, el EC procede principalmente de las emisiones del tráfico, independientemente de la estación del año y del tipo de evento, con una modesta contribución de la quema de biomasa (<20 %). La contribución estimada de esta fuente a los niveles de OC fue similar. Los episodios de contaminación local producidos por condiciones de estancamiento atmosférico provocaron un aumento significativo de las concentraciones de especies carbonosas, en particular de OC secundario, influyendo en su variación temporal. En promedio, las intrusiones de polvo africano mostraron un impacto moderado en los niveles de aerosoles carbonosos; sin embargo, el efecto fue significativamente mayor durante los eventos saharianos invernales.

En el emplazamiento del puerto de Alicante, los resultados indican que las actividades portuarias (incluido el acopio de materiales a granel en los muelles, el tráfico y la carga/descarga de buques) influyen significativamente en los niveles de calcio soluble. Las concentraciones totales de Ca^{2+} fueron más del doble en los días con manipulación de materiales a granel que en los días sin movimiento de materiales, tanto en verano como en invierno. Aunque el aumento de los niveles de calcio se observó en general en todas las etapas del impactador, el mayor incremento se encontró en las partículas de la etapa con un diámetro de corte de 2,68 μm . Estos resultados indican que el almacenamiento y la manipulación de materiales a granel al aire libre pueden tener un impacto significativo en la calidad del aire de la zona. Por lo tanto, deben tomarse medidas para minimizar las emisiones fugitivas de estas actividades.

Abstract

In the last decades there has been increasing interest in the study of the chemical composition and size distribution of aerosols, since the effects of atmospheric particulate matter (PM) on human health and the environment depend on these properties. Among the chemical constituents of atmospheric aerosols carbonaceous species are of special relevance as they account for a significant fraction of the aerosol mass concentrations. Elemental carbon (EC) plays an important role in reducing visibility due to its light absorbing properties. In addition, exposure to these particles has been associated with increased mortality and hospital admissions for respiratory and cardiovascular diseases. Organic aerosols are also strongly associated with adverse effects on respiratory and cardiovascular health.

In urban areas, vehicle emissions are an important source of primary organic carbon (POC), while secondary organic aerosols (SOA) can be formed by the oxidation of both anthropogenic and biogenic volatile organic compounds. On the other hand, port-related activities are known to be a major source of atmospheric PM and can have a major impact on local air quality in coastal areas. PM can be released by both shipping emissions and dockside activities. Despite this, there are few works on the impact of harbour-related activities on aerosol mass size-distributions and there is not any study on the size distribution of aerosol components.

For these reasons, two sites with different sources of PM were selected in the southeast of the Iberian Peninsula: an urban location in the city centre of Elche, where traffic is the main anthropogenic source of atmospheric aerosols, and a site located on the border between the port and the city of Alicante characterized by a strong influence of port activities.

The urban site was chosen to study the factors influencing the temporal variations of carbonaceous aerosols. The impact of traffic and biomass burning emissions, meteorological conditions and specific pollution events (Saharan dust outbreaks and stagnant conditions) on the concentrations of organic carbon (OC) and elemental carbon has been assessed. Special attention has been paid to the formation of secondary organic aerosols. For this purpose, daily PM₁ and PM₁₀ samples collected at the sampling site between February 2015 and February 2018 were analysed to determine OC and EC concentrations.

In the port of Alicante, seasonal variations in the size distributions of water-soluble ionic species and the influence of bulk material handling (loading/unloading and stockpiling) at the docks were investigated. Size-segregated aerosol samples were collected during summer and winter using a multi-stage cascade impactor. The samples were analysed by ion chromatography to measure the concentrations of water-soluble ions.

The results obtained in the urban environment suggest different pathways for the formation of secondary organic compounds during summer and winter. At the sampling site, EC was mainly derived from traffic emissions, independently of the season and type of event, with a modest contribution from biomass burning (<20%). The estimated contribution of this source to OC levels was similar. Local pollution episodes caused a significant increase in the concentrations of carbonaceous species, especially of secondary OC, influencing its temporal variation. On average, African dust outbreaks showed a moderate impact on carbonaceous aerosol levels; however, the effect was significantly higher during winter Saharan events.

Regarding the harbour area, the results show that port activities (including bulk material stockpiling at the docks, transport and loading/unloading of vessels) significantly influenced soluble calcium concentrations. Total Ca²⁺ concentrations were more than twice as high on days with bulk material handling than on days without material movement, both in summer and winter. Although the increase in calcium levels was generally observed in all stages of the impactor, the largest increase was found for particles on the stage with a cut-off diameter of 2.68 µm. These results indicate that the storage and handling of bulk materials outdoors can have a significant impact on air quality in the area. Therefore, measures to minimise fugitive emissions from these activities should be taken.

1. Introducción

1.1 El aerosol atmosférico

El aerosol atmosférico, también llamado material particulado (PM), es un conjunto polidisperso de partículas líquidas y sólidas suspendidas en la atmósfera con tamaños típicamente entre aproximadamente 1 nm y 100 μm . Una partícula atmosférica es un conjunto molecular que no varía sus propiedades fisicoquímicas durante el tiempo suficiente, por lo que puede ser medido. El conjunto es polidisperso porque las partículas presentan propiedades fisicoquímicas y geométricas diferentes.

En las últimas décadas se ha incrementado el interés por el estudio de la composición química del aerosol y de su distribución por tamaño, ya que los efectos del material particulado dependen de estas propiedades. Este interés se debe a su fuerte impacto en el medio ambiente y la salud humana (Jianwei Zhang et al., 2024). De hecho, el aerosol atmosférico es capaz de cambiar las propiedades ópticas de la atmósfera (dispersión y absorción de la radiación visible e infrarroja), influyendo en la visibilidad y en el balance de radiación de la Tierra (efecto directo). Las partículas atmosféricas también pueden actuar como núcleos de condensación de nubes y niebla, afectando a las precipitaciones y al balance radiativo (efecto indirecto) (Stavros-Andrea Logothetis, et al., 2021). Además, pueden catalizar las reacciones químicas que se llevan a cabo en la atmósfera, contaminar el suelo y el agua debido a la deposición seca (sedimentación) y húmeda (lluvia, nieve), y dañar los materiales y el patrimonio cultural (Kristijan Vidović et al., 2022).

Debido a las evidencias científicas que establecen una relación entre el tamaño de las partículas atmosféricas y sus efectos sobre la salud humana (Pöschl, 2005), numerosos países en todo el mundo, incluida la Unión Europea, han establecido una regulación específica para dos fracciones de tamaño del aerosol atmosférico: la fracción PM_{10} y la fracción $\text{PM}_{2,5}$. Se define PM_{10} como las partículas que pasan a través del cabezal de tamaño selectivo definido en el método de referencia para el muestreo y la medición de PM_{10} de la norma EN 12341, para un diámetro aerodinámico de 10 μm con una eficiencia de corte del 50 %. De forma análoga, la fracción $\text{PM}_{2,5}$ está formada por aquellas partículas que pasan a través del cabezal de tamaño selectivo definido en el método de referencia para el muestreo y la medición de $\text{PM}_{2,5}$ de la norma EN 14907, para un diámetro aerodinámico¹ de 2,5 μm con una eficiencia de corte del 50 %. La Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo fija valores límite promedio anuales para $\text{PM}_{2,5}$ y

¹ El diámetro aerodinámico se define como el diámetro de una esfera de densidad 1 g/cm^3 con la misma velocidad final de sedimentación en el aire en calma que la partícula, en las mismas condiciones de temperatura, presión y humedad relativa. (Norma UNE-EN 1540:2022).

PM₁₀, respectivamente, de 25 y 40 $\mu\text{g m}^{-3}$. En los emplazamientos rurales de fondo, la medición de la fracción PM_{2,5} debe incluir por lo menos la concentración másica total y las concentraciones de los compuestos apropiados para caracterizar su composición química (SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, NO₃⁻, K⁺, Cl⁻, Mg²⁺, carbono elemental y carbono orgánico).

En epidemiología y calidad del aire las partículas atmosféricas se clasifican según su tamaño en finas (< 2,5 μm) y gruesas (> 2,5 μm), por lo que resulta habitual referirse a la fracción PM_{2,5} como fracción fina. Por otro lado, la fracción gruesa (PM_{10-2,5}) está formada por aquellas partículas de tamaños comprendidos entre 2,5 μm y 10 μm (Brunekreef y Forsberg, 2005; Pérez et al., 2007).

Sin embargo, la mera aplicación de los controles establecidos legalmente puede limitar la posibilidad de identificar las fuentes y los procesos implicados en el problema de la contaminación por aerosoles atmosféricos, así como de evaluar correctamente los efectos de las partículas en suspensión en el aire. De hecho, los controles actuales exigen una especiación química limitada y no tienen en cuenta mediciones de distribuciones por tamaño de partícula. Además, tampoco se establece el control de la fracción PM₁ (compuesta principalmente por partículas con diámetro aerodinámico inferior a 1 μm). Estas partículas son capaces de alcanzar las zonas más profundas de los pulmones, atravesar las membranas celulares de los alvéolos y entrar en el torrente sanguíneo. Así, pueden dañar las paredes interiores de las arterias, penetrar en los tejidos del sistema cardiovascular y llegar a los órganos (Yusuf et al., 2020). Para profundizar en el conocimiento de los aerosoles atmosféricos, es necesario llevar a cabo investigaciones más amplias, dirigidas a obtener información detallada sobre las propiedades fisicoquímicas de las partículas con una alta resolución temporal y de distribución de tamaño, y a comprender mejor los procesos anteriormente mencionados.

1.2 Tipos de aerosol atmosférico: origen y composición química

El aerosol puede ser emitido directamente a la atmósfera (aerosol primario) por fuentes antropogénicas como la combustión de combustibles fósiles, el desgaste de componentes de los vehículos (principalmente frenos y neumáticos), la resuspensión de polvo de la calzada por el tráfico, la quema de biomasa y de carburantes fósiles en industrias y calefacciones domésticas, algunas actividades industriales como la fabricación de cemento y la metalurgia, y el transporte marítimo y aéreo (Bonvalot et al., 2019; Calvo et al., 2013; Groma et al., 2022; Piscitello et al., 2021; Russo et al., 2018). También existen partículas naturales cuyo origen principal es el polvo mineral procedente de zonas áridas, el aerosol marino y los incendios forestales producidos sin influencia humana (Calvo et al., 2013; EEA 2012; Viana et al., 2014). Por otro lado, el aerosol puede originarse en la propia atmósfera en procesos fisicoquímicos, muchos de los cuales implican la transformación de gases, emitidos por fuentes tanto naturales como

antropogénicas, a partículas (aerosol secundario) (Mahilang et al., 2021; Nault et al., 2021; Zhang et al., 2021).

El tamaño y la composición del aerosol están estrictamente relacionados con su origen. Por ejemplo, las partículas grandes con formas irregulares y compuestas por Al, Si y Ca suelen ser de origen natural producidas por la erosión de la corteza terrestre (polvo mineral en suspensión), las partículas pequeñas y esféricas de carbono son generalmente emitidas en procesos de combustión, y las partículas grandes compuestas principalmente por compuestos naturales orgánicos pueden atribuirse a restos vegetales. Por otra parte, los compuestos iónicos mayoritarios (como los sulfatos y nitratos) y una fracción importante de los compuestos orgánicos presentes en el aerosol atmosférico son de origen secundario.

Partículas primarias naturales

A escala global, el mayor aporte de aerosoles a la atmósfera es de origen natural, principalmente el polvo mineral del desierto, las sales marinas y las partículas biológicas primarias (pólenes, microorganismos, detritos vegetales, etc.) (Adebiyi et al., 2023; Calvo et al., 2013; Després et al., 2012; Kouimtzis y Samara, 1995).

Entre las fuentes naturales, las más importantes son:

Erosión y resuspensión de la litosfera: las emisiones de polvo mineral procedente de la corteza terrestre se deben a los agentes atmosféricos (la acción del viento sobre la superficie terrestre) y su importancia depende de la intensidad de los fenómenos atmosféricos. Estos procesos suelen generar partículas grandes, con formas irregulares y que contienen elementos típicos de la corteza terrestre (Al, Ca, Fe, Si, Ti, Sr, Mg, etc.), así como trazas de compuestos orgánicos (Kok, 2011). Factores como la superficie del suelo (textura y rugosidad), la humedad del suelo y la cubierta vegetal, así como los cambios en parámetros climáticos como la velocidad del viento y las precipitaciones, regulan la emisión de partículas minerales (Grini et al., 2002; Washington y Todd, 2005).

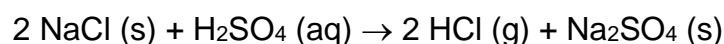
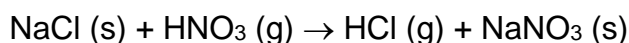
Por ejemplo, en la zona del litoral mediterráneo la composición del suelo está constituida por cuarzo, calcita, dolomitas, feldespatos y arcillas, con un rango de tamaño de partícula media entre 2 μm y 4 μm . Las mayores fuentes de este tipo de aerosol son los desiertos y las zonas semiáridas donde la vegetación ha ido reduciéndose, más concretamente los desiertos del hemisferio norte. El Sáhara es la principal fuente mundial de polvo mineral, y tiene una fuerte influencia en América y en Europa (Calvo et al., 2010; Tafuro et al., 2006; Thevenon et al., 2011). Las partículas con diámetros inferiores a 100 μm pueden ser aerotransportadas (Warneck, 1988). En consecuencia, cuando el viento alcanza un determinado umbral de velocidad, el polvo mineral se eleva del suelo a la atmósfera. Las

partículas entre 0,1 μm y 5 μm son las que permanecen durante más tiempo en la atmósfera, viajando hasta 500 km en el caso del aerosol del desierto (Vergaz, 2001).

Aerosol marino: El aerosol marino es uno de los componentes del aerosol atmosférico más importante en todo el mundo (White, 2008). La mayoría de los aerosoles marinos son primarios compuestos principalmente por sales inorgánicas (NaCl principalmente y otros oligoelementos del agua de mar, como Mg, Ca, K, Br y I). La formación de gotas de agua puede darse por agitación de la superficie del mar en contacto con el viento y, mayoritariamente, por explosión de burbujas de gas que llegan a la superficie (Bian et al., 2019; Feng et al., 2017). Una sola burbuja de aire que se rompe en el océano puede producir hasta 10 partículas de aerosol marino (con diámetros entre 2 y 4 μm). La misma burbuja única también puede producir varios cientos de partículas con diámetros inferiores a 1 μm . Las partículas de mayor tamaño vuelven a la superficie marina, pero las de menor tamaño son capaces de alcanzar largas distancias y altas altitudes porque permanecen en el aire y son transportadas por el viento. Es por todo lo expuesto que el rango de tamaño de partícula del aerosol marino puede variar mucho, desde 0,05 μm hasta 10 μm de diámetro y en consonancia, su vida media en la atmósfera.

Además de las partículas emitidas directamente, existen aerosoles marinos secundarios producidos por la oxidación atmosférica de especies gaseosas emitidas por los océanos, principalmente sulfuro de dimetilo (DMS), cuya oxidación origina partículas de sulfato, y compuestos orgánicos volátiles biogénicos que producen aerosoles orgánicos secundarios (Calvo et al., 2013; Mayer et al., 2020; O'Dowd y Leeuw, 2007).

El océano es la principal fuente de sodio y cloruro atmosféricos en las zonas costeras (Claeys et al., 2010). Teniendo en cuenta que los océanos ocupan dos terceras partes de la superficie de nuestro planeta es fácil entender que en zonas costeras el aerosol marino contribuya significativamente a la fracción gruesa del aerosol atmosférico. Una vez en la atmósfera, una parte del NaCl reacciona con los ácidos sulfúrico y nítrico, lo que tiene como consecuencia la pérdida de cloruro en forma de HCl gaseoso (White, 2008):



Esta desaparición del cloruro convierte al sodio en el principal trazador de partículas de sal marina en la atmósfera (White, 2008).

Incendios forestales naturales: la quema de biomasa es una fuente mayoritaria de partículas submicrométricas a la atmósfera ($< 1 \mu\text{m}$). Las emisiones frescas producen partículas con un diámetro medio geométrico de entre 50 nm y 200 nm (Chen et al., 2017). En cuanto a su composición química, el aerosol procedente de la quema de biomasa está constituido mayoritariamente por materiales carbonosos formados por carbono orgánico (OC) y carbono elemental (EC) (Chen et al., 2017). Aunque la composición molecular de las partículas orgánicas emitidas por esta fuente es altamente variable, existen trazadores moleculares específicos como el levoglucosano, un anhidroazúcar producido por la pirólisis de celulosa (Simoneit, 2002). La quema de biomasa también emite importantes cantidades de potasio soluble (Chen et al., 2017; Pachón et al., 2013), que ha sido utilizado en numerosos estudios previos como trazador de esta fuente (p.ej. Noda et al., 2019; Zhang et al., 2015).

Emisiones biogénicas. La biomasa es responsable de la emisión de grandes cantidades de gases y partículas. La vegetación y algunos tipos de microorganismos contribuyen a la formación de aerosoles primarios y secundarios.

Los aerosoles biogénicos primarios (PBA, del inglés Primary Biogenic Aerosols), emitidos directamente desde la biosfera a la atmósfera, incluyen polen, esporas de helechos, esporas de hongos y otras partículas grandes con diámetros de hasta $100 \mu\text{m}$. Con diámetros inferiores a $10 \mu\text{m}$ encontramos pequeños fragmentos y excreciones de plantas, animales, bacterias, virus, carbohidratos, proteínas, ceras, iones, etc. (Pöschl, 2005; Winiwarter et al., 2009).

Además, los compuestos orgánicos volátiles (COV) emitidos por la biosfera pueden actuar como precursores del aerosol orgánico secundario (SOA) (Guenther et al., 2006).

Erupciones volcánicas: Las erupciones volcánicas son una importante fuente natural de aerosoles primarios y secundarios. Entre estos últimos se encuentra el sulfato secundario formado principalmente a partir de la oxidación del SO_2 liberado a la atmósfera en grandes cantidades durante las erupciones (Thomas et al., 2009). Elementos como Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu y Zn forman parte de la composición química de las erupciones volcánicas (Allard et al., 2000), aunque en concentraciones variables (Miranda et al., 2004).

Las emisiones volcánicas liberan a la atmósfera partículas de diversos tamaños, lo que sugiere múltiples procesos de formación (Mather et al., 2003). Las distribuciones de tamaño evolucionan a medida que el aerosol es arrastrado desde la chimenea (las fracciones más grandes tienden a sedimentar más rápidamente) y durante las distintas fases de la actividad volcánica. Las grandes erupciones explosivas tienden a tener elevadas concentraciones de partículas, especialmente gruesas debido a los fragmentos de silicato, mientras que los penachos de las fases menguantes de la actividad explosiva

están dominados por partículas de menor tamaño (Hobbs et al., 2000; Rose et al., 1982). Las distribuciones de tamaño de las partículas también cambian significativamente con la distancia desde el respiradero.

Partículas primarias antropogénicas

Existen una gran variedad de procesos antropogénicos que emiten partículas a la atmósfera. De hecho, aunque a escala global las fuentes naturales son mayoritarias, en ambientes con predominio de fuentes antropogénicas, tales como zonas urbanas e industriales, esta distribución puede verse invertida.

Entre las fuentes antropogénicas, cabe mencionar las siguientes:

Tráfico: el tráfico rodado, especialmente en las zonas urbanas, es la principal fuente de aerosoles antropogénicos primarios y secundarios (Krall et al., 2018). Estas partículas varían en tamaño y composición química dependiendo de los mecanismos implicados en su formación. Los vehículos liberan a través de sus tubos de escape una mezcla de gases y partículas ultrafinas de carbono primario (Jiang et al., 2005). Pero, además, existen emisiones no procedentes de los tubos de escape, como las partículas originadas por el desgaste de los frenos y los neumáticos, la abrasión de la superficie de la carretera y la resuspensión de polvo de la calzada por el paso de vehículos (Thorpe y Harrison, 2008). El desgaste de los frenos y los neumáticos, por ejemplo, libera a la atmósfera partículas de elementos traza como Sr, Cu, Mo, Ba, Cd, Cr, Mn y Fe (EC, 2004; Hjortenkran et al., 2007). El desgaste de los neumáticos se considera un importante contribuyente a las emisiones de PM₁₀ (Thorpe y Harrison, 2008) compuestas principalmente por compuestos de carbono y material inorgánico que contiene Zn, Ca, Fe, S, Al, Ti, K, Pb y Mg.

El tráfico es, por otra parte, la principal fuente de óxidos de nitrógeno en las zonas urbanas, y éstos actúan como precursores químicos de los nitratos presentes en las partículas atmosféricas (Singh y Sloan, 2006). Los motores emiten trazas de otros elementos, como K, Br o Cl (Pacyna, 1998). Y, además, los catalizadores de los vehículos emiten Pt, Pd y Rh (Prichard y Fisher, 2012).

Las emisiones de partículas de los vehículos diésel suelen ser entre 10 y 100 veces superiores a las de los vehículos de gasolina (Kittelson, 1998) y están principalmente constituidas por carbono elemental (Demir et al., 2022). Se ha prestado especial atención a las partículas procedentes de motores diésel debido a sus efectos nocivos para la salud, ya que contienen sustancias químicas tóxicas, incluidos los PAHs (Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos), de los que se sabe que causan daños en el material genético y se consideran cancerígenos (Chirico et al., 2010).

Cabe hacer una mención especial al tráfico marítimo, ya que contribuye significativamente a las emisiones de SO₂, principal precursor de los sulfatos atmosféricos. Concretamente, la navegación representa el 16 % de las emisiones mundiales de azufre (Corbett y Fischbeck, 1997) y el 54 % de la carga total de aerosoles de sulfato sobre el mar Mediterráneo en verano (Marmer y Langmann, 2005).

Actividades Industriales: Existe una amplia gama de actividades industriales que emiten a la atmósfera partículas o gases precursores de partículas (Wang et al., 2020). La contaminación industrial se caracteriza por las grandes cantidades de contaminantes que se liberan en las distintas fases de los procesos industriales y por la gran variedad de estos contaminantes. El tipo de contaminante depende principalmente del tipo de proceso de producción, la tecnología y la materia prima utilizada (Calvo et al., 2013). Algunas de las actividades que generan más emisiones de partículas son las industrias productoras de cerámica, ladrillos y cemento, las fundiciones, la minería y las canteras, las cuales liberan gran cantidad de aerosoles primarios, ya sea durante la producción o durante la manipulación y transporte de las materias primas empleadas (Sánchez de la Campa et al., 2010). Por ejemplo, la industria siderúrgica suele emitir Fe, Pb, Zn, C, Si, Ca y Mg; las industrias químicas y fotoquímicas suelen emitir compuestos orgánicos de azufre, metales pesados e hidrocarburos; y la industria metalúrgica emite partículas que contienen silicatos y carbonatos. Elementos como el níquel, el vanadio, el manganeso y el cobre se liberan habitualmente en las fundiciones (Pacyna, 1998). El vanadio y el níquel también se liberan en la combustión de fueloil en una serie de procesos industriales (Jang et al., 2007). Además, hay que tener en cuenta la industria cementera, ya que en la fabricación de cemento se producen tanto emisiones fugitivas como por combustión en los hornos. El principal constituyente de las partículas procedentes de una cementera es el CaO (Ahn y Lee, 2006).

Producción de energía: La combustión de carbón, utilizado principalmente para producir electricidad y calor, constituye otra fuente importante de partículas y gases contaminantes (Tsitouridou y Anatolaki, 2007). Factores como la madurez del carbón, los quemadores empleados o las condiciones de combustión influyen en las emisiones procedentes de la combustión de este combustible fósil. Se han identificado componentes tóxicos como los PAHs o los oligoelementos (por ejemplo, As, Se, Hg, Cr, Cd, Pb, Sb, Zn) (Liu et al., 2008; Xu et al., 2011) en las emisiones de la combustión de carbón y, por lo general, están presentes en la fracción fina (Linak et al., 2007 y referencias allí citadas). Las partículas emitidas en las centrales eléctricas por la combustión de fueloil se caracterizan por su alto contenido en S, V y Ni, y tienen un fuerte efecto negativo sobre la salud humana (Guio et al., 2002). El azufre se emite principalmente en forma gaseosa (SO₂), pero se convierte rápidamente en sulfato, generando partículas finas. En cuanto a las centrales eléctricas alimentadas con carbón,

el principal producto de combustión es el C, emitido junto con otros elementos (por ejemplo, S, As, Fe, Se, etc.) debido a las impurezas de la composición del combustible.

Quema de biomasa: La quema de biomasa puede considerarse una fuente tanto natural (Ver apartado de incendios forestales) como antropogénica de aerosoles (Dai et al., 2018; Lu et al., 2020). Las actividades antropogénicas incluyen la quema de bosques, pastos y tierras agrícolas después de las actividades de cosecha para preparar la tierra para el año siguiente y la combustión de madera y otros combustibles de biomasa (pellets, residuos agroindustriales como los huesos de aceituna, etc.) en calefacciones domésticas y para la producción de energía (Corsini et al., 2019; Ortiz de Zárate et al., 2005). La quema de biomasa es una fuente importante de gases y partículas atmosféricas en todo el mundo (por ejemplo, $\sim 38 \text{ Tg PM}_{2,5} \text{ año}^{-1}$) con un fuerte efecto no solo a escala regional sino también en lugares situados a miles de kilómetros de la fuente (Alves et al., 2011a; McMeeking et al., 2009; Ryu et al., 2007).

Como se ha comentado anteriormente, los aerosoles generados por la combustión de biomasa consisten principalmente en compuestos carbonosos (principalmente OC, y cantidades más pequeñas de EC), y concentraciones más bajas de diversos componentes inorgánicos (Reid et al., 2005). Esta fracción inorgánica está formada principalmente por polvo y cenizas insolubles. Los principales componentes de las sales solubles emitidas por la quema de biomasa son el potasio, el amonio, el sulfato y el nitrato. En cuanto a la fracción orgánica, el 40-80 % es soluble en agua y un porcentaje importante está formado por ácidos (Janhäll et al., 2010; Reid et al., 2005). Destacan los elementos resultantes de la pirólisis de la celulosa, como el levoglucosano, utilizado como trazador de este tipo de aerosol en muchos estudios (Alves et al., 2011b; Oros et al., 2006). La mayoría de las partículas emitidas en la quema de biomasa tienen un diámetro medio de 100-150 nm (Badarinath et al., 2009).

Podemos hacer una mención especial a la **calefacción doméstica** que emplea biomasa como combustible, ya que supone una contribución importante a la contaminación atmosférica, especialmente en invierno en emplazamientos rurales de Europa. Suelen generar pequeñas partículas de composición variable en función del combustible utilizado y de sus impurezas. Se han registrado diferencias importantes entre las emisiones que generan las chimeneas abiertas y las de otros equipos más sofisticados. Así, las chimeneas emiten más partículas por kilogramo de leña quemada, con un mayor porcentaje de carbono orgánico. Sin embargo, los equipos más sofisticados (por ejemplo, las estufas de leña) emiten menos concentraciones en masa de aerosoles, con un mayor porcentaje de carbono elemental y compuestos inorgánicos (Alves et al., 2011b; Gonçalves et al., 2010).

Cocina: Otra fuente importante de partículas finas en las zonas urbanas es la cocina de alimentos. Investigaciones enfocadas a la determinación de la contribución de fuentes a los niveles de aerosoles mediante diversas técnicas como el balance de masa química (CMB) han mostrado que las emisiones que se producen al asar y freír carne representan cerca del 20 % de toda la materia orgánica particulada fina en la ciudad de Los Ángeles (McDonald et al., 2003). Robinson et al. (2006), aplicando CMB, atribuyeron $320 \pm 140 \text{ ngC m}^{-3}$ o 10 % del promedio de carbono orgánico ambiental a las emisiones producidas durante la cocción de alimentos en Pittsburgh (Pennsylvania). Sin embargo, las emisiones dependen en gran medida del método de cocción, los aparatos de cocina y los ingredientes de los alimentos. Buonanno et al. (2009) constataron un aumento importante de los factores de emisión asociados al aumento de las temperaturas de cocción. Estos factores no sólo afectan a la composición química, sino también a las características de los aerosoles en general. Así, en lo que respecta a las distribuciones de tamaño de los aerosoles, algunos estudios han encontrado una distribución con partículas únicamente en el rango ultrafino/fino (He et al., 2004), mientras que en otros estudios se ha encontrado una distribución con partículas principalmente de dos tamaños: ultrafinas y gruesas (Lai y Chen, 2007; Long et al., 2000). See y Balasubramanian (2008) estudiaron las características químicas de las partículas $\text{PM}_{2.5}$ emitidas por diferentes métodos de cocción con gas. Concluyeron que la mayor carga de $\text{PM}_{2.5}$ con el mayor número de compuestos químicos se emitía al freír. Los autores observaron una mayor concentración de contaminantes orgánicos (OC, PAH e iones orgánicos) y metales (principalmente cobre, hierro y zinc) cuando se utilizaba aceite. Sin embargo, se registraron más iones hidrosolubles e iones inorgánicos, como fluoruro, cloruro y sulfato, cuando se aplicaron métodos de cocción con agua.

Quema de residuos: La quema de basura constituye una importante fuente de emisiones tanto en zonas urbanas como rurales. La quema de basura no se suele incluir en la mayoría de los inventarios porque suele ser ilegal. Sin embargo, varios estudios han demostrado que aproximadamente la mitad de la basura generada en todo el mundo, es decir, alrededor de 1000 Tg año^{-1} , puede quemarse en hogueras o incineradoras (Christian et al., 2010). Así, teniendo en cuenta que la basura tiene una composición de carbono de alrededor del 50 %, podríamos concluir que un total de $500 \text{ Tg de C año}^{-1}$ se inyectan en la atmósfera a partir de esta fuente (Forster et al., 2007; Mohr et al., 2009).

La basura es un combustible heterogéneo, ya que además de mucha biomasa, contiene también mucho plástico, papel y otros materiales como textiles, caucho/cuero, vidrio, metal, etc. (Christian et al., 2010; Lemieux et al., 2000). Akagi et al. (2011) y Yokelson et al. (2011) estimaron factores de emisión para especies individuales de partículas procedentes de la quema de basura, como iones inorgánicos solubles en agua, metales, OC, EC, carbono total ($\text{TC} = \text{OC} + \text{EC}$), levoglucosano, manosano y galactosano y, además, proponen el antimonio (Sb) en partículas finas como trazador de la quema de basura.

Fuegos artificiales: Varios estudios se han centrado en los fuegos artificiales y las emisiones de aerosoles (por ejemplo, Crespo et al., 2012; Shi et al., 2011; Zhang et al., 2010). Los fuegos artificiales, aunque transitorios, constituyen una importante fuente de gases (ozono, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno) (p. ej., Ravindra et al., 2003) y partículas (principalmente metales como Sr, K, Ba, Co, Pb, Cu y compuestos orgánicos) (Agus et al., 2008; Moreno et al., 2010) que crean una considerable contaminación atmosférica a corto plazo y graves riesgos para la salud (Witsaman et al., 2006).

Partículas secundarias

El aerosol secundario se produce en el aire por procesos fisicoquímicos de conversión de gas a partícula, nucleación homogénea (las moléculas de gas pueden agregarse y formar moléculas de mayor tamaño), condensación de vapores o coagulación de partículas. En la actualidad, las partículas secundarias predominan sobre las primarias en muchos emplazamientos urbanos debido a la reducción de las emisiones desde algunas fuentes como, por ejemplo, las emisiones de escape de los vehículos (Jiménez, 2016).

Las partículas secundarias están formadas por componentes tanto orgánicos como inorgánicos. A continuación, se describen los procesos de formación de aerosoles orgánicos e inorgánicos secundarios.

Aerosoles Orgánicos Secundarios (SOA)

Los aerosoles orgánicos secundarios (SOA) son constituyentes mayoritarios de las partículas finas (PM), que se derivan principalmente de productos de oxidación fotoquímica de materia orgánica primaria y compuestos orgánicos volátiles (COV) (Li et al., 2021), y pueden inducir efectos muy nocivos en la salud humana, la calidad del aire y el cambio climático (Fan et al., 2022).

Según la teoría de partición gas/partícula, estos productos de fotooxidación pueden distribuirse entre el estado gaseoso/acuoso o gaseoso/particulado para generar SOA en determinadas condiciones de temperatura, humedad y presión. El coeficiente de distribución gas/partícula viene determinado por la temperatura, el coeficiente de actividad, la presión de vapor de los COV y el peso molecular medio del aerosol (Pankow, 1994; Pun et al., 2002).

La complejidad de la formación de SOA no sólo se debe a la presencia de grandes cantidades de precursores de COV biogénicos y antropogénicos (Gentner et al., 2012), sino también a que cada COV puede someterse a una serie de procesos de degradación atmosférica (por ejemplo, oxidación mediante radicales en fase gaseosa, oxidación

heterogénea y oligomerización) para producir diversos compuestos orgánicos oxidados condensables con distinta funcionalidad, reactividad y volatilidad (Zhang et al., 2015).

La oxidación fotoquímica de los COV se inicia generalmente por reacciones con radicales (p. ej., OH, NO₃) u oxidantes (p. ej., O₃), produciendo una variedad de tipos de compuestos orgánicos oxidados condensables, que posteriormente participan en la conversión de gas a partícula para contribuir a la formación de SOA (Zhao et al., 2004).

La oxidación fotoquímica de precursores en fase gaseosa que da lugar a productos de baja volatilidad y su posterior partición en fase de condensación es el mecanismo más importante de formación de SOA. Por ejemplo, la oxidación de compuestos orgánicos volátiles con el radical nitrato (NO₃), puede ser una vía importante para la formación de SOA (Hoyle et al., 2011). Es probable que este mecanismo de formación sea más importante durante la estación más fría debido a las mayores concentraciones de NO_x y a la menor intensidad de la radiación solar. En estas condiciones, el NO₃ fotolábil tiene un tiempo de residencia más largo. Además, las menores temperaturas invernales favorecen un desplazamiento del equilibrio gas-partícula de los compuestos orgánicos secundarios semivolátiles hacia la fase particulada. Estos resultados difieren de los obtenidos en otras estaciones urbanas donde los altos niveles de carbono orgánico secundario (SOC) durante el verano se han atribuido a la elevada concentración de ozono (Kim et al., 2012).

Algunas condiciones meteorológicas pueden favorecer la formación de SOA como, por ejemplo: (1) las bajas velocidades del viento y alturas de la capa de mezcla que favorecen la acumulación de precursores gaseosos cerca de las fuentes de emisión, (2) los cielos despejados que favorecen los procesos fotoquímicos que provocan la oxidación de dichos precursores y su transformación en contaminantes secundarios durante el día, (3) la alta humedad relativa que favorece la oxidación en fase acuosa de compuestos orgánicos solubles en agua, y (4) las bajas temperaturas ambiente que desplazan el equilibrio gas-partícula de los compuestos semivolátiles a la fase condensada (Galindo et al., 2018).

Como uno de los principales contribuyentes a la masa de partículas finas (Chen et al., 2018; Vejerano et al., 2018), el SOA comprende hasta el 60 % de la masa total de aerosoles y representa el 20-80 % de la fracción orgánica del PM (Carlton et al., 2009; Xu et al., 2021).

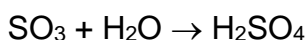
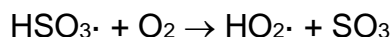
Entre los componentes mayoritarios de los aerosoles orgánicos se encuentran los ácidos dicarboxílicos, siendo el más abundante el ácido oxálico (Yao et al., 2002). Este puede ser introducido directamente en la atmósfera por fuentes biogénicas y antropogénicas, aunque se cree que la formación secundaria de oxalato a través de la oxidación fotoquímica de compuestos orgánicos volátiles es la principal fuente de este anión (Laongsri y Harrison, 2013).

Iones Inorgánicos Secundarios

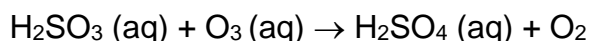
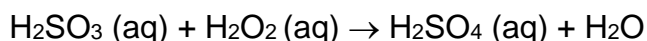
Los iones inorgánicos secundarios más abundantes en las partículas atmosféricas son sulfato, nitrato y amonio. Estas especies se forman en la atmósfera por oxidación fotoquímica de precursores gaseosos (dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno y amoniacos).

El sulfato es uno de los principales constituyentes de la fracción PM_{2.5}. En las zonas continentales, el sulfato se produce principalmente a partir de la oxidación del SO₂ en fase gaseosa o en fase acuosa (Hung et al., 2015; Zhang et al., 2015).

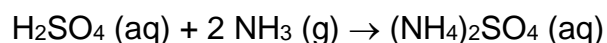
En fase gaseosa, el SO₂ se oxida principalmente por el radical hidroxilo (OH) para formar ácido sulfúrico (Seinfeld y Pandis, 2016).



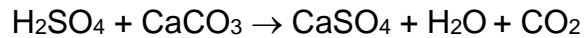
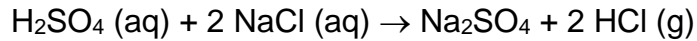
Una fracción importante del dióxido de azufre atmosférico es oxidado a ácido sulfúrico en fase acuosa. La disolución en agua del SO₂ produce ácido sulfuroso (H₂SO₃), que puede ser oxidado posteriormente a ácido sulfúrico por diferentes oxidantes, como el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) o el ozono (O₃) (Khoder, 2002).



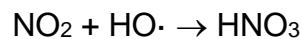
El ácido sulfúrico formado puede reaccionar con amoniacos gaseosos, dando lugar a sulfato de amonio en la fracción fina (Khoder, 2002; Kouyoumdjian y Saliba, 2006; Saxena et al., 2017),



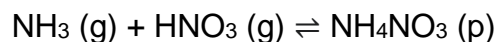
o con partículas gruesas de origen marino o terrestre para formar sulfatos de sodio o calcio en la fracción gruesa (Kouyoumdjian y Saliba, 2006).



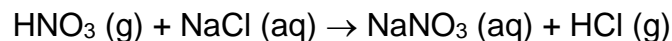
El nitrato se forma por oxidación de los óxidos de nitrógeno (NO_x , que representan la suma de NO y NO_2). El monóxido de nitrógeno (NO), que es el que se emite en mayor proporción, es rápidamente oxidado en la atmósfera, principalmente por reacción con O_3 , para formar dióxido de nitrógeno (NO_2). Durante el día, el NO_2 es oxidado por radicales hidroxilo para formar ácido nítrico.



El ácido nítrico gaseoso se transforma en nitrato de amonio fino por reacción con amoníaco gaseoso (Kouyoumdjian y Saliba, 2006). Sin embargo, a diferencia del sulfato de amonio, el nitrato de amonio es inestable a elevadas temperaturas, y puede descomponerse para dar lugar a amoníaco y ácido nítrico gaseosos. El equilibrio entre el nitrato de amonio y sus precursores gaseosos depende de las condiciones ambientales, principalmente de la temperatura y la humedad relativa. La formación de nitrato de amonio particulado se ve favorecida por bajas temperaturas y altos niveles de humedad relativa (Hodzic et al., 2006; Khoder, 2002; Saxena et al., 2017; Sharma et al., 2007).



Debido a la elevada volatilidad del NH_4NO_3 , una fracción importante del nitrato atmosférico se encuentra en forma de nitratos de calcio y sodio gruesos, formados por reacción del ácido nítrico con sal marina o con partículas minerales (Hodzic et al., 2006; Kouyoumdjian y Saliba, 2006; Sharma et al., 2007).



1.3 Tamaños de partícula y su distribución

Además de la composición química, el tamaño del material particulado también es muy relevante puesto que nos proporciona información acerca de las fuentes de emisión y de los procesos atmosféricos por los que se generan aerosoles primarios y secundarios.

En 1978, Whitby analizó unas 1000 distribuciones de tamaño de las partículas y señaló un patrón trimodal de la distribución (Fig. 1). Las tres modas se denominaron:

Moda Aitken ($0,01 \mu\text{m} < D_p < 0,1 \mu\text{m}$). Las partículas de esta moda se producen principalmente por combustiones a alta temperatura. Se eliminan principalmente mediante procesos de coagulación: unas pocas partículas pequeñas se adhieren entre sí para formar una nueva partícula de mayor diámetro. Además, la difusión browniana es muy eficaz para estos tamaños de partículas y permite tanto la deposición seca como la húmeda.

Moda acumulación ($0,1 \mu\text{m} < D_p < 1 \mu\text{m}$). En esta moda pueden encontrarse partículas de distinto origen (por ejemplo, combustión, reacción química, coagulación de partículas más pequeñas, etc.). También están sujetas al movimiento browniano, aunque es menos eficiente debido a su mayor masa. Por otro lado, la sedimentación gravitacional no es tan eficaz como lo es en las partículas que se engloban en la moda gruesa, por lo que tienen el mayor tiempo de residencia en la atmósfera. Se eliminan principalmente por deposición húmeda.

Moda gruesa ($D_p > 1 \mu\text{m}$). Las partículas de la moda gruesa son principalmente de origen natural. No están sujetas al movimiento browniano y su eliminación se debe a la sedimentación gravitacional. Su tiempo de residencia es muy corto y, por consiguiente, sólo se transportan a escala local.

Los estudios posteriores llevados a cabo por Hering y Friedlander en 1982 para medir el sulfato en la ciudad de Los Ángeles permitieron la identificación de dos modas diferentes dentro de la moda acumulación. John et al. (1990) nombraron estas modas haciendo referencia a sus mecanismos de formación (Fig.1).

- **Moda Condensación** ($0,1 \mu\text{m} < D_p < 0,5 \mu\text{m}$)
- **Moda Droplet** ($0,5 \mu\text{m} < D_p < 1 \mu\text{m}$)

La moda condensación es el resultado de la condensación de los componentes secundarios de los aerosoles procedentes de reacciones en fase gaseosa. La moda droplet se atribuye a reacciones heterogéneas y en fase acuosa, y al crecimiento de tamaño de las partículas de la moda condensación (Seinfeld y Pandis, 2016).

El desarrollo de las técnicas de medición ha permitido el estudio de partículas con dimensiones de hasta unos pocos nanómetros y el descubrimiento de una cuarta moda consistente en partículas ultrafinas (EC, 2004). A esta moda se le denominó **nucleación** ($0,001 \mu\text{m} < D_p < 0,01 \mu\text{m}$). Las partículas que se forman por nucleación sólo pueden medirse junto a su fuente porque coagulan rápidamente, aumentando su tamaño.

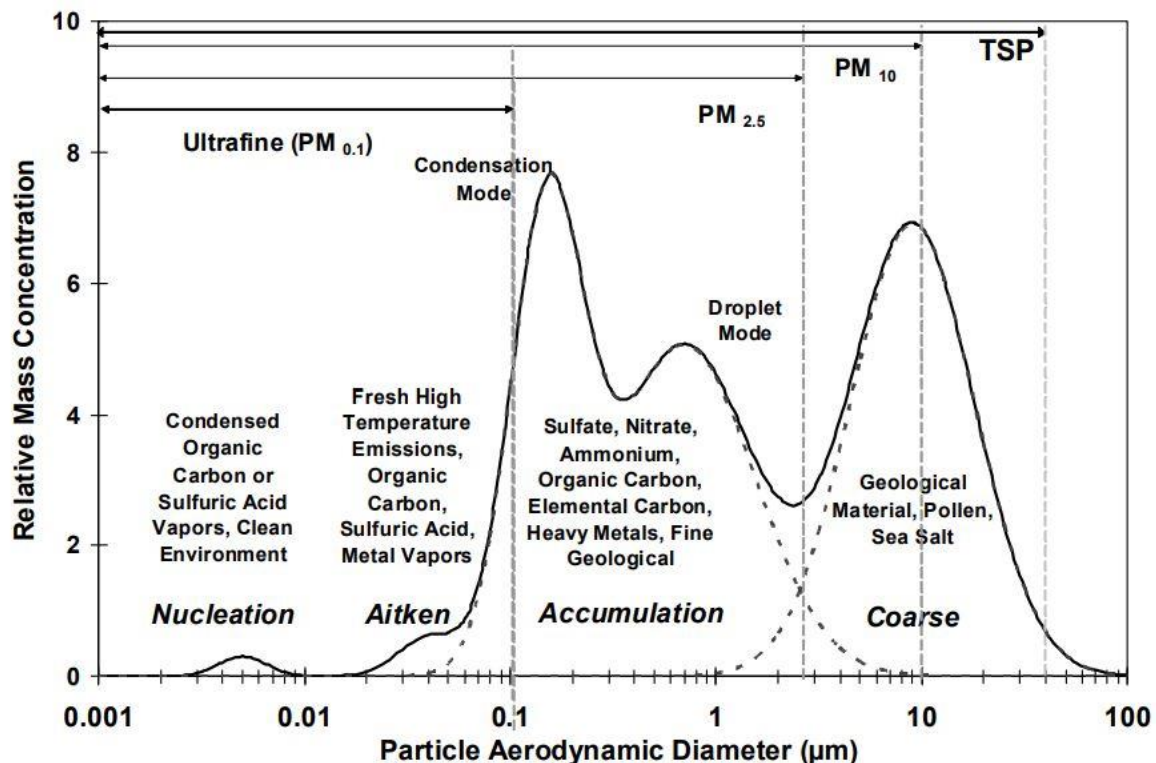


Figura 1. Modas típicas de la distribución por tamaño de partícula. Se indican las fuentes y los procesos que afectan a cada moda. TSP hace referencia a Partículas en Suspensión Totales e incluye todos los tamaños de partícula (Watson et al., 2010; *Measurement system evaluation for fugitive dust emissions detection and quantification*).

1.4 Efectos del aerosol atmosférico

Como se ha comentado anteriormente, los aerosoles atmosféricos tienen unos efectos muy importantes sobre la salud y el medio ambiente, que dependen de sus características fisicoquímicas (Cao et al., 2012; Davidson et al., 2005; Liu et al., 2014; Pöschl, 2006). Por ejemplo, las partículas de menor tamaño presentan efectos adversos más graves sobre la salud humana, ya que son capaces de profundizar más en el aparato respiratorio (Ki-Hyun Kim et al., 2015; Martins et al., 2020; Pope et al., 2006). Los efectos del aerosol pueden tener impacto a escala local, por ejemplo, sobre la salud humana y los ecosistemas, la calidad del aire y la visibilidad, y la degradación del patrimonio cultural (Cao et al., 2005; Comité et al., 2021; Grantz et al., 2003; Li et al., 2017). A escala global, los aerosoles tienen impacto sobre el clima, ya que influyen en el balance radiativo terrestre (Kok et al., 2023; Myrhe et al., 2013).

1.4.1 Efectos sobre la salud

Los efectos de las partículas atmosféricas sobre la salud humana dependen de su composición química y tamaño, de su concentración y del tiempo de exposición (Davidson et al., 2005; Molina et al., 2020; Pöschl, 2006).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que la contaminación del aire causó 4,2 millones de muertes prematuras en todo el mundo en 2019 (WHO, 2022). Alrededor del 37 % de estas muertes se debieron a cardiopatía isquémica y accidente cerebrovascular, el 18 % a enfermedad pulmonar obstructiva crónica, el 23 % a infecciones agudas de las vías respiratorias inferiores y el 11 % a cáncer en las vías respiratorias (WHO, 2019).

En octubre de 2022, la Comisión Europea presentó una nueva propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa (2022/0347/COD) en la que se incluyen normas más estrictas que las incluidas en la anterior Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo sobre los contaminantes del aire ambiente. En concreto, se propone una reducción en más de la mitad del valor límite anual aplicable a uno de los principales contaminantes, las partículas finas en suspensión ($PM_{2,5}$) y de este modo, conseguir una reducción de las concentraciones de $PM_{2,5}$ por debajo $10 \mu\text{g m}^{-3}$ hasta 2030 frente a la directiva actual ($25 \mu\text{g m}^{-3}$), ya que el aire limpio es esencial para la salud de las personas y los ecosistemas. La contaminación del aire provoca que casi 300.000 europeos mueran prematuramente cada año, y se estima que las nuevas normas propuestas reducirían las muertes resultantes de la exposición a $PM_{2,5}$ por encima de las directrices de la Organización Mundial de la Salud, en más del 75 % en diez años.

La deposición de partículas a lo largo de todo el tracto respiratorio se produce a tres niveles (Fig. 2): el compartimento nasofaríngeo o región extratorácica, la región traqueobronquial y la región alveolar (EPA, 2004; Oberdörster et al., 2005). Las partículas de tamaños mayores, como las PM_{10} , se depositan en la nariz y en la garganta, y las $PM_{2.5}$ pueden depositarse en el interior de los bronquios. Sin embargo, las partículas ultrafinas son capaces de llegar hasta los alveolos o incluso al torrente sanguíneo.

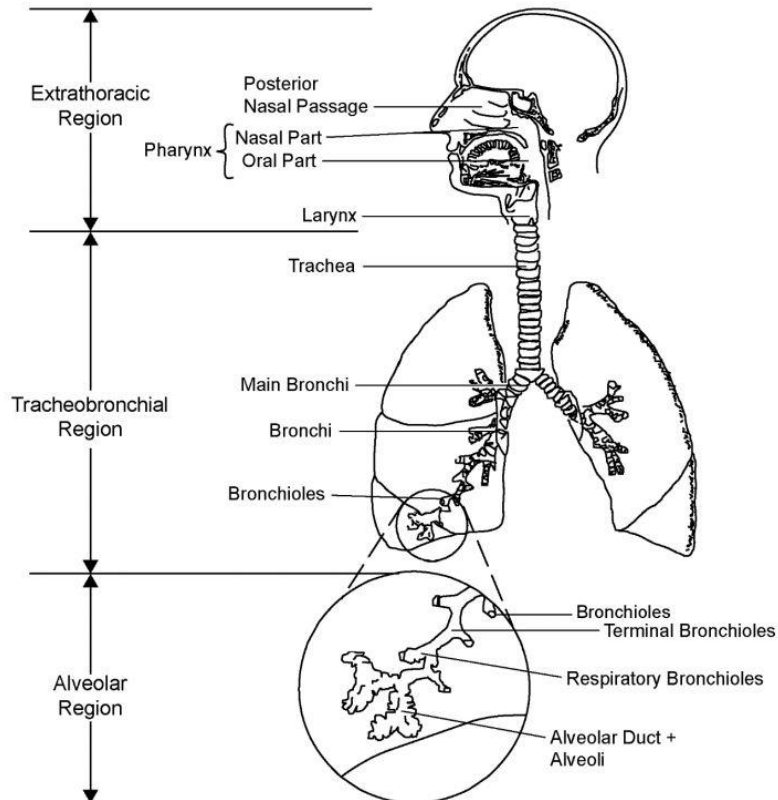


Figura 2. Zonas de deposición de las partículas atmosféricas en función de su tamaño (EPA, 2023).

Una vez depositadas, las partículas pueden migrar a diferentes lugares extrapulmonares y órganos (hígado, riñones, cerebro o corazón) mediante diversas rutas y mecanismos, pudiendo llegar a dañar incluso las paredes arteriales. Pope et al. (2002) demostraron que la exposición a elevadas concentraciones de $PM_{2.5}$ conduce a grandes depósitos de placa en las arterias, causando inflamación vascular y aterosclerosis y un endurecimiento de las arterias que reduce su elasticidad (Chen et al., 2020; Hu et al., 2020). Esto puede, a su vez, conducir a ataques al corazón u otros problemas cardiovasculares (Djebbi et al., 2021). Además, se ha sugerido que el material particulado puede causar un daño similar en el cerebro al daño encontrado en pacientes

con Alzheimer (Calderon-Garciduenas et al., 2002; Cheng et al., 2020; Smargiassi et al., 2020) o desencadenar accidentes cerebrovasculares (Yusuf et al., 2020).

Otro aspecto importante a tener en cuenta es la relación que existe entre la composición química de las partículas y los efectos sobre la salud. Existen numerosas investigaciones que revelan que las partículas emitidas por la combustión de diésel provocan inflamación pulmonar, estrés oxidativo, cáncer de pulmón y enfermedades cardiovasculares. Estas partículas pueden ser, por ejemplo, carbono elemental (EC), cenizas metálicas, partículas ricas en hierro, hidrocarburos y otros compuestos orgánicos (Ilias Vouitsis et al., 2023). Además, el tráfico también genera partículas que, aunque no son emitidas directamente por la combustión de combustibles, pueden ocasionar efectos nocivos sobre la salud. Estudios recientes sobre partículas procedentes del desgaste de neumáticos y la superficie de carreteras indican una alta genotoxicidad y un peligro potencial para los seres humanos ya que existe formación de especies de oxígeno reactivas (ROS) y daños en las células epiteliales (Wik y Dave, 2009). Por el contrario, existen estudios que indican que, aunque su contribución a la masa de partículas es significativa, determinados componentes como sulfatos y nitratos de amonio, la sal marina (cloruro sódico) o el polvo de la corteza terrestre, son poco tóxicos (Ayres et al., 2008).

1.4.2 Efectos sobre el clima

Las partículas juegan un papel fundamental en el sistema climático. Esto es debido a que pueden influir en la formación de las nubes, así como en el balance radiativo terrestre global (Scott et al., 2000). Como se ha mencionado anteriormente, las propiedades de los aerosoles varían considerablemente y, por tanto, pueden afectar a la magnitud con la que absorben y reflejan la radiación. Así, las partículas en suspensión pueden tener un efecto de calentamiento o enfriamiento neto sobre el clima local y mundial.

El forzamiento radiativo es una medida de la influencia que tiene un factor para modificar el equilibrio de la energía entrante y saliente en el sistema atmosférico de la Tierra y representa un índice de la importancia del factor como mecanismo potencial del cambio climático. El forzamiento positivo tiende a calentar la superficie, mientras que el forzamiento negativo tiende a enfriarla (IPCC, 2018). Por ejemplo, el carbono negro o *black carbon*, uno de los componentes de la fracción PM_{2,5}, resultado de la combustión incompleta de algunos combustibles, absorbe la radiación solar e infrarroja en la atmósfera y, por consiguiente, tiene un efecto de calentamiento. Por otro lado, los sulfatos y la materia mineral contribuyen al enfriamiento terrestre, ya que presentan un forzamiento radiativo negativo debido a que reflejan la radiación solar.

1.4.3 Efectos sobre los ecosistemas

Las partículas gruesas (el polvo mineral, por ejemplo) pueden depositarse sobre las hojas de las plantas impidiendo que se produzca un correcto intercambio gaseoso, o afectar a la fotosíntesis y, por tanto, entorpecer su crecimiento (WBG, 1998). Indirectamente, las partículas también presentan efectos adversos sobre la vegetación ya que, al depositarse sobre la superficie terrestre, afectan a las propiedades edáficas. Este cambio puede afectar tanto a la toma de nutrientes por parte de las plantas, como a la composición de las aguas subterráneas por acidificación y eutrofización. Además, existen ciertos elementos potencialmente peligrosos, como por ejemplo las partículas que contienen As, Pb o Zn en su composición, que no son biodegradables y pueden ser depositadas en los vegetales causando una reducción de su crecimiento y dificultando el intercambio gaseoso con la atmósfera (Roque-Álvarez et al., 2018).

La mayoría de los efectos tóxicos documentados del material particulado en la vegetación están asociados a su acidez, contenido de metales traza, contenido de nutrientes, propiedades o salinidad (Grantz et al., 2003).

1.4.4 Otros efectos

El material particulado es capaz de absorber o reflejar la luz visible en función de sus características. Por tanto, dependiendo de las partículas y de los gases presentes en la atmósfera, habrá más absorción o dispersión de la luz visible, afectando a la **visibilidad atmosférica** (Xue et al., 2018). Las partículas de la atmósfera dispersan los múltiples haces de luz solar incidente. Esto provoca una disminución del contraste y atenúa los colores. La luz absorbida restante da un tinte grisáceo que se percibe como deterioro de la visibilidad. La participación colectiva de las partículas y los gases atmosféricos en la absorción y dispersión de la luz son difíciles de estimar, ya que las partículas o el gas no dispersan la luz uniformemente en todas las direcciones debido a su naturaleza dependiente del ángulo y a su tamaño (Moses y Akinyemi, 2017). Existen dos parámetros físicos de los que depende el deterioro de la visibilidad: la distancia hasta la fuente de contaminación y la velocidad del viento. Por tanto, en una ciudad donde haya muchos focos de contaminación, la visibilidad se verá significativamente alterada. Respecto a la velocidad del viento, ésta interfiere en la dispersión de los contaminantes, por lo que cuando la velocidad sea baja, habrá más estancamiento y la visibilidad se verá también reducida (Seibert et al., 2000).

Por otra parte, el material particulado puede causar daños sobre el **patrimonio cultural** ya que puede alterar los materiales de construcción y, por tanto, afectar a monumentos y edificios. Las partículas se depositan sobre la superficie e interaccionan con ella, provocando una transformación de los materiales (Alastuey, 1994; Sabbioni et al., 2003). El papel del PM en el deterioro de los materiales se conoce desde hace tiempo. La

mayoría de las veces produce daños físicos que se pueden identificar visualmente. El término "suciedad" es el más utilizado para describir el impacto del PM en los materiales de construcción y se define como el efecto físico de oscurecimiento de las superficies expuestas, consecuencia de la deposición de partículas que contienen agentes específicos como, por ejemplo, carbono elemental (EC). Además, las características más importantes del material particulado en cuanto a su influencia en el patrimonio cultural (especialmente en los objetos de piedra, en los metálicos y vítreos) son el tamaño de partícula y su composición química (Chatoutsidou y Lazaridis, 2019), ya que dependiendo de su tamaño será capaz de depositarse e influir en la interacción con el sustrato.

En la revisión más reciente sobre el impacto de la contaminación atmosférica en el patrimonio cultural (Vidal et al., 2019), se ha reconocido que el daño atmosférico, definido como el complejo proceso que implica la interacción (principalmente química) entre los componentes del aire contaminado y el sustrato material, y la suciedad son formas primarias de degradación del material causadas por la contaminación atmosférica pero que se solapan y combinan entre sí, dando lugar, por ejemplo, a la formación de costras negras (Kristijan Vidović et al., 2022).

Entre los contaminantes más críticos para el patrimonio cultural encontramos varios compuestos químicos, especialmente partículas carbonosas orgánicas y elementales, e iones hidrosolubles, que pueden considerarse una amenaza para la conservación de murales (Nava et al., 2010). Los iones solubles en agua como el SO_4^{2-} , el NO_3^- y el NH_4^+ son sustancias ácidas capaces de desgastar materiales básicos como la piedra caliza y el mármol, compuestos por CaCO_3 (Brimblecombe, 2002; Nava et al., 2010). Además, la alta solubilidad del sulfato de amonio podría provocar la liberación de SO_4^{2-} en soluciones acuosas (por ejemplo, en poros donde pueda haber agua) y producirse la formación de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que es un medio eficaz bien conocido para el ennegrecimiento por incrustación de hollín durante el crecimiento de cristales (Sabbioni et al., 1996).

Los compuestos carbonosos son relevantes para los estudios de conservación y su importancia en los aerosoles urbanos y su impacto en el patrimonio cultural están bien documentados en la bibliografía (Bonazza et al., 2005 y sus referencias; Sabbioni et al., 2003). El EC está formado por sustancias gráficas altamente polimerizadas (Cachier, 1998; Chow et al., 2001) y desempeña un papel importante en el ensuciamiento de las superficies y la formación de costras negras (Bonazza et al., 2007; Sabbioni, 2002). Por otro lado, las partículas de OC forman una mezcla compleja, que podría ser el principal agente responsable del "amarillamiento por láser" (del inglés laser yellowing). Este término hace referencia al amarillamiento que se produce en esculturas de piedra caliza o mármol tras su limpieza con láser debido a que, a menudo, quedan al descubierto residuos amarillentos de oxalato de calcio bajo costras negras de yeso (Cachier et al., 2004, Gaviño et al., 2004).

2. Objetivos

Este trabajo tiene dos objetivos generales:

1. Estudiar los factores que afectan a las variaciones temporales de los aerosoles carbonosos en un entorno urbano típicamente mediterráneo.

Los objetivos específicos en este caso son:

- Evaluar el impacto de las emisiones del tráfico y de la quema de biomasa.
 - Analizar la influencia de las condiciones meteorológicas y de episodios de contaminación.
 - Investigar la formación de aerosoles orgánicos secundarios.
2. Determinar las distribuciones por tamaño de partícula de especies iónicas hidrosolubles en el Puerto de Alicante.

Como objetivos específicos se fijaron los siguientes:

- Identificar fuentes específicas de aerosoles basándonos en su distribución por tamaño de partícula.
- Determinar el impacto de las actividades portuarias sobre los niveles y la distribución por tamaño de partícula de las especies analizadas.

Esta información es útil para:

- Proponer estrategias que mejoren la calidad del aire de la zona.
- Reducir los efectos adversos de las actividades portuarias en la salud humana, especialmente para los habitantes de las zonas cercanas.



3. Material y métodos

Los emplazamientos fueron escogidos por ser entornos adecuados para cumplir con los objetivos propuestos.

El primer punto de muestreo se ubicó en un emplazamiento del centro urbano de Elche. En las zonas urbanas con escasa actividad industrial, el tráfico es una de las principales fuentes de partículas a la atmósfera y el EC se considera un indicador de las emisiones de escape de los vehículos.

El segundo punto de muestreo se situó dentro del puerto marítimo de Alicante. Las actividades en entornos portuarios constituyen una fuente importante de material particulado atmosférico y pueden tener un fuerte impacto en la calidad del aire de las ciudades costeras (Sorte et al., 2020; Viana et al., 2014). Las emisiones de PM pueden deberse tanto al transporte marítimo como a las actividades de carga y descarga de graneles de materiales que se producen en los muelles (Clemente et al., 2021; Nunes et al., 2017). La distribución multimodal de los componentes del aerosol atmosférico en función del tamaño de las partículas varía según sus fuentes y las condiciones atmosféricas. Por este motivo es importante estudiar la distribución de tamaño de los aerosoles en diferentes entornos con el fin de identificar las fuentes de los componentes que contribuyen al material particulado atmosférico.

Ambos emplazamientos se caracterizan por un clima mediterráneo, con inviernos suaves y veranos secos y cálidos. Las temperaturas medias mensuales oscilan entre los 9 °C, en enero y febrero, y los 26 °C durante julio y agosto. Las precipitaciones anuales son escasas (menos de 200 mm) y suelen concentrarse en unos pocos días de primavera y otoño. La radiación solar es elevada durante la mayor parte del año, con valores medios diarios de entre 200 y 300 W m⁻² de abril a septiembre. El número total de horas de sol al año es superior a 2.800. Como podemos ver en la Fig. 3, durante el invierno (Fig. 3A) el viento predominante sopla desde el sureste y el noroeste, mientras que en verano el régimen de vientos está dominado por la brisa marina (S-SE) (Fig. 3B).

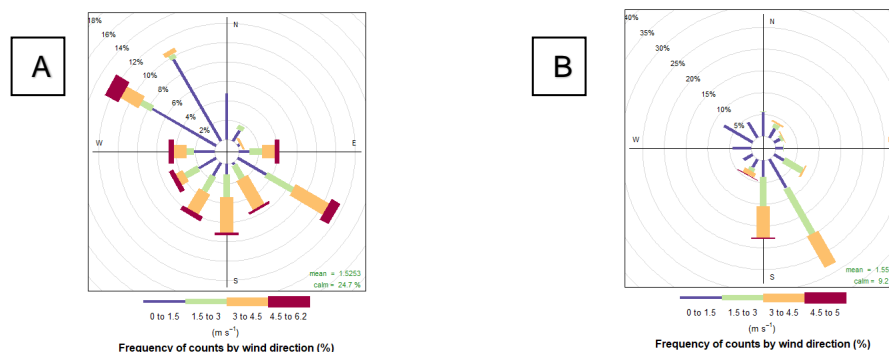


Figura 3. Rosas de los vientos en el emplazamiento situado en el puerto de Alicante en A) invierno y B) verano.

3.1 Elche, emplazamiento urbano

3.1.1 Descripción del punto de muestreo

La campaña de muestreo se llevó a cabo en el centro de la ciudad de Elche desde febrero de 2015 hasta febrero de 2018. Elche se sitúa a unos 12 km de la costa mediterránea española (Fig. 4), tiene una población aproximada de 190.000 habitantes en el núcleo urbano y es la vigésima ciudad más grande de España. La principal fuente antropogénica de emisión de partículas en el área urbana es el tráfico rodado debido a la ausencia de actividades industriales emisoras de aerosoles.

Los captadores se situaron en la primera planta de un bloque de oficinas municipales en una calle de 7 m de anchura, de dos carriles de sentido único, con edificios altos a ambos lados (Fig. 4). La densidad media de tráfico diario es de unos 8.000 vehículos los días laborables y 5.500 los domingos.

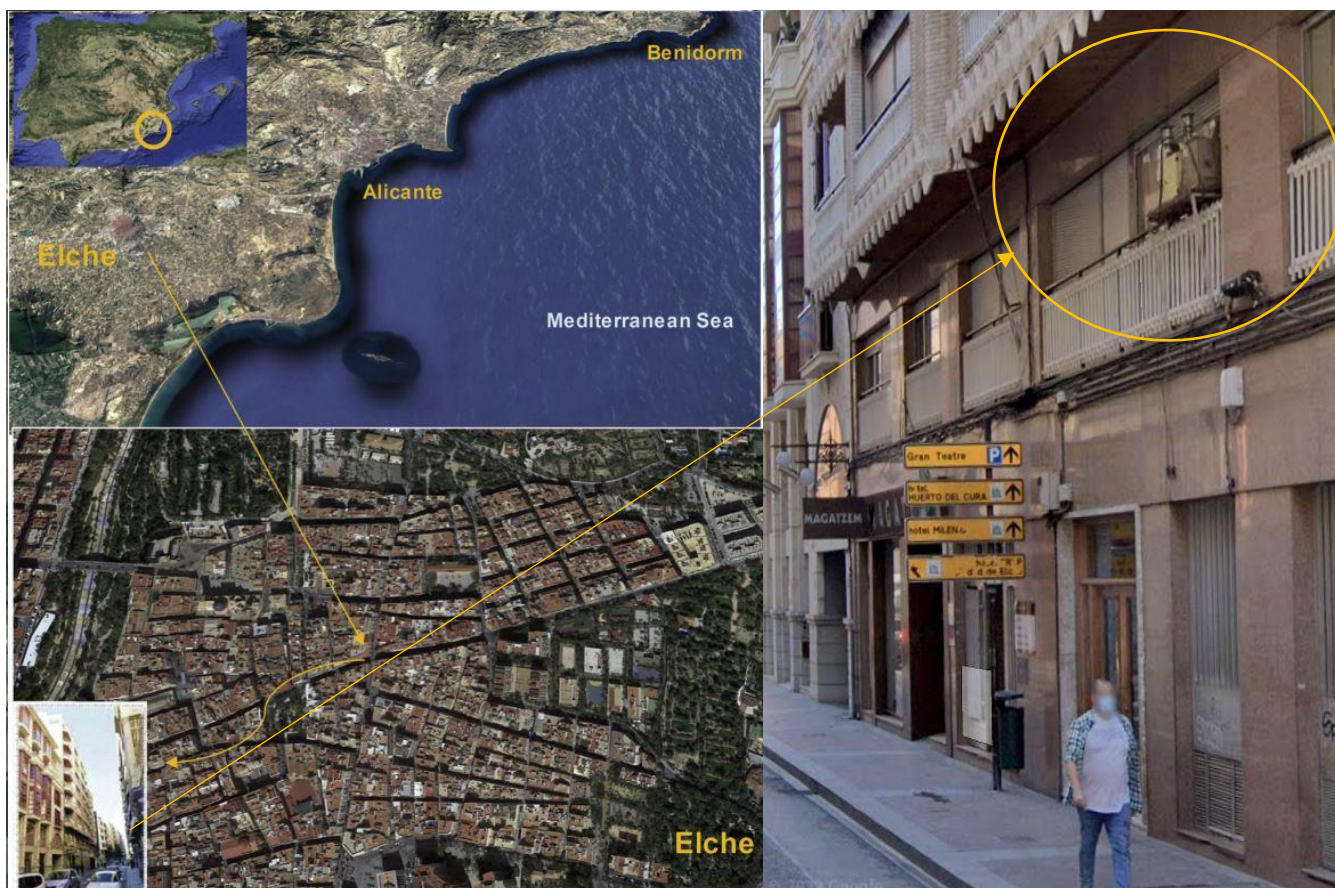


Figura 4. Localización del punto de muestreo en el centro urbano de Elche.

3.1.2 Muestreo

Se recogieron muestras de PM₁ y PM₁₀ durante veinticuatro horas en filtros de fibra de cuarzo de 47 mm de diámetro mediante dos muestreadores Derenda 3.1 de bajo volumen que funcionan con un caudal de aire de 2,3 m³ h⁻¹ (Low Volume Sampler o LVS, Fig. 5). La frecuencia de muestreo fue de aproximadamente tres veces por semana, tanto en días laborables como en fines de semana, comenzando a las 0:00 hora local. Durante el periodo de estudio, se tomaron más de 430 muestras de cada fracción.

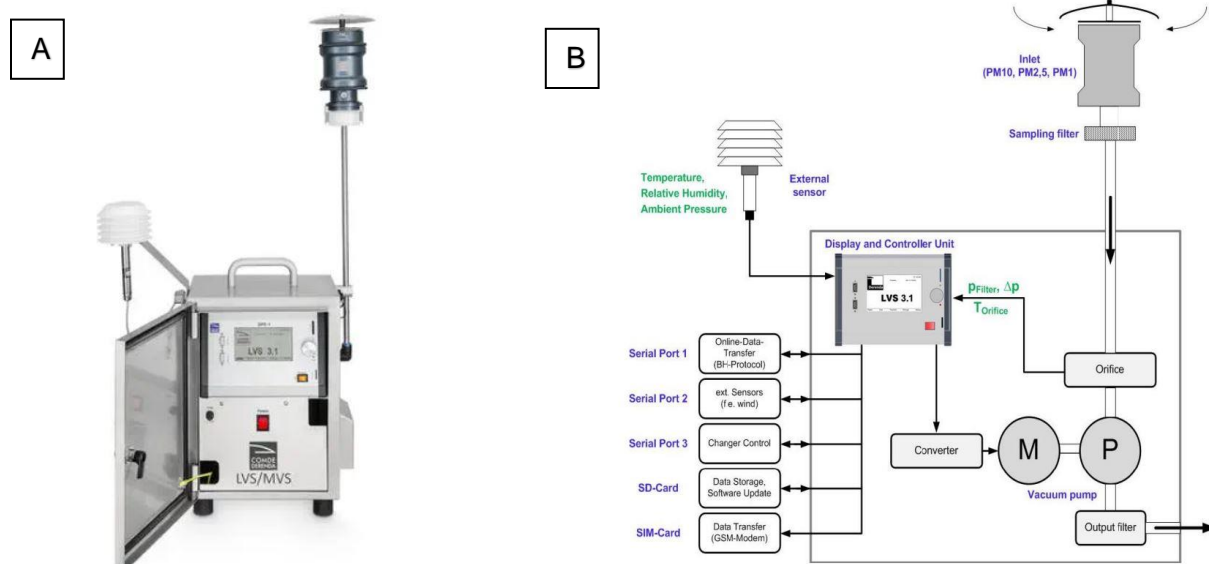


Figura 5. A) Muestreador de bajo volumen Derenda 3.1. B) Esquema del funcionamiento del LVS.

3.1.3 Análisis de muestras

3.1.3.1 Determinación gravimétrica

Para la obtención de la concentración en masa de PM se empleó el método gravimétrico de acuerdo con la norma UNE-EN 12341. Cada filtro se estabilizó en una sala con control de humedad ($50 \pm 5\%$) y temperatura ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) durante al menos 24 h antes y después del muestreo. Tras este tiempo los filtros se pesaron utilizando una balanza analítica (Ohaus, modelo AP250D) con una sensibilidad de 10 µg.

3.1.3.2 Análisis de aerosoles de carbono: OC y EC

Las concentraciones de OC y EC se midieron con un analizador de aerosoles de carbono termo-óptico de Sunset Laboratory (Fig. 6A). La cuantificación del OC y EC por este método de análisis es posible gracias a las diferentes propiedades ópticas que tienen ambos compuestos carbonosos. El análisis se realizó sobre una porción rectangular de filtro de 1,5 cm² de cada una de las muestras recogidas (Fig. 6B).

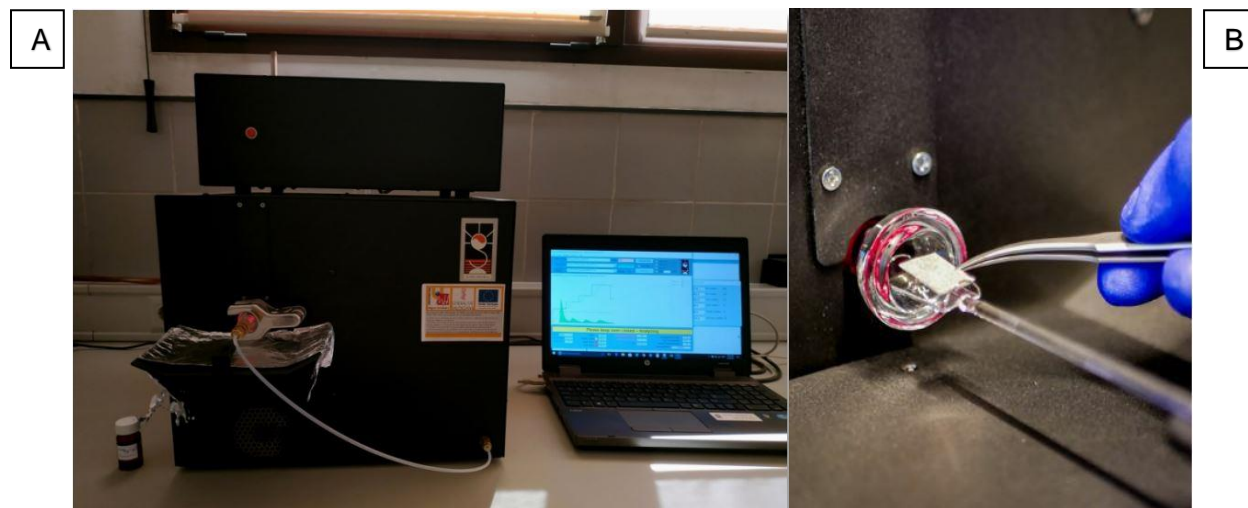


Figura 6. A) Analizador de aerosoles de carbono termo-óptico de Sunset Laboratory. B) Análisis de muestras mediante el analizador de termo-óptico de aerosoles de carbono.

En el método termo-óptico, la especiación del carbono orgánico y elemental se realiza mediante un control de temperatura y atmósfera. En la Fig. 7 se muestra un esquema del funcionamiento (Birch y Cary 1996).

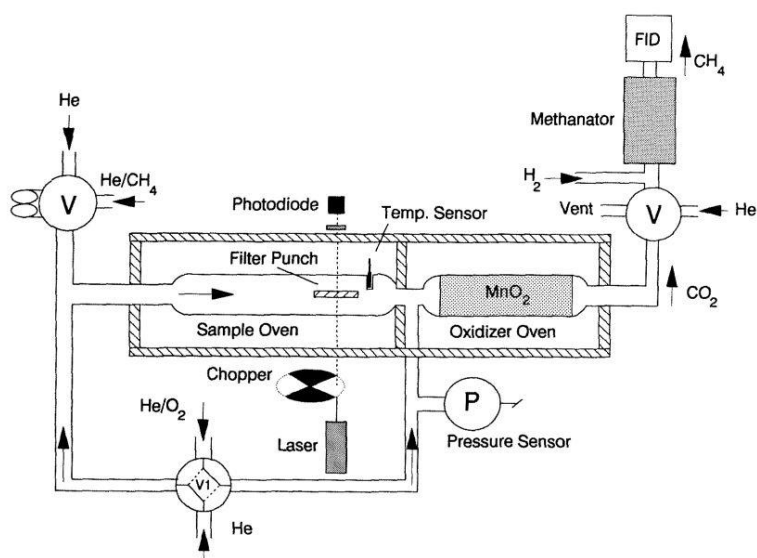


Figura 7. Esquema del funcionamiento interno del método termo-óptico (Birch y Cary, 1996).

Para llevar a cabo el análisis, el equipo se puede configurar según diferentes protocolos de actuación que difieren en las temperaturas máximas que se alcanzan, o las concentraciones de la atmósfera controlada. En nuestro caso, las muestras se analizaron según el protocolo EUSAAR_2 (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research). Este protocolo nace con el objetivo de armonizar las mediciones y minimizar al máximo los posibles sesgos que pueda haber en los distintos protocolos empleados para los análisis de compuestos carbonosos. EUSAAR_2 realiza el análisis en dos fases diferentes en las que la temperatura va aumentando controladamente hasta 650 °C en la primera fase, y hasta 850 °C en la segunda. Además, cada una de estas fases se desarrolla en atmósferas distintas. La primera, una atmósfera inerte de helio puro (He) y la segunda, de helio con un 1 % de oxígeno (He-O₂) (para ejemplo de termograma tipo, ver Fig. 8).

Durante la primera fase (He), el OC se volatiliza y posteriormente, en una atmósfera oxidante se transforma en CO₂. Durante la segunda fase (He-O₂) es el EC el que se oxida a CO₂. Así, el CO₂ obtenido en cada una de estas fases se reduce a metano y se mide mediante un detector de ionización de llama (Flame Ionization Detector o FID). Sin embargo, en la primera fase algunos compuestos orgánicos pirolizan y dan lugar a compuestos térmicamente estables (Carbono Pirolítico o PC), los cuales poseen características ópticas similares a las del EC. Es entonces cuando el equipo emplea un láser óptico para diferenciar el EC del PC midiendo los cambios de transmitancia a una longitud de onda de 678 nm. Durante la primera fase, la transmitancia va disminuyendo mientras se produce la pirólisis de los compuestos orgánicos y en la segunda fase vuelve a aumentar por la transformación del PC y el EC en CO₂. Así, a partir de la cantidad de metano medida por el detector desde que la transmitancia empieza a aumentar hasta que alcanza de nuevo el valor inicial, el equipo calcula la cantidad de OC pirolizado. Este punto del análisis se denomina *Split point* y, una vez alcanzado, se asume que los compuestos carbonosos restantes son cuantitativamente muy similares a la cantidad de EC presente inicialmente en el filtro.

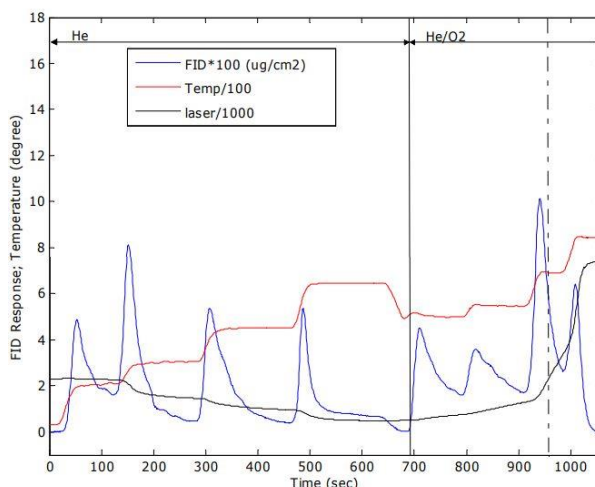


Figura 8. Termograma tipo de una muestra de aerosol analizada siguiendo el protocolo EUSAAR_2 (Cavalli et al., 2010).

El resultado del análisis del carbono orgánico y elemental se expresan en $\mu\text{g}\cdot\text{C}/\text{cm}^2$. La concentración atmosférica de EC y OC se calcula multiplicando los valores obtenidos por el área de la mancha de partículas sobre el filtro y dividiendo por el volumen de aire muestreado. De manera que:

$$C_{OC} = \frac{[OC] \cdot S}{V_a} \qquad C_{EC} = \frac{[EC] \cdot S}{V_a}$$

Donde:

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

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

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

V_a : volumen de aire muestreado, en m^3

El correcto funcionamiento del equipo se verificó diariamente aplicando una disolución de sacarosa con una concentración conocida de $2,198 \mu\text{g}\cdot\text{C}/\mu\text{l}$. Además, mensualmente se realizó una calibración aplicando diferentes cantidades de sacarosa en el rango de concentración de carbono de las muestras.

3.1.3.3 Análisis elemental

El análisis elemental se realizó por fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (ED-XRF) (Fig. 9) utilizando un espectrómetro ARL Quant'x (Thermo Fisher Scientific, Reino Unido) con un detector de Si(Li). Los rayos de excitación son producidos por un tubo de rayos X refrigerado por aire (ánodo de Rh, 40 W de potencia máxima, 4-50 kV de tensión anódica, 0,02- 1,98 mA de corriente anódica) y los rayos X emitidos se detectan mediante un detector Peltier de Si(Li) refrigerado (área de cristal de 15 mm^2 , 3,5 mm de profundidad de cristal y 155 eV FWHM de resolución de energía en la línea de 5,9 keV Mn Ka).

Esta técnica no destructiva permite el análisis de elementos presentes en la muestra desde el Na hasta el U.

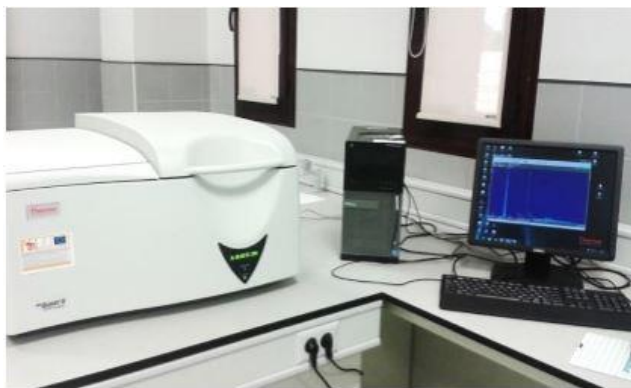


Figura 9. Espectrómetro ARL Quant'x de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (ED-XRF).

3.1.3.4 Análisis de iones

Los análisis de los componentes iónicos solubles en agua se llevaron a cabo mediante cromatografía iónica. Cada filtro (menos la porción empleada para la medición de las concentraciones de OC y EC) se extrajo con 15 ml de agua ultrapura mediante agitación en un baño de ultrasonidos durante 30 min y se analizó por cromatografía iónica. Previamente al análisis, las muestras se filtraron a través de filtros de jeringa de 13 mm y 0,45 μm de tamaño de poro para eliminar los materiales insolubles.

Los aniones (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) se midieron utilizando un cromatógrafo iónico Dionex DX-120 con una columna analítica IonPac AS11 HC (4 \times 250 mm) y una supresora ARS-300 (4 mm). Como eluyente se utilizó una disolución de KOH 15 mM con un caudal de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Los análisis de cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y NH_4^+) se realizaron con un cromatógrafo iónico Dionex ICS 1100 (Fig. 10) provisto de una columna de separación CS12A (4 \times 250 mm) y una supresora CSRS-300 (4 mm). Se utilizó una disolución de ácido metanosulfónico 20 mM con un caudal de 0,8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ como eluyente.



Figura 10. Cromatógrafo iónico Dionex ICS 1100.

3.1.3.5 Estimación de las concentraciones de Carbono Orgánico Secundario

Las concentraciones de SOC se estimaron indirectamente por medio del método que utiliza como trazador al EC (Turpin y Huntzicker, 1995). Este enfoque supone que el OC primario puede calcularse a partir de las concentraciones de EC medidas mediante la siguiente ecuación:

$$POC = b \cdot EC + a$$

donde (b) es la fracción de POC emitida junto con el EC a partir de fuentes de combustión, mientras que (a) hace referencia al POC no derivado de la combustión. La pendiente (b) y la ordenada en el origen (a) pueden determinarse a partir de las gráficas de OC frente a EC (Castro et al., 1999; Yubero et al., 2015), tal y como se describe a continuación. En primer lugar, se representan las concentraciones de carbono orgánico frente a las de carbono elemental. A continuación, hay que trazar una recta que pase por los puntos inferiores de la gráfica (Fig. 11). Estos puntos, que presentan los valores más bajos del ratio OC/EC, representan las muestras en las que los niveles de compuestos orgánicos secundarios son mínimos.

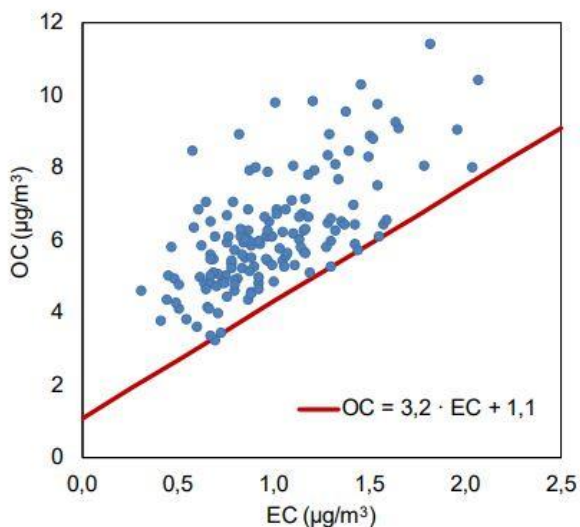


Figura 11. Ejemplo de representación y trazado de la recta para la obtención de la ecuación necesaria para el cálculo de los niveles de SOC.

Finalmente, las concentraciones de SOC se calculan como la diferencia entre las concentraciones totales de OC y POC:

$$SOC = OC - POC = OC - (b \cdot EC + a)$$

3.2 Alicante: emplazamiento portuario

3.2.1 Descripción del punto de muestreo

La ciudad de Alicante está situada en la costa mediterránea (38°20' 12,6 "N 0°29' 48,2 "O; Fig. 12). Tiene una superficie de unos 200 km² y una población de 338.577 habitantes (Censo de la Diputación de Alicante del año 2022).

El emplazamiento de muestreo seleccionado se situó en el linde entre la zona del puerto y la ciudad, en un área accesible para los peatones (Fig. 12). El muestreador se colocó a menos de 400 m de los principales muelles de carga y descarga de material a granel (piedra caliza y yeso, principalmente) y a 500 m de la zona habitada más cercana. La masa media anual de graneles manipulados en el puerto de Alicante durante los últimos 13 años fue de $1,2 \pm 0,4$ millones de toneladas.



Figura 12. Localización del punto de muestreo en el puerto de Alicante.

3.2.2 Muestreo

Los impactadores en cascada (Fig. 13A) se han empleado ampliamente para determinar la distribución por tamaño de partícula del aerosol atmosférico tanto en ambientes de trabajo como en espacios abiertos (Bernardoni et al., 2017; Gregoris et al., 2021; Gupta et al., 2008; Huang et al., 2016; Segalin et al., 2017; Smolík et al., 2003). Estos equipos funcionan según el principio de segregación inercial de partículas de una corriente de aire en movimiento y su componente básico es un sistema de "orificio-placa" en el que el aire cargado de partículas pasa a través de un orificio estrecho y se ve obligado a dar una vuelta de 90° alrededor de la placa de impactación o recogida (Sanjay et al., 2002).

Cuando una corriente de aire se curva cerca de una superficie, las partículas continúan moviéndose a lo largo de una línea recta durante una cierta distancia hacia la superficie, desviándose así de la corriente (Fig.13B). Si su inercia es grande, recorrerán distancias considerables a lo largo de la dirección original y serán capturadas por la superficie. Esta distancia es función de la velocidad de la corriente y del diámetro aerodinámico de las partículas. Las partículas con inercia (o diámetro aerodinámico) superior a un determinado valor de corte tienden a dirigirse directamente hacia la placa de recogida situada bajo el orificio y se depositan en ella, mientras que las de menor inercia permanecen en la corriente de aire que atraviesa la placa de recogida. Así pues, una configuración de impactación dada separa los aerosoles en 2 grupos específicos: las partículas depositadas de diámetros aerodinámicos superiores al diámetro efectivo de corte y las partículas suspendidas en el aire de diámetros aerodinámicos inferiores (Sanjay et al., 2002). El diámetro aerodinámico tiene en cuenta el efecto de la densidad de las partículas en su movimiento.

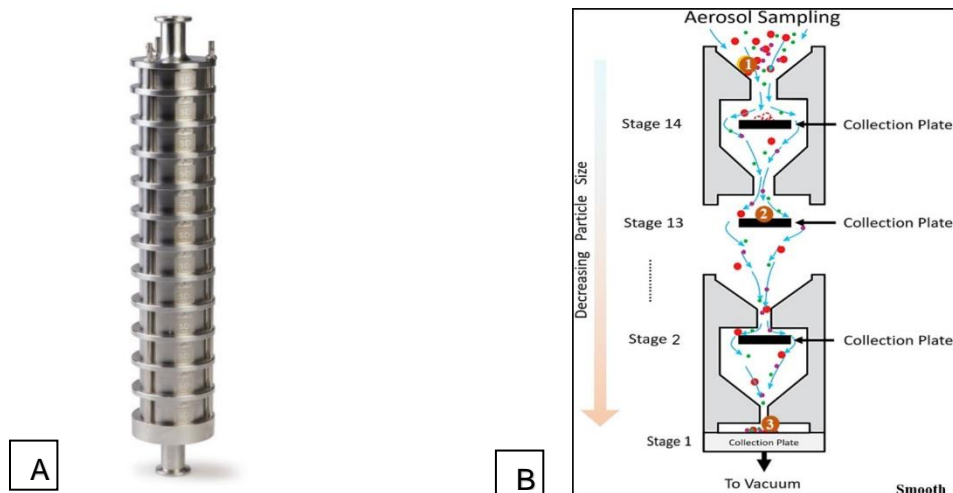


Figura 13. A) Impactador en cascada de baja presión (DLPI, cascade small deposit area low pressure impactor) (SDI, Dekati®). B) Corte transversal del dispositivo y funcionamiento interno del mismo.

Así, al conectar en cascada varias etapas de orificios con diámetros de corte progresivamente decrecientes, se pueden obtener depósitos de partículas en las placas de recogida con intervalos de tamaño concretos. Por tanto, un impactador en cascada es un dispositivo que utiliza una serie de varias etapas de impactación con diámetros de corte progresivamente decrecientes, de modo que, a medida que la corriente de aire pasa por estas etapas, se depositan en ellas partículas cada vez más pequeñas. Cada etapa consistirá en depósitos de partículas cuyos diámetros aerodinámicos se encuentran en intervalos especificados característicos de esa etapa. La disminución de los diámetros de corte de las sucesivas etapas se consigue principalmente aumentando la velocidad del flujo a través de los orificios perforados en ellas. Esto, a su vez, se logra disminuyendo adecuadamente el diámetro de los orificios, el número de orificios o una combinación de ambos.

Idealmente, una etapa de impacto debería recoger todas las partículas por encima de su diámetro de corte con un 100 % de eficacia y ninguna por debajo de ese diámetro. Sin embargo, en la práctica, las eficiencias de recogida de las etapas no son tan nítidas, sino que muestran una variación en forma de S con el tamaño (Fig. 14).

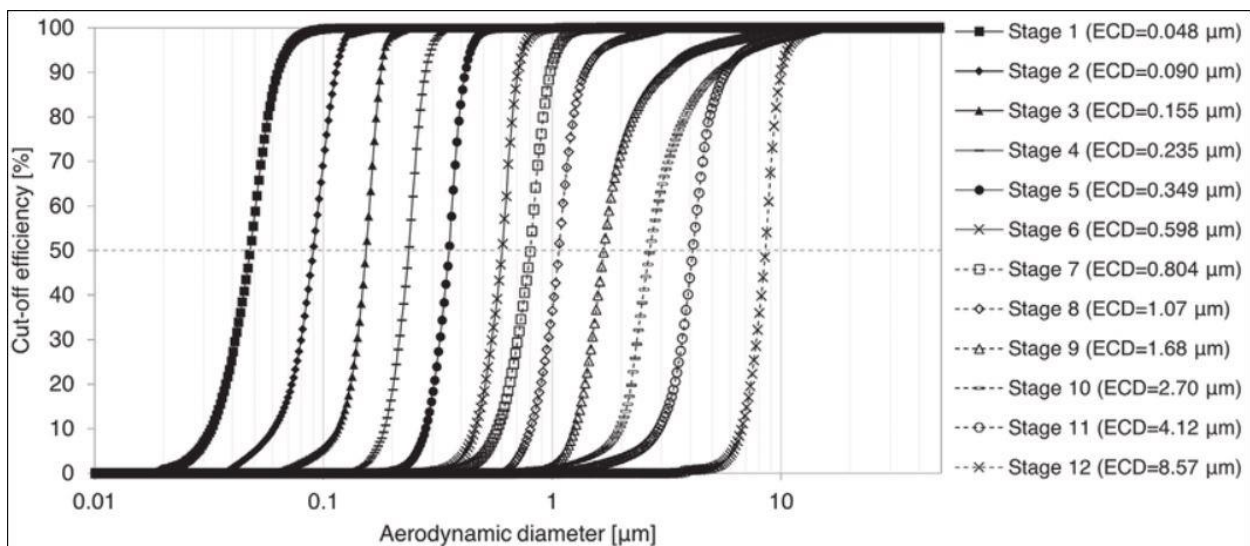


Figura 14. Curvas de corte del impactador en cascada.

En consecuencia, es probable que en una etapa determinada se produzca una deposición de partículas, tanto mayores como menores que las correspondientes al diámetro de corte diseñado. Los tamaños de corte se interpretan entonces como el diámetro aerodinámico de corte efectivo al 50 % de eficiencia de recogida (D_{50}) que representa el diámetro para el que la eficiencia de recogida es 0,5. Dependiendo de su inclinación, la eficacia de recogida tiende rápidamente a cero para las partículas por debajo del D_{50} y aumenta hasta la unidad para las partículas por encima del D_{50} . La curva de eficiencia de recogida es bastante pronunciada, por lo que, en la mayoría de las interpretaciones prácticas de los datos, se supone que es casi una función escalonada

en D_{50} . Sin embargo, puede añadirse que la forma detallada de la curva de eficiencia de recogida es de interés en ciertas aplicaciones especiales que requieren obtener distribuciones de tamaño suavizadas a partir de los datos del impactador (Sanjay et al., 2002) (Ver apartado 3.2.3.3).

Así, estos dispositivos permiten recoger aerosoles separados por tamaño de partícula en filtros, para posteriormente determinar su masa y propiedades químicas y/o físicas. Posteriormente, a partir de los datos discretos, se pueden generar distribuciones de tamaño continuas mediante algoritmos apropiados.

Existen diferentes impactadores en cascada en el mercado. Todos ellos tienen en común que la presión debe ser baja para la recogida de partículas de pequeño diámetro. Por ello, necesitan bombas grandes y potentes para funcionar. En el presente estudio se utilizó un impactador en cascada de baja presión (DLPI, cascade small deposit area low pressure impactor) (SDI, Dekati®), que es capaz de clasificar el material particulado en función del tamaño de partícula, desde 30 nm hasta 10 μm , en 12 etapas con diferentes diámetros de corte: 0,045, 0,086, 0,153, 0,231, 0,343, 0,591, 0,796, 1,06, 1,66, 2,68, 4,08, 8,50 μm (Crespo et al., 2012; Maenhaut et al., 1996). Funciona con un caudal de 11 L min^{-1} y una presión inferior a la atmosférica. Por ello, suele emplearse en estudios en los que se requiere la obtención de distribuciones de tamaño por debajo de 1 μm .

Para la recogida de las muestras de partículas se utilizaron filtros de membrana de policarbonato Nucleopore® de 25 mm de diámetro (Fig. 15). Se recogieron un total de 168 muestras de PM segregadas por tamaño de partícula durante las estaciones de verano e invierno (14 días de muestreo x 12 etapas). El primer período de muestreo fue del 20 de julio al 7 de agosto de 2018 (verano) y el segundo periodo de muestreo fue del 22 de febrero al 7 de marzo de 2019 (invierno).

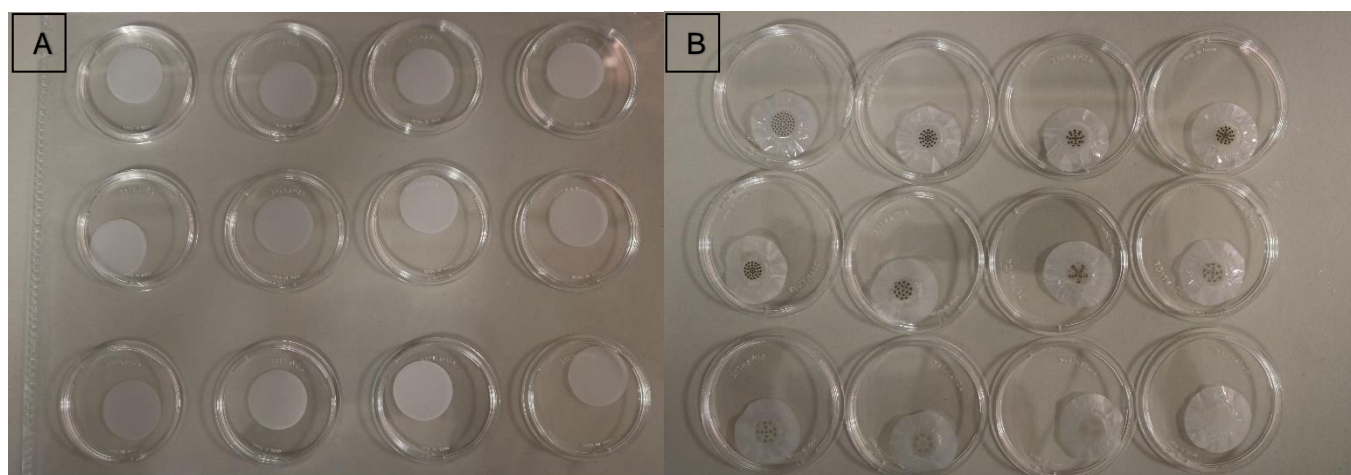


Figura 15. Filtros de membrana de policarbonato Nucleopore® de 25mm de diámetro. A) Filtros antes del muestreo. B) Filtros tras haber recogido la muestra.

3.2.3 Análisis de muestras

3.2.3.1 Determinación gravimétrica

Las concentraciones de PM se determinaron según el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 12341. Los filtros se acondicionaron en una sala con control de humedad (50 ± 5 %) y temperatura (20 ± 1 °C) durante, al menos, 48 h antes y después de del muestreo. Cada filtro se pesó tres veces en tres días distintos, antes y después de haberse utilizado para la recogida de muestra, empleando una balanza Mettler Toledo® XP 105 con una sensibilidad de 10^{-5} g. Una vez pesados, los filtros muestreados se conservaron a 5-8 °C hasta su análisis por cromatografía iónica.

3.2.3.2 Análisis de iones

Los compuestos iónicos de las muestras se extrajeron con 4 mL de agua MiliQ mediante agitación durante 30 min en un baño de ultrasonidos. El análisis de los extractos se realizó mediante cromatografía iónica.

La concentración de los aniones (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) se obtuvo mediante el análisis con un cromatógrafo Dionex DX-120, equipado con una columna de intercambio iónico AS11-HC (4x250 mm) y una supresora ARS-300 (4 mm). Como eluyente se utilizó una solución 10 mM de hidróxido de potasio con un flujo de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Las concentraciones de carbonato (CO_3^{2-}) se estimaron a partir del balance iónico, asumiendo que el déficit aniónico corresponde exclusivamente a este ion (Galindo y Yubero, 2017). Para calcularlo se aplicó la siguiente ecuación:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = (\Sigma[\text{cationes}] - \Sigma[\text{aniones}]) \cdot 30$$

donde $\Sigma[\text{cationes}]$ y $\Sigma[\text{aniones}]$ representan la suma de las concentraciones de los cationes y aniones analizados, respectivamente, expresadas en $\mu\text{equivalentes}\cdot\text{m}^{-3}$, mientras que 30 es el peso equivalente del ion carbonato expresado en $\mu\text{g}\cdot\mu\text{equivalente}^{-1}$.

Este déficit se produce en la fracción gruesa, por lo que los niveles de CO_3^{2-} se determinaron únicamente para las fracciones de tamaño por encima de 1 μm .

Por otro lado, los cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y NH_4^+) se analizaron con un cromatógrafo Dionex ICS-1100 provisto con una columna de intercambio iónico CS12A (4x250 mm) y

una supresora CSRS-300 (4 mm). Para este análisis se utilizó como eluyente ácido metanosulfónico 20 mM y un flujo de 0,7 mL·min⁻¹.

3.2.3.3 MICRON®: Representación e inversión de los datos del SDI

Los resultados obtenidos por cromatografía iónica se emplearon para obtener las modas de los diferentes iones. Para ello se utilizó MICRON®, un programa informático que identifica y cuantifica la contribución de cada etapa del muestreo. Este programa invierte los datos de entrada basándose en un algoritmo que redistribuye los datos de cada etapa y sus incertidumbres, teniendo en cuenta la eficiencia de recolección del impactador. Los datos de salida se interpolan con una función log-normal para obtener los diámetros aerodinámicos medios geométricos (GMAD) de cada moda. En la actualidad, la función lognormal es el sistema más utilizado para describir las distribuciones de tamaño (Castro et al., 2010).

Cuando se analiza un conjunto de muestras de un impactador en cascada, los resultados se representan primero como histogramas de $\Delta m/\Delta(\log D_{50})$ frente a D_{50} , donde m es la concentración en masa de un elemento en cada etapa del impactador y D_{50} es el diámetro de corte de la etapa (Fig. 16).

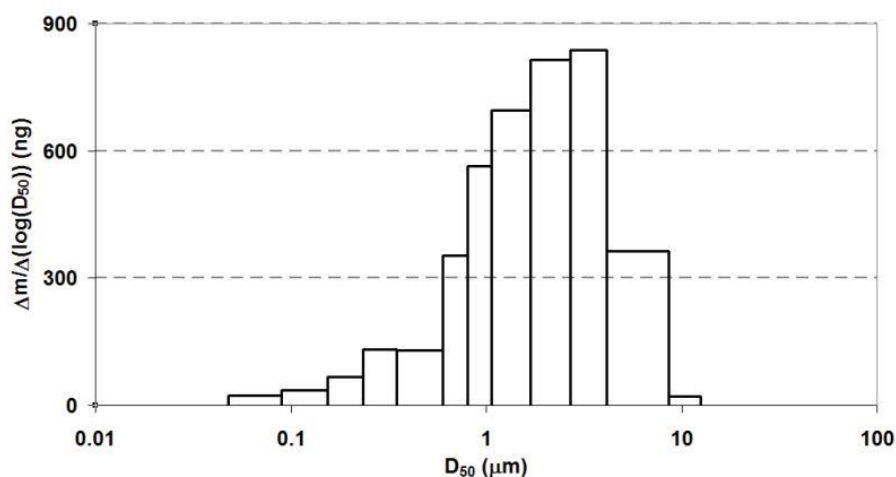


Figura 16. Ejemplo de representación de un histograma de datos del SDI.

Sin embargo, como hemos visto anteriormente, hay que tener en cuenta que las curvas de corte no son ideales y se solapan parcialmente. Así, en cada etapa se pueden recoger también partículas de tamaños nominalmente pertenecientes a otras etapas. Adicionalmente el ancho de cada etapa también es distinto, por lo que se recogerá más masa en unas etapas que otras por esta razón. Por lo tanto, es necesario invertir los datos para obtener una representación correcta de los datos medidos.

En la Fig. 17 se presenta un ejemplo de la función invertida donde se ha cambiado D_{50} por un diámetro de partícula más genérico D_p , ya que la función invertida es semicontinua.

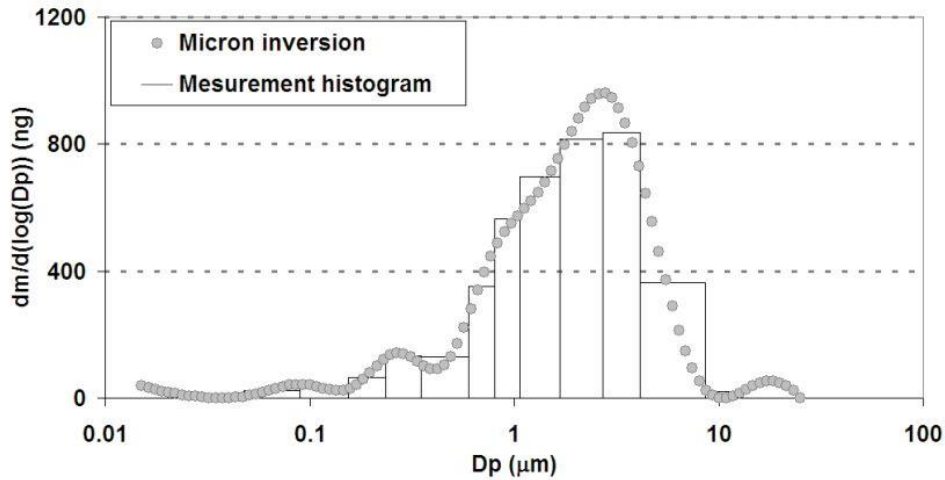


Figura 17. Ejemplo de una función invertida en MICRON.

La función de inversión se interpoló posteriormente utilizando funciones log-normales, con el fin de reproducir la representación estándar del aerosol basada en modas (Fig. 18). La distribución log-normal de la masa puede definirse (como función del diámetro de la partícula D_p) como:

$$\frac{dm(D_p)}{d\log(D_p)} = \frac{m_0}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} e^{-\left(\frac{\ln D_p - \ln D_m}{2(\ln \sigma_g)^2}\right)^2}$$

donde:

$m(D_p)$ es la concentración en masa de partículas en función de su tamaño.

m_0 es la concentración en masa de partículas.

σ_g es la desviación geométrica estándar ($\sigma_g = e^{\sigma \{\ln D_p\}}$). Es adimensional y ≥ 1 .

D_m es el diámetro medio de distribución (normalmente en μm)

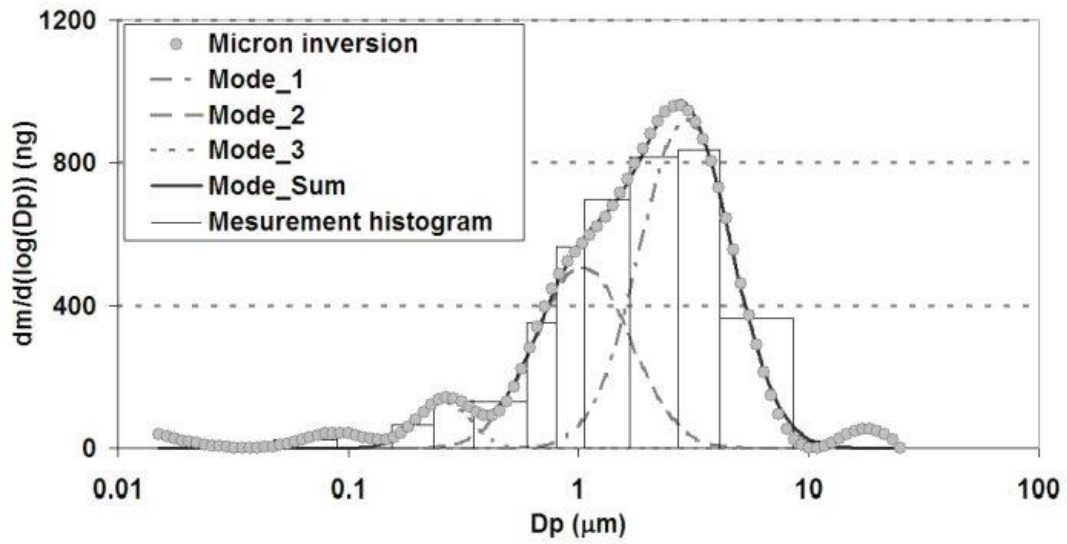


Figura 18. Interpolación de la función invertida mediante curvas log-normales.

4. Resultados y discusión

Las respuestas a los objetivos planteados, tanto generales como específicos, quedan reflejadas en esta tesis a través de los artículos que se presentan a continuación:

- “Insights into the origin and evolution of carbonaceous aerosols in a Mediterranean urban environment”. Que responde al primer objetivo general y a sus objetivos específicos.
- “Size segregated ionic species collected in a harbour area”. Que da respuesta al segundo objetivo general marcado y a sus correspondientes objetivos específicos.

A continuación, se presentarán los resultados obtenidos más relevantes para cada uno de los artículos.

4.1 Insights into the origin and evolution of carbonaceous aerosols in a Mediterranean urban environment

1. Concentraciones medias de aerosoles y especies carbonosas durante el periodo de estudio

La contribución de las especies carbonosas (OC + EC) a las concentraciones de aerosoles fue mayor en el caso del PM_1 (48 %) que en el del PM_{10} (26 %).

La variación estacional de la relación PM_1/PM_{10} (0,41 en verano y 0,48 en invierno) refleja el mayor impacto del polvo mineral durante el verano debido a la mayor influencia de los procesos de resuspensión local y a un aumento de la frecuencia de las intrusiones de polvo sahariano. Además, las reducidas condiciones dispersivas de la atmósfera típicas del invierno tienen un mayor efecto sobre las concentraciones de PM_1 que sobre las de PM_{10} .

Se observó una correlación bastante buena entre las concentraciones de PM y OC durante todo el periodo, especialmente para PM_1 ($r=0.68$), lo que indica que las variaciones temporales de los niveles de aerosoles por debajo de $1 \mu m$ están condicionadas en cierta medida por la suma de las concentraciones de compuestos

orgánicos primarios y compuestos orgánicos secundarios formados en reacciones atmosféricas.

El efecto fin de semana se observó claramente en el caso de PM_{10} y de EC, debido principalmente a la reducción de la intensidad del tráfico los domingos. Se observó un aumento notable de las concentraciones de PM_{10} en días laborables, pero no de los niveles de PM_1 , ya que la fracción por debajo de $1 \mu m$ es mucho menos sensible a las emisiones primarias del tráfico que la fracción gruesa. Respecto a las concentraciones de EC, los días laborables se registraron valores un 60 % superiores a los medidos los domingos, tanto en PM_1 como en PM_{10} , ya que este componente es uno de los mejores trazadores de las emisiones directas de los vehículos en zonas urbanas.

En cuanto al carbono orgánico total, no se observaron cambios significativos entre los días laborables y los fines de semana. Las concentraciones de compuestos orgánicos primarios fueron entre un 30 % y un 40 % superiores los días laborables que los domingos debido a la disminución de las emisiones del tráfico durante el fin de semana. En cambio, los niveles de SOC mostraron una tendencia opuesta. Se ha sugerido que el aumento de las concentraciones de SOC durante el fin de semana se debe probablemente a la producción regional y al transporte.

Las concentraciones de todas las especies carbonosas fueron mayores en invierno que en verano. Este patrón es el esperado en el caso de contaminantes emitidos directamente por el tráfico, como el EC. Las razones de este comportamiento son la reducción de la altura de la capa de mezcla y de las condiciones de dispersión atmosférica durante el invierno, y también el aumento de las emisiones durante el arranque en frío. Las elevadas concentraciones de OC durante el invierno se deben probablemente a la reducción de las condiciones de dispersión y a la condensación de compuestos orgánicos semivolátiles favorecida por las bajas temperaturas invernales.

Aunque se esperaba un aumento de las concentraciones de SOC en verano debido a una mayor formación fotoquímica de aerosoles secundarios, las condiciones meteorológicas predominantes en el área de estudio durante la estación fría (temperaturas y alturas de la capa de mezcla más bajas) parecen dominar el ciclo estacional del SOC. La contribución media del SOC al OC total fue similar en ambas fracciones (alrededor del 38 %), lo que concuerda con los resultados de estudios anteriores realizados en emplazamientos de tráfico.

Las correlaciones entre OC y EC fueron mayores en invierno ($r = 0,66$ y $0,69$ para PM_1 y PM_{10} , respectivamente) que en verano ($r = 0,29$ tanto para PM_1 como para PM_{10}), lo que apunta a procesos de emisión y eliminación similares para ambos componentes durante la estación fría.

2. Variabilidad de las concentraciones de SOC

En general, las concentraciones de SOC mostraron un ciclo estacional caracterizado por valores máximos durante finales de otoño e invierno y mínimos durante el verano. Esta tendencia estacional es similar a la de los NO_x y opuesta a la del O_3 (datos obtenidos de una estación perteneciente a la Red Valenciana de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica situada en la ciudad de Elche). Estos resultados sugieren que la oxidación de compuestos orgánicos volátiles con el radical nitrato (NO_3), un producto de la reacción entre NO_2 y O_3 durante la noche, puede ser una vía importante para la formación de aerosoles orgánicos secundarios. Es probable que este mecanismo de formación sea más importante durante el invierno debido a las mayores concentraciones de NO_x y a la menor intensidad de la radiación solar, ya que en estas condiciones el NO_3 fotolábil tiene un tiempo de residencia más largo. Además, las bajas temperaturas invernales favorecen un desplazamiento del equilibrio gas-partícula de los compuestos orgánicos secundarios semivolátiles hacia la fase particulada. Estos resultados difieren de los obtenidos en otras estaciones urbanas en las que los altos niveles de SOC durante el verano se han atribuido a las elevadas concentraciones de ozono.

Los niveles medios mensuales más altos de SOC durante todo el periodo de medición se registraron en diciembre de 2015, enero de 2016 y noviembre de 2017. Esto se debió principalmente a los intensos episodios de contaminación causados por condiciones de estancamiento atmosférico que son más frecuentes a finales de otoño y durante el invierno. La meteorología predominante durante estos episodios es favorable para la formación y acumulación de contaminantes orgánicos secundarios debido a: (1) bajas velocidades del viento y alturas de la capa de mezcla, que favorecen la acumulación de contaminantes primarios (y precursores), (2) cielos despejados que favorecen los procesos fotoquímicos que provocan la oxidación de los precursores y su transformación en contaminantes secundarios durante el día, (3) una elevada humedad relativa que favorece la oxidación en fase acuosa de compuestos orgánicos solubles en agua que contribuyen al aumento de las concentraciones de aerosoles orgánicos secundarios. Estos procesos pueden ser especialmente importantes durante la noche, como sugieren estudios recientes y, (4) bajas temperaturas que desplazan el equilibrio gas-partícula de los compuestos semivolátiles a la fase condensada. Además, durante estos episodios se registraron concentraciones medias diarias de SOC de hasta $7 \mu\text{g m}^{-3}$ para PM_{10} y $10 \mu\text{g m}^{-3}$ para PM_{10} .

La correlación entre la velocidad del viento y las concentraciones de SOC en PM_{10} durante el invierno ($r = -0,7$, mediante un ajuste potencial) indica que este parámetro es un factor clave en las variaciones diarias de las concentraciones de aerosoles orgánicos secundarios durante la estación fría. Las velocidades de viento bajas favorecen la acumulación de precursores de SOA cerca de sus fuentes de emisión y dificultan la dispersión de los compuestos secundarios una vez formados. En cambio, durante el verano otros factores pueden desempeñar un papel más importante que la velocidad del

viento en las variaciones diarias de los niveles de SOC, ya que el coeficiente de correlación fue mucho menor ($r = -0,11$).

Respecto a la humedad relativa (HR), esta puede tener un impacto importante en la formación de SOA. La moderada correlación positiva entre las concentraciones de SOC y la HR ($r = 0,47$) apunta a una cierta influencia de la HR en la formación de partículas orgánicas secundarias durante la estación fría. De hecho, se observó un incremento estadísticamente significativo (test de Kolmogorov-Smirnov; $p < 0,05$) en las concentraciones de SOC en invierno para HR superiores al 70 % respecto los niveles en días con HR inferiores al 70 %. Por el contrario, durante la época estival las diferencias entre las concentraciones de SOC para niveles de HR superiores e inferiores al 70 % fueron menores que las encontradas en invierno. Estos resultados sugieren que, durante el verano, la oxidación fotoquímica en fase gaseosa de compuestos orgánicos volátiles seguida de la condensación de productos de baja volatilidad es una vía de formación de SOA más importante que las reacciones en fase acuosa. La razón es el aumento de la intensidad de la radiación solar y las horas de luz diurna durante el verano.

3. Influencia de los eventos en las concentraciones de especies carbonosas

La zona de estudio se ve afectada con frecuencia por eventos de polvo sahariano y episodios de contaminación local causados por condiciones de estancamiento atmosférico que provocan un aumento significativo de los niveles de PM y modifican la composición del aerosol. Para evaluar la influencia de ambos tipos de eventos en las concentraciones de especies carbonosas, se calcularon los niveles medios para los días con y sin eventos.

Durante los episodios africanos, la concentración media de PM_{10} fue el doble que en días sin eventos. Esto se debió principalmente al gran aumento de los niveles de partículas gruesas. De hecho, estudios previos realizados en Elche demuestran que estos eventos tienen un impacto mucho mayor en las concentraciones de la fracción gruesa del PM que en las de la fracción por debajo de $1 \mu\text{m}$, especialmente para partículas de entre $2 \mu\text{m}$ y $3 \mu\text{m}$. Por este motivo, la relación media PM_1/PM_{10} disminuyó de 0,46 en días sin eventos a 0,37 durante los episodios saharianos.

Se observó un moderado aumento estadísticamente significativo (prueba de Kolmogorov-Smirnov; $p < 0,1$) de las concentraciones de EC. Esto podría ser el resultado del transporte por las plumas de polvo sahariano de contaminantes antropogénicos emitidos en el norte de África y la cuenca mediterránea hasta el punto de muestreo. De forma análoga al EC, las concentraciones de POC en PM_1 mostraron un ligero aumento estadísticamente significativo durante los eventos saharianos (de $2,70 \mu\text{g m}^{-3}$ a $3,05 \mu\text{g m}^{-3}$). En cuanto al SOC, la concentración media en PM_1 fue superior en los días con intrusión que en los días sin eventos ($1,98 \mu\text{g m}^{-3}$ y $1,58 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente), lo que sugiere que durante el transporte a larga distancia de partículas de polvo mineral se produjeron procesos químicos que implican la oxidación de compuestos orgánicos.

Si los episodios saharianos se dividen estacionalmente, se obtienen resultados diferentes. A lo largo del periodo de estudio se identificaron 16 días de intrusión durante la estación fría (de diciembre a marzo) y 30 durante la estación cálida (de junio a septiembre). De media, se observó una mayor influencia del polvo sahariano en el periodo frío ($51,3 \mu\text{g m}^{-3}$ y $17,7 \mu\text{g m}^{-3}$ para PM_{10} y PM_1 , respectivamente) que en el periodo cálido ($40,9 \mu\text{g m}^{-3}$ y $14,9 \mu\text{g m}^{-3}$ para PM_{10} y PM_1 , respectivamente). Pero curiosamente, el aumento relativo de las concentraciones de SOC durante los eventos del periodo frío fue mayor que el encontrado para PM ($2,60 \mu\text{g m}^{-3}$ y $1,50 \mu\text{g m}^{-3}$ en PM_1 durante los eventos del periodo frío y cálido, respectivamente). Esto podría deberse en parte a una mayor condensación de los componentes semivolátiles del SOA causada por las temperaturas más bajas en los días con eventos durante el invierno.

Como era de esperar, la influencia de los episodios de contaminación local fue mayor en las concentraciones de PM_1 que en las de PM_{10} , lo que indica que las partículas antropogénicas con diámetro por debajo de $1 \mu\text{m}$ tienden a acumularse en mayor medida que las partículas gruesas durante este tipo de episodios. El resultado es un aumento de la relación media $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ hasta 0,52. Tanto las concentraciones de OC como las de EC fueron considerablemente mayores en este tipo de eventos que en los episodios saharianos. Sin embargo, los mayores incrementos relativos se observaron en los niveles de SOC ($>130\%$ para ambas fracciones) lo que indica que la meteorología predominante durante estos episodios es favorable para la formación de SOA.

4. Relación con otros componentes de la PM y contribución de la quema de biomasa

La relación entre las concentraciones de determinados componentes del PM se utiliza habitualmente para identificar las fuentes de aerosoles en estudios ambientales. Por ello, se obtuvieron las proporciones entre las especies carbonosas y otros componentes del aerosol en PM_{10} y PM_1 . Estos ratios se calcularon para el verano y el invierno, así como para días con y sin eventos.

Los ratios de las concentraciones de Cu y Zn con las de EC fueron bastante constantes independientemente de la estación del año y el tipo de evento, lo que apunta al tráfico como principal fuente de los tres elementos a lo largo de todo el año. Por el contrario, la relación Ca/EC fue muy superior en verano que en invierno, lo que sugiere fuentes adicionales de Ca durante la estación cálida. El mayor aporte de polvo mineral debido a una mayor resuspensión local y al transporte desde el desierto del Sahara es la razón más probable del aumento observado. De hecho, la relación Ca/EC fue máxima durante los eventos saharianos.

La relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{EC}$ puede proporcionar información para evaluar la contribución de la quema de biomasa (BB) y la combustión de combustibles fósiles. Los valores de esta relación para las emisiones de la quema de biomasa son significativamente más bajos (entre 0,28 y 0,70) que los de la combustión de combustibles fósiles. La variación

estacional observada en nuestro punto de muestreo, con ratios más bajos durante el invierno, es consistente con una mayor contribución de las emisiones de la quema de biomasa durante la estación fría. La quema de madera para calefacción doméstica durante el invierno es frecuente en las zonas residenciales rurales situadas cerca de la ciudad. Por otra parte, la quema de residuos agrícolas está prohibida en la zona de estudio de julio a septiembre.

El K^+ se utiliza generalmente como trazador de la quema de biomasa. Por lo tanto, las relaciones K^+/OC y K^+/EC también se pueden utilizar para distinguir la quema de biomasa de otras fuentes de especies carbonosas. Los ratios K^+/EC obtenidos en este estudio sugieren una contribución moderada de las emisiones de la combustión de biomasa en Elche. El mayor valor encontrado durante el invierno indica un aumento de la contribución de esta fuente durante los meses más fríos.

En un primer intento de estimar la contribución mínima de la quema de biomasa a los niveles de aerosoles carbonosos en Elche, hemos utilizado la relación $(K^+/EC)_{BB}$.

$$EC_{BB} = n_{SS} - K^+ / (K^+/EC)_{BB}$$

donde EC_{BB} representa la concentración de carbono elemental asociada a la quema de biomasa y $n_{SS} - K^+$ (non sea salt K^+) hace referencia a la concentración de K^+ no procedente del mar. En el presente estudio se utilizó el valor de 1,1 propuesto por Andreae y Merlet (2001) para el ratio $(K^+/EC)_{BB}$. A continuación, la proporción de OC emitida por la quema de biomasa se calculó utilizando el valor de 0,16 sugerido por Szidat et al. (2006) para la relación $(EC/OC)_{BB}$.

$$OC_{BB} = EC_{BB} / (EC/OC)_{BB}$$

Como era de esperar, la quema de biomasa representó una modesta contribución a las concentraciones atmosféricas de EC y OC en Elche (< 20%). Por las razones mencionadas anteriormente, la proporción de OC y EC procedente de las emisiones de la quema de biomasa fue mayor en invierno que en verano.

4.2 Size segregated ionic species collected in a harbour area

1. Distribución por tamaño de partícula en función de la masa

La distribución de tamaños de los aerosoles atmosféricos en el lugar de muestreo fue multimodal, representando cada moda diferentes fuentes o vías de formación. Las cinco modas encontradas en este estudio se definieron como: Aitken ($<0,1 \mu\text{m}$), condensación (entre $0,1 \mu\text{m}$ y $0,5 \mu\text{m}$), droplet (entre $0,5 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$), gruesa (entre $1 \mu\text{m}$ y $5 \mu\text{m}$) y partículas muy grandes (very large particles o VLP; $> 5 \mu\text{m}$). Todas las modas estuvieron presentes en todo el conjunto de muestras recogidas durante el periodo de estudio, excepto la moda Aitken que se detectó en el 57% de las muestras debido a las limitaciones de los procedimientos analíticos.

La moda Aitken ($0,08 \mu\text{m}$; 5 % de la concentración total) procede muy probablemente de partículas recién emitidas y del crecimiento de partículas de la moda nucleación. Las partículas de la moda condensación ($\sim 0,3 \mu\text{m}$; 36 % de la concentración total) podrían ser aerosoles procedentes de fuentes de combustión o aerosoles secundarios formados a partir de reacciones en fase gaseosa, mientras que las reacciones heterogéneas y en fase acuosa son las principales vías de producción de las partículas de la moda droplet ($\sim 0,7 \mu\text{m}$; 20 % de la concentración total). Por último, las partículas de la moda gruesa (incluidas las VLP, 39 % de la concentración total) podrían generarse por procesos mecánicos (sal marina, polvo del suelo, desgaste de neumáticos y frenos, actividades de carga y descarga en los muelles) o corresponder a partículas envejecidas de sal marina y polvo.

2. Distribuciones de tamaño de los iones solubles en agua

Las modas encontradas con mayor frecuencia durante el período de medición se consideraron las modas principales para cada especie.

2.1 Iones marinos (Na^+ , Cl^- y Mg^{2+})

Las distribuciones de tamaño de los componentes de origen marino mostraron una moda predominante en la fracción gruesa a $\sim 4 \mu\text{m}$, lo que refleja la proximidad del emplazamiento de muestreo al mar Mediterráneo. Esta moda representó alrededor del 80 % de las concentraciones en masa de Na^+ y Mg^{2+} . El sodio y el magnesio también presentaron un pequeño pico en la moda droplet ($\sim 0,5 \mu\text{m}$). El sodio submicrométrico se ha asociado a fuentes antropogénicas y no a emisiones de sal marina; por lo tanto, en zonas urbanas donde las emisiones antropogénicas locales de Na^+ son significativas la contribución de la moda droplet a la masa total de sodio puede ser comparable a la de la moda gruesa. En el presente estudio, sin embargo, la correlación entre las

concentraciones de Mg^{2+} y Na^+ en los intervalos de tamaño inferiores a $1,06 \mu m$ apunta a un origen predominantemente marino para ambos iones en la fracción fina.

La distribución del tamaño medio para el Cl^- fue diferente de la del Na^+ y el Mg^{2+} ya que presentó un pico adicional a $\sim 9 \mu m$. Este pico en la moda VLP es un artefacto del procedimiento de ajuste de los datos experimentales. Lo más probable es que dicho artefacto se deba a diferencias en el déficit de cloruro en función del tamaño de las partículas. La composición del aerosol marino puede cambiar rápidamente debido a reacciones del $NaCl$ con especies ácidas (principalmente HNO_3 y H_2SO_4) liberando Cl^- como HCl gaseoso. El déficit de cloruro depende del tamaño de las partículas de sal marina y generalmente disminuye con el aumento del tamaño de las partículas. Nuestros resultados indican que la pérdida de cloruro fue menor en la primera etapa del impactador, lo que condujo a la aparición de la moda VLP para Cl^- pero no para Na^+ y Mg^{2+} . Por lo tanto, podemos concluir que el máximo en la moda VLP no es un pico real y que la distribución de cloruro no refleja la distribución de tamaño de la sal marina.

2.2 Iones secundarios solubles en agua (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ y $C_2O_4^{2-}$)

El sulfato y el amonio mostraron una distribución prácticamente bimodal en el rango de tamaños por debajo de una micra, con picos en las modas condensación y droplet. La moda condensación (con un máximo a $\sim 0,3 \mu m$) contribuyó en torno al 50 % a las concentraciones totales en masa, mientras que la moda droplet (con un diámetro aerodinámico medio de $\sim 0,6 \mu m$) representó aproximadamente el 30 %. Estas modas corresponden a dos vías de formación diferentes. Se ha sugerido que la moda condensación del SO_4^{2-} se origina a partir de la oxidación del SO_2 en fase gaseosa seguida de la conversión de gas a partícula, mientras que la moda droplet es el resultado de la oxidación del SO_2 en fase acuosa en gotas de nubes y niebla, principalmente por H_2O_2 y por O_2 catalizada por metales de transición. El predominio de partículas en la moda condensación en nuestro punto de muestreo indica que la formación de sulfato secundario durante el periodo de estudio procedió principalmente de reacciones en fase gaseosa, muy probablemente porque el muestreo se realizó en días soleados y sin nubes bajas.

Los diámetros de las modas del ion amonio en los rangos condensación y droplet fueron los mismos que los del sulfato, lo que indica que ambos iones coexisten en estas partículas. El amonio en partículas finas se forma a partir de las reacciones del amoníaco gaseoso con especies ácidas como H_2SO_4 , HNO_3 y HCl . Dado que el sulfato de amonio es más estable que las demás sales de amonio, el NH_3 tiende a reaccionar con ácido sulfúrico o sulfato. La pendiente de la recta de regresión entre las concentraciones de SO_4^{2-} y NH_4^+ (en $\mu eq m^{-3}$) en los rangos de tamaño de $0,153-0,343 \mu m$ y de $0,591-1,06 \mu m$ fue de $0,95$ ($R^2 > 0,93$), lo que apunta a la formación de $(NH_4)_2SO_4$ en ambas modas.

El sulfato mostró un pico menor en la moda gruesa a $3,4 \mu m$, que representó el 17 % del sulfato total. Este pico se ha observado comúnmente y es el resultado de la reacción del

SO₂ o el H₂SO₄ con partículas gruesas de calcio y sodio. Aunque se detectó NH₄⁺ grueso en todas las muestras analizadas, su contribución a la concentración total en masa fue inferior al 5 %.

El nitrato mostró una distribución trimodal; sin embargo, a diferencia del sulfato, su distribución de tamaño medio estuvo dominada por partículas en la moda gruesa (3,8 µm), que representaron el 80 % de la concentración total en masa de nitrato. El nitrato de la moda gruesa se forma principalmente a partir de reacciones heterogéneas del ácido nítrico con polvo mineral y/o partículas de sal marina. Se obtuvieron dos pequeños picos en el rango de tamaño fino con diámetros medios en las modas condensación (0,3 µm) y droplet (0,7 µm). El nitrato de la moda condensación se genera por la oxidación en fase gaseosa de NO_x a HNO₃, que luego reacciona con amoníaco para formar NH₄NO₃. Por otro lado, la formación del nitrato de la moda droplet puede ser el resultado de reacciones en fase heterogénea o del crecimiento de partículas de nitrato de amonio de la moda condensación. El NH₄NO₃ fino es muy inestable y tiende a descomponerse en ácido nítrico y amoníaco gaseosos en condiciones de altas temperaturas y baja humedad relativa. Además, su formación se ve favorecida a altas concentraciones de NH₃, cuando hay suficiente amoníaco para neutralizar tanto el H₂SO₄ como el HNO₃. Esta puede ser la razón por la que las distribuciones de tamaño del nitrato difieren en función de las condiciones meteorológicas y de las características de la zona de estudio. Como se acaba de mencionar, en nuestro punto de muestreo el nitrato se distribuyó principalmente en la fracción de tamaño grueso. Lo más probable es que esto se deba a que los niveles de amoníaco son bajos en la zona de estudio y la formación de nitrato de amonio esté limitada por la disponibilidad de amoníaco.

La distribución de tamaños del oxalato fue similar a la del sulfato, aunque el pico en la moda gruesa fue mayor que los de las modas condensación y droplet. La formación de oxalato en la moda droplet se ha atribuido a procesos de formación en gotas de agua de las nubes o a la transformación de gas a partícula. Cuando la vía de formación del oxalato en la moda droplet está dominada por procesos en las nubes, el oxalato muestra una buena correlación con el sulfato. Se cree que el oxalato de la moda condensación es el resultado de la oxidación fotoquímica de precursores gaseosos con radicales OH y ozono, seguida de la condensación del ácido oxálico formado en las partículas existentes. En cuanto al oxalato de la moda gruesa, este puede formarse a partir de la reacción del ácido oxálico en fase gaseosa con sal marina y/o partículas del suelo. La distribución de tamaños del oxalato en nuestro punto de muestreo apunta a las reacciones en fase gaseosa como principal vía de formación del oxalato. El pico dominante en la moda gruesa puede atribuirse a las altas concentraciones de partículas alcalinas de origen marino y terrestre.

2.3 Especies de la corteza terrestre (Ca^{2+} y CO_3^{2-})

El calcio mostró una distribución de tamaños multimodal, con picos en los rangos de tamaño por debajo y por encima de una micra, aunque con un fuerte predominio en la fracción gruesa (85 % del calcio total). Esto se debe a que el Ca^{2+} se deriva principalmente del CaCO_3 de la corteza terrestre. La moda gruesa (4,3 μm) contribuyó en un 72 % al Ca^{2+} total, mientras que la moda VLP (~13 μm) representó una fracción significativamente menor. El calcio de la moda fina (la suma de las modas Aitken, condensación y droplet) contribuyó sólo un 15 % a la concentración total de Ca^{2+} .

Durante los días de muestreo no se registró ningún evento de polvo sahariano, lo que sugiere que las emisiones locales fueron la principal fuente de Ca^{2+} grueso en el punto de muestreo. De la distribución por tamaños del carbonato se deduce que el calcio de la moda VLP se encuentra en forma de CaCO_3 , mientras que el de la moda gruesa se asocia, además de al carbonato, al nitrato y al sulfato.

2.4 Potasio soluble (K^+)

La distribución por tamaños del potasio se caracterizó por múltiples modas, ya que el K^+ puede ser emitido por una amplia variedad de fuentes, incluida la quema de biomasa, los procesos de combustión, la sal marina, las emisiones del suelo y las fuentes biogénicas. El potasio se distribuyó principalmente en la fracción fina. Las modas condensación (0,3 μm) y droplet (0,6 μm) dominaron las distribuciones de tamaño del potasio, con una contribución similar a la concentración media de K^+ (37 % y 32 %, respectivamente). Estos picos en las modas finas se atribuyen a fuentes antropogénicas, principalmente a la quema de biomasa, pero también a otras fuentes como al cocinado de alimentos o incluso el tráfico. El potasio en la moda gruesa presentó un máximo a 2,9 μm , y contribuyó casi en un 20 % a la concentración total de K^+ . El potasio grueso está asociado al polvo mineral, la sal marina y las emisiones biogénicas.

3. **Variación estacional de las distribuciones de tamaños**

Para identificar diferencias significativas entre las concentraciones estacionales de los compuestos analizados (calculadas como la suma de las concentraciones obtenidas para todas las etapas del impactador) se utilizó un test estadístico (test de Kruskal-Wallis).

Las concentraciones de sulfato fueron mayores en verano que en invierno, como se había puesto de manifiesto anteriormente en la zona de estudio. Esto se debe a la mayor tasa de producción de H_2SO_4 por la oxidación fotoquímica del SO_2 durante la estación cálida. La posterior reacción del ácido sulfúrico con amoníaco gaseoso para formar $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ puede explicar el aumento de las concentraciones de amonio del invierno al verano.

El ciclo estacional del potasio soluble se caracterizó por concentraciones más elevadas en invierno que en verano. Como se indica en la sección anterior, el potasio se distribuyó principalmente en la fracción de tamaño por debajo de una micra, lo que indica que el K^+ procede principalmente de fuentes de combustión. Por tanto, el aumento de las concentraciones de potasio durante la estación fría puede atribuirse a las mayores tasas de emisión de las fuentes y a la menor altura de la capa de mezcla.

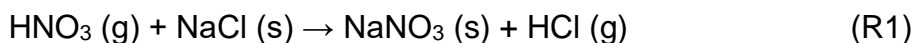
Las concentraciones de sodio y magnesio fueron ligeramente superiores en verano como consecuencia de la prevalencia de brisas marinas durante esta estación, aunque las diferencias estacionales fueron inferiores a las encontradas en trabajos previos realizados en la zona de estudio debido a la proximidad del emplazamiento de muestreo al mar. Por el contrario, se encontró una disminución en las concentraciones de cloruro de invierno a verano (aunque esta disminución no fue estadísticamente significativa debido a la alta desviación estándar de las concentraciones de Cl^-). La razón es que el déficit de cloruro es mayor en verano debido a la mayor temperatura ambiente.

Las concentraciones de calcio fueron mayores en invierno que en verano. Los resultados de trabajos anteriores realizados en la zona de estudio indican que el ciclo estacional del Ca^{2+} varía en función del punto de muestreo y de las condiciones meteorológicas. En ausencia de precipitaciones e intrusiones de polvo sahariano, las concentraciones invernales pueden ser superiores a las registradas en verano, posiblemente debido a una disminución de la altura de la capa de mezcla durante los meses fríos. En caso contrario, los niveles de calcio tienden a ser mayores durante el verano como consecuencia de una mayor resuspensión de polvo y una mayor frecuencia de las intrusiones de polvo africano.

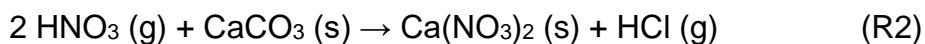
Aunque, como se acaba de explicar, algunos de los componentes hidrosolubles mostraron concentraciones estadísticamente diferentes en invierno y en verano, las distribuciones de tamaños en masa fueron similares (es decir, los picos de las modas fueron los mismos y la contribución relativa de cada moda fue similar durante ambas estaciones). Sólo las distribuciones de tamaño de nitrato y oxalato siguieron un patrón diferente durante ambas estaciones, tal y como se describe a continuación.

Durante la época invernal, el NO_3^- mostró una distribución trimodal, con picos en los rangos de tamaño por debajo y por encima de una micra. Las concentraciones de nitrato grueso fueron superiores a las de la fracción de tamaño por debajo de una micra debido a los bajos niveles de amoníaco en la región de estudio. Como se ha mencionado en la sección anterior, el nitrato de las modas condensación y droplet se presenta en forma de nitrato de amonio generado por reacciones en fase gaseosa o heterogéneas, respectivamente. Se sabe que la distribución del NH_4NO_3 entre la fase gaseosa y particulada se desplaza hacia la fase particulada a bajas temperaturas. Así, la descomposición térmica del NH_4NO_3 particulado durante el verano explica por qué el nitrato presentó una distribución unimodal por encima de una micra durante esta estación del año.

Para comprender mejor la formación de nitrato en la moda gruesa, se correlacionaron las concentraciones máxicas de nitrato de las etapas del impactador superiores a 1,06 μm con el exceso de sodio y calcio, definido como la fracción de Na^+ y Ca^{2+} no ligada a cloruro y carbonato, respectivamente. Las correlaciones se realizaron por separado para invierno y verano. Los resultados obtenidos indican que durante el verano la mayor parte del nitrato se encuentra en forma de NaNO_3 como resultado de la reacción del HNO_3 con la sal marina (R1), lo que implica que el déficit de cloruro puede atribuirse en gran medida a la formación de nitrato en la moda gruesa. La relación $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ durante el verano, aunque menor que en invierno, fue superior a 1, lo que demuestra que el calcio fue el ion alcalino dominante en las partículas gruesas. Por tanto, la tendencia del ácido nítrico a reaccionar con cloruro de sodio parece depender más de la temperatura ambiente que de la proporción relativa de sodio y calcio.



Los resultados del análisis de correlación también muestran que una fracción significativa del NO_3^- grueso se asoció con Ca^{2+} durante el invierno, lo que sugiere que la reacción del ácido nítrico con partículas del suelo (R2) fue la vía principal de formación de nitrato en la moda gruesa durante el invierno. El déficit de cloruro en la moda gruesa durante ambas estaciones del año, calculado utilizando la relación Cl^-/Na^+ en el agua de mar, concuerda con los resultados anteriores, ya que la magnitud de dicho déficit fue mayor en verano (67 %) que en invierno (47 %).



Respecto al oxalato, aunque su concentración total fue similar en verano y en invierno, cuando se calcularon por separado las concentraciones de las fracciones fina y gruesa, se encontraron algunas diferencias. Las concentraciones de oxalato fino (calculado como la suma de las etapas del impactador inferiores a 1,06 μm) fueron mayores en invierno que en verano, mientras que en la fracción gruesa (calculado como la suma de las etapas del impactador superiores a 1,06 μm) se observó lo contrario. El aumento de las concentraciones de oxalato en la moda gruesa durante el verano se observa claramente. Este ciclo estacional puede explicarse por la intensa actividad fotoquímica que favorece la formación de ácido oxálico gaseoso seguido de la condensación en partículas alcalinas gruesas o sal marina. También se ha sugerido que las partículas de oxalato por encima de una micra pueden ser el resultado de la evaporación del ácido oxálico de las partículas de menor tamaño seguida de la condensación en partículas de mayor tamaño debido a su mayor alcalinidad. Esta puede ser una de las razones de la disminución de las concentraciones de oxalato fino durante el verano. Los resultados de las correlaciones

entre las concentraciones de oxalato y sulfato en la fracción fina apuntan a diferentes vías de formación en verano e invierno, al menos en la moda droplet. Se observaron correlaciones bastante buenas entre ambos iones en los intervalos de tamaño de 0,153-0,591 μm , tanto en verano como en invierno, lo que probablemente indica que el oxalato en la moda condensación se forma por reacciones en fase gaseosa seguidas de procesos de condensación y/o por reacciones heterogéneas en la superficie de partículas. Por otro lado, las concentraciones másicas de oxalato y sulfato en el rango 0,591-1,06 μm mostraron una fuerte correlación en invierno y ninguna correlación en verano. Estos resultados sugieren que el oxalato en la moda droplet se forma por procesos químicos en gotas de agua de las nubes durante el invierno y por conversión de gas a partícula durante la época estival. En estudios previos se ha observado una buena correlación entre oxalato y sulfato en el rango 0,32-0,56 μm sólo cuando la temperatura media es inferior a 20 °C. Durante nuestro periodo de estudio, la temperatura media diaria se situó entre 28 y 31 °C en verano, y entre 14 y 18 °C durante el invierno.

4. Influencia de las actividades portuarias en la distribución de tamaños

Las emisiones de PM en la zona de estudio pueden producirse tanto durante la carga y descarga de los buques como durante el acopio de materiales a granel en los muelles. Para evaluar el impacto de tales actividades en las concentraciones y distribuciones de tamaños de las especies analizadas, primero se identificaron los días con y sin actividades portuarias. Durante el periodo de estudio, hubo actividades en los muelles (carga/descarga de buques, transporte o acopio de materiales a granel) durante un día en verano y dos días en invierno. A continuación, se verificó que no se registrara ningún evento de polvo sahariano para descartar cualquier influencia externa significativa en la distribución del tamaño y la composición de los aerosoles. Por último, las concentraciones medias de los componentes estudiados en los días del periodo de estudio con y sin movimiento de materiales se calcularon por separado para invierno y verano.

Las actividades de carga/descarga, transporte y acopio de materiales a granel en los muelles tuvieron un claro impacto en los niveles de Ca^{2+} tanto en verano como en invierno. Las concentraciones de calcio soluble en los días con movimiento de materiales a granel fueron más del doble que en los días sin estas actividades portuarias durante ambas estaciones del año. Lo más probable es que las emisiones de calcio se produjeran en forma de CaCO_3 , como puede deducirse del aumento en las concentraciones de carbonato.

Los niveles de potasio mostraron un incremento en los días con actividades portuarias menor que el observado para el calcio, lo que podría sugerir la presencia de sales de potasio en las partículas de polvo. Sin embargo, esta posibilidad es poco probable porque el aumento de las concentraciones de K^+ fue comparable o incluso superior en la fracción de tamaño por debajo de una micra.

En cuanto a los demás iones, no se observó una influencia clara de las actividades portuarias, ya que las variaciones de sus concentraciones en los días con y sin manipulación de materiales a granel fueron diferentes en verano y en invierno.

En cuanto a las distribuciones de tamaño para el calcio en días con y sin movimiento de graneles durante el verano y el invierno observamos que, aunque las concentraciones másicas en días con actividades portuarias fueron mayores para todas las etapas, los aumentos más significativos en las concentraciones de Ca^{2+} se encontraron generalmente en las fracciones de tamaño por encima de una micra, concretamente en la décima etapa (diámetro medio $2,68 \mu\text{m}$).

5. Conclusiones

5.1 Insights into the origin and evolution of carbonaceous aerosols in a Mediterranean urban environment

El aumento de las concentraciones de PM₁₀ observado durante los días laborables se debe al incremento de la intensidad del tráfico, que provoca mayores emisiones de partículas de la fracción PM₁₀. La ausencia de diferencias significativas entre las concentraciones de PM₁ medidas durante los días laborables y los fines de semana puede atribuirse a que la fracción por debajo de una micra está formada principalmente por componentes secundarios.

Las variaciones temporales de las concentraciones de EC se debieron principalmente a las emisiones de los vehículos y a las condiciones meteorológicas. Se observó un descenso significativo de los niveles de EC durante el fin de semana debido a la reducción de la intensidad del tráfico, y también en verano como consecuencia de las condiciones atmosféricas favorables para la dispersión de contaminantes. Las mayores concentraciones de EC se registraron durante los episodios de contaminación local típicos de la estación invernal, cuando las condiciones meteorológicas son adecuadas para la acumulación de contaminantes a nivel del suelo. En este estudio se observó una contribución moderada de las emisiones procedentes de la quema de biomasa a los niveles de EC. Como era de esperar, la influencia de esta fuente fue mayor en invierno, contribuyendo en cierta medida a explicar los mayores niveles de EC durante esta estación del año. El ligero aumento de las concentraciones de EC observado durante las intrusiones africanas puede atribuirse al transporte de contaminantes antropogénicos por las plumas de polvo sahariano, como confirman los valores similares de los ratios Cu/EC y Zn/EC durante los días con y sin eventos.

La variación estacional de los niveles de OC, equivalente a la de EC, puede explicarse no sólo por las menores condiciones dispersivas de la atmósfera durante el invierno, sino también por las temperaturas ambientales más bajas que favorecen la condensación de compuestos orgánicos. Otro factor que contribuyó al aumento de las concentraciones de OC durante el invierno fue la generación de aerosoles orgánicos secundarios. Las condiciones meteorológicas predominantes en la estación fría (temperaturas y alturas de la capa de mezcla más bajas) fueron más importantes para la producción de SOA que los procesos fotoquímicos. Incluso el efecto de las intrusiones de polvo africano sobre los niveles de SOC fue significativamente mayor durante los episodios invernales. Los resultados sugieren que los procesos químicos en fase acuosa pueden ser una vía importante para la formación de SOA durante el invierno.

5.2 Size segregated ionic species collected in a harbour area

El sulfato y el amonio se distribuyeron principalmente en el rango de tamaño por debajo de $1\ \mu\text{m}$, con picos en las modas condensación y droplet, lo que sugiere la formación de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a través de reacciones tanto en fase gaseosa como en fase acuosa durante el verano y el invierno. El oxalato mostró una distribución trimodal con picos en los rangos de tamaño por debajo de una micra y en el rango de tamaño grueso. Sin embargo, en verano se observó una mayor proporción de oxalato en la moda gruesa, probablemente debido a la reacción del ácido oxálico con sal marina y partículas del suelo, o a procesos de volatilización y recondensación. Se observaron buenas correlaciones entre el oxalato y el sulfato en la moda condensación, lo que apunta a vías de formación similares. Por el contrario, el oxalato y el sulfato de la moda droplet correlacionaron bien sólo en invierno, lo que sugiere que los mecanismos de formación del oxalato en esta moda dependen de la temperatura ambiente.

Aunque las distribuciones de tamaño del nitrato se caracterizaron por un pico dominante en la fracción gruesa, también se observaron dos picos en la moda fina en invierno como resultado de la formación de NH_4NO_3 submicrométrico a bajas temperaturas. Los resultados de los análisis de correlación indican que el NO_3^- en la moda gruesa se generó principalmente a partir de la reacción del ácido nítrico con polvo del suelo durante el invierno y con sal marina durante el verano. De hecho, la formación de NaNO_3 es la principal responsable de la importante pérdida de Cl^- .

Las actividades portuarias (incluido el acopio de materiales a granel en los muelles, el tráfico y la carga/descarga de buques) influyeron significativamente en los niveles de calcio soluble. Las concentraciones totales de Ca^{2+} fueron más del doble en los días con manipulación de materiales a granel que en los días sin movimiento de materiales, tanto en verano como en invierno. Aunque el aumento de los niveles de calcio se observó en general en todas las etapas del impactador, el mayor incremento se encontró en las partículas de la etapa con un diámetro de corte de $2,68\ \mu\text{m}$.

Estos resultados indican que el almacenamiento y la manipulación de materiales a granel al aire libre pueden tener un impacto significativo en la calidad del aire de la zona. Por lo tanto, deben tomarse medidas para minimizar las emisiones fugitivas causadas por estas actividades. Estas medidas podrían incluir limitaciones del almacenamiento al aire libre (mediante la construcción de almacenes) y métodos adecuados de carga y descarga. Otras medidas de mitigación que se podría tener en cuenta son: la adición de agua a la zona del material apilado en que se esté trabajando, el uso de nebulizadores y/o sistemas de nebulización en seco, y el barrido diario de la carretera para minimizar la resuspensión del polvo por el tráfico. También debe contemplarse la suspensión temporal de las operaciones en condiciones de brisa que puedan favorecer el transporte de polvo a la ciudad, o en condiciones atmosféricas muy estables que provoquen la acumulación de contaminantes en los alrededores de la zona portuaria.

BIBLIOGRAFÍA

- Adebiyi A., Kok J. F., Murray B. J., Ryder C. L., Stuu J. B. W., Kahn R. A., et al., 2023. A review of coarse mineral dust in the Earth system. *Aeolian Res.* 60:100849.
- Agus, E. L., Lingard, J. J. N., Tomlin, A. S., 2008. Suppression of nucleation mode particles by biomass burning in an urban environment: a case study. *J. Environ. Monit.* 10, 979–988.
- Ahn, Y.C., Lee, J.K., 2006. Physical, chemical, and electrical analysis of aerosol particles generated from industrial plants. *J. Aerosol Sci.* 37, 187–202.
- Akagi, S. K., Yokelson, R. J., Wiedinmyer, C., Alvarado, M. J., Reid, J. S., Karl, T., Crounse, J. D., Wennberg, P. O., 2011. Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 4039–4072.
- Alastuey, A., 1994. Caracterización mineralógica y alterológica de morteros de revestimiento en edificios de Barcelona. Tesis Doctoral, Facultad de Geología, Universitat de Barcelona.
- Allard, P., Aiuppa, A., Loyer, H., Carrot, F., Gaudry, A., Pinte, G., Michel, A., Dongarrà, G., 2000. Acid gas and metal emission rates during long-lived basalt degassing at Stromboli Volcano. *Geophys. Res. Lett.* 27, 1207–1210.
- 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., Evtugina, M., Pio, C., 2011a. Summer 2009 wildfires in Portugal: emission of trace gases and aerosol composition. *Atmos. Environ.* 45, 641–649.
- Alves, C., Vicente, A., Monteiro, C., Gonçalves, C., Evtugina, M., Pio, C., 2011b. Emission of trace gases and organic components in smoke particles from a wildfire in a mixed-evergreen forest in Portugal. *Sci. Total. Environ.* 409, 1466–1475.
- Amouei Torkmahalleh, M., Zhigulina, Z., Madiyarova, T., Turganova, K., Adotey, E. K., Sabanov, S., 2021. Exposure to fine, ultrafine particles and black carbon in two preschools in nur-sultan city of Kazakhstan. *Indoor Air.* 31, 4, 1178-1186.
- Ayres, J. G., Borm, P., Cassee, F. R., Castranova, V., Donaldson, K., Ghio, A., Harrison, R. M., Hider, R., Kelly, F., Kooter, I. M., Marano, F., Maynard, R. L., 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.

- Badarinath, K. V. S., Latha, K. M., Chand, T. R. K., Gupta, P. K., 2009. Impact of biomass burning on aerosol properties over tropical wet evergreen forests of Arunachal Pradesh, India. *Atmos. Res.* 91, 87–93.
- Bernardoni, V., Elser, M., Valli, G., Valentini, S., Bigi, A., Fermo, P., Piazzalunga, A., 2017. Size-segregated aerosol in a hot-spot pollution urban area: chemical composition and three-way source apportionment. *Environ. Pollut.* 231, 601–611.
- Bian, H., Froyd, K., Murphy, D., Dibb, J., Darmenov, A., Chin, M., Colarco, P. R., da Silva, A., Kucsera, T. L., Schill, G., Yu, H., Bui, P., Dollner, M., Weinzierl, B., Smirnov, A., 2019. Observationally constrained analysis of sea salt aerosol in the marine atmosphere. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 10773–10785.
- Birch, M. E. & Cary, R. A., 1996. Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust, *Aerosol Sci. Technol.*, 25:3, 221-241.
- Bonazza, A., Brimblecombe P., Grossi C., Sabbioni C., 2007. Carbon in black crusts from the Tower of London. *Environ. Sci. Technol.*; 41:4199–204.
- Bonazza, A., Sabbioni, C., Ghedini, N., 2005. Quantitative data on carbon fractions in interpretation of black crusts and soiling in European built heritage. *Atmos. Environ.*; 39:2607–18.
- Bonvalot, L., Tuna, T., Fagault, Y., Sylvestre, A., Mesbah, B., Wortham, H., Jaffrezo, J. L., Marchand, N., Bard, E., 2019. Source apportionment of carbonaceous aerosols in the vicinity of a Mediterranean industrial harbor: A coupled approach based on radiocarbon and molecular tracers. *Atmos. Environ.* 2012:250–261.
- Brimblecombe, P., 2002. *The effects of air pollution on the built environment*. Imperial College Press, London. 428.
- Brunekreef, B., Forsberg, B., 2005. Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health. *Eur. Respir. J.* 26: 309–318.
- Buonanno, G., Morawska, L., Stabile, L., 2009. Particle emission factors during cooking activities. *Atmos. Environ.* 43, 3235–3242.
- Cachier, H., 1998. Carbonaceous combustion aerosols. *Atmospheric particles: IUPAC series on analytical and physical chemistry of environmental systems*, 5. 295–348.
- Cachier, H., Sarda-Estève, R., Oikonomou, K., Sciare, J., Bonazza, A., Sabbioni, C., et al., 2004. Aerosol characterisation and sources in different European urban atmospheres: Paris, Seville, Florence and Milan. *Air pollut. cult. herit.* 3-14.
- Calderón-Garcidueñas, L., Torres-Jardón, R., Kulesza, R. J., Mansour, Y., González-González, L. O., González-Maciél, A., Reynoso-Robles, R., Mukherjee, P. S., 2020. Alzheimer disease starts in childhood in polluted Metropolitan Mexico City. A major health crisis in progress. *Environ. Res.*, 183, 109137.

Calvo, A. I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A. M., Fraile, R., 2013. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmos. Res.* 120–121, 1-28.

Calvo, A. I., Olmo, F. J., Lyamani, H., Alados-Arboledas, L., Castro, A., Fraile, R., Fernández-Raga, M., 2010. Winter precipitation chemistry in the background EMEP station in Víznar (Granada, Spain) (2002–2006). *Atmos. Res.* 96, 408–420.

Cao, J., Rong, B., Lee, S. C., Chow, J. C., Ho, K. F., Liu, S. X. and Zhu, C. S., 2005. Composition of Indoor Aerosols at the Emperor Qin's Terra-Cotta Museum, Xi'an, China, during Summer 2004. *Particuology* 3: 170–175.

Cao, J., Wang, Q., Chow, J. C., Watson, J. G., Tie, X., Shen, Z., Wang, P., An, Z., 2012. Impacts of aerosol compositions on visibility impairment in Xi'an, China. *Atmos. Environ.* 59:559-566.

Carlton, A. G., Wiedinmyer, C., Kroll, J. H., 2009. A review of secondary organic aerosol (SOA) formation from isoprene. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 4987–5005.

Castro, A., Alonso-Blanco, E., González-Colino, M., Calvo, A. I., Fernández-Raga, M., Fraile, R., 2010. Aerosol size distribution in precipitation events in León, Spain. *Atmos. Res.* 96, 2–3. 421-435.

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.

Cavalli, F., Putaud, J., Viana, M., Yttri, K., Genberg, J., 2010. Toward a Standardised Thermal-Optical Protocol for Measuring Atmospheric Organic and Elemental Carbon: The EUSAAR Protocol. *Atmos. Meas. Tech.* 3, 79-89.

Chatoutsidou, S. E., Lazaridis, M., 2019. Assessment of the impact of particulate dry deposition on soiling of indoor cultural heritage objects found in churches and museums/libraries. *J. Cult. Herit.*, 39, 221-228.

Chen C., Xun P., Kaufman J. D., Hayden K. M., Espeland M. A., Whitsel E. A., Serre M. L., Vizuete W., Orchard T., Harris W. S., Wang X., Chui H. C., Chen J-C., He K., 2020. Erythrocyte omega-3 index, ambient fine particle exposure, and brain aging. *Neurology.* 95, 995-1007.

Chen, H., Ge, X., Ye, Z., 2018. Aqueous-phase secondary organic aerosol formation via reactions with organic triplet excited states a short review. *Curr. Pollut. Rep.* 4, 8–12.

Chen, J., Li, C., Ristovski, Z., Milic, A., Gu, Y., Islam, M. S. et al., 2017. A review of biomass burning: Emissions and impacts on air quality, health and climate in China, *Sci. Total Environ.*, 579:1000-1034.

- Chen, K., Schneider, A., Cyrus, J., Wolf, K., Meisinger, C., Heier, M., et al., 2020. Hourly exposure to ultrafine particle metrics and the onset of myocardial infarction in Augsburg, Germany. *Environ. Health Perspect.*, 128, 17003.
- Chirico, R., Decarlo, P. F., Heringa, M. F., Tritscher, T., Richter, R., Prevot, A. S. H., Dommen, J., Weingartner, E., Wehrle, G., Gysel, M., Laborde, M., Baltensperger, U., 2010. Impact of after treatment devices on primary emissions and secondary organic aerosol formation potential from in-use diesel vehicles: results from smog chamber experiments. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 11545–11563.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Crow, D., Lowenthal, D. H., Merrifield, T., 2001. Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol Sci. Tech.* 34:23–34.
- 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. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 565–584.
- Claeys, M., Wang, W., Vermeylen, R., Kourtschev, I., Chi, X., Farhat, Y., Surratt, J. D., Gómez-González, Y., Sciare, J., Maenhaut, W., 2010. Chemical characterisation of marine aerosol at Amsterdam Island during the austral summer of 2006–2007. *J. Aerosol Sci.* 41, 13–22.
- Clemente, A., Yubero, E., Galindo, N., Crespo, J., Santacatalina, M., Carratalá, A., 2021. Quantification of the impact of port activities on PM₁₀ levels at the port-city boundary of a Mediterranean city. *J. Environ. Manag.* 281, 111842.
- Comité 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. *Environ. Res.* 201:111565.
- Corbett, J. J., Fischbeck, P., 1997. Emissions from ships. *Science* 278, 823.
- Corsini, E., Marinovich, M., Vecchi, R., 2019. Ultrafine particles from residential biomass combustion: A review on experimental data and toxicological response. *Int. J. Mol. Sci.* 20, 4992.
- Crespo, J., Yubero, E., Nicolás, J. F., Lucarelli, F., Nava, S., Chiari, M., Calzolari, G., 2012. High-time resolution and size-segregated elemental composition in high-intensity pyrotechnic exposures. *J. Hazard. Mat.*, 241–242, 82-91.
- Dai, Q., Bi, X., Liu, B., Li, L., Ding, J., Song, W., et al., 2018. Chemical nature of PM(2.5) and PM(10) in Xi'an, China: insights into primary emissions and secondary particle formation. *Environ. Pollut.*, 240, 155-166.
- Davidson, C. I., Phalen, R. F., Solomon, P. A., 2005. Airborne Particulate Matter and Human Health: A Review. *Aerosol Sci. Tech.* 39:737-749.

- Demir, T., Karakaş, D., Yenisoý-Karakaş, S., 2022. Source identification of exhaust and non-exhaust traffic emissions through the elemental carbon fractions and Positive Matrix Factorization method. *Environ. Res.* 204, 112399.
- Després, V. R., Huffman, J. F., Burrows, S. M., Hoose, C., Safatov, A. S., Buryak, G. et al., 2012. Primary biological aerosol particles in the atmosphere: a review. *Tellus B.* 64:15598.
- Djebbi, E., Bonnet, D., Pringault, O., Tlili, K., Yahia, M. N. D., 2021. Effects of nickel oxide nanoparticles on survival, reproduction, and oxidative stress biomarkers in the marine calanoid copepod *Centropages ponticus* under short-term exposure. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 28(17):21978-21990.
- Dusek, U., Frank, G. P., Hildebrandt, L., Curtius, J., Schneider, J., Walter, S., Chand, D., Drewnick, F., Hings, S., Jung, D., Borrmann, S., Andreae, M. O., 2006. Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles. *Science* 312, 1375–1378.
- EC, 2004. European Commission. Second Position Paper on Particulate Matter–CAFE Working Group on Particulate Matter.
- EEA, 2012. Particulate matter from natural sources and related reporting under the EU Air Quality Directive in 2008 and 2009. EEA Technical report No 10/2012.
- EPA, 2004. Air Quality Criteria for Particulate Matter (Final Report, Oct. 2004). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA 600/P-99/002aF-bF.
- EPA, 2023. Proposed revisions to national ambient air quality standards for particulate matter. National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) for PM. January 2023.
- Fan, W., Chen, T., Zhu, Z., Zhang, H., Qiu, Y., Yin, D., 2022. A review of secondary organic aerosols formation focusing on organosulfates and organic nitrates. *J. Hazard. Mater.*, 430,128406.
- Feng, L., Shen, H., Zhu, Y., Gao, H., Yao, X., 2017. Insight into generation and evolution of sea-salt aerosols from field measurements in diversified marine and coastal atmospheres. *Sci. Rep.* 7, 41260.
- 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. *The Physical Science Basis*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Galindo, N., Yubero, E., 2017. Day-night variability of water-soluble ions in PM₁₀ samples collected at a traffic site in southeastern Spain. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 805–812.
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J. F. et al., 2018. Day-night variability of PM₁₀ components at a Mediterranean urban site during winter. *Air Qual. Atmos. Health* 11, 1251–1258.

- Gaviño, M., Hermosin, B., Castillejo, M., Oujja, M., Rebollar, E., Vergès-Belmain, V., Nowik, W. & Saiz-Jiménez, C., 2004. Black crusts removal: the effect of stone yellowing and cleaning strategies. *Air Pollut. Cult. Herit.* 1st edition. Part 4. Soiling and cleaning. Chapter 8.
- Gentner, D. R., Isaacman, G., Worton, D. R., Chan, A. W. H., Dallmann, T. R., Davis, L., Liu, S., Day, D. A., Russell, L. M., Wilson, K. R., Weber, R., Guha, A., Harley, R. A., Goldstein, A.H., 2012. Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 109, 18318–18323.
- Gonçalves, C., Alves, C., Evtugina, M., Mirante, F., Pio, C., Caseiro, A., Schmidl, C., Bauer, H., Carvalho, F., 2010. Characterisation of PM10 emissions from woodstove combustion of common woods grown in Portugal. *Atmos. Environ.* 44, 4474–4480.
- Grantz, D. A., Garner, J. H. B., Johnson, D. W., 2003. Ecological effects of particulate matter, *Environ. Intern.*, 29, 213-239.
- Gregoris, E., Morabito, E., Barbaro, E., Feltracco, M., Toscano, G., Merico, E., Grasso, F. M., Cesari, D., Conte, M., Contini, D., Gambaro, A., 2021. Chemical characterization and source apportionment of size-segregated aerosol in the port-city of Venice (Italy), *Atmos. Pollut. Res.* 12, 261-271.
- Grimi, A., Zender, C. S., Colarco, P. R., 2002. Saltation sandblasting behavior during mineral dust aerosol production. *Geophys. Res. Lett.* 29, 1868.
- Groma, V., Aföldi, B., Börcsök, E., Czömpöly, O., Fűri, P., Kéri, A. H., Kovács, G., Török, S., Osán, J., 2022. Sources and health effects of fine and ultrafine aerosol particles in an urban environment. *Atmos. Pollut. Res.* 13:101302.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., Geron, C., 2006. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3181–3210.
- Guio, A. J., Silbajoris, S., Carson, J. L., Samet, J. M., 2002. Biologic Effects of Oil Fly Ash. *Environ. Health Perspect.* 110, 89-94.
- Guo, S., Hu, M., Wang, Z. B., Slanina, J., Zhao, Y. L., 2010. Size-resolved aerosol watersoluble ionic compositions in the summer of Beijing: implication of regional secondary formation. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 947–959.
- Gupta, S., Srivastava, A., Jain, V. K., 2008. Particle size distribution of aerosols and associated heavy metals in kitchen environments. *Environ. Monit. Assess.* 142, 141–148.
- He, L.-Y., Hu, M., Huang, X.-F., Yu, B.-D., Zhang, Y.-H., Liu, D.-Q., 2004. Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking. *Atmos. Environ.* 38, 6557–6564.

- Hering, S. V., Friedlander, S. K., 1967. Origins of aerosol sulfur size distributions in the Los Angeles basin, *Atmos. Environ.* 16, 11, 2647-2656.
- Hjortenkrans, D. S. T., Bergbäck, B. G., Häggerud, A. V., 2007. Metal emissions from brake linings and tires: case studies of Stockholm, Sweden 1995/ 1998 and 2005. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5224–5230.
- Hobbs, P. V., 2000. *Introduction to atmospheric chemistry*. Cambridge University Press.
- Hodzica A., Bessagnet B., Vautard R., 2006. A model evaluation of coarse-mode nitrate heterogeneous formation on dust particles. *Atmos. Environ.* 40:4158-4171.
- Hoyle, C. R., Boy, M., Donahue, N. M., Fry, J. L., Glasius, M., Guenther, A., Hallar, A. G., Huff Hartz, K., Petters, M. D., Petäjä, T., Rosenoern, T., and Sullivan, A. P., 2011. A review of the anthropogenic influence on biogenic secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 321–343, <https://doi.org/10.5194/acp-11-321-2011>.
- Hu, J., Tang, M., Zhang, X., Ma, Y., Li, Y., Chen, R., et al., 2020. Size-fractionated particulate air pollution and myocardial infarction emergency hospitalization in Shanghai, China. *Sci. Total Environ.*, 737, 140100.
- Huang, X., Liu, Z., Zhang, J., Wen, T., Ji, D., Wang, Y., 2016. Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions during pollution episodes in Beijing. *Atmos. Res.* 168, 70–79.
- Hung, H. M.; Hoffmann, M. R., 2015. Oxidation of Gas-Phase SO₂ on the Surfaces of Acidic Microdroplets: Implications for Sulfate and Sulfate Radical Anion Formation in the Atmospheric Liquid Phase. *Environ. Sci. Technol.* 49 (23), 13768– 13776.
- IPCC, 2018. IPCC special report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty. The Intergovernmental Panel on Climate Change, UN.
- Jang, H. N., Seo, Y. C., Lee, J. H., Hwang, K. W., Yoo, J. I., Sok, C. H., Kim, S. H., 2007. Formation of fine particles enriched by V and Ni from heavy oil combustion: anthropogenic sources and drop-tube furnace experiments. *Atmos. Environ.* 41, 1053–1063.
- Janhäll, S., Andreae, M. O., Pöschl, U., 2010. Biomass burning aerosol emissions from vegetation fires: particle number and mass emission factors and size distributions. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 1427–1439.
- Jiang, M., Marr, L. C., Dunlea, E. J., Herndon, S. C., Jayne, J. T., Kolb, C. E., Knighton, W. B., Rogers, T. M., Zavala, M., Molina, L. T., Molina, M. J., 2005. Vehicle fleet emissions of black carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other pollutants measured by a mobile laboratory in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 3377–3387.

- Jiménez, J. L., 2016. Concluding remarks: Faraday Discussion on chemistry in the urban atmosphere. *Faraday Discuss.* 189.
- John, W., Wall, S. M., Ondo J. L. and Winklmavr W., 1990. Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol. *Atmos. Environ.*, 24A, (9), 2349-2359.
- Kim, K.-H., Kabir, E., Kabir, S., 2015. A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environ. Intern.*, 74, 136-143.
- Kim, W., Lee, H., Kim, J., Jeong, U., Kweon, J., 2012. Estimation of seasonal diurnal variations in primary and secondary organic carbon concentrations in the urban atmosphere: EC tracer and multiple regression approaches. *Atmos. Environ.* 101-108.
- Kittelson, D. B., 1998. Engines and nanoparticles: a review. *J. Aerosol Sci.* 29, 575–588.
- Khoder, M. I., 2002. Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area. *Chemosphere* 49:675-684.
- Kok, J. F., 2011. A scaling theory for the size distribution of emitted dust aerosols suggests climate models underestimate the size of the global dust cycle. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 108, 1016–1021.
- Kok, J. F., Storelvmo, T., Karydis, V. A., Adebisi, A. A., Mahowald, N. M., Evan, A. T., He, C., Leung, D. M., 2023. Mineral dust aerosol impacts on global climate and climate change. *Nat. Rev. Earth Environ.* 4:71–86.
- Kouimtzis, T., Samara, C., 1995. *Airborne Particulate Matter*, Springer, New York.
- 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. *Atmos. Chem. Phys.* 6:1865-1877.
- Krall, J. R., Ladva, C. N., Russell, A. G., Golan, R., Peng, X., Shi, G., Greenwald, R., Raysoni, A. U., Waller, L. A., Sarnat, J. A., 2018. Source-specific pollution exposure and associations with pulmonary response in the Atlanta Commuters Exposure Studies. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 28(4): 337-347.
- Kroll, J. H., Seinfeld, J. H., 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 42, 3593–3624.
- Kwon, H. S., Ryu, M. H., & Carlsten, C., 2020. Ultrafine particles: unique physicochemical properties relevant to health and disease. *Exp. Mol. Med.* 52, 318–328.
- Lai, A. C. K., Chen, F. Z., 2007. Modeling of cooking-emitted particle dispersion and deposition in a residential flat: a real room application. *Build. Environ.* 42, 3253–3260.
- Laongsri, B., Harrison, R. M., 2013. Atmospheric behaviour of particulate oxalate at UK urban background and rural sites. *Atmos. Environ.* 71:319-326.

- 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. *Environ. Sci. Technol.* 34, 377–384.
- Li, G., Dong, L., Bai, Z., Lei, M., Du, J., 2017. Predicting carbonation depth for concrete with organic film coatings combined with ageing effects. *Constr. Build. Mater.* 142, 59-65.
- Li, Y. X., Zhou, J. Y., Wang, Y., Seinfeld, J. H., Zhang, R. Y., 2021. Multigeneration production of secondary organic aerosol from toluene photooxidation. *Environ. Sci. Technol.* 55 (13), 8592–8603.
- Linak, W. P., Yoo, J. I., Wasson, S. J., Zhu, W., Wendt, J. O., Huggins, F. E., Chen, Y., Shah, N., Huffman, G. P., Gilmour, M. I., 2007. Ultrafine ash aerosols from coal combustion: characterization and health effects. *Proc. Combust. Inst.* 31, 1929–1937.
- Liu, G., Niu, Z., Van Niekerk, D., Xue, J., Zheng, L., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from coal combustion: emissions, analysis, and toxicology. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 192, 1–28.
- Liu, Y., Jia, R., Dai, T., Xie, Y., Shi, G., 2014. A review of aerosol optical properties and radiative effects. *J. Meteorol. Res.* 28, 1003–1028.
- Logothetis, S.-A., Salamalikis, V., Kazantzidis, A., 2021. The impact of different aerosol properties and types on direct aerosol radiative forcing and efficiency using AERONET version 3. *Atmos. Res.*, 250, 105343,
- Long, C. M., Suh, H. H., Koutrakis, P., 2000. Characterization of indoor particle sources using continuous mass and size monitors. *J. Air Waste Manage.* 50, 1236–1250.
- Lu, D., Luo, Q., Chen, R., Zhuansun, Y., Jiang, J., Wang, W., et al., 2020. Chemical multi-fingerprinting of exogenous ultrafine particles in human serum and pleural effusion. *Nat. Commun.*, 11 (1), 2567.
- Maenhaut, W., Hillamo, R., Makela, T., Jaffrezo, J.-L., Bergin, M. H., Davidson C. I., 1996. A new cascade impactor for aerosol sampling with subsequent PIXE analysis. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 109/110, 482-487.
- Mahilang, M., Deb, M. K., Pervez, S., 2021. Biogenic secondary organic aerosols: A review on formation mechanism, analytical challenges and environmental impacts. *Chemosphere* 262:127771.
- Marmar, E., Langmann, B., 2005. Impact of ship emissions on the Mediterranean summertime pollution and climate: a regional model study. *Atmos. Environ.* 39, 4659–4669.
- Martins, V., Faria, T., Diapouli, E., Manousakas, M. I., Eleftheriadis, K., Viana, M., Almeida, S. M., 2020. Relationship between indoor and outdoor size-fractionated particulate matter in urban microenvironments: Levels, chemical composition and sources. *Environ. Res.*, 183, 109203.

- Mather, T. A., Pyle, D. M., Oppenheimer, C., 2003. Tropospheric volcanic aerosol. *Volcanism and the Earth's Atmosphere*. AGU, Washington DC.
- Mayer, K. J., Wand, X., Santander, M. V., Mitts, B. A., Sauer, J. S., Sultana, C. M., Cappa, C. D., Prather, K.A., 2020. Secondary marine aerosol plays a dominant role over primary sea spray aerosol in cloud formation. *ACS Cent. Sci.* 6, 2259–2266
- McDonald, J. D., Zielinska, B., Fujita, E. M., Sagebiel, J. C., Chow, J. C., Watson, J. G., 2003. Emissions from charbroiling and grilling of chicken and beef. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 53, 185–194.
- McMeeking, G. R., Kreidenweis, S. M., Baker, S., Carrico, C. M., Chow, J. C., Collett Jr., J. L., Hao, W. M., Holden, A. S., Kirchstetter, T. W., Malm, W. C., Moosmüller, H., Sullivan, A. P., Wold, C. E., 2009. Emissions of trace gases and aerosols during the open combustion of biomass in the laboratory. *J. Geophys. Res.* 114, D19210.
- Miranda, J., Zepeda, F., Galindo, I., 2004. The possible influence of volcanic emissions on atmospheric aerosols in the city of Colima, Mexico. *Environ. Pollut.* 127, 271–279.
- Mohr, C., Huffman, J. A., Cubison, M. J., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Kimmel, J. R., Ulbrich, I. M., Hannigan, M., Jiménez, J. L., 2009. Characterization of primary organic aerosol emissions from meat cooking, trash burning, and motor vehicles with high-resolution aerosol mass spectrometry and comparison with ambient and chamber observations. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2443–2449.
- Molina, C., Toro, A. 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(9), 917.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Amato, F., Pey, J., Pandolfi, M., Kuenzli, N., Bouso, L., Rivera, M., Gibbons, W., 2010. Effect of fireworks events on urban background trace metal aerosol concentrations: is the cocktail worth the show? *J. Hazard. Mater.* 183, 945–949.
- Moses, E. E. and Akinyemi, M. L., 2017. *J. Phys.: Conf. Ser.* 852. 012006.
- Moses, E. E., Akinyemi, M. L. and Akinojo, O., 2015. Parametric retrieval model for estimating aerosol size distribution via the AERONET, LAGOS station. *Environ. Pollut.* 207(C) 381.
- Myhre, G., Myhre, C. E. L., Samset, B. H. & Storelvmo, T., 2013. Aerosols and their Relation to Global Climate and Climate Sensitivity. *Nat. Educ. Know.* 4(5):7
- Nault, B. A., Jo, D. S., McDonald, B. C., Campuzano-Jost, P., Day, D. A., Hu, W., et al., 2021. Secondary organic aerosols from anthropogenic volatile organic compounds contribute substantially to air pollution mortality. *Atmos. Chem. Phys.* 21:11201–11224.
- Nava S., Becherini F., Bernardi A., Bonazza A., Chiari M., García-Orellana I., Lucarelli F., Ludwig N., Migliori A., Sabbioni C., Udisti R., Valli G. and Vecchi R., 2010. An integrated

approach to assess air pollution threats to cultural heritage in a semi-confined environment: The case study of Michelozzo's Courtyard in Florence (Italy). *Sci. Total Environ.*, 408, 1403-1413.

Noda, J., Bergström, R., Kong, X., Gustafsson, T. L., Kovacevik, B., Svane, M., Pettersson, J. B. C., 2019. Aerosol from Biomass Combustion in Northern Europe: Influence of Meteorological Conditions and Air Mass History. *Atmosphere* 10:789.

Nueva propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa (2022/0347(COD)).

Nunes, R. A. O., Alvim-Ferraz, M. C. M., Martins, F. G., Sousa, S. I. V., 2017. Assessment of shipping emissions on four ports of Portugal. *Environ. Pollut.* 231, 1370–1379.

Oberdörster, G., Oberdörster, E., and Oberdörster J., 2005. *Environ. Health Perspec.* Vol. 113. No. 7.

Oros, D. R., Abas, M. R. B., Omar, N. Y. M. J., Rahman, N. A., Simoneit, B. R. T., 2006. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: part 3. grasses. *Appl. Geochem.* 21, 919–940.

Ortiz De Zárate, I., Ezcurra, A., Lacaux, J. P., Van Dinh, P., De Argandoña, J. D., 2005. Pollution by cereal waste burning in Spain. *Atmos. Res.* 73, 161–170.

O'Dowd, C. D., de Leeuw, G., 2007. Marine aerosol production: a review of the current knowledge. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **365**, 1753–1774.

Pachon, J. E., Weber, R. J., Zhang, X., Mulholland, J. A., Russell, A. G., 2013. Revising the use of potassium (K) in the source apportionment of PM_{2.5}. *Atmos. Pollut. Res.* 4, 14-21.

Pacyna, J. M., 1998. Source inventories for atmospheric trace metals. *Atmospheric particles.: IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems*, vol. 5, 387–423.

Pankow, J. F., 1994. An absorption-model of the gas aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmos. Environ.* 28 (2), 189–193.

Peng, J., Hu, M., Shang, D., Wu, Z., Du, Z., Tan, T., Wang, Y., Zhang, F., Zhang, R., 2021. *Environ. Sci. Tech.* 55 (4), 2189-2207.

Pérez, N., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., López, J. M., Viana, M., 2007. Partitioning of major and trace components in PM₁₀–PM_{2.5}–PM₁ at an urban site in Southern Europe. *Atmos. Environ.* 42:1677-1691.

Piscitello, A., Bianco, C., Casasso, A., Sethi, R., 2021. Non-exhaust traffic emissions: Sources, characterization, and mitigation measures. *Sci. Total Environ.*, 766:144440.

Pope, C. A.; Burnett, R. T.; Thun, M. J.; Calle, E. E.; Krewski, D.; Ito, K.; Thurston, G.D., 2002. Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-Term Exposure to Fine Particulate Air Pollution; *J. Am. Med. Assoc.*, 287, 1132-1141.

Pope, C. A. & Dockery, D. W., 2006. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 56:6, 709-742,

Pöschl, U., 2005. Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 7520–7540.

Prichard, H. M., Fisher, P. C., 2012. Identification of platinum and palladium particles emitted from vehicles and dispersed into the surface environment. *Environ. Sci. Technol.* 46, 3149–3154.

Pun, B. K., Griffin, R. J., Seigneur, C., Seinfeld, J. H., 2002. Secondary organic aerosol - 2. Thermodynamic model for gas/particle partitioning of molecular constituents. *J. Geophys. Res. Atmos.* 107 (D17).

Querol, X., Alastuey, A., Puigercus, J.A., Mantilla, E., Miró, J. V., López-Soler, A., Plana, F. and Artíñano, B., 1998. Seasonal Evolution of Suspended Particles Around a Large Coal-Fired Power Station: Particle Levels and Sources. *Atmos. Environ.* 32 (11), 1963-1978.

Ravindra, K., Mor, S., Kaushik, C. P., 2003. Short-term variation in air quality associated with firework events: a case study. *J. Environ. Monit.* 5, 260–264.

Reid, J. S., Koppmann, R., Eck, T. F., Eleuterio, D. P., 2005. A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 799–825.

Robinson, A. L., Subramanian, R., Donahue, N. M., Bernardo-Bricker, A., Rogge, W. F., 2006. Source apportionment of molecular markers and organic aerosol. 3. Food cooking emissions. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7820–7827.

Roque-Álvarez, I., Sosa-Rodríguez, F. S., Vazquez-Arenas, J., Escobedo-Bretado, M. A., Labastida, I., Corral-Rivas, J. J., Aragón-Piña, A., Armienta, M. A., Ponce-Peña, P. and Lara, R. H., 2018. 'Spatial distribution, mobility and bioavailability of arsenic, lead, copper and zinc in low polluted forest ecosystem in North-western Mexico', *Chemosphere*, 210, 320-333.

Rose, W.I., Chuan, R.L., Giggenbach, W.F. et al., 1986. Rates of sulfur dioxide and particle emissions from White Island volcano, New Zealand, and an estimate of the total flux of major gaseous species. *Bull. Volcanol.* 48, 181–188.

Russo, M. A., Leitao, 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.

- Ryu, S. Y., Kwon, B. G., Kim, Y. J., Kim, H. H., Chun, K. J., 2007. Characteristics of biomass burning aerosol and its impact on regional air quality in the summer of 2003 at Gwangju, Korea. *Atmos. Res.* 84, 362–373.
- Sabbioni, C., 2002. Mechanisms of air pollution damage to stone. Effects of air pollution on the built environment. Singapore: Imperial College Press; 63-106.
- Sabbioni, C., Ghedini, N., Bonazza, A., 2003. Organic anions in damage layers on monuments and buildings. *Atmos. Environ.*, 37:1261–9.
- Sabbioni, C., Zappia, G., Gobbi, G., 1996. Carbonaceous particles and stone damage in a laboratory exposure system. *J. Geophys. Res-Atmos.*, 101, 14:19621–7.
- 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. *Atmos. Res.* 96, 633–644.
- Sanjay, S., Purwar, R. C., Tanmoy, D., Narayanan, K. P., Sapra, B. K., Sunny, F., Khan, A. and Mayya, Y. S., 2002. Indigenous development and performance evaluation of BARC aerodynamic size separator (BASS). Barc Report. <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/20399651>
- Saxena, M., Sharma, A., Sen, A., Saxena, P., Saraswati, Mandal, T. K., Sharma, S. K., Sharma, C., 2017. Water soluble inorganic species of PM10 and PM2.5 at an urban site of Delhi, India: Seasonal variability and sources. *Atmos. Res.*, 184:112-125.
- Scott, P. A., Tett, S. F. B., Jones, G. S., Allen, M. R., Mitchell, J. F. B. and Jenkins, G. J., 2000. External control of 20th century temperature by natural and anthropogenic forcings. *Science.* 290, 2133-2137.
- See, S. W., Balasubramanian, R., 2008. Chemical characteristics of fine particles emitted from different gas cooking methods. *Atmos. Environ.* 42, 8852–8862.
- Segalin, B., Kumar, P., Micadei, K., Fornaro, A., Gonçalves, F. L. T., 2017. Size-segregated particulate matter inside residences of elderly in the metropolitan area of Sao Paulo, Brazil. *Atmos. Environ.* 148, 139–141.
- Seibert, P., Beyrich, F., Gryning, S.E., Joffre, S., Rasmussen, A. and Tercier, P., 2000. Review and intercomparison of operational methods for the determination of the mixing height *Atmos. Environ.* 34, 1001.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*, third ed. John Wiley & Sons.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*; John Wiley & Sons: New York.

- Sharma, M., Kishore, S., Tripathi, S. N., Behera, S. N., 2007. Role of atmospheric ammonia in the formation of inorganic secondary particulate matter: A study at Kanpur, India. *J. Atmos. Chem.* 58:1-17.
- Shi, Y., Zhang, N., Gao, J., Li, X., Cai, Y., 2011. Effect of fireworks display on perchlorate in air aerosols during the Spring Festival. *Atmos. Environ.* 45, 1323–1327.
- Simoneit, B. R. T., 2002. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *App. Geochemistry*, 17:129-162,
- Singh, R. B., Sloan, J. J., 2006. A high-resolution NO_x emission factor model for North American motor vehicles. *Atmos. Environ.* 40, 5214–5223.
- Smargiassi, A., Sidi, E. A. L., Robert, L. E., Plante, C., Haddad, M., Gamache, P., et al., 2020. Exposure to ambient air pollutants and the onset of dementia in Québec. Canada. *Environ Res.* 190, 109870.
- Smolík, J., Zdimal, V., Schwarz, J., Lazaridis, M., Havranek, V., Eleftheriadis, K., Mihalopoulos, N., Bryant, C., Colbeck, I., 2003. Size resolved mass concentration and elemental composition of atmospheric aerosols over the Eastern Mediterranean area. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 2207–2216.
- Sorte, S., Rodrigues, V., Borrego, C., Monteiro, A., 2020. Impact of harbour activities on local air quality: a review. *Environ. Pollut.* 257, 113542.
- Tafuro, A. M., Barnaba, F., De Tomasi, F., Perrone, M. R., Gobbi, G. P., 2006. Saharan dust particle properties over the central Mediterranean. *Atmos. Res.* 81, 67–93.
- Tegen, I., Werner, M., Harrison, S. P., Kohfeld, K. E., 2004. Relative importance of climate and land use in determining present and future global soil dust emission. *Geophys. Res. Lett.* 31, L05105.
- Thevenon, F., Chiaradia, M., Adatte, T., Hueglin, C., Poté, J., 2011. Ancient versus modern mineral dust transported to high-altitude Alpine glaciers. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 11, 859–884.
- Thomas, H. E., Watson, I. M., Kearney, C., Carn, S. A., Murray, S. J., 2009. A multisensor comparison of sulphur dioxide emissions from the 2005 eruption of Sierra Negra volcano, Galápagos Islands. *Remote. Sens. Environ.* 113, 1331–1342.
- Thorpe, A., Harrison, R. M., 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *Sci. Total. Environ.* 400, 270–282.
- Trochkine, D., Iwasaka, Y., Matsuki, A., Yamada, M., Kim, Y. S., Nagatani, T., Zhang, D., Shi, G. Y., Shen, Z., 2003. Mineral aerosol particles collected in Dunhuang, China, and their comparison with chemically modified particles collected over Japan. *J. Geophys. Res.* 108, 8642.

Tsitouridou, R., Anatolaki, C., 2007. On the wet and dry deposition of ionic species in the vicinity of coal-fired power plants, northwestern Greece. *Atmos. Res.* 83, 93–105.

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.

UNE-EN 12341. 2015. Aire ambiente. Método de medición gravimétrico normalizado para la determinación de la concentración máscica PM₁₀ o PM_{2,5} de la materia particulada en suspensión.

UNE-EN 1540. 2022. Exposición en el lugar de trabajo. Terminología.

Vejerano, E. P., Rao, G., Khachatryan, L., Cormier, S. A., Lomnicki, S., 2018. Environmentally persistent free radicals: insights on a new class of pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 52 (5), 2468–2481

Vergaz, R., 2001. Propiedades ópticas de los aerosoles atmosféricos. Caracterización del área del Golfo de Cádiz. PhD Thesis, University of Valladolid, Spain.

Viana, M., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., de Leeuw, F., Lükewille, A., 2014. Natural sources of atmospheric aerosols influencing air quality across Europe. *Sci. Total Environ.* 472:825–833.

Vidal, F., Vicente, R., Mendes Silva, J., 2019. Review of environmental and air pollution impacts on built heritage: 10 questions on corrosion and soiling effects for urban intervention. *J. Cult. Herit.* 37, 273-295.

Vidović, K., Hočevár, S., Menart, E. et al., 2022. Impact of air pollution on outdoor cultural heritage objects and decoding the role of particulate matter: a critical review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29, 46405–46437.

Vouitsis, I., Portugal, J., Kontses, A., Karlsson, H. L., Faria, M., Elihn, K., Juárez-Facio, A. T., Amato, F., Piña, B., Samaras, Z., 2023. Transport-related airborne nanoparticles: Sources, different aerosol modes, and their toxicity. *Atmos. Environ.*, 301, 119698.

Wang, Q., Liu, S., 2023. The Effects and Pathogenesis of PM_{2.5} and Its Components on Chronic Obstructive Pulmonary Disease. *Int. J. Chron. Obstruct. Pulmon. Dis.*; 18:493-506.

Wang, Y., Yuan, Y., Wang, Q., Liu, C., Zhi, Q., Cao, J., 2020. Changes in air quality related to the control of coronavirus in China: implications for traffic and industrial emissions. *Sci. Total Environ.*, 73, 139133.

Warneck, P., 1988. *Chemistry of the Natural Atmosphere*. Academic Press, London.

Washington, R., Todd, M. C., 2005. Atmospheric controls on mineral dust emission from the Bodélé Depression, Chad: the role of the low level jet. *Geophys. Res. Lett.* 32, L17701.

- Watson, J. G., Chow, J. C., Chen L. and Wang, X. L., 2010. Measurement System Evaluation for Fugitive Dust Emissions Detection and Quantification. Desert Research Institute, Reno, NV.
- WBG., 1998. Pollution Prevention and Abatement Handbook 1998: toward cleaner production. The World Bank Group.
- Whitby, K. T., 1967. The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmos. Environ.* 12, 1–3, 135-159.
- White, W. H., 2008. Chemical markers for sea salt in IMPROVE aerosol data. *Atmos. Environ.* 42, 261–274.
- Wik, A., Dave, G., 2009. Occurrence and effects of tire wear particles in the environment – A critical review and an initial risk assessment. *Environ. Pollut.*, 157, 1, 1-11.
- Winiwarter, W., Bauer, H., Caseiro, A., Puxbaum, H., 2009. Quantifying emissions of primary biological aerosol particle mass in Europe. *Atmos. Environ.* 43, 1403–1409.
- Witsaman, R. J., Comstock, R. D., Smith, G. A., 2006. Pediatric fireworks-related injuries in the United States: 1990–2003. *Pediatrics* 118, 296–303.
- Woogyung, K., Lee, H., Kim, J., Jeong, U., Kweon, J., 2012. Estimation of seasonal diurnal variations in primary and secondary organic carbon concentrations in the urban atmosphere: EC tracer and multiple regression approaches. *Atmos. Environ.* 56, 101-108.
- Xu, L., Du, L., Tsona, N. T., Ge, M., 2021. Anthropogenic effects on biogenic secondary organic aerosol formation. *Adv. Atmos. Sci.* 38 (7), 1053–1084
- Xu, M., Yu, D., Yao, H., Liu, X., Qiao, Y., 2011. Coal combustion-generated aerosols: formation and properties. *P. Combust. Inst.* 33, 1681–1697.
- Xue, Q., Lan, Z., Lian, S., Chen, Y., Cao, K., Zhao, Z. and Ma, X., 2018. Analysis of atmospheric visibility degradation in early haze based on the nucleation clustering model. *Atmos. Environ.*, 193, 205-213.
- Yao, X., Fang, M., Chan, C. K., 2002. Size distributions and formation of dicarboxylic acids in atmospheric particles. *Atmos. Environ.* 36:2099-2107.
- Yokelson, R., Burling, I., Urbanski, S., Atlas, E., Adachi, K., Buseck, P., Wiedinmyer, C., Akagi, S., Toohey, D., Wold, C., 2011. Trace gas and particle emissions from open biomass burning in Mexico. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 6787–6808.
- Yubero, E., Galindo, N., Nicolás, J. F., Crespo, J., Calzolari, G., Lucarelli, F., 2015. Temporal variations of PM₁ major components at an urban street canyon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 13328–13335.
- Yusuf, S., Joseph, P., Rangarajan, S., Islam, S., Mente, A., Hystad, P., et al., 2020. Modifiable risk factors, cardiovascular disease, and mortality in 155 722 individuals from

21 high-income, middle-income, and low-income countries (PURE): a prospective cohort study. *Lancet* 395 (10226), 795–808

Zhang, J., Chen, Z., Shan, D., Wu, Y., Zhao, Y., Li, C., Shu, Y., Linghu, X., Wang, B., 2024. Adverse effects of exposure to fine particles and ultrafine particles in the environment on different organs of organisms. *J. Environ. Sci.*, 135, 449-473.

Zhang, M., Wang, X., Chen, J., Cheng, T., Wang, T., Yang, X., Gong, Y., Geng, F., Chen, C., 2010. Physical characterization of aerosol particles during the Chinese New Year's firework events. *Atmos. Environ.* 44, 5191–5198.

Zhang, R.; Wang, G.; Guo, S.; Zamora, M. L.; Ying, Q.; Lin, Y.; Wang, W.; Hu, M.; Wang, Y., 2015. Formation of urban fine particulate matter. *Chem. Rev.*, 115 (10), 3803– 3855.

Zhang, X., Murakami, T., Wang, J., Aikawa, M., 2021. Sources, species and secondary formation of atmospheric aerosols and gaseous precursors in the suburb of Kitakyushu, Japan. *Sci. Total Environ.* 763:143001.

Zhang, Y., Wang, X., Chen, H., Yang, X., Chen, J., Allen, J.O., 2009. Source apportionment of lead-containing aerosol particles in Shanghai using single particle mass spectrometry. *Chemosphere* 74, 501–507.

Zhang, Z., Gao, J., Engling, G., Tao, J., Chai, F., Zhang, L., Zhang, R., Sang, X., Chan, C., Lin, Z., Cao, J., 2015. Characteristics and applications of size-segregated biomass burning tracers in China's Pearl River Delta region. *Atmos. Environ.* 102:290-301

Zhao, J., Zhang, R. Y., Fortner, E. C., North, S. W., 2004. Quantification of hydroxycarbonyls from OH-isoprene reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (9), 2686– 2687.

6. Anexo (publicaciones)





Insights into the origin and evolution of carbonaceous aerosols in a mediterranean urban environment

N. Galindo*, E. Yubero, A. Clemente, J.F. Nicolás, B. Navarro-Selma, J. Crespo

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



HIGHLIGHTS

- EC mainly emitted from traffic, with a minor influence of biomass burning.
- SOA production more affected by weather conditions than by photochemistry.
- Significant increases of carbonaceous species during local pollution events (LPE).
- Meteorological conditions during LPE especially suitable for SOA formation.
- Important increases of SOC levels during winter Saharan events.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 April 2019

Received in revised form

25 June 2019

Accepted 26 June 2019

Available online 26 June 2019

Handling Editor: R Ebinghaus

Keywords:

PM₁

PM₁₀

Organic carbon

Elemental carbon

Secondary organic aerosols

Air pollution events

ABSTRACT

Organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) concentrations were measured in PM₁ and PM₁₀ daily samples collected at an urban station in Elche (southeastern Spain) from February 2015 to February 2018. The effect of seasonal weather conditions, traffic, and specific pollution events (Saharan dust outbreaks and local pollution episodes) on the variability of carbonaceous aerosol levels was studied in this work. The joint contribution of carbonaceous species to PM₁ and PM₁₀ mass concentrations was, respectively, 48% and 26%. Both OC and EC concentrations were higher in winter than in summer because of the poor dispersion conditions and lower temperatures leading to the condensation of semivolatile species. Secondary organic carbon (SOC), estimated using the EC tracer method, also exhibited higher concentrations during winter, indicating that the prevailing meteorological conditions during the cold season are more favorable for the formation of secondary organic aerosols. Our results suggest different formation pathways of secondary organic components during summer and winter. At the sampling site, EC was primarily derived from traffic emissions, independently of the season and the type of event, with a modest contribution from biomass burning (<20%). The estimated contribution from this source to OC levels was similar. Local pollution episodes lead to a significant increase in the concentrations of carbonaceous species, in particular of SOC, influencing its temporal variation. On average, African dust outbreaks showed a moderate impact on the levels of carbonaceous aerosols; however, the effect was significantly stronger during winter Saharan events.

© 2019 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introduction

Carbonaceous aerosols can make up an important fraction of atmospheric particle mass concentrations (Contini et al., 2018). The carbonaceous fraction is usually classified into organic carbon (OC) and elemental carbon (EC). EC is a primary pollutant emitted directly from fossil fuel combustion and biomass burning. In

contrast, OC can either be emitted directly from combustion processes and other sources (primary organic carbon or POC) or formed in the atmosphere by oxidation reactions (secondary organic carbon or SOC). In urban areas, vehicle emissions are an important source of POC, whereas secondary organic aerosols (SOA) may be formed from the oxidation of both anthropogenic and biogenic volatile organic compounds (De Gouw and Jiménez, 2009). The photochemical oxidation of gas-phase precursors into low volatility products and their subsequent partition into the condensed phase is thought to be the most important mechanism of SOA formation (Kroll and Seinfeld, 2008). Nevertheless, some

* Corresponding author.

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

studies point to chemical reactions of condensed compounds and aqueous-phase chemistry as significant sources of secondary organic components (De Gouw and Jiménez, 2009; Saffari et al., 2016; Ervens et al., 2011).

Due to its light-absorbing characteristics, EC is considered one of the main contributors to global warming (Bond et al., 2013) and plays a significant role in visibility reduction (Han et al., 2012). Additionally, exposure to EC particles has been associated with increased mortality and hospital admissions for respiratory and cardiovascular causes (Atkinson et al., 2016; WHO, 2012).

Organic aerosols are also strongly correlated with adverse respiratory and cardiovascular health effects (Mauderly and Chow, 2008). Additionally, they also have an effect on climate change, both due to their ability to absorb and scatter radiation as well as the fact that they can act as cloud condensation nuclei (Shrivastava et al., 2017).

The present work aims to study the factors affecting the temporal variations of carbonaceous aerosols at an urban site in the western Mediterranean basin. The impact of traffic and biomass burning emissions, meteorological conditions and specific pollution events have been evaluated from a three-year database of OC and EC concentrations. Special focus has been given to the formation of secondary organic aerosols.

2. Material and methods

2.1. Sampling site

Sampling was carried out in the city centre of Elche, approximately 12 km from the Spanish Mediterranean coast. With a population of approximately 190000 inhabitants in the urban nuclei, Elche is the 20th largest city in Spain. The main particle emission source in the urban area is road traffic. Samplers were located on the first floor of a municipal office block in a canyon-type street. The area has a typical dry Mediterranean climate characterized by temperate winters (average temperature $\sim 12^\circ\text{C}$), moderately warm summers (average temperature $\sim 25^\circ\text{C}$) and an annual rainfall under 250 mm. The predominant wind directions are E-S during summer (sea breeze) and NW in winter. For more details on this site, see Galindo et al. (2018a) and Yubero et al. (2015).

2.2. Sample collection and analysis

The sampling campaign was carried out from February 2015 to February 2018. Twenty-four hour PM_1 and PM_{10} samples were collected onto quartz fibre filters by means of two Derenda 3.1 low-volume samplers ($2.3\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$) equipped with an appropriate inlet (the PM_{10} inlet met the requirements of EN 12341). The sampling frequency was approximately three times a week, including both weekdays and weekends, and started at 0:00 local time each day. During the study period, more than 430 samples of each fraction were taken. PM masses were determined by gravimetric analysis in an environmentally controlled chamber (temperature of $20 \pm 1^\circ\text{C}$ and relative humidity of $50 \pm 5\%$).

OC and EC concentrations were measured using a Thermal-Optical Carbon Aerosol Analyser by Sunset Laboratory. A 1.5 cm^2 punch was taken from each filter and analyzed using the European Supersites for Atmospheric Aerosol Research (EUSAAR) protocol.

Elemental analysis was performed by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF) using an ARL Quant'x Spectrometer (Thermo Fisher Scientific, UK) with a Si(Li) detector. A detailed description of this procedure is reported in Chiari et al. (2018).

The analyses of water-soluble ionic components were carried out by ion chromatography. For a complete description of this technique, see Galindo et al. (2018b).

2.3. Estimation of secondary organic carbon concentrations

In this work, SOC was estimated indirectly using the EC tracer method (Turpin and Huntzicker, 1995). This approach assumes that primary OC can be calculated from measured EC concentrations using the following equation:

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

where b is the fraction of POC emitted along with EC from combustion sources, whereas a denotes non-combustion-derived POC. The slope (b) and the offset (a) of this line can be determined from the plots of OC vs. EC (Castro et al., 1999; Yubero et al., 2015). Then, SOC concentrations are calculated as the difference between total OC and POC concentrations:

$$\text{SOC} = \text{OC} - \text{POC} = \text{OC} - (b \cdot \text{EC} + a) \quad (2)$$

2.4. Meteorological analysis

The identification of Saharan dust episodes was conducted by combining aerosol maps (BSC/DREAM and NAAPS) and HYSPLIT back trajectory analysis (500, 1500 and 2500 m a.g.l.). Local pollution episodes associated with high atmospheric stability and poor dispersion conditions were detected using time series of meteorological parameters and pollutant concentrations measured at two stations of the regional air quality network located near the sampling site. 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>) was used to estimate mixing layer heights.

3. Results and discussion

3.1. Overview of carbonaceous species concentrations

Table 1 shows average concentrations of aerosols and carbonaceous species for the whole period, and for the weekday/Sunday and summer/winter periods. The contribution of carbonaceous species (OC + EC) to aerosol concentrations was higher for PM_1 (48%) than for PM_{10} (26%). If the total content of organic matter (OM) calculated by applying a 1.6 factor to OC concentrations (Turpin and Lim, 2001) was considered, then carbonaceous species would account for 74% and 43%, respectively, of PM_1 and PM_{10} average concentrations. Similar percentages were found for $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} at a traffic station in Thessaloniki (Samara et al., 2014), although mass concentrations in Elche were significantly lower due to lower road transport and industrial emissions.

The average $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ ratio during the study period was 0.45 ± 0.14 , ranging from 0.41 in summer to 0.48 in winter. The seasonal variation of the $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ ratio reflects the higher impact of mineral dust during summer due to higher resuspension and frequency of Saharan dust outbreaks. Besides, reduced dispersion conditions typical of winter have a greater effect on PM_1 than on PM_{10} (see section 3.3).

A fairly good positive correlation between PM and OC concentrations for the whole period was found, especially for PM_1 ($r = 0.68$), indicating that temporal variations of submicron aerosol levels were modulated to some extent by the sum of directly emitted organic compounds and the organic compounds resulting from secondary formation.

The weekend effect was clearly observed for PM_{10} and EC, mainly due to a reduction in traffic flows during Sundays. As

Table 1
Mean levels ($\mu\text{g m}^{-3}$) of aerosols and carbonaceous species in Elche between February 2015 and February 2018. A statistical summary for the whole measurement period is also presented.

		PM ₁				PM ₁₀			
		PM	OC	SOC	EC	PM	OC	SOC	EC
Global	Mean	11.8	4.67	1.80	1.03	27.0	5.88	2.27	1.21
	SD	5.8	1.53	1.24	0.44	13.7	2.19	1.77	0.46
	Min	1.6	1.43	0.00	0.15	4.9	1.55	0.00	0.15
	Max	46.3	11.94	7.34	3.16	125.5	17.08	10.30	3.16
Weekdays		12.0	4.61	1.57 ^c	1.16 ^c	28.5 ^c	5.89	1.99 ^c	1.37 ^c
Sundays		11.2	4.62	2.27	0.72	22.1	5.58	2.73	0.83
Summer ^a		11.5 ^c	4.05 ^c	1.47 ^c	0.84 ^c	28.5 ^c	5.15 ^c	1.70 ^c	1.12 ^c
Winter ^b		12.5	5.30	2.24	1.15	26.4	6.74	3.06	1.25

^a Summer: June, July and August.

^b Winter: December, January and February.

^c Differences between summer/winter and weekdays/Sundays statistically significant (Kolmogorov-Smirnov test, $p < 0.05$).

previously observed (Galindo et al., 2018a), the submicron fraction was much less sensitive to traffic emissions than the coarse fraction. This is the reason why a notable increase in weekday concentrations was observed for PM₁₀ but not for PM₁. Equivalent results were reported by Biggi and Ghermandi (2014). They found clear weekly cycles for PM₁₀ at many urban stations in Italy, with minimum concentrations during the weekends. In contrast, the weekend effect for PM_{2.5} was only observed at a few sites. This is most likely due to a greater contribution of secondary species to the fine (PM_{2.5}) and submicron (PM₁) fractions. The increase in EC concentrations during working days (>60% in both PM₁ and PM₁₀) was expected, since this component is one of the best tracers of vehicle exhaust emissions in urban areas (Schauer et al., 2006). The influence of road traffic on EC daily and weekly cycles has been confirmed in a number of previous works (Bian et al., 2018; Galindo et al., 2018b; Kutzner et al., 2018).

As regards total organic carbon, no significant weekday-to-weekend changes were observed. POC concentrations were around 30–40% higher on weekdays (3.07 and 3.95 $\mu\text{g m}^{-3}$ for PM₁ and PM₁₀, respectively) than on Sundays (2.35 and 2.87 $\mu\text{g m}^{-3}$ for PM₁ and PM₁₀, respectively), due to the decrease in traffic emissions during the weekend. In contrast, SOC levels showed an opposite trend. It has been suggested that the increase in SOC concentrations during the weekend is likely due to regional production and transport (Bian et al., 2018; Masiol et al., 2017).

The concentrations of all carbonaceous species were higher in winter than in summer. This is the pattern expected for traffic exhaust pollutants such as EC (Samara et al., 2014; Squizzato et al., 2016; Ytri et al., 2007). The reasons for this behavior are the reduction of the mixing layer height and atmospheric dispersion conditions during winter, and also the increase in cold-start emissions (Schauer et al., 2008). Elevated OC concentrations during the cold period have been previously observed at many urban sites (Hama et al., 2018; Samara et al., 2014; Squizzato et al., 2016; Ytri et al., 2007). This is most likely due to reduced dispersion conditions and the partitioning of semivolatile organic compounds into the condensed phase favored by the lower winter temperatures (Samara et al., 2014; Squizzato et al., 2016; Varea et al., 2011; Yubero et al., 2014). Although SOC concentrations are supposed to be higher in summer than in winter due to enhanced photochemical formation, the prevailing meteorological conditions during the cold season (lower temperatures and mixing layer heights) seem to dominate the seasonal cycle of SOC. The same seasonal pattern has been found at other European cities (Khan et al., 2016; Samara et al., 2014). The average contribution of SOC to total OC was ~38% in both fractions, which is consistent with the results of previous studies performed at traffic sites (Kilavuz et al., 2019; Samara et al., 2014).

The correlations between OC and EC were higher in winter ($r = 0.66$ and 0.69 for PM₁ and PM₁₀, respectively) than in summer ($r = 0.29$ for both PM₁ and PM₁₀), pointing to similar emission and removal processes for both components during the cold season. Another possible factor contributing to the increase in the correlation coefficients during wintertime is the occurrence of poor ventilation conditions favoring the stagnation of pollutants.

3.2. Variability of SOC concentrations

In order to gain insights into the factors controlling the formation of secondary organic aerosols, the variability of SOC concentrations throughout the study period is presented in Fig. 1. Monthly average concentrations of ozone and nitrogen oxides are also shown.

In general, SOC concentrations exhibited a seasonal cycle characterized by maximum values during late autumn and winter and minimum during summer. As can be seen in Fig. 1, this seasonal trend is approximately similar to that of NO_x and opposite to that of O₃. These results suggest that the oxidation of volatile organic compounds with the nitrate radical (NO₃), a night-time product of the NO₂ + O₃ reaction, may be an important pathway for SOA formation. This formation mechanism is likely to be most important during the cold season due to higher NO_x concentrations and lower solar radiation intensity (Hoyle et al., 2011). Under these conditions, photolabile NO₃ has a longer residence time. Additionally, the lower winter temperatures favor a shift of the gas-particle equilibrium of semivolatile secondary organic compounds towards the particle phase. These outcomes differ from those obtained at other urban stations where high levels of SOC during summer have been attributed to the elevated ozone concentrations (Grivas et al., 2012; Kim et al., 2012).

The highest monthly SOC levels during the whole measurement period were recorded in December 2015, January 2016 and November 2017. This was mainly due to intense pollution events caused by stagnant conditions that are more frequent during late autumn and winter. The prevailing meteorology during these episodes is favorable for the formation and buildup of secondary organic pollutants due to: (1) low wind speeds and mixing layer heights leading to the ground-level accumulation of primary pollutants (and precursors), (2) clear skies favoring the photochemical processes that cause the oxidation of precursors and their transformation into secondary pollutants during daytime, (3) high relative humidity that promotes the aqueous-phase oxidation of water-soluble organic compounds contributing to the increase in the concentrations of secondary organic aerosols. These processes may be particularly important during the night, as suggested by recent studies (Galindo et al., 2018b; Saffari et al., 2016; Sullivan

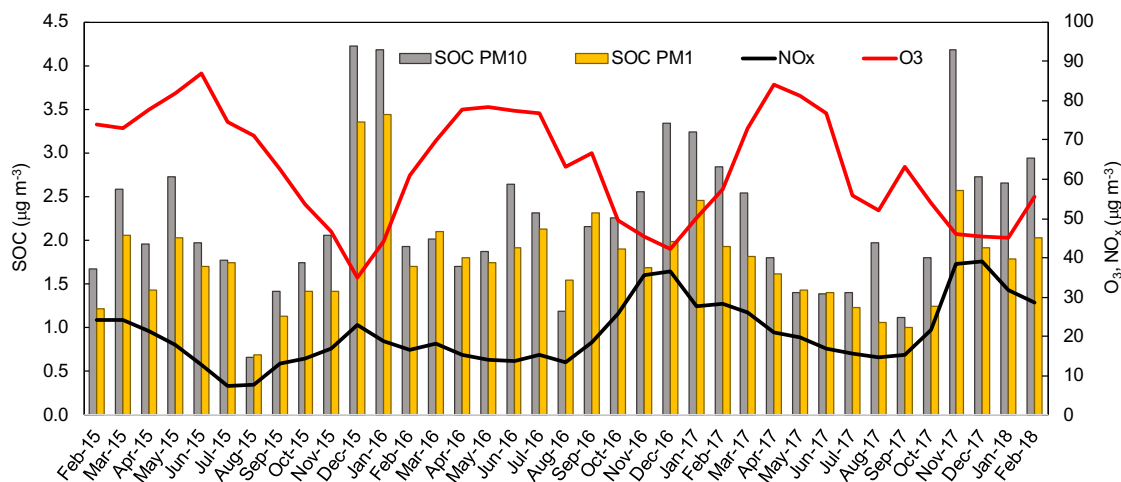


Fig. 1. Monthly variation of SOC and gaseous pollutant concentrations in the city centre of Elche.

et al., 2016), and (4) low ambient temperatures that shift the gas-particle equilibrium of semivolatile compounds to the condensed phase. During these episodes daily SOC concentrations of up to ~ 7 and $10 \mu\text{g m}^{-3}$ for PM_1 and PM_{10} , respectively, were recorded.

The relationship of wind speed and relative humidity with SOC concentrations in PM_{10} during winter is shown in Fig. 2. As can be observed, wind speed is a key factor in day-to-day variations of secondary organic aerosols during the cold season. Low wind speeds favor the accumulation of SOA precursors near their emission sources and hinder the dispersion of secondary compounds once formed. In contrast, during summer other factors may play a more important role than wind speed in daily variations of SOC levels, since the correlation coefficient was much lower ($r = -0.11$).

Relative humidity may have a major impact on SOA formation. Studies on the gas-particle partitioning of water-soluble organic compounds revealed a significant increase in the fraction of these compounds in the particle phase for RH greater than or equal to 70% (Henningan et al., 2008). Alternatively, there is overwhelming evidence showing that aqueous-phase chemistry is a major pathway for SOA formation, particularly under high RH and NO_x conditions (Ervens et al., 2011; Liu et al., 2018). The moderate positive correlation between SOC concentrations and RH shown in Fig. 2b points to a certain influence of RH on the formation of secondary organic particles during the cold season. In fact, a statistically significant increase (Kolmogorov-Smirnov test; $p < 0.05$) in SOC concentrations was observed in winter for RH higher than 70% (Table 2). In contrast, minor differences were found between SOC concentrations for RH levels above and below 70% during the summer season. These results probably suggest that, during summertime, gas-phase photochemical oxidation of volatile organic compounds followed

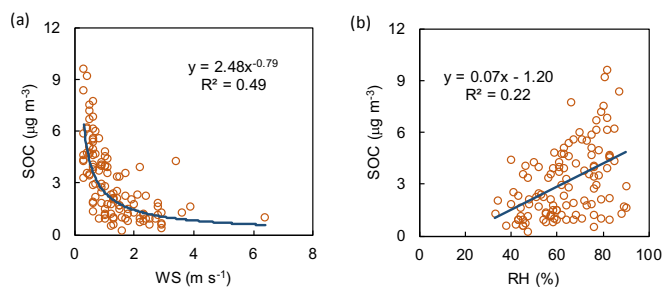


Fig. 2. Relationship of SOC concentrations in PM_{10} with (a) Wind speed and (b) Relative humidity, during the cold season.

Table 2

Mean levels ($\mu\text{g m}^{-3}$) of secondary organic carbon concentrations in Elche as a function of RH during summer and winter.

	SOC			
	PM_1		PM_{10}	
	Summer ^a	Winter ^b	Summer ^a	Winter ^b
RH < 70%	1.58	1.74	2.18	2.81
RH \geq 70%	1.36	3.17	1.77	4.63

^a Summer: June, July and August.

^b Winter: December, January and February.

by condensation of low volatility products into the particle phase (Kroll and Seinfeld, 2008) is a more important SOA formation pathway than aqueous-phase reactions. The reason is the increase in sun radiation intensity and day-light hours during the warm season. Differences between the contribution of daytime and nighttime chemistry on SOA formation during summer and winter have been previously reported (Crippa et al., 2013; Saffari et al., 2016).

3.3. Influence of events on the concentrations of carbonaceous species

The study area is frequently affected by Saharan dust events and local pollution episodes caused by stagnation conditions that lead to a significant increase in PM levels and modify the aerosol composition. In order to assess the influence of both types of events on the concentrations of carbonaceous species, average levels were calculated for event and non-event days (Table 3).

During African episodes the average PM_{10} concentration was double that on NED. This was primarily due to the major increase (more than two fold) in coarse PM levels. In fact, previous studies performed in Elche proved that these events have a much higher

Table 3

Mean levels ($\mu\text{g m}^{-3}$) of aerosols and carbonaceous species for non-event days (NED), Saharan dust events (SDE) and local pollution episodes (LPE).

	N	$\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$	PM_1				PM_{10}			
			PM	OC	SOC	EC	PM	OC	SOC	EC
NED	333	0.46	9.9	4.28	1.58	0.94	21.8	5.27	1.85	1.11
SDE	59	0.37	15.9	5.03	1.98	1.16	44.8	6.65	2.65	1.40
LPE	35	0.52	20.6	7.54	3.80	1.65	40.2	10.01	5.56	1.73

impact on the concentrations of the coarse PM fraction than those of the submicron fraction, especially for particles between 2 and 3 μm (Nicolás et al., 2009). The mean $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ ratio decreased from 0.46 on NED to 0.37 during Saharan outbreaks. A statistically significant (Kolmogorov-Smirnov test; $p < 0.1$) moderate increase was observed for EC concentrations. This could be the result of the transport by Saharan dust plumes of anthropogenic pollutants emitted in northern Africa and the Mediterranean basin. Average OC concentrations also showed statistically significant increases during SDE. It has to be mentioned that this increase may be partly explained by the presence of carbonates, which are determined along with the organic fraction in the analytical process. Since the proportion of carbonate salts is considerably lower in PM_1 than in PM_{10} , we will use the PM_1 fraction to assess the effect of mineral dust on organic aerosols. Analogously to EC, POC concentrations exhibited a statistically significant slight increase (from 2.70 $\mu\text{g m}^{-3}$ to 3.05 $\mu\text{g m}^{-3}$ in PM_1) during SDE. Regarding SOC, the average concentration in PM_1 was 25% higher on dust days than on non-event days, suggesting that chemical processes involving oxidation of organic compounds occurred during long-range transport of mineral dust particles (Gonçalves et al., 2014). This moderate increase in the levels of carbonaceous species during Saharan events have been observed at other sites in southern Europe (Siciliano et al., 2018).

If SDE are seasonally divided, different outcomes are obtained. Throughout the study period, 16 dust days were identified during the cold season (from December to March) and 30 during the warm season (from June to September). On average, a higher influence of Saharan dust was observed in the cold period (51.3 and 17.7 $\mu\text{g m}^{-3}$ for PM_{10} and PM_1 , respectively) than in the warm period (40.9 and 14.9 $\mu\text{g m}^{-3}$ for PM_{10} and PM_1 , respectively). But interestingly, the relative increase in SOC concentrations during the cold period events was larger than that found for PM (2.60 and 1.50 $\mu\text{g SOC m}^{-3}$ in PM_1 during the cold and warm period events, respectively). This could be partly due to enhanced condensation of semi volatile SOA components caused by the lower ambient temperatures (average values were 28.3 °C and 15.2 °C on event days during summer and winter, respectively).

As expected, the influence of local pollution episodes was stronger on PM_1 than on PM_{10} , indicating that anthropogenic submicron particles tend to accumulate to a greater extent than coarse particles during this type of event. This results in an increase of the $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ mean ratio up to 0.52. Both OC and EC concentrations were considerably higher on LPE than on NED. However, the largest relative increases were observed for SOC levels (>130% for both fractions). As described in the previous section, the prevailing meteorology during these episodes is favorable for SOA formation.

3.4. Relationship with other PM components and contribution of biomass burning

In urban areas with low industrial activity traffic is a major source of particulate matter in the atmosphere. Traffic related-sources include exhaust emissions (EC, OC...), tyre and brake wear (Zn, Cu...), and road dust resuspension (Ca and other crustal components) (Pant and Harrison, 2013). However, other sources such as mineral dust transported from desert areas or biomass burning may significantly contribute to PM levels depending on the sampling site.

Concentration ratios between PM components are commonly used to identify PM sources in ambient studies (Chofre et al., 2016; Genga et al., 2017; Megido et al., 2016). Table 4 shows ratios between carbonaceous species and other aerosol components in PM_{10} . Similar values were obtained for the PM_1 fraction.

Table 4

Concentration ratios of carbonaceous species ($\mu\text{g m}^{-3}$) to ionic components ($\mu\text{g m}^{-3}$) and metals (ng m^{-3}) in PM_{10} . Ratios have been calculated separately for the summer and winter seasons, and for Saharan dust events (SDE), local pollution episodes (LPE) and non-event days (NED).

	Cu/EC	Zn/EC	Ca/EC	nss- $\text{SO}_4^{2-}/\text{EC}^c$	nss- K^+/EC^d	nss- K^+/OC^d
Summer ^a	13	21	1414	3.5	0.09	0.019
Winter ^b	15	22	959	1.3	0.18	0.032
SDE	14	22	1684	3.3	0.15	0.028
LPE	16	25	1226	1.7	0.24	0.041
NED	14	21	1051	2.1	0.13	0.025

^a Summer: June, July and August.

^b Winter: December, January and February.

^c Non-sea salt SO_4^{2-} was calculated by subtracting sea-salt SO_4^{2-} to total SO_4^{2-} . [ss-SO_4^{2-}] = 0.252 · [Na⁺].

^d Non-sea salt K^+ was calculated by subtracting sea-salt K^+ to total K^+ . [ss-K^+] = 0.036 · [Na⁺].

The ratios of Cu and Zn to EC were fairly constant independently of the season and the type of event, pointing to traffic as the main source of the three elements throughout the whole year. In contrast, the Ca/EC ratio increased from winter to summer, which suggests extra sources of Ca during the warm season. The higher input of mineral dust due to enhanced local resuspension and transport from the Saharan desert is the most likely reason for the observed increase. In fact, the Ca/EC ratio was maximum during Saharan outbreaks.

The $\text{SO}_4^{2-}/\text{EC}$ ratio can provide information to assess the contribution of biomass burning (BB) and fossil-fuel combustion. Values of this ratio for biomass burning emissions are significantly lower (between 0.28 and 0.70) than those for fossil fuel combustion (Srinivas and Sarin, 2014, and references therein). Sulfate to EC ratios found in Elche were lower than those calculated for a port city in southern Italy ($\text{SO}_4^{2-}/\text{EC} = 7\text{--}9$), probably as a result of elevated SO_4^{2-} levels due to the heavy fuel oil used by ships (Genga et al., 2017). The observed seasonal variation at our sampling site, with lower ratios during winter, is consistent with a higher contribution from biomass burning emissions during the cold season. Wood burning for domestic heating during wintertime is frequent in rural residential areas located nearby the city. On the other hand, agricultural debris burning is forbidden in the study area from July to September.

K^+ is generally used as a tracer of biomass burning (Chen et al., 2017). Hence, K^+/OC and K^+/EC ratios can also be used to distinguish biomass burning from other sources of carbonaceous species. Relatively high K^+/EC ratios have been reported for biomass burning (from 0.2 to 1.1; Andreae and Merlet, 2001), while for fossil fuel combustion the ratio approaches to zero. K^+/EC ratios obtained in this study suggest a moderate contribution from biomass burning emissions in Elche. The higher value found during winter indicates an increase in the contribution from this source during the coldest months. Similarly, the values of the K^+/OC ratio are low compared with those reported for agricultural residues and wood burning (commonly > 0.04; Andreae and Merlet, 2001).

In a first attempt to roughly estimate the minimum contribution of biomass burning to the levels of carbonaceous aerosols in Elche, we have used the $(\text{K}^+/\text{EC})_{\text{BB}}$ ratio.

$$\text{EC}_{\text{BB}} = \text{nss} - \text{K}^+ / (\text{K}^+ / \text{EC})_{\text{BB}} \quad (3)$$

Our approach is similar to that of Genga et al. (2017) and Srinivas and Sarin (2014). In this study, the upper estimate of 1.1 proposed by Andreae and Merlet (2001) was used. It is important to bear in mind that this estimation has considerable uncertainty because (1) the $(\text{K}^+/\text{EC})_{\text{BB}}$ ratio varies with the type of biomass and with the combustion conditions (Cheng et al., 2014), and (2) K^+ can be

emitted by sources other than biomass burning (Zhang et al., 2010).

The proportion of OC emitted from biomass burning was then calculated using the $(EC/OC)_{BB}$ ratio of 0.16 suggested by Szidat et al. (2006).

$$OC_{BB} = EC_{BB} / (EC/OC)_{BB} \quad (4)$$

The results are shown in Table 5. As expected, biomass burning represented a modest contribution to atmospheric concentrations of EC and OC in Elche. Average values were significantly lower than those reported for other urban areas (Genga et al., 2017; Srinivas and Sarin, 2014; Szidat et al., 2006), where contributions of ~40% were found. For the reasons previously mentioned, the proportion of OC and EC from biomass burning emissions was higher in winter than in summer.

4. Conclusions

The increase in PM_{10} concentrations observed during working days is in agreement with the higher traffic flows, which cause higher emissions of particles in the PM_{10} size fraction. No significant differences between PM_1 concentrations measured during weekdays and weekends were found. The most important reason is that the submicron fraction is mainly formed of secondary components.

Temporal variations of EC concentrations were mainly driven by vehicle emissions and meteorological conditions. A significant decrease in EC levels was observed during the weekend due to a reduction in traffic flows, and also in summer as a result of the higher dispersion conditions. The highest EC concentrations were recorded during local pollution episodes typical of the winter season, when the weather conditions are suitable for the accumulation of pollutants at ground-level. A moderate contribution from biomass burning emissions to EC levels was found in this study. As expected, the influence of this source was higher in the cold season, contributing somewhat to explain the higher winter EC levels. The modest increase in EC concentrations observed during African intrusions was attributed to the transport of anthropogenic pollutants by Saharan dust plumes, as confirmed by the similar Cu/EC and Zn/EC ratios during event and non-event days.

The seasonal variation of OC levels, equivalent to that of EC, can be explained not only by the poor dispersion conditions during winter, but also by the lower ambient temperatures favoring the partitioning of organic compounds into the particle phase during this season. Another factor contributing to the increase in OC concentrations during winter time was the generation of secondary organic aerosols. The prevailing meteorological conditions in the cold season (lower temperatures and mixing layer heights) seemed more important for SOA production than photochemistry. Even the effect of African dust outbreaks on SOC levels was significantly stronger during winter episodes. Our results suggest that aqueous-phase chemistry may be an important pathway for the formation of

SOA during winter.

Declarations of interest

None.

Acknowledgements

This work was supported by the Valencian Regional Government (Generalitat Valenciana) under the AICO/2018/085 research project.

References

- Andreae, M.O., Merlet, P., 2001. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Glob. Biogeochem. Cycles* 15, 955–966.
- Atkinson, R.W., Analistis, A., Samoli, E., Fuller, G.W., Green, D.C., Mudway, I.S., Andreson, H.R., Kelly, F.J., 2016. Short-term exposure to traffic-related air pollution and daily mortality in London, UK. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 26, 125–132.
- Bian, Q., Alharbi, B., Shareef, M.M., Husain, T., Pasha, M.J., Atwood, S.A., Kreidenweis, S.M., 2018. Sources of $PM_{2.5}$ carbonaceous aerosol in Riyadh, Saudi Arabia. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 3969–3985.
- Biggi, A., Ghermandi, G., 2014. Long-term trend and variability of atmospheric PM_{10} concentration in the Po Valley. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 4895–4907.
- Bond, T.C., Doherty, S.H., Fahey, D.W., Forster, P.M., Berntsen, et al., 2013. Bounding the role of black carbon in the climate system: a scientific assessment. *J. Geophys. Res.: Atmosphere* 118, 5380–5552.
- 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.
- Chen, J., Li, C., Ristovski, Z., Milic, A., Gu, Y., et al., 2017. A review of biomass burning: emissions and impacts on air quality, health and climate in China. *Sci. Total Environ.* 579, 1000–1034.
- Cheng, Z., Wang, S., Fu, X., Watson, J.G., Jiang, J., Fu, Q., Chen, C., Xu, B., Yu, J., Chow, J.C., Hao, J., 2014. Impact of biomass burning in the Yangtze River delta, China: a case study in summer 2011. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 4573–4585.
- 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.
- Chofre, C., Gil-Moltó, J., Galindo, N., Varea, M., Caballero, S., 2016. Characterization of hydrocarbons in aerosols at a Mediterranean city with a high density of palm groves. *Environ. Monit. Assess.* 188, 509.
- Contini, D., Vecchi, R., Viana, M., 2018. Carbonaceous aerosols in the atmosphere. *Atmosphere* 9, 181.
- Crippa, M., Canonaco, F., Slowik, J.G., El Haddad, I., DeCarlo, P.F., Mohr, C., Heringa, M.F., Chirico, R., Marchand, N., Temime-Roussel, B., Abidi, E., Polain, L., Wiedensohler, A., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2013. Primary and secondary organic aerosol origin by combined gas-particle phase source apportionment. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 8411–8426.
- De Gouw, J., Jiménez, J.L., 2009. Organic aerosols in the earth atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7614–7618.
- Ervens, B., Turpin, B.J., Weber, R.J., 2011. Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 11069–11102.
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J.F., Varea, M., Crespo, J., 2018a. Characterization of metals in PM_1 and PM_{10} 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 PM_{10} components at a Mediterranean urban site during winter. *Air Qual. Atmos. Health* 11, 1251–1258.
- Genga, A., Ielpo, P., Siciliano, T., Siciliano, M., 2017. Carbonaceous particles and aerosol mass closure in $PM_{2.5}$ collected in a port city. *Atmos. Res.* 183, 245–254.
- Gonçalves, C., Alves, C., Nunes, T., Rocha, S., Cardoso, J., Cerqueira, M., Pio, C., Almeida, S.M., Hillamo, R., Teinilä, K., 2014. Organic characterization of PM_{10} in Cape Verde under Saharan dust influxes. *Atmos. Environ.* 89, 425–432.
- Grivas, G., Cheristanidis, S., Chaloulakou, A., 2012. Elemental and organic carbon in the urban environment of Athens. Seasonal and diurnal variations and estimates of secondary organic carbon. *Sci. Total Environ.* 414, 535–454.
- Hama, S.M.L., Cordell, R.L., Staelens, J., Mooibroek, D., Monks, P.S., 2018. Chemical composition and source identification of PM_{10} in five North Western European cities. *Atmos. Res.* 214, 135–149.
- Han, S., Bian, H., Zhang, Y., Wu, J., Wang, Y., Tie, X., Li, Y., Li, X., Yao, Q., 2012. Effect of aerosols on visibility and radiation in spring 2009 in Tianjin, China. *Aerosol Air Qual. Res.* 12, 211–217.
- Henningan, C.J., Bergin, M.H., Dibb, J.E., Weber, R.J., 2008. Enhanced secondary organic aerosol formation due to water uptake by fine particles. *Geophys. Res. Lett.* 35, L18801.
- Hoyle, C.R., Boy, M., Donahue, N.M., Fry, J.L., Glasius, M., Guenther, A., Hallar, A.G.,

Table 5

Average concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) of OC and EC from biomass burning emissions. The contribution of this source to the levels of OC and EC is shown in brackets.

	PM_1		PM_{10}	
	EC_{BB}	OC_{BB}	EC_{BB}	OC_{BB}
Whole period	0.13 (13%)	0.80 (16%)	0.15 (13%)	0.92 (15%)
Summer	0.08 (10%)	0.50 (12%)	0.09 (8%)	0.55 (11%)
Winter	0.17 (16%)	1.09 (20%)	0.20 (16%)	1.24 (18%)

^aSummer: June, July and August.

^bWinter: December, January and February.

- Hartz, K.H., Petters, M.D., Petäjä, T., Rosenoern, T., Sullivan, A.P., 2011. A review of the anthropogenic influence on biogenic secondary organic aerosol. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 321–343.
- Khan, M.B., Masiol, M., Formenton, G., Di Gilio, A., de Gennaro, G., Agostinelli, C., Pavoni, B., 2016. Carbonaceous PM_{2.5} and secondary organic aerosol across the Veneto region (NE Italy). *Sci. Total Environ.* 542, 172–181.
- Kim, W., Lee, H., Kim, J., Jeong, U., Kweon, J., 2012. Estimation of seasonal diurnal variations in primary and secondary organic carbon concentrations in the urban atmosphere: EC tracer and multiple regression approaches. *Atmos. Environ.* 101–108.
- Kılavuz, S.A., Bozkurt, Z., Öztürk, F., 2019. Characterization and source estimates of primary and secondary carbonaceous aerosols at urban and suburban atmospheres of Düzce, Turkey. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 6839–6854.
- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H., 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 42, 3593–3624.
- Kutzner, R.D., von Schneidmesser, E., Kuik, F., Quedenau, J., Weatherhead, E.C., Schmale, J., 2018. Long-term monitoring of black carbon across Germany. *Atmos. Environ.* 185, 41–52.
- Liu, J.-m., Du, Z.-y., Gordon, M., Liang, L.-l., Ma, Y.-m., Zheng, M., Cheng, Y., He, K.-b., 2018. The characteristics of carbonaceous aerosols in Beijing during a season of transition. *Chemosphere* 212, 1010–1019.
- Masiol, M., Hopke, P.K., Felton, H.D., Frank, B.P., Rattigan, O.V., Wurth, M.J., Laduke, G.H., 2017. Analysis of major air pollutants and submicron particles in New York City and Long Island. *Atmos. Environ.* 148, 203–214.
- Mauderly, J.L., Chow, J.C., 2008. Health effects of organic aerosols. *Inhal. Toxicol.* 20, 257–258.
- 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.
- Nicolás, J.F., Yubero, E., Galindo, N., Giménez, J., Castañer, C., Carratalá, A., Crespo, J., Pastor, C., 2009. Characterization of events by aerosol mass size distributions. *J. Environ. Monit.* 11, 394–399.
- 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.
- Saffari, A., Hasheminassab, S., Shafer, M.M., Schauer, J.J., Chatila, T.A., Sioutas, C., 2016. Nighttime aqueous-phase secondary organic aerosols in Los Angeles and its implication for fine particulate matter composition and oxidative potential. *Atmos. Environ.* 133, 112–122.
- Samara, C., Voutsas, D., Kouras, A., Eleftheriadis, K., Maggos, T., Saraga, D., Petrakakis, M., 2014. Organic and elemental carbon associated to PM₁₀ and PM_{2.5} at urban sites of northern Greece. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 1769–1785.
- Schauer, J.J., Lough, G.C., Shafer, M.M., Christensen, W.F., Arndt, M.F., DeMinter, J.T., Park, J.S., 2006. Characterization of Metals Emitted from Motor Vehicles. Health effects institute. Research report 133.
- Schauer, J.J., Christensen, C.G., Kittelson, D.B., Johnson, J.P., Watts, W.F., 2008. Impact of ambient temperatures and driving conditions on the chemical composition of particulate matter emissions from non-smoking gasoline-powered motor vehicles. *Aerosol Sci. Technol.* 42, 210–223.
- Shrivastava, M., Cappa, C.D., Fan, J., Goldstein, A.H., Guenther, A.B., et al., 2017. Recent advances in understanding secondary organic aerosol: implications for global climate forcing. *Rev. Geophys.* 55, 509–559.
- Siciliano, T., Siciliano, M., Malitesta, C., Proto, A., Cucciniello, R., Giove, A., Iacobellis, S., Genga, A., 2018. Carbonaceous PM₁₀ and PM_{2.5} and secondary organic aerosol in a coastal rural site near Brindisi (Southern Italy). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 23929–23945.
- Squizzato, S., Masiol, M., Agostini, C., Visin, F., Formenton, G., Harrison, R.M., Rampazzo, G., 2016. Factors, origin and sources affecting PM₁ concentrations and composition at an urban background site. *Atmos. Res.* 180, 262–273.
- Srinivas, B., Sarin, M.M., 2014. PM_{2.5}, EC and OC in atmospheric outflow from the Indo-Gangetic Plain: temporal variability and aerosol organic carbon-to-organic, mass conversion factor. *Sci. Total Environ.* 487, 196–205.
- Sullivan, A.P., Hodas, N., Turpin, B.J., Skog, K., Keutsch, F.N., Gilardoni, S., Paglione, M., Rinaldi, M., Decesari, S., Facchini, M.C., Poulain, N., Herrmann, H., Wiedensohler, A., Nemitz, E., Twigg, M.M., Collet Jr., J.L., 2016. Evidence for ambient dark aqueous SOA formation in the Po Valley, Italy. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 8095–8108.
- Szidat, S., Jenk, T.M., Synal, H.A., Kalberer, M., Wacker, L., Hajdas, I., Kasper-Giebl, A., Baltensperger, U., 2006. Contribution of fossil fuel, biomass-burning and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by ¹⁴C. *J. Geophys. Res.* 111, D07206.
- 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.
- 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.
- Varea, M., Galindo, N., Gil-Moltó, J., Pastor, C., Crespo, J., 2011. Particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban, industrial and rural area in the western Mediterranean. *J. Environ. Monit.* 13, 2471–2476.
- WHO, World Health Organization, Regional Office for Europe, 2012. Health Effects of Black Carbon.
- Ytri, K.E., Aas, W., Bjerke, A., Caballi, F., Ceburnis, D., Dye, C., Emblico, L., Facchini, M.C., Forster, C., Hanssen, J.E., Hansson, H.C., Jennings, S.G., Maenhaut, W., Putaud, J.P., Tørseth, K., 2007. Elemental and organic carbon in PM₁₀: a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 5711–5725.
- Yubero, E., Galindo, N., Nicolás, J.F., Crespo, J., Lucarelli, F., Calzolari, G., 2014. Carbonaceous aerosols at an industrial site in Southeastern Spain. *Air Qual. Atmos. Health* 7, 263–271.
- Yubero, E., Galindo, N., Nicolás, J.F., Crespo, J., Calzolari, G., Lucarelli, F., 2015. Temporal variations of PM₁ major components at an urban street canyon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 13328–13335.
- Zhang, X., Hecobian, A., Zheng, M., Frank, N.H., Weber, R.J., 2010. Biomass burning impact on PM_{2.5} over the southeastern U.S. during 2007: integrating chemically speciated FRM filter measurements, MODIS fire counts and PMF analysis. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 6839–6853.



Size segregated ionic species collected in a harbour area

B. Navarro-Selma^a, A. Clemente^a, J.F. Nicolás^a, J. Crespo^a, A. Carratalá^b, F. Lucarelli^c,
F. Giardi^c, N. Galindo^a, E. Yubero^{a,*}

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

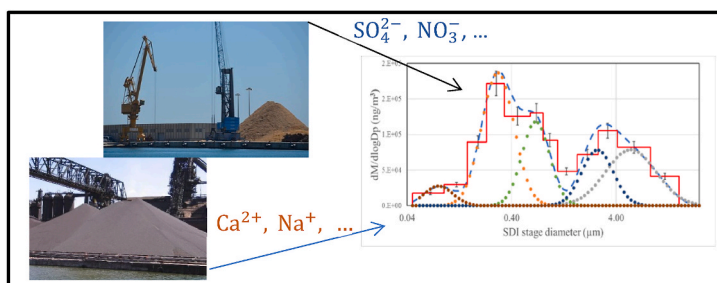
^b Department of Chemical Engineering, University of Alicante, P. O. Box 99, 03080, Alicante, Spain

^c Department of Physics and Astronomy, University of Florence and INFN, 50019, Florence, Italy

HIGHLIGHTS

- Aerosol size distributions in a port environment has been studied.
- The possible origin of particle size distributions of inorganic ions is explained.
- The impact of port activities on aerosol size distributions is analysed.
- Seasonal changes of aerosol size distributions are evaluated.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Handling Editor: Volker Matthias

Keywords:

Port
Bulk materials
Aerosol size distributions
Ionic composition
Harbour emissions

ABSTRACT

Water-soluble ions were analysed in size segregated aerosol samples collected in the port of Alicante (South-eastern Spain) during summer and winter using a multistage cascade impactor. Seasonal variations in the size distributions of the analysed components and the influence of bulk materials handling (loading/unloading and stockpiling) at the docks were investigated. The size distributions of SO_4^{2-} , NH_4^+ and K^+ were characterized by prominent peaks in the condensation and droplet modes, both in summer and winter, while those of Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} and Cl^- had a main peak centred at $\sim 4 \mu\text{m}$. Although oxalate size distributions were similar during both seasons, the fraction of coarse-mode oxalate increased in summer most likely as a result of volatilization and repartition processes or reactions of oxalic acid with coarse alkaline particles. Nitrate size distributions were dominated by a coarse mode; however, during winter, modal peaks in the submicron size range were also observed due to favourable conditions for the formation of fine-mode NH_4NO_3 . Harbour activities had a significant impact only on the concentrations of calcium, particularly in the coarse fraction, during both summer and winter.

1. Introduction

Atmospheric aerosol is a complex mixture of inorganic substances

and hundreds of different organic compounds (Seinfeld and Pandis, 2016). In the last decades, there has been increased interest in the study of aerosol chemical composition and size distribution since the health

* Corresponding author.

E-mail address: eyubero@umh.es (E. Yubero).

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133693>

Received 6 September 2021; Received in revised form 22 November 2021; Accepted 17 January 2022

Available online 18 January 2022

0045-6535/© 2022 The Authors.

Published by Elsevier Ltd.

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

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

and environmental effects of atmospheric particulate matter (PM) depend on these properties (Cassee et al., 2013; Mahowald et al., 2014). On the other hand, the chemical composition and size of atmospheric PM provide information about the emission sources and atmospheric processes generating primary and secondary aerosols, respectively (Galindo et al., 2021; Hu et al., 2013; Yue et al., 2008). Finally, aerosol size and composition also play an important role in the transport and removal processes, atmospheric chemistry, radiative effects, and cloud formation processes (Bian et al., 2019).

A major fraction of PM consists of water-soluble inorganic compounds, mainly secondary inorganic ions (sulfate, nitrate and ammonium) (Galindo et al., 2020; Squizzato et al., 2013). These species, formed from the photochemical oxidation of gaseous precursors (SO_2 , NO_x and NH_3), are related with visibility impairment (Zhou et al., 2012) and may also play a key role in aerosol acidity, determining its effects on human health, ecosystems and materials (Squizzato et al., 2013). On the other hand, primary inorganic components can also make up a significant contribution to atmospheric PM, especially crustal species, such as calcium (Galindo et al., 2020; Shahid et al., 2019), and major sea salt components (Na^+ and Cl^-) (Chan et al., 2000; Bhugwant et al., 2013).

The multimodal distribution of atmospheric aerosol components as a function of particle size varies depending on their sources and atmospheric conditions (Huang et al., 2016; Taiwo et al., 2014). For this reason, it is important to study aerosol size distributions in different environments in order to identify source signatures of components contributing to atmospheric PM. Cascade impactors have been widely used for the determination of aerosol mass size distributions in both work places and ambient air (Crespo et al., 2012; Gupta et al., 2008; Huang et al., 2016; Segalin et al., 2017; Smolík et al., 2003). These devices allow the collection of size segregated aerosols onto filters for subsequent determination of the mass, chemical and/or physical properties (Cuccia et al., 2013; Engling et al., 2009; Samara, 2017).

Port-related activities are known to be an important source of atmospheric PM and can have a strong impact on local air quality at coastal sites (Sorte et al., 2020; Viana et al., 2014). PM emissions can be due to both maritime transport and the activity at the docks (Clemente et al., 2021; Nunes et al., 2017; Pérez et al., 2016). In spite of this, there are few works regarding the impact of harbour-related activities on aerosol mass size-distributions (Merico et al., 2020) and, to the best of our knowledge, there is not any study related to the size distribution of aerosol components.

This work is focused on the determination of the size distributions of water-soluble ionic species at the harbour of Alicante (southeastern Spain). The port is an important sector of the local economy and represents a significant source of atmospheric aerosols, accounting for about 40% of PM_{10} levels (Clemente et al., 2021). The selected sampling site was on the border between the port and the city, in an area accessible to pedestrians. The results of this study would be helpful to discern specific aerosol sources based on their particle size distributions, propose effective mitigation strategies to improve air quality in the area, and reduce adverse effects of harbour activities on human health, particularly for the people who live in nearby areas.

2. Materials and methods

2.1. Measurement site

The sampling site was located within the maritime port of Alicante. The city is located on the Mediterranean coast of Spain ($38^\circ 20' 12.6'' \text{N}$ $0^\circ 29' 48.2'' \text{W}$) and has an area of about 200 km^2 and a population of 331,577 inhabitants. The area is characterized by a Mediterranean climate, with mild winters and dry warm summers. A full description of the sampling point and the main features and facilities of the port can be found in Clemente et al. (2021).

The sampler was placed less than 400 m from the main bulk material (limestone and gypsum mainly) loading and unloading docks and 500 m

from the nearest inhabited area. Operations with other materials such as fertilisers, woodchips, rubber and wheat are also carried out at other docks located further away. The location of the sampling point and the main docks can be found in Fig. 1. Wind roses for the summer and winter periods are also shown. During summer the wind regime was dominated by the sea breeze circulation (S-SE), while during winter the prevailing wind blew from the SE and NW directions.

It is important to highlight that particle dispersion does not only occur during loading and unloading operations, but also during the stockpiling of the materials on the days prior to the arrival of the ships.

2.2. Sample collection and analysis

A total of 168 size-segregated PM samples were collected during summer and winter seasons (14 sampling days x 12 stages). The first sampling period was from 20 July to 7 August 2018 (summer), while the second sampling period was from 22 February to 7 March 2019 (winter). A 12-stage Dekati low pressure impactor (DLPI) was used to collect particles ranging from 30 nm to $10 \mu\text{m}$ (0.045, 0.086, 0.153, 0.231, 0.343, 0.591, 0.796, 1.06, 1.66, 2.68, 4.08, and $8.50 \mu\text{m}$) (Maenhaut et al., 1996; Crespo et al., 2012). A 25 mm diameter Nucleopore® polycarbonate membrane filter with a flow rate of 11 L min^{-1} was used in each stage.

PM concentrations were determined according to the procedure described in EN 12341. Each filter was stored in a humidity ($50 \pm 5\%$) and temperature ($20 \pm 1^\circ \text{C}$) controlled room for 48 h before and after sampling, and then weighed on a Mettler Toledo® XP 105 balance with a sensitivity of 10^{-5} g . The mass concentration of each filter was obtained using the gravimetric method. After weighing, the sampled filters were kept in a refrigerator at $5\text{--}8^\circ \text{C}$ until analysis by ion chromatography.

Filters were extracted with 4 mL Milli-Q water under sonication for 30 min. The concentration of anions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) was obtained by analysis with a Dionex DX-120 chromatograph, equipped with an AS11-HC ion exchange column ($4 \times 250 \text{ mm}$) and an ASRS-300 suppressor (4 mm). A 10 mM sodium hydroxide solution with a flow rate of 1 mL min^{-1} was used as eluent. Cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+) were analysed with a Dionex ICS-1100 chromatograph equipped with a CS12A ion exchange column ($4 \times 250 \text{ mm}$) and a CSRS-300 suppressor (4 mm). For this analysis, 20 mM methanesulphonic acid at a flow rate of 0.7 mL min^{-1} was used as eluent. More details about the IC analytical procedures can be found in Galindo et al. (2018). The detection limits (determined as three times the standard deviation) in $\mu\text{g m}^{-3}$ were: Cl^- 0.01; NO_3^- 0.06; SO_4^{2-} 0.05; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 0.002; Na^+ 0.01; K^+ 0.01; Ca^{2+} 0.02; Mg^{2+} 0.001; NH_4^+ 0.02.

Carbonate concentrations were estimated from the ionic balance, assuming that the anion deficit corresponds exclusively to this ion (Galindo and Yubero, 2017). This deficit occurred in the coarse fraction, and therefore CO_3^{2-} data are only available for PM above $1 \mu\text{m}$.

The experimental results for each analyte were inverted into smooth size distributions by the computer program MICRON (Cuccia et al., 2010; Maenhaut et al., 1996; Salma et al., 2005). The inverted data were fitted by log-normal distributions so that the mass concentrations, geometric mean aerodynamic diameters (GMAD), and geometric standard deviations (GSD) of the different modes were obtained for each size distribution.

A statistical test (Kruskal-Wallis test) was used to identify significant differences between the seasonal concentrations of the analysed compounds.

3. Results and discussion

3.1. Average mass size distribution of particulate matter

The average mass size distribution for the whole measurement period is presented in Fig. 2. The size distribution of atmospheric aerosols at the sampling site was multimodal, each mode representing

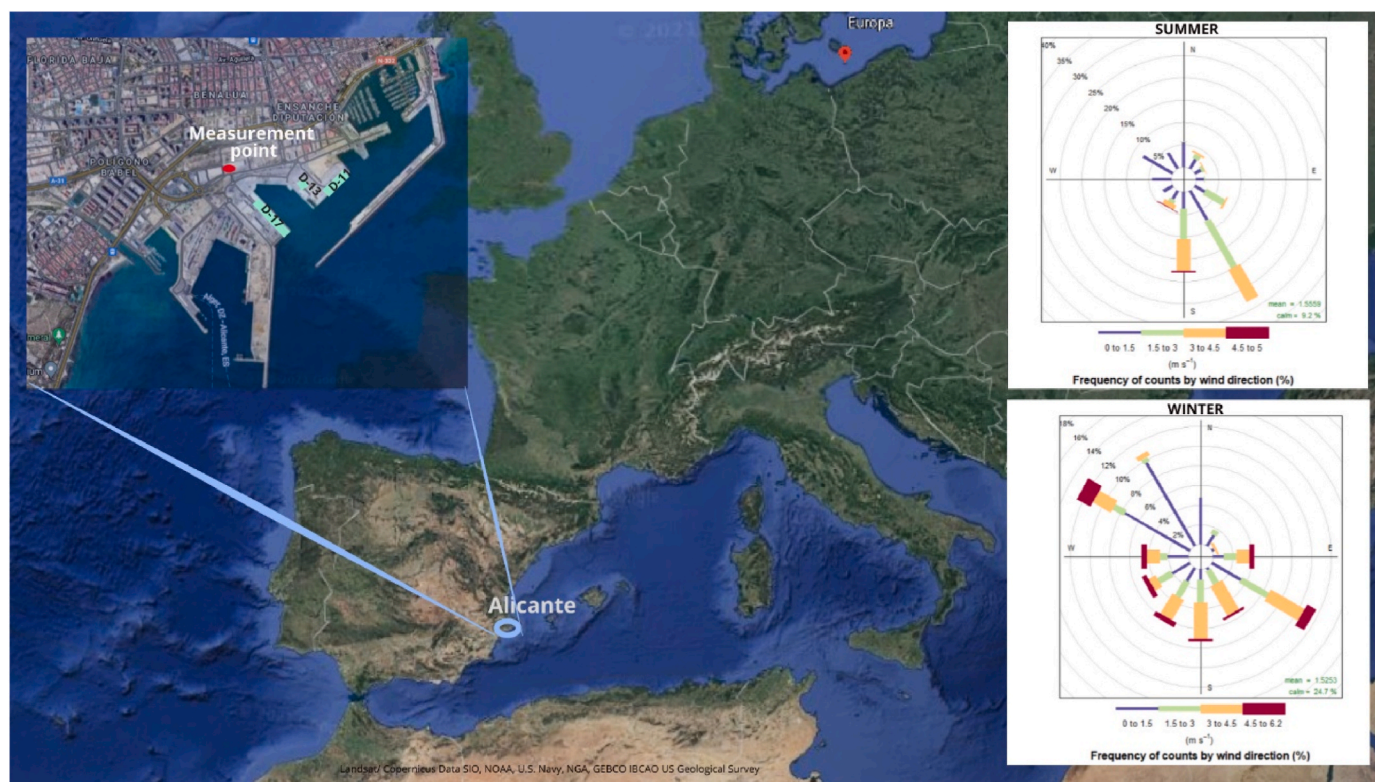


Fig. 1. Location of the sampling site within the port of Alicante. Summer and winter wind roses during the study period were plotted using the Openair (Carslaw and Ropkins, 2012).

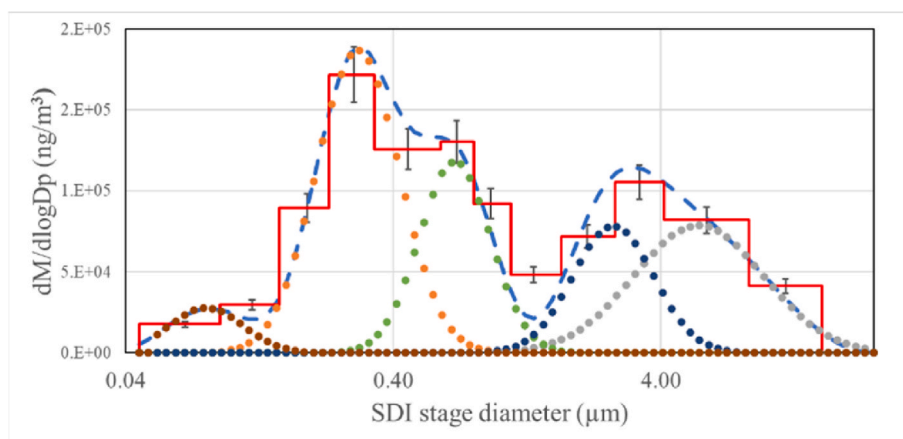


Fig. 2. Average aerosol mass size distribution and mode retrieval. In red, histogram of the cascade impactor experimental data; in light blue (dashed line), data inversion by the program MICRON; and in grey, blue, green and orange dots, the main modes of the distribution. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

different sources or formation pathways. The five modes found in this study were defined as: Aitken ($<0.1 \mu\text{m}$), condensation (between $0.1 \mu\text{m}$ and $0.5 \mu\text{m}$), droplet (between $0.5 \mu\text{m}$ and $1 \mu\text{m}$), coarse (between $1 \mu\text{m}$ and $5 \mu\text{m}$), and Very Large Particles (VLP; $> 5 \mu\text{m}$). All modes were present in the whole set of samples collected during the study period, except the Aitken mode that was detected in 57% of the samples due to the limitations of the analytical procedures.

The Aitken mode ($0.08 \mu\text{m}$; 5% of the total concentration) most likely resulted from freshly emitted particles and from the growth of nucleation mode particles (Bernardoni et al., 2017; Dioni et al., 2020). Condensation-mode particles ($\sim 0.3 \mu\text{m}$; 36% of the total concentration) could be either freshly emitted aerosols from combustion sources or secondary aerosols formed from gas-phase reactions (Bernardoni et al.,

2017; Bian et al., 2014), whereas heterogeneous and aqueous-phase reactions are recognized as the main production pathways of particles in the droplet mode ($\sim 0.7 \mu\text{m}$; 20% of the total concentration) (Wang et al., 2012; Wang et al., 2021). Finally, coarse particles (including VLP, 39% of the total concentration) could be generated by mechanical processes (sea-salt, soil dust, tire and break wear, loading and unloading activities at the docks) or correspond to aged sea-salt and dust particles (Bian et al., 2014; Seinfeld and Pandis, 2016).

3.2. Average size distributions of water-soluble ions

Table 1 summarizes the characteristics of the different modes for each ion. The modes found more frequently during the measurement

Table 1
Geometric mean aerodynamic diameter (GMAD), standard deviation (GSD), frequency of occurrence (FREQ.), and contribution of each mode to the total concentration of each ion (%total).

	Aitken mode (d < 0.1 μm)			Condensation mode (0.1 μm < d < 0.5 μm)			Droplet mode (0.5 μm < d < 1 μm)			Coarse mode (1 μm < d < 5 μm)			Very Large Particles mode (VLP) (d > 5 μm)			
	GMAD (μm)	GSD	FREQ. (%)	GMAD (μm)	GSD	FREQ. (%)	GMAD (μm)	GSD	FREQ. (%)	GMAD (μm)	GSD	FREQ. (%)	GMAD (μm)	GSD	FREQ. (%)	%total (%)
			% total			% total			% total			% total			% total	
Na ⁺	0.098	0.036	85.7	0.292	0.027	100	0.514	0.093	100	3.875	0.518	100	3.875	0.518	100	80.3
NH ₄ ⁺	0.107	0.034	71.4	0.288	0.054	100	0.578	0.106	100	2.847	0.470	100	2.847	0.470	100	3.7
Ca ²⁺	0.089	0.020	71.4	0.277	0.045	100	0.640	0.048	100	4.342	0.710	100	4.342	0.710	100	72.0
K ⁺	0.102	0.037	85.7	0.302	0.085	100	0.518	0.127	92.9	2.861	0.385	100	2.861	0.385	100	19.5
Mg ²⁺	0.107	0.034	71.4	0.288	0.054	100	0.640	0.048	100	3.967	0.531	100	3.967	0.531	100	83.5
Cl ⁻	0.102	0.037	85.7	0.302	0.085	100	0.518	0.127	92.9	4.265	0.969	100	4.265	0.969	100	52.9
C ₂ O ₄ ²⁻	0.107	0.034	71.4	0.288	0.054	100	0.640	0.048	100	2.803	0.389	100	2.803	0.389	100	39.9
NO ₃ ⁻	0.089	0.020	71.4	0.277	0.045	100	0.640	0.048	100	2.808	0.351	100	2.808	0.351	100	82.2
SO ₄ ²⁻	0.102	0.037	85.7	0.302	0.085	100	0.518	0.127	92.9	3.478	0.561	100	3.478	0.561	100	16.6
CO ₃ ²⁻	0.107	0.034	71.4	0.288	0.054	100	0.640	0.048	100	4.218	0.504	100	4.218	0.504	100	67.3
																10.3

period were considered as the main modes for each species. The geometric mean aerodynamic diameter (GMAD), geometric standard deviation (GSD) and contribution of each mode to the total concentration of each ion (%total) are shown. The frequency (FREQ.) of occurrence for each mode was calculated considering the number of days on which the mode appeared.

Ammonium, calcium, potassium and chloride had a mode peaking at around 100 nm, which can be either large Aitken or small condensation mode. This mode contributed less than 10% to the average mass concentration of these ions. The presence of the Aitken mode for K⁺ was most likely due to anthropogenic emissions such as those from biomass burning and other combustion sources (Bernardoni et al., 2017; Kleeman et al., 2000; Ooki et al., 2002). Ammonium chloride is formed from the reaction of gaseous NH₃ and HCl to initially form gaseous NH₄Cl that can change to the solid phase by homogeneous nucleation or condensation onto existing particles (Nadeau et al., 2003). The formation of particles of ammonium chloride in the Aitken mode has been reported in previous studies (Saarikoski et al., 2012; Wang et al., 2015a). Regarding Ca²⁺, it was mainly found in particles larger than 1 μm, as expected from its crustal origin. In fact, the size distributions of calcium in some urban environments do not even show a peak in the fine mode (Bernardoni et al., 2017; Taiwo et al., 2014). Taiwo et al. (2014) suggested that fine mode calcium may be emitted from industrial activities such as steel manufacturing. However, tunnel studies have documented a non-negligible contribution of calcium to particles in the submicron size range (Alves et al., 2015). Taking into account that there are no industries in the vicinity of our sampling site, fine calcium was most likely released from road dust and/or port activities. Very large particles were detected for calcium and carbonate, which is in agreement with the results of previous studies (Bernardoni et al., 2017). In the case of chloride, the peak in the very large mode is an artifact of the fitting procedure of the experimental data. This artifact was most likely due to differences in chloride depletion as a function of particle size. Marine aerosols can change quickly due to reactions of NaCl with acidic species (mainly HNO₃ and H₂SO₄) releasing Cl⁻ as gaseous HCl (Ghosh et al., 2020). Chloride depletion depends on the size of sea salt particles and generally decreases with increasing particle size (Ghosh et al., 2020; Yao et al., 2003). Our findings show that the loss of chloride was lowest for the first stage of the impactor, and this led to the appearance of a very large mode for Cl⁻ but not for Na⁺ and Mg²⁺.

Fig. 3 shows average size distributions for the analysed ions during the whole measurement period. The elements that contributed most to the condensation and droplet modes were SO₄²⁻, NH₄⁺ and, to a lesser extent, K⁺ and C₂O₄²⁻. On the other hand, NO₃⁻, Ca²⁺, Na⁺ Cl⁻ and Mg²⁺ were mainly distributed in the coarse mode. These results are in line with other studies performed at coastal sites (Aswini and Hegde, 2021; Bougiatioti et al., 2013).

3.2.1. Marine ions (Na⁺, Cl⁻ and Mg²⁺)

Sea salt aerosols are formed at the ocean surface by bubble-bursting and jet drops, and predominate in the coarse fraction (Bian et al., 2019; Feng et al., 2017). The size distributions of sea salt components at our sampling location had a prominent mode in the coarse fraction at ~4 μm, reflecting the proximity of the site to the Mediterranean Sea. This mode accounted for around 80% of the Na⁺ and Mg²⁺ mass concentrations. Similar findings were obtained at other coastal sites (Do et al., 2021; Feng et al., 2017; Taiwo et al., 2014). Sodium and magnesium also had a small peak in the droplet mode (~0.5 μm), which is consistent with previous works (Taiwo et al., 2014). Fine-mode sodium has been associated with anthropogenic sources rather than sea salt emissions; therefore, the contribution of the droplet mode to the total mass of sodium can be comparable to that of the coarse mode in urban areas where local anthropogenic emissions of Na⁺ are significant (Huang et al., 2016; Zhao et al., 2011). In this study, the correlation between Mg²⁺ and Na⁺ concentrations in the size bins below 1.06 μm (R² = 0.79) points to a prevalent marine origin for both ions in the fine fraction.

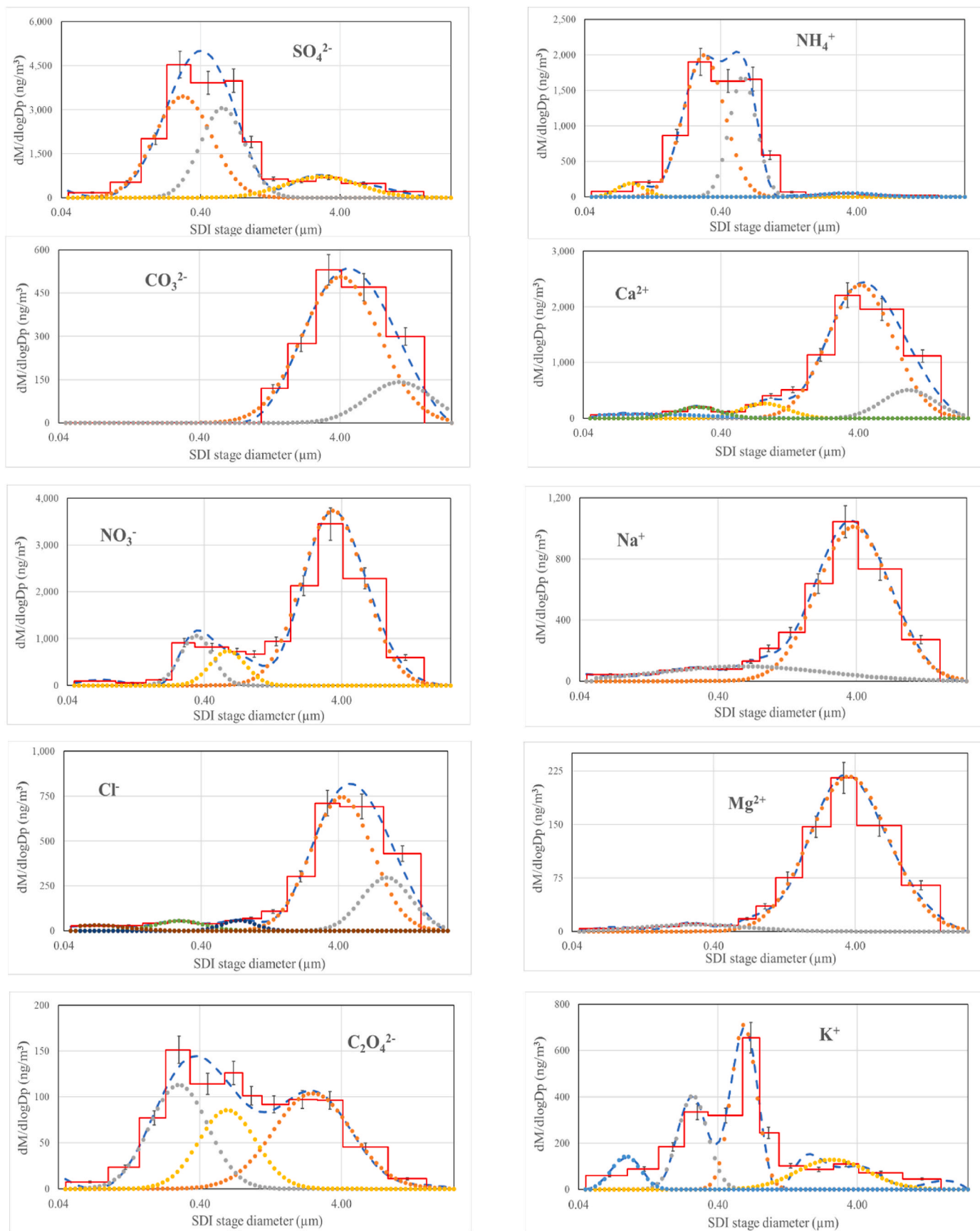


Fig. 3. Average size distributions for water-soluble ions and mode retrieval. In red, histogram of the cascade impactor experimental data; in blue (dashed line), data inversion by the program MICRON; and in yellow, grey, orange, blue and green dots, the main modes of the distribution. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

The average size distribution for Cl^- was different from that of Na^+ and Mg^{2+} . As explained above, an additional peak at $\sim 9 \mu\text{m}$ was observed as a result of chloride depletion being dependent on the particle size. Hence, we can conclude that the maximum in the very large mode is not a real peak and that the chloride distribution does not reflect the sea salt size distribution.

3.2.2. Secondary water-soluble ions (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)

Sulfate and ammonium showed a practically bimodal distribution in the submicron size range, with peaks in the condensation and droplet modes. The condensation mode (peaking at $\sim 0.3 \mu\text{m}$) contributed around 50% to the total mass concentrations, while the droplet mode (with an average aerodynamic diameter of $\sim 0.6 \mu\text{m}$) accounted for approximately 30%. These modes have already been described in previous studies (Cabada et al., 2004; Guo et al., 2010; Zhuang et al., 1999) and correspond to two different formation pathways. The condensation mode for SO_4^{2-} was suggested to originate from the gas-phase oxidation of SO_2 followed by gas-to-particle conversion (Seinfeld and Pandis, 2016), while the droplet mode results from the aqueous-phase oxidation of SO_2 in cloud and fog droplets mainly by H_2O_2 and by transition metals catalysed oxidation (Wang et al., 2021). Other processes that may explain the formation of droplet-mode sulfate include condensation and coagulation of smaller particles and the growth of the condensation mode by addition of sulfate and water (Guo et al., 2010). The dominance of particles in the condensation mode at our sampling site indicates that the formation of secondary sulfate during the study period was mainly from gas-phase reactions, most likely because sampling was performed on sunny days without low clouds (Plaza et al., 2011; Zhuang et al., 1999). The mode diameters of ammonia in the condensation and droplet size ranges were the same as those of sulfate, indicating that both ions coexist in these particles. Ammonium in fine particles is formed from the reactions of gaseous ammonia with acidic species such as H_2SO_4 , HNO_3 and HCl . Since ammonium sulfate is more stable than the other ammonium salts, NH_3 prefers to react with sulfuric acid or sulfate. The slope of the linear regression line between SO_4^{2-} and NH_4^+ concentrations (in $\mu\text{eq m}^{-3}$) in the $0.153\text{--}0.343 \mu\text{m}$ and the $0.591\text{--}1.06 \mu\text{m}$ size ranges was 0.95 ($R^2 > 0.93$), pointing to the formation of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in both modes.

Sulfate showed a minor peak in the coarse mode at $3.4 \mu\text{m}$, which accounted for 17% of the total sulfate. This peak has been commonly observed in several previous studies (Do et al., 2021; Plaza et al., 2011; Taiwo et al., 2014; Zhao et al., 2011; Zhuang et al., 1999) and results from the reaction of SO_2 or H_2SO_4 with coarse calcium and sodium particles. Coarse NH_4^+ was found in all samples, although it contributed less than 5% to the total ammonium mass concentration.

Nitrate showed a trimodal distribution; however, unlike sulfate, its average size distribution was dominated by coarse mode particles ($3.8 \mu\text{m}$), accounting for 80% of the total nitrate mass concentration. Coarse-mode nitrate is mainly formed from heterogeneous reactions of nitric acid with mineral dust and/or sea salt particles (Dasgupta et al., 2007; Hodzic et al., 2006). Two small peaks were obtained in the fine size range with average diameters in the condensation ($0.3 \mu\text{m}$) and droplet ($0.7 \mu\text{m}$) modes, similarly to other studies (Cabada et al., 2004). Nitrate in the condensation mode is generated by the gas-phase oxidation of NO_x to HNO_3 , which then reacts with ammonia to form NH_4NO_3 . On the other hand, the formation of the droplet-mode nitrate may be the result of heterogeneous-phase reactions or the growth of condensation-mode ammonium nitrate particles (Cabada et al., 2004; Wang et al., 2021). Fine NH_4NO_3 is highly unstable and tends to decompose into gaseous nitric acid and ammonia under high temperatures and low relative humidity conditions. In addition, its formation is favoured at high NH_3 concentrations, when there is sufficient ammonia to neutralize both H_2SO_4 and HNO_3 (Do et al., 2021; Wang et al., 2015b). This may be the reason why nitrate size distributions differ depending on the meteorological conditions and the characteristics of the study area. As just mentioned, at our sampling site nitrate was mainly distributed in the

coarse size fraction, in accordance with several previous studies (Barbaro et al., 2019; Bougiatioti et al., 2013; Plaza et al., 2011; Taiwo et al., 2014; Zhuang et al., 1999). This is most likely because ammonia levels are low in the study area and the formation of ammonium nitrate is limited by the availability of ammonia (Clemente et al., 2022). In contrast, other works have reported a higher abundance of nitrate in fine-mode particles (Cabada et al., 2004; Zhao et al., 2011).

Oxalic acid is the most abundant dicarboxylic acid in atmospheric aerosols, with most of it existing as oxalate. It can be directly introduced into the atmosphere by biogenic and anthropogenic sources, although the secondary formation of oxalate through photochemical oxidation of volatile organic compounds is thought to be the main source of this anion (Bian et al., 2014; Zhou et al., 2015). The size distribution of oxalate was similar to that of sulfate, although the peak in the coarse mode (40% of the total oxalate) was larger than those in the condensation (35%) and droplet modes (20%). Trimodal distributions for oxalate have been identified in previous studies (Bian et al., 2014; Huang et al., 2006). In contrast, other works have reported bimodal size distributions with peaks in the submicron and coarse size ranges (Bardouki et al., 2003; Laonggri and Harrison, 2013; Zhao and Gao, 2008). Regardless the number of mode peaks, oxalate size distributions are usually dominated by a large droplet mode. The formation of oxalate in the droplet mode has been attributed either to in-cloud processes or gas-to-particle formation (Zhao and Gao, 2008). When the formation pathway of droplet-mode oxalate is dominated by in-cloud processes, oxalate shows a good correlation with sulfate (Huang et al., 2006; Laonggri and Harrison, 2013). The correlations between these two ions at our sampling site will be discussed in the next section. The condensation-mode oxalate is thought (Ooki et al., 2002) to be the result of the photochemical oxidation of gaseous precursors with OH radicals and ozone, followed by condensation of the formed oxalic acid onto existing particles (Bian et al., 2014; Kawamura et al., 2007; Laonggri and Harrison, 2013). Regarding coarse-mode oxalate, it may be formed from the reaction of gas-phase oxalic acid with sea-salt and/or soil aerosols (Bardouki et al., 2003; Huang et al., 2006; Kawamura et al., 2007). The size distribution of oxalate at our sampling site points to gas-phase reactions as the main pathway for oxalate formation. The dominant peak in the coarse mode may be attributed to the high concentrations of alkaline particles of sea salt and soil origin.

3.2.3. Crustal species (Ca^{2+} and CO_3^{2-})

Similarly to previous studies, calcium showed a multimodal size distribution, with peaks in the submicron and supermicron size ranges (Bian et al., 2014; Park and Yu, 2019). However, Ca^{2+} predominated in the coarse fraction (85%) since it is mainly derived from crustal CaCO_3 . The coarse mode ($4.3 \mu\text{m}$) contributed 72% to the total Ca^{2+} and the very large mode ($\sim 13 \mu\text{m}$) accounted for a minor fraction (13%). Fine-mode calcium (the sum of the Aitken, condensation and droplet modes) contributed only 15% to the total Ca^{2+} concentration.

During the sampling days, no Saharan dust event was recorded, suggesting that local emissions were the main source of coarse Ca^{2+} at the sampling site. From the size distribution of carbonate, it can be deduced that calcium in the very large mode was found as CaCO_3 , whereas in the coarse mode it was associated, in addition to carbonate, with nitrate and sulfate.

3.2.4. Soluble potassium (K^+)

The size distribution of potassium was characterized by multiple modes since K^+ can be emitted by a wide variety of sources including biomass burning, combustion processes, sea-salt, soil emissions and biogenic sources (Bougiatioti et al., 2013; Do et al., 2021; Kleeman et al., 2000; Zhao and Gao, 2008). Potassium was mainly distributed in the fine fraction, following the general pattern observed in many other studies (Barbaro et al., 2019; Bernardoni et al., 2017; Bian et al., 2014; Bougiatioti et al., 2013; Do et al., 2021). The condensation ($0.3 \mu\text{m}$) and droplet ($0.6 \mu\text{m}$) modes dominated the size distributions of potassium,

with a similar contribution to the average K^+ concentration (37% and 32%, respectively). These fine-mode peaks are attributed to anthropogenic sources, mainly biomass burning but also other sources such as cooking or even traffic (Almeida et al., 2005; Wang et al., 2014). Potassium in the coarse mode peaked at 2.9 μm , and contributed nearly 20% to the total K^+ . Coarse potassium is associated with mineral dust, sea salt and biogenic emissions (Bougiatioti et al., 2013; Do et al., 2021).

3.3. Seasonal variation of size distributions

Most of the water-soluble components showed similar mass size distributions during summer and winter (i.e. the modal peaks were the same and the relative contribution of each mode was similar during both seasons), although for some species winter and summer concentrations were statistically different (Table 2). Only nitrate and oxalate size distributions followed a different pattern during both seasons, as will be discussed below.

Sulfate concentrations were higher in summer than in winter, as previously reported for the study area (Galindo et al., 2011, 2020). This was due to the higher production rate of H_2SO_4 from the photochemical oxidation of SO_2 during the warm season. The subsequent reaction of sulfuric acid with ammonia to form $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ can explain the increase in ammonium concentrations from winter to summer.

The seasonal cycle of soluble potassium was characterized by higher concentrations in winter than in summer. As shown in the previous section, potassium was mainly distributed in the submicron fraction, indicating that K^+ mainly originates from combustion sources. Therefore, the increase in potassium concentrations during the cold season may be attributed to higher emission rates from sources and the lower mixing layer height. This seasonal cycle has been previously observed at other sites (Bian et al., 2014; Galon-Negru et al., 2018).

Sodium and magnesium concentrations were slightly higher in summer as a result of the prevalence of sea breezes during this season, although the seasonal differences were lower than those found in previous works performed in the study area (Galindo et al., 2011, 2020) due to the proximity of the sampling site to the sea shore. In contrast, a decrease in chloride concentrations from winter to summer was found (although this decrease was not statistically significant due to the high standard deviation in Cl^- concentrations). The reason is that chloride depletion is larger in summer due to the higher ambient temperature (Galindo and Yubero, 2017).

Calcium concentrations were higher in winter than in summer. The results of previous works performed carried out in the study area indicate that the seasonal cycle of Ca^{2+} varies depending on the sampling site and meteorological conditions. In the absence of precipitation and Saharan dust intrusions, winter concentrations can be higher than those registered in summer, possibly due to a decrease in the mixing layer height during the cold months (Galindo et al., 2011; Galindo and Yubero, 2017). Otherwise, calcium levels tend to be larger during summer as a consequence of increased dust resuspension and a higher frequency of African dust outbreaks (Galindo et al., 2013).

During the study period, the total concentration of oxalate was similar in summer and winter. However, when the concentrations of the submicron and coarse fractions were calculated separately, some differences were found. Fine oxalate concentrations were higher in winter than in summer (0.12 vs 0.09 $\mu\text{g m}^{-3}$, calculated as the sum of the impactor stages below 1.06 μm), while the opposite was observed in the coarse fraction (0.06 vs 0.09 $\mu\text{g m}^{-3}$, calculated as the sum of the

impactor stages above 1.06 μm). The increase in the concentrations of coarse-mode oxalate during summer is clearly seen in Fig. 4. This seasonal cycle can be explained by the intense photochemical activity favouring the formation of gaseous oxalic acid followed by condensation onto coarse alkaline particles or sea salt. It has also been suggested that supermicron oxalate particles may be the result of evaporation of oxalic acid from the smaller-size particles followed by condensation onto larger particles due to their higher alkalinity (Bian et al., 2014). This may be a reason for the decrease in the concentrations of submicron oxalate during summer. The results of the correlations between oxalate and sulfate concentrations in the submicron fraction point to different formation pathways in summer and winter, at least in the droplet mode. Fairly good correlations between both ions were observed in the 0.153–0.591 μm size bins, both in summer and winter (R^2 of 0.48 and 0.71, respectively), probably indicating that oxalate in the condensation mode was formed from gas-phase reactions followed by condensation or/and by heterogeneous reactions on particle surfaces. On the other hand, the mass concentrations of oxalate and sulfate in 0.591–1.06 μm showed a strong correlation in winter ($R^2 = 0.74$), and no correlation in summer ($R^2 = 0.04$). These results suggest that oxalate in the droplet mode was formed by in-cloud processes during winter and by gas-to-particle conversion during the summer season, in line with the findings of Zhao and Gao (2008). They observed a good relationship between oxalate and sulfate in 0.32–0.56 μm only when the average temperature was below 20 °C. During our study period, the average daily temperature was between 28 and 31 °C in summer, and between 14 and 18 °C during winter.

The average size distributions of nitrate during summer and winter were significantly different (Fig. 5). During the winter season, NO_3^- showed a trimodal size distribution, with peaks in the submicron and coarse size ranges. Coarse nitrate concentrations were higher than those of the submicrometric fraction due to the low ammonia levels in the study region.

As mentioned in the previous section, nitrate in the condensation and droplet modes is in the form of ammonium nitrate generated by gas-phase or heterogeneous reactions, respectively. It is well known that the partitioning of NH_4NO_3 between the gas and aerosol phase is shifted to the particle-phase under low ambient temperatures. Thus, the thermal decomposition of particulate NH_4NO_3 in summer explains why nitrate had a unimodal supermicron size distribution during this season.

To gain insight into the formation of coarse-mode nitrate, the mass concentrations of nitrate for the impactor stages above 1.06 μm were correlated against the excess of sodium and calcium, defined as the fraction of Na^+ and Ca^{2+} not bound to chloride and carbonate, respectively (Nicolás et al., 2009a). Correlations were performed separately for winter and summer (Fig. 6). During summer, most of the nitrate was in the form of NaNO_3 as a result of the reaction of HNO_3 with sea salt (R1). This indicates that chloride depletion can be largely attributed to the formation of coarse-mode nitrate, as reported in several previous works (Barbaro et al., 2019; Bian et al., 2014; Ghosh et al., 2020; Zhao and Gao, 2008; Zhuang et al., 1999). The $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ equivalent ratio during summer, although lower than in winter, was higher than unity (1.8), indicating that calcium was the dominant alkaline ion in coarse particles. Therefore, the reaction between nitric acid and sodium chloride seems to be more dependent on the ambient temperature than on the relative proportion of sodium and calcium. The results of the correlation analysis show that a significant fraction of coarse NO_3^- was associated with Ca^{2+} during winter, suggesting that the reaction of nitric acid with

Table 2

Mean concentrations of water-soluble species ($\mu\text{g m}^{-3}$) during summer and winter calculated as the sum of all stages of the DEKATI impactor.

	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Summer	0.47	2.09 ^a	4.91 ^a	0.17	0.85	1.69 ^a	0.28 ^a	0.17	1.32 ^a
Winter	0.75	3.26	2.59	0.19	0.78	0.98	0.52	0.15	2.43

^a Seasonal differences were statistically significant at the 95% confidence level.

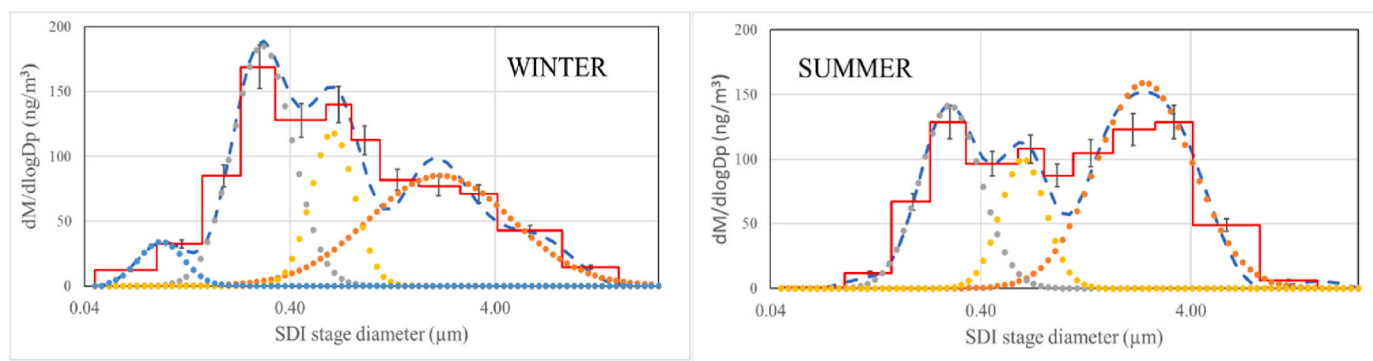


Fig. 4. Average size distributions of oxalate and mode retrieval during winter and summer. In red, histogram of the cascade impactor experimental data; in blue (dashed line), data inversion by the program MICRON; and in yellow, grey and orange dots, the main modes of the distribution. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

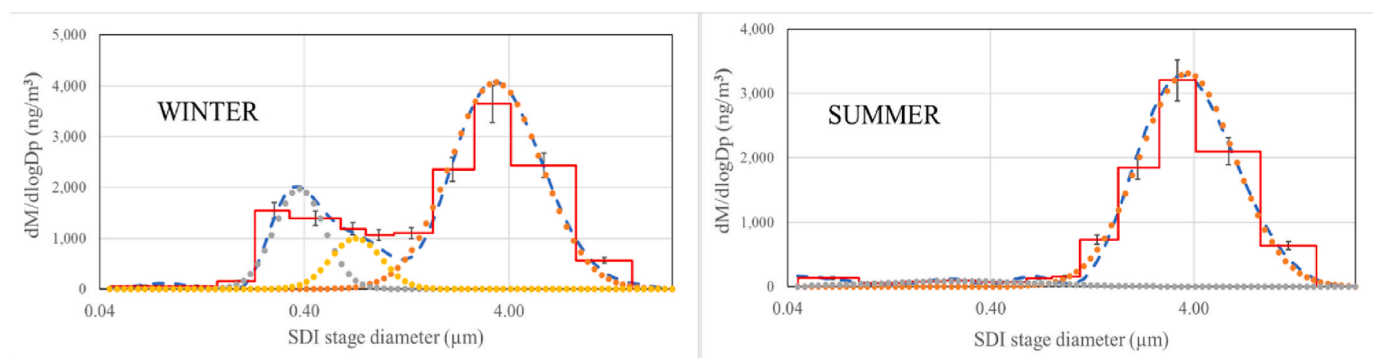


Fig. 5. Average size distributions of nitrate and mode retrieval during winter and summer. In red, histogram of the cascade impactor experimental data; in blue (dashed line), data inversion by the program MICRON; and in yellow, grey and orange dots, the main modes of the distribution. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

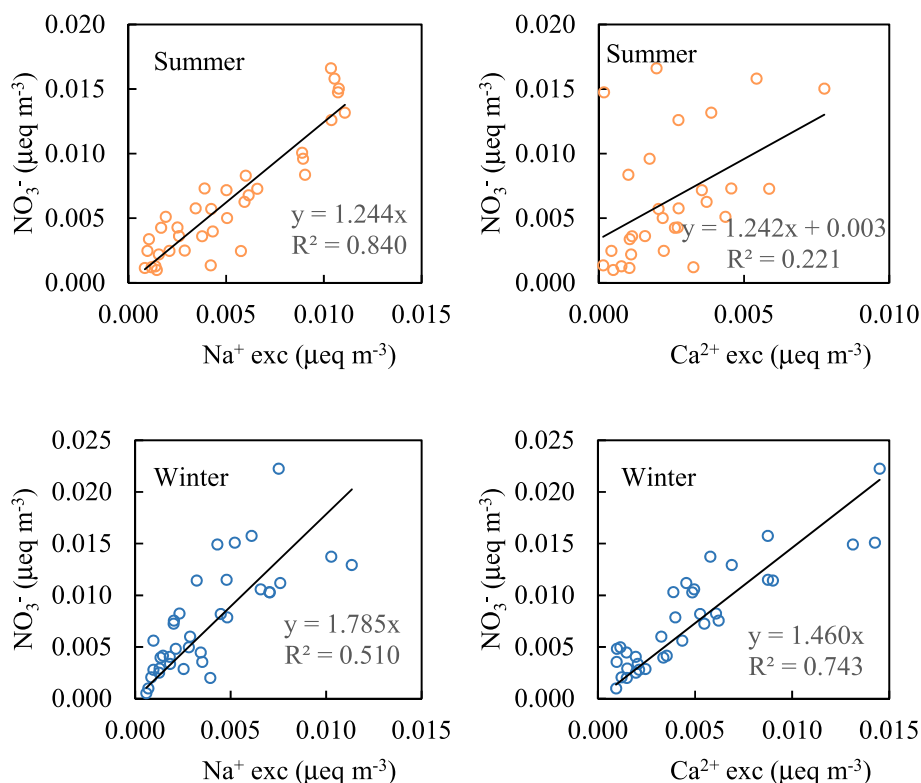
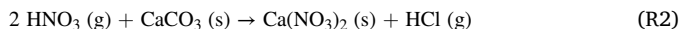
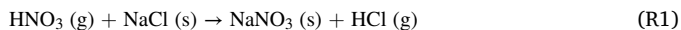


Fig. 6. Relationship of coarse-mode nitrate with the excess of sodium and calcium during summer and winter.

soil particles (R2) was the main pathway for coarse-mode nitrate formation during the cold season. The percentages of chloride depletion from coarse-mode sea salt aerosols, calculated using the Cl^-/Na^+ ratio in sea water (Ghosh et al., 2020), are in agreement with the previous outcomes since the extent of chloride deficit was higher in summer (67%) than in winter (47%). A similar seasonal pattern for chloride depletion was obtained in other works (Bian et al., 2014).



3.4. Influence of port activities on size distributions

As mentioned in Section 2.1., fugitive PM emissions can occur during both loading/unloading of cargo vessels and stockpiling of bulk materials at the docks. In order to evaluate the impact of such activities on the concentrations and size distributions of the analysed species, we first identified those days with and without port activities. For the study period, there were activities at the docks (either loading/unloading of ships, transporting or stockpiling of dust materials) during one day in summer and two days in winter. Then, we verified that not Saharan dust event was registered in order to discard any significant external influence on aerosol size distribution and composition (Nicolás et al., 2009b, 2020). Finally, the average concentrations of the studied components on the days of the study period with and without materials movement were calculated separately for winter and summer (Table 3).

The activities of loading/unloading, transporting and stockpiling of bulk materials at the docks had a clear impact on Ca^{2+} levels during both summer and winter. The concentrations of soluble calcium on days with bulk materials movement were more than double those on days without these port activities during both seasons. Calcium emissions were most likely in the form of CaCO_3 , as can be deduced from the increases in carbonate concentrations. Potassium levels showed a minor increment on days with harbour activities compared with calcium, which could suggest the presence of potassium salts in dust particles. However, this possibility is unlikely because the increase in K^+ concentrations was comparable or even higher in the submicron fraction. For the remaining ions, a clear influence of port activities was not observed since variations in their concentrations on days with and without bulk materials handling were different in summer and winter.

Fig. 7 presents mass size distributions for calcium on days with and without bulk port activities during summer and winter. It can be observed that, although mass concentrations on days with harbour activities were higher for all the stages, the most significant increases in Ca^{2+} concentrations were generally found in the supermicron fractions, specifically on the tenth stage (mean diameter 2.68 μm).

4. Conclusions

Size distributions of water-soluble aerosol components (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+) were determined at the port of Alicante during summer and winter. Sulfate and ammonium were mainly distributed in the submicron size range, with peaks in the

condensation and droplet modes, suggesting the formation of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ through both gas-phase and aqueous-phase reactions during summer and winter. Oxalate showed a trimodal size distribution with peaks in the submicron and coarse ranges. However, a higher proportion of coarse-mode oxalate was observed in summer, probably due either to the reaction of oxalic acid with sea-salt and soil derived particles or to volatilization and recondensation processes. Good correlations between oxalate and sulfate were observed in the condensation mode, pointing to similar formation pathways. In contrast, droplet-mode oxalate and sulfate were well correlated only in winter, suggesting that the formation mechanisms of oxalate in the droplet mode depend on the ambient temperature. Although the size distributions of nitrate were characterized by a dominant peak in the coarse range, two peaks in the fine mode were also observed in winter as a result of the formation of submicron NH_4NO_3 under low temperatures. The results of correlation analyses indicate that coarse-mode NO_3^- was mostly generated from the reaction of nitric acid with soil dust during winter and sea-salt during summer. In fact, the formation of NaNO_3 is mainly responsible for the significant Cl^- depletion.

Harbour activities (including stockpiling of bulk materials at the docks, transport, and loading/unloading of ships) had a significant influence on the levels of soluble calcium. Total Ca^{2+} concentrations were more than twice higher on days with bulk materials handling than on days without materials movement during both summer and winter. Although the increase in calcium levels was observed in general for all the stages of the impactor, the highest increment was found for particles on the stage with a cutoff diameter of 2.68 μm . These results indicate that the storage and handling of bulk materials outdoors can have a significant impact on air quality in the area. Therefore, measures to minimize fugitive emissions from these activities should be taken. These measures could include outdoor storage limitations (through the building of warehouses) and proper loading/unloading methods. Other mitigation actions to be considered are: addition of water to the area of the pile being worked, use of misters and/or dry fogging systems, and daily road sweeping to minimize road dust resuspension. The temporarily suspension of operations under breeze conditions that can favour dust transport to the city, or under highly stable atmospheric conditions leading to the accumulation of pollutants in the surroundings of the port area, should also be contemplated.

Credit author statement

B. Navarro Selma: Formal analysis, Investigation, Visualization, Writing-original draft, Writing- review and editing. A. Clemente: Formal analysis, Investigation. J.F. Nicolás: Funding acquisition, Project administration. J. Crespo: Funding acquisition, Project administration, Writing-review and editing. A. Carratalá: Conceptualization, Writing-review and editing. F. Lucarelli: Validation, resources, Writing-review and editing. N. Galindo: Writing-original draft, Supervision. E. Yubero: Conceptualization, Supervision, Writing-review and editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence

Table 3

Mean concentrations of water-soluble species ($\mu\text{g m}^{-3}$) on days with and without activities at the docks (loading/unloading of vessels and/or stockpiling of bulk materials) calculated as the sum of all stages of the DEKATI impactor.

		Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	CO_3^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Winter	With port activities	0.72	3.35	3.24	0.23	1.07	0.66	1.12	0.56	0.15	4.05
	Without port activities	0.75	3.23	2.33	0.17	0.45	0.86	0.93	0.50	0.16	1.78
Summer	With port activities	0.83	1.50	3.38	0.17	0.91	0.85	0.88	0.36	0.16	2.86
	Without port activities	0.41	2.19	5.17	0.15	0.38	0.85	1.82	0.27	0.18	1.06

*Seasonal differences were statistically significant at the 95% confidence level.

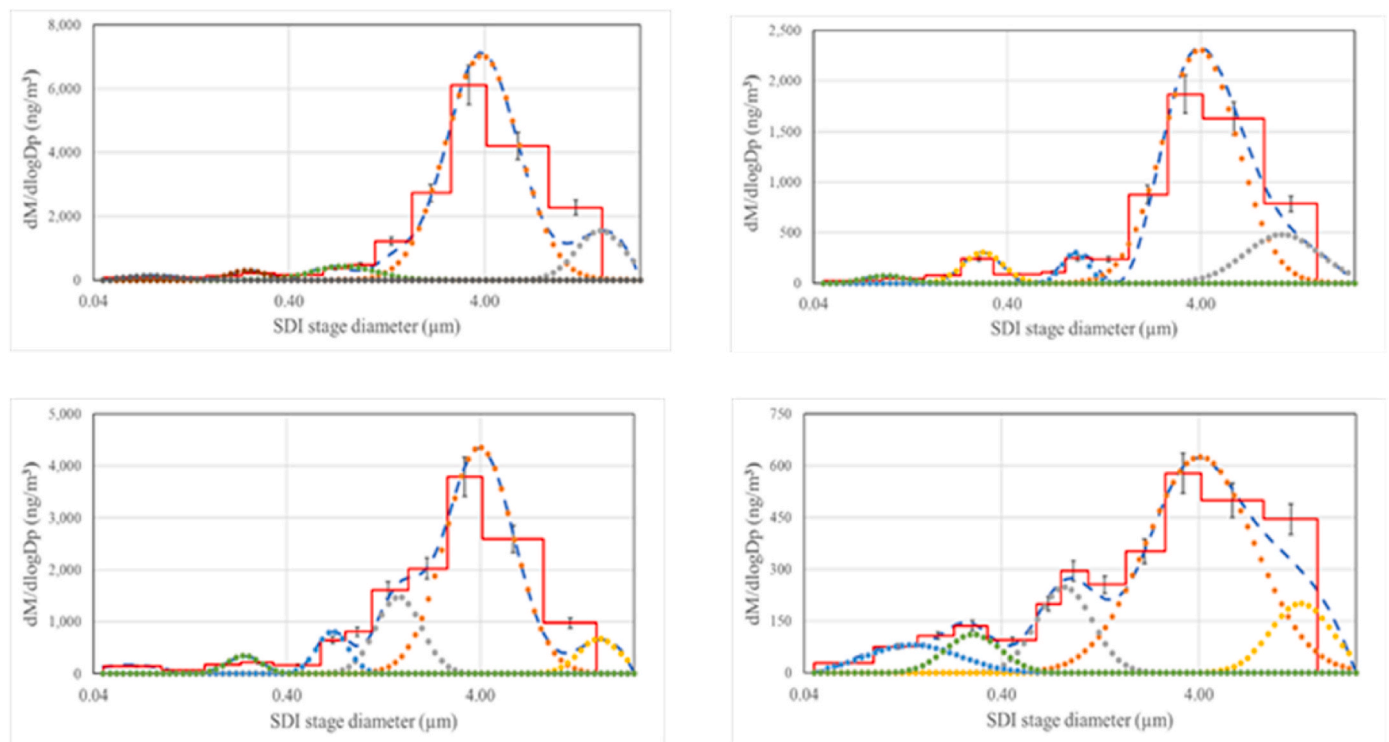


Fig. 7. Size distributions of Ca^{2+} and mode retrieval during winter (top) and summer (bottom) on days with (left) and without (right) port activities. In red, histogram of the cascade impactor experimental data; in blue (dashed line), data inversion by the program MICRON; and in yellow, grey, orange and green dots, the main modes of the distribution. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

the work reported in this paper.

Acknowledgements

We thank the Alicante Port Authority (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 (COSMOS Project, ref. RTI2018-098639-B-I00). The authors would also like to thank ACTRIS-Spain network (CGL2017-90884-REDT). A. Clemente thanks the Spanish Ministry of Education for a predoctoral grant (FPU18/00081).

References

- Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A., 2005. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast. *Atmos. Environ.* 39, 3127–3138.
- 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.
- Aswini, A.R., Hegde, P., 2021. Impact assessment of continental and marine air-mass on size-resolved aerosol chemical composition over coastal atmosphere: significant organic contribution in coarse mode fraction. *Atmos. Res.* 248, 105216.
- Barbaro, E., Feltracco, M., Cesari, D., Padoan, S., Zangrando, R., Contini, D., Barbante, C., Gambaro, A., 2019. Characterization of the water soluble fraction in ultrafine, fine, and coarse atmospheric aerosol. *Sci. Total Environ.* 658, 1423–1439.
- Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolík, J., Ždímal, V., Eleftheriadis, K., Lazaridis, M., Dye, C., Mihalopoulos, N., 2003. Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter. *Atmos. Environ.* 37, 195–208.
- Bernardoni, V., Elser, M., Valli, G., Valentini, S., Bigi, A., Fermo, P., Piazzalunga, A., 2017. Size-segregated aerosol in a hot-spot pollution urban area: chemical composition and three-way source apportionment. *Environ. Pollut.* 231, 601–611.
- Bhugwant, C., Bessafi, M., Favez, O., Chiappini, L., Sieja, B., Leoz-Garziandia, E., 2013. High contribution of sea salt aerosols on atmospheric particles measured at an urban tropical location in Reunion Island. *J. Environ. Protect.* 4, 828–842.
- Bian, Q., Huang, X.H.H., Yu, J.Z., 2014. One-year observations of size distribution characteristics of major aerosol constituents at a coastal receptor site in Hong Kong – Part I: inorganic ions and oxalate. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 9013–9027.
- Bian, H., Froyd, K., Murphy, D., Dibb, J., Darmenov, A., Chin, M., Colarco, P.R., da Silva, A., Kucsera, T.L., Schill, G., Yu, H., Bui, P., Dollner, M., Weinzierl, B., Smirnov, A., 2019. Observationally constrained analysis of sea salt aerosol in the marine atmosphere. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 10773–10785.
- Bougiatioti, A., Zampas, P., Koulouri, M., Theodosi, C., Kouvarakis, C., Saarikoski, S., Mäkelä, T., Hillamo, R., Mihalopoulos, N., 2013. Organic, elemental and water-soluble organic carbon in size segregated aerosols, in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean. *Atmos. Environ.* 64, 251–262.
- Cabada, J.C., Rees, S., Takahama, S., Khlystov, A., Pandis, S.N., Davidson, C.I., Robinson, A.L., 2004. Mass size distributions and size resolved chemical composition of fine particulate matter at the Pittsburgh supersite. *Atmos. Environ.* 38, 3127–3141.
- Carslaw, D.C., Ropkins, K., 2012. Openair — an R package for air quality data analysis. *Environ. Model. Software* 27–28, 52–61.
- Cassee, F.R., Héroux, M.E., Gerlofs-Nijland, M.E., Kelly, F.J., 2013. Particulate matter beyond mass: recent health evidence on the role of fractions, chemical constituents and sources of emission. *Inhal. Toxicol.* 25, 802–812.
- Chan, Y.C., Wovles, P.D., G, H., Simpson, R.W., Cohen, D.D., Baily, G.M., McOrist, G.D., 2000. Characterisation and source identification of PM_{10} aerosol samples collected with a high volume cascade impactor in Brisbane (Australia). *Sci. Total Environ.* 262, 5–19.
- Clemente, A., Yubero, E., Galindo, N., Crespo, J., Santacatalina, M., Carratalá, A., 2021. Quantification of the impact of port activities on PM_{10} levels at the port-city boundary of a Mediterranean city. *J. Environ. Manag.* 281, 111842.
- Clemente, A., 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. *Environ. Res.* 203, 111788.
- Crespo, J., Yubero, E., Nicolás, J.F., Lucarelli, F., Nava, S., Chiari, M., Calzola, G., 2012. High-time resolution and size-segregated elemental composition in high-intensity pyrotechnic exposures. *J. Hazard Mater.* 241–242, 82–91.
- Cuccia, E., Bernardoni, V., Massabò, D., Prati, P., Valli, G., Vecchi, R., 2010. An alternative way to determine the size distribution of airborne particulate matter. *Atmos. Environ.* 44, 3304–3313.
- Cuccia, E., Massabò, D., Ariola, V., Bove, M.C., Fermo, P., Piazzalunga, A., Prati, P., 2013. Size-resolved comprehensive characterization of airborne particulate matter. *Atmos. Environ.* 67, 14–26.
- Dasgupta, P.K., Campbell, S.W., Al-Horr, R.S., Rahmat Ullah, S.M., Li, J., Amalfitano, C., Poor, N.D., 2007. Conversion of sea salt aerosol to NaNO_3 and the production of HCl: analysis of temporal behavior of aerosol chloride/nitrate and gaseous HCl/ HNO_3 concentrations with AIM. *Atmos. Environ.* 41, 4242–4257.
- Dioni, A., Conte, M., Grasso, F.M., Contini, D., 2020. Long-term characterization of submicron atmospheric particles in an urban background site in southern Italy. *Atmosphere* 11, 334.
- Do, T.V., Vuong, Q.T., Choi, S.D., 2021. Day–night variation and size distribution of water-soluble inorganic ions in particulate matter in Ulsan, South Korea. *Atmos. Res.* 247, 105145.

