



CIENCIAS AMBIENTALES
FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES

Grado en Ciencias Ambientales

Facultad de Ciencias Experimentales

Departamento de Física Aplicada

Área de conocimiento Física Aplicada

IDENTIFICACIÓN DE FUENTES DE PM_1 Y PM_{10} EN UN ENTORNO DE FONDO URBANO

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Autor: Edgar Adolfo Morales Estrada

Tutores: Álvaro Clemente María y Marina Alfosea Simón

Curso Académico: 2024-2025

RESUMEN:

El material particulado (PM) representa una de las principales amenazas para la salud pública y el medio ambiente. Su origen es diverso, abarcando tanto fuentes naturales como actividades humanas, y su impacto varía según el tamaño y la composición química de las partículas. En este trabajo se analizó la concentración, composición y procedencia del PM₁ y PM₁₀ en una estación de fondo urbano del sureste ibérico durante un año (Noviembre 2023 – Noviembre 2024). Se recogieron 148 muestras de PM₁ y 145 muestras de PM₁₀ que fueron caracterizadas mediante técnicas gravimétricas, ED-XRF, análisis termo-óptico y cromatografía iónica. A partir de los datos obtenidos y mediante el uso del modelo receptor *Positive Matrix Factorization* (PMF), se identificaron cinco fuentes para PM₁, destacando el sulfato de amonio y el tráfico rodado, y seis para PM₁₀, entre las que destacan el polvo mineral local y la combustión. Además, se observaron patrones estacionales que reflejan la influencia de factores meteorológicos y de las actividades antrópicas. Estos resultados proporcionan información clave para la mejora de las políticas de calidad del aire en entornos urbanos.

Palabras clave: Material particulado, *Positive Matrix Factorization* (PMF), calidad del aire, composición química.

ABSTRACT:

Particulate matter (PM) represents one of the main threats to public health and the environment. Its origins are diverse, encompassing both natural sources and human activities, and its impact varies depending on the size and chemical composition of the particles. This study analyzed the concentration, composition, and origin of PM₁ and PM₁₀ at an urban background station in southeastern Iberia over a one-year period (November 2023–2024). A total of 148 PM₁ and 145 PM₁₀ samples were identified and characterized using gravimetric techniques, ED-XRF, thermo-optical analysis, and ion chromatography. Using the Positive Matrix Factorization (PMF) receptor model, five sources for PM₁ were identified, primarily ammonium sulfate and road traffic, and six for PM₁₀, primarily local mineral dust and combustion. In addition, seasonal patterns will be observed that reflect the influence of meteorological factors and human activities. These results provide key information for improving air quality policies in urban environments.

Keywords: Particulate matter, Positive Matrix Factorization (PMF), air quality, chemical composition.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	4
1.1. Clasificación del material particulado atmosférico.....	4
1.1.1. Origen de los contaminantes atmosféricos.....	4
1.1.2. Tamaño	4
1.2. Fuentes del Material Particulado atmosférico.....	6
1.2.1. Aerosol marino	6
1.2.2. Polvo mineral.....	7
1.2.3. Intrusiones saharianas	7
1.2.4. Tráfico rodado	8
1.2.5. Otras formas de transporte: marítimo, aéreo y ferroviario	9
1.2.6. Combustión	9
1.3. Aerosoles secundarios	10
2. OBJETIVOS	12
3. MATERIALES Y MÉTODOS	13
3.1. Muestreo.....	13
3.2. Punto de muestreo.....	13
3.3. Localización temporal del estudio	13
3.4. Análisis.....	14
3.4.1. Análisis gravimétrico	14
3.4.2. Fluorescencia de rayos-X por dispersión de energía	14
3.4.3. Análisis termo-óptico por transmisión	16
3.4.4. Análisis por cromatografía iónica	17
3.4.5. Métodos estadísticos	19
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
4.1. PM y composición química	24
4.2. Fuentes de PM ₁ y PM ₁₀	25
4.2.1. Fuentes comunes en PM ₁ y PM ₁₀	27
4.2.2. Fuentes exclusivas de PM ₁ y PM ₁₀	31
5. CONCLUSIONES	37
6. PROYECCIÓN FUTURA	37
7. BIBLIOGRAFÍA	38
ANEXOS	42

1. INTRODUCCIÓN

El material particulado atmosférico (*Particulate Matter*, PM) hace referencia al conjunto de partículas sólidas o líquidas que se mantienen suspendidas en la atmósfera, excluyendo el agua pura (Mészáros *et al.*, 1993). Esta definición incluye tanto a las partículas con un diámetro aerodinámico inferior a 50 μm , como a aquellas más grandes. Estas últimas, conocidas como partículas sedimentables, permanecen poco tiempo en la atmósfera, ya que se depositan rápidamente por acción de la gravedad. En muchos estudios, se utilizan los términos PM y aerosol atmosférico como si fueran equivalentes; no obstante, el concepto de aerosol abarca no solo las partículas, sino también el aire que las contiene (Putaud *et al.*, 2004). La concentración atmosférica de PM se puede expresar en función de la masa ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) o número de partículas por unidad de volumen de aire (partículas/ cm^3).

1.1. Clasificación del material particulado atmosférico

1.1.1. Origen de los contaminantes atmosféricos

De acuerdo con su origen, las partículas se clasifican en primarias y secundarias, cuyas características se detallan a continuación:

Primarias: son aquellas partículas que son emitidas directamente al aire en forma particulada, ya sea por fuentes naturales como el polvo del suelo, partículas marinas, esporas o polen, o por actividades humanas. En áreas urbanas, estas últimas están especialmente relacionadas con el tráfico vehicular, incluyendo tanto las emisiones del motor como el desgaste de frenos y neumáticos. También provienen de otros procesos de combustión, principalmente industriales y de calefacción, así como de actividades de construcción y otras fuentes industriales (Pöschl, 2005).

Secundarias: se forman en la atmósfera mediante procesos físico-químicos principalmente a partir de precursores gaseosos como el dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), amoníaco (NH_3) y compuestos orgánicos volátiles (COV) (Hallquist *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2014).

1.1.2. Tamaño

Las partículas suspendidas en el aire se clasifican según su diámetro aerodinámico equivalente (D_{ae}), el cual se define como el tamaño de una esfera con una densidad estándar de $1 \text{ g}/\text{cm}^3$ que presenta la misma velocidad de deposición por acción gravitatoria que la partícula real, sin importar su forma o densidad.

El material particulado atmosférico se clasifica en función de su tamaño en distintas fracciones como PM_{10} , $PM_{2,5}$ o PM_1 , donde el subíndice indica el diámetro aerodinámico de corte en cada caso.

La fracción PM_{10} puede definirse como el conjunto de partículas que quedan retenidas sobre un filtro después de haber pasado a través de un cabezal que las selecciona en función de su tamaño con una eficiencia de corte del 50 % para partículas de un $D_{ae} = 10 \mu m$. Por tanto, de las partículas de $10 \mu m$ presentes en el aire ambiente, el 50 % pasan a formar parte de la muestra de PM_{10} y el otro 50 % quedan retenidas en el cabezal. La eficiencia de recolección es mayor conforme disminuye el diámetro de la partícula. Es por ello que, de forma aproximada, en la literatura se define la fracción PM_{10} como el conjunto de partículas de diámetros aerodinámicos iguales o inferiores a $10 \mu m$. Aunque también contiene partículas de diámetros superiores a $10 \mu m$, su proporción es menor conforme aumenta su tamaño.

De forma equivalente pueden definirse las fracciones $PM_{2,5}$ y PM_1 , asignándole a cada una su diámetro de corte específico. La fracción PM_{10} recibe el nombre de “fracción torácica” por su capacidad de depositarse mayoritariamente en los bronquios, mientras que la fracción $PM_{2,5}$ (“fracción respirable”) es capaz de penetrar hasta los alvéolos pulmonares.

Cabe mencionar que la Directiva 2008/50/CE relativa a la calidad del aire ambiente solo establece valores límite de concentración para las fracciones PM_{10} y $PM_{2,5}$. Sin embargo, la fracción PM_1 , debido a su menor tamaño, presenta una mayor capacidad de penetración a través del sistema respiratorio que las fracciones recogidas en la legislación. Las partículas de $D_{ae} < 1 \mu m$ atraviesan con mayor eficacia que la fracción $PM_{2,5}$ la barrera pulmonar y acceden al torrente sanguíneo, pudiendo afectar a distintos órganos, así como al sistema nervioso central y al reproductivo (Lv *et al.*, 2024; Polichetti *et al.*, 2009)

Además, las partículas ultrafinas en el aire pueden generar una amplia variedad de impactos en el medio ambiente y el clima, dependiendo de su composición y tamaño. En términos generales, pueden interferir con el desarrollo de las plantas, afectar a los animales de forma similar a como lo hacen en los seres humanos, disminuir la visibilidad, alterar el balance radiativo del planeta y afectar al ciclo hidrológico. Por otro lado, especialmente en ambientes urbanos, el material particulado, interviene en el deterioro de las fachadas de edificaciones y de bienes culturales (Comite *et al.*, 2021).

1.2. Fuentes del Material Particulado atmosférico

Este apartado proporciona una descripción general de las principales fuentes de material particulado en el Mediterráneo occidental, tanto de origen natural como antropogénico. Se analiza el origen y la composición química del aerosol generado por cada una de estas fuentes.

1.2.1. Aerosol marino

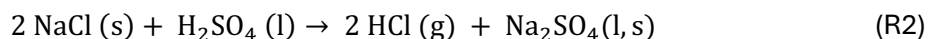
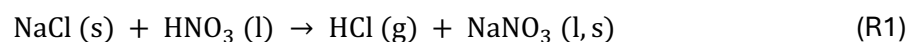
El aerosol marino representa una de las principales fuentes de partículas a la atmósfera a escala global, tanto por su volumen como por su papel en diversos procesos climáticos y biogeoquímicos (IPCC, 2001; White, 2008). Este tipo de aerosol se origina principalmente en la superficie de mares y océanos, mediante la ruptura de burbujas de aire impulsadas por el viento o la agitación de las masas de agua (Negral, 2010; Ryu *et al.*, 2007). En función de su composición química y del grado de transformación atmosférica que ha experimentado, se distingue entre aerosol marino fresco y aerosol marino envejecido (Calvo *et al.*, 2013; Querol, 2015). Esta diferenciación es relevante en el sureste de la península ibérica, como en Elche, donde la proximidad al mar Mediterráneo hace que este tipo de aerosol tenga una contribución significativa al material particulado atmosférico.

a) Aerosol marino fresco

El aerosol marino fresco es de origen primario, generado de forma directa a partir de procesos físicos como la explosión de burbujas en la superficie marina o la acción del viento sobre el agua (Calvo *et al.*, 2013). Su composición está dominada por sales como el cloruro de sodio (NaCl), junto con otras como $MgCl_2$, Na_2SO_4 , y $MgSO_4$, lo que se refleja en la abundancia de Na^+ , Cl^- y Mg^{2+} en el perfil químico del aerosol (Seinfeld y Pandis, 1998; Viana *et al.*, 2008). Estas partículas suelen pertenecer a la fracción gruesa, aunque también se han identificado componentes submicrométricos (Alves *et al.*, 2007b; Quinn *et al.*, 2002).

b) Aerosol marino envejecido

El aerosol marino envejecido se forma cuando las partículas de NaCl reaccionan en la atmósfera con compuestos ácidos como el HNO_3 y el H_2SO_4 , generando nuevas especies como nitrato de sodio (R1) y sulfato de sodio (R2) o magnesio (White, 2008; Yubero *et al.*, 2011). Estas reacciones provocan una pérdida de cloruro en forma gaseosa (HCl), lo que se traduce en un déficit de Cl^- en el aerosol envejecido respecto al fresco (Querol, 2015). Además de Na^+ , SO_4^{2-} y NO_3^- , estas partículas muestran una proporción elevada de carbono orgánico (OC), señal de su mezcla con emisiones antropogénicas (Bove *et al.*, 2016).



Este tipo de aerosol suele ser más común en primavera y verano, cuando las condiciones atmosféricas favorecen la formación de ácidos precursores (Yubero *et al.*, 2011).

1.2.2. Polvo mineral

La fracción mineral del material particulado atmosférico está compuesta principalmente por partículas originadas a partir de la erosión del suelo producida por la acción del viento, especialmente en zonas áridas y semiáridas (Calvo *et al.*, 2013). En el sureste de la península ibérica este tipo de emisiones se ve favorecido por el carácter semiárido del clima. La escasa cobertura vegetal de los suelos y la escasa precipitación favorecen la disgregación de la capa más superficial y su erosión por acción del viento. Estas partículas suelen estar formadas por minerales como cuarzo, calcita, dolomita, feldespatos y arcillas, así como óxidos metálicos como los de hierro y titanio, cuya composición varía según la región de origen (Klaver *et al.*, 2011; Calvo *et al.*, 2013). En el caso del área de estudio, el enriquecimiento de los suelos en CaCO_3 es la causa de una mayor proporción de calcio en el aerosol atmosférico respecto a otras regiones (Galindo *et al.*, 2017).

Aunque la mayoría de estas emisiones tienen origen natural, también existen aportes de origen antropogénico vinculados a actividades como el tráfico rodado, la agricultura, la industria y la minería, que incrementan la resuspensión de polvo del suelo (Ginoux *et al.*, 2010; Calvo *et al.*, 2013).

1.2.3. Intrusiones saharianas

El polvo mineral puede transportarse a largas distancias en la atmósfera y desempeña un papel importante en procesos climáticos y biogeoquímicos, como el forzamiento radiativo, el transporte de nutrientes, o la formación de nubes mediante su función como núcleos de condensación (DeMott *et al.*, 2010; Calvo *et al.*, 2013). A nivel global, el Sáhara constituye la principal fuente de polvo mineral, con una influencia directa sobre la cuenca mediterránea, siendo la fuente natural que más contribuye a la superación del valor límite diario de PM_{10} ($50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en regiones del sur peninsular (Querol *et al.*, 2012). De hecho, durante estos eventos, el polvo mineral puede representar hasta el 50 % de la masa de PM_{10} (López-Caravaca *et al.*, 2021).

En el contexto urbano de Elche, las intrusiones saharianas no solo incrementan significativamente los niveles de PM_{10} , sino que también alteran su composición química. Un

trazador fiable de este tipo de eventos es el titanio, metal cuyas concentraciones atmosféricas aumentan significativamente durante los episodios de calima. Otros elementos que experimentan incrementos importantes son V y Ni, aunque se sospecha que son emitidos por actividades antropogénicas (p. ej.: tráfico marítimo e industria petroquímica) y arrastrados por la masa de aire cargada de polvo mineral, en su paso por el norte de África, hasta al área de estudio (Querol *et al.*, 2019; Moreno *et al.*, 2010).

1.2.4. Tráfico rodado

El tráfico rodado constituye una de las principales fuentes de emisión de partículas en entornos urbanos, tanto de forma directa (emisiones primarias) como a través de procesos secundarios en la atmósfera (Calvo *et al.*, 2013). Estas emisiones pueden agruparse en dos grandes categorías: las procedentes de los tubos de escape y las derivadas de procesos mecánicos como el desgaste de frenos y neumáticos, la abrasión del pavimento y la resuspensión del polvo de la calzada (Thorpe y Harrison, 2008).

Aunque ambas fuentes contribuyen en proporciones similares al total de emisiones del tráfico, solo las del escape están reguladas actualmente.

Las partículas emitidas por los motores de combustión interna están constituidas principalmente por carbono elemental (*Elemental Carbon*, EC) y carbono orgánico (*Organic Carbon*, OC) (Kittelson, 1998; Pérez *et al.*, 2010). Estas partículas tienen una elevada toxicidad, ya que pueden contener hidrocarburos aromáticos policíclicos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, PAHs), metales traza y compuestos orgánicos volátiles, muchos de los cuales tienen efectos nocivos sobre la salud humana (Chirico *et al.*, 2010).

Por otro lado, los procesos abrasivos ligados al transporte rodado emiten partículas principalmente gruesas de distinta composición a las procedentes de los tubos de escape.

El desgaste de frenos libera principalmente cobre (Cu), bario (Ba) y antimonio (Sb), debido a su uso en pastillas de freno y como lubricantes (Thorpe y Harrison, 2008). Por su parte, los neumáticos emiten zinc (Zn), asociado al proceso de vulcanización del caucho, así como otros elementos presentes en los refuerzos metálicos.

Por último, la abrasión del pavimento y la resuspensión del polvo depositado en la calzada producen partículas que reflejan tanto la composición geológica local como los residuos del tráfico rodado. En el sureste ibérico, la escasez de precipitaciones favorece la acumulación de polvo sobre el pavimento, que es resuspendido por el paso de los vehículos (Galindo *et al.*, 2017).

1.2.5. Otras formas de transporte: marítimo, aéreo y ferroviario

Además del tráfico por carretera, otras formas de transporte también contribuyen significativamente a la carga de material particulado.

El tráfico marítimo, por ejemplo, es responsable de entre el 1 y el 7% de las concentraciones anuales de PM_{10} ; entre el 1 y el 20 % de las de $PM_{2,5}$ y entre el 8 y el 11 % de las de PM_1 en la cuenca mediterránea (Viana *et al.*, 2008). Las emisiones de buques y cruceros se caracterizan además por la presencia de níquel (Ni) y vanadio (V), productos típicos de la combustión de fueloil pesado (Pandolfi *et al.*, 2010).

El tráfico aéreo también emite partículas metálicas como aluminio, cromo y hierro (Starik, 2008), mientras que el tráfico ferroviario contribuye con partículas de hierro, aluminio y calcio derivadas de la abrasión de los raíles y del balasto.

Todas estas formas de transporte amplifican la complejidad del material particulado atmosférico en áreas urbanas e industriales, no solo por su diversidad química, sino también por la variedad de tamaños y mecanismos de emisión implicados. La combinación de emisiones de tubos de escape con emisiones de procesos abrasivos convierte al tráfico en uno de los principales retos en la mejora de la calidad del aire en ciudades como Elche y otras regiones del Mediterráneo.

1.2.6. Combustión

Los procesos de combustión, tanto en fuentes móviles como fijas, representan una de las principales vías de emisión de partículas submicrométricas a la atmósfera, especialmente en entornos urbanos densamente poblados (Lighty *et al.*, 2000).

Estas emisiones incluyen desde la quema de combustibles fósiles como carbón o petróleo, hasta prácticas domésticas o agrícolas como la quema de biomasa o basura. La diversidad de fuentes, condiciones de combustión y tipos de combustible da lugar a una gran variabilidad en la composición, el tamaño y la toxicidad del material particulado generado. Estas partículas pueden contener compuestos orgánicos e inorgánicos peligrosos, trazadores específicos y componentes altamente reactivos que afectan tanto la salud humana como los procesos atmosféricos. Dado que ya se han tratado las emisiones de los vehículos con motor de combustión, en este apartado se tratará la otra fuente de combustión más frecuente, la quema de biomasa.

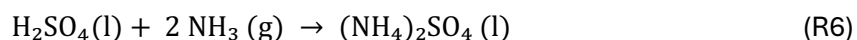
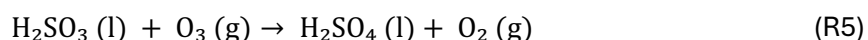
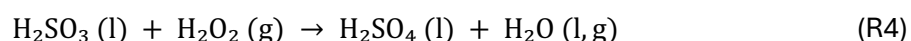
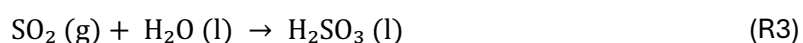
La quema de biomasa incluye desde incendios forestales hasta quemas agrícolas y usos residenciales, pudiendo ser tanto una fuente tanto natural como antropogénica.

Esta fuente emite mayoritariamente partículas submicrométricas ricas en OC, lo que provoca una elevada relación OC/EC, diferenciándola del perfil típico del tráfico rodado (Calvo *et al.*, 2013; Alves *et al.*, 2011b). Además, el aerosol contiene sales solubles como K^+ , SO_4^{2-} y NO_3^- , así como compuestos específicos como levoglucosano, generado durante la pirólisis de la celulosa y hemicelulosa (Vincenti *et al.*, 2022). El uso doméstico de estufas de leña también representa una fuente relevante de PM durante el invierno, con emisiones que varían en función del tipo de aparato, la madera empleada y las condiciones de combustión (Gonçalves *et al.*, 2010). En el contexto agrícola, la quema de rastrojos en campo abierto genera emisiones significativas de partículas y gases de efecto invernadero, afectando la calidad del aire local (Ortiz de Zárate *et al.*, 2000).

1.3. Aerosoles secundarios

a) Sulfatos

Los aerosoles de sulfato presentes en la atmósfera tienen, en su mayoría, un origen secundario y derivan de la oxidación del dióxido de azufre (SO_2), emitido por fuentes antropogénicas (combustión de carbón y fueloil) y naturales (volcanes). El SO_2 en la atmósfera puede oxidarse en fase acuosa (mayoritariamente en nubes, R3) mediante peróxido de hidrógeno (R4) u ozono (R5) o en fase gaseosa mediante radicales hidroxilo ($OH\cdot$), dando lugar a ácido sulfúrico (H_2SO_4), que posteriormente se neutraliza con amoníaco (NH_3), formando sulfato de amonio (R6):

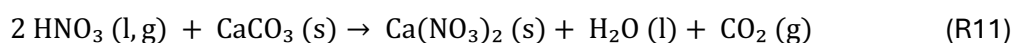
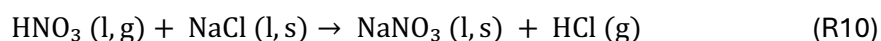
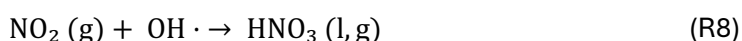
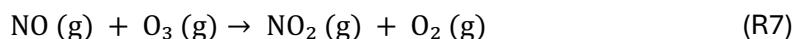


Las reacciones descritas se ven catalizadas por la radiación solar, de manera que la disponibilidad de H_2SO_4 y, por tanto, las concentraciones de sulfato de amonio suelen presentar máximos durante la estación estival.

En regiones con alta concentración de calcio o sodio, también se generan sulfato de calcio ($CaSO_4$) o sulfato de sodio (Na_2SO_4) por reacción entre el ácido sulfúrico y el polvo mineral o la sal marina, respectivamente (Calvo *et al.*, 2013; Seinfeld & Pandis, 2006). El sulfato de amonio pertenece a la fracción submicrométrica y su estabilidad favorece su transporte a largas distancias (Scerri *et al.*, 2018).

b) Nitratos

Los nitratos son aerosoles secundarios que se forman a partir de la oxidación de óxidos de nitrógeno (NO_x), precursores gaseosos emitidos en procesos de combustión a altas temperaturas (>1300 °C; APA, 1999). El NO se oxida primero a NO₂ (R7), que reacciona en fase gaseosa con OH· formando ácido nítrico (R8). Este ácido puede reaccionar con NH₃ para formar nitrato de amonio (R9) o con partículas de origen marino o mineral para dar lugar a nitrato de sodio (R10) o nitrato de calcio (R11), respectivamente:



El nitrato de amonio (R9) es inestable a temperaturas superiores a 25 °C, lo que provoca su volatilización, dando lugar nuevamente a NH₃ y HNO₃. Esta inestabilidad condiciona su distribución estacional, con máximos en invierno (Querol *et al.*, 1998, 2001; Salinas *et al.*, 2011).

c) Amonio

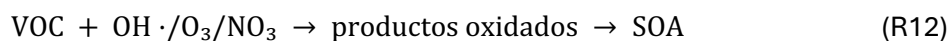
Como se ha comentado previamente, la neutralización de los ácidos sulfúrico y nítrico por parte del amoníaco presente en la atmósfera da lugar a los dos principales tipos de aerosol secundario fino: sulfato de amonio (R6) y nitrato de amonio (R9), respectivamente. El NH₃, emitido principalmente por actividades agrícolas, actúa como principal agente neutralizante, siendo además el factor limitante para la formación de aerosoles inorgánicos secundarios.

La presencia de NH₄⁺ es más significativa en la fracción fina de PM, y su concentración depende de la actividad agrícola local, así como de las condiciones meteorológicas y la disponibilidad de ácidos en la atmósfera (Behera *et al.*, 2013; Takahama *et al.*, 2004).

d) Aerosoles Orgánicos Secundarios

Los aerosoles orgánicos secundarios (*Secondary Organic Aerosols*, SOA) se forman en la atmósfera a partir de compuestos orgánicos volátiles (*Volatile Organic Compounds*, VOCs) por medio de procesos de oxidación y/o condensación. Sus precursores pueden ser tanto naturales (BVOCs, como isopreno y monoterpenos emitidos por la vegetación) como antropogénicos

(emisiones del tráfico o quema de biomasa). La oxidación de estos compuestos por radicales OH·, ozono (O₃) o radicales NO₃ genera productos de baja volatilidad que se condensan en fase particulada:



A escala global, se estima que los BVOCs representan la principal fuente de SOA, con emisiones de entre 12 y 70 Tg año⁻¹ (Hallquist *et al.*, 2009), aunque en zonas urbanas los VOCs antropogénicos pueden superar a los naturales en la formación de SOA (Huang *et al.*, 2014). Estos aerosoles contribuyen notablemente a la fracción orgánica de PM_{2,5} y son relevantes tanto para la calidad del aire como para el forzamiento radiativo.

2. OBJETIVOS

El presente trabajo tiene como objetivo profundizar en el conocimiento de la composición y las fuentes del material particulado en un entorno de fondo urbano del sureste ibérico. Para ello, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Comparar de los niveles y la composición química de las fracciones PM₁ y PM₁₀ en una estación de fondo urbano.
- Identificar las de fuentes de aerosol y determinación de su contribución a las concentraciones de PM₁ y PM₁₀.
- Estudiar de la evolución temporal de la contribución de las fuentes a las fracciones PM₁ y PM₁₀.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Muestreo

La recogida de muestras se llevó a cabo utilizando dos captadores de bajo volumen (caudal de trabajo de $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$) de la marca Comde-Derenda, equipados con cabezales específicos según la fracción de material particulado (PM_{10} o PM_{100}). Como medio de recolección de partículas se emplearon filtros de fibra de cuarzo con un diámetro de 47 mm. Los equipos fueron programados para comenzar el muestreo a las 00:00 horas (hora local), con una duración de 24 horas por muestra.

3.2. Punto de muestreo

Las muestras de material particulado se recogieron en una cabina de monitorización de la calidad del aire ubicada de forma permanente en el campus de la Universidad Miguel Hernández de Elche (UMH), junto al edificio Alcudia ($38^{\circ}16' \text{ N}$; $0^{\circ}41' \text{ W}$; 93 m s.n.m.). Esta estación de fondo urbano se ubica en un espacio abierto, bien ventilado y con una influencia directa del tráfico rodado limitada a los desplazamientos de estudiantes y personal de la universidad. El punto de muestreo se encuentra a 1,5 km del centro urbano de Elche y la carretera más próxima está a 40 metros de distancia (Figura 1).

Los captadores empleados están ubicados en el tejado de la cabina, aproximadamente a 3 metros sobre el suelo.

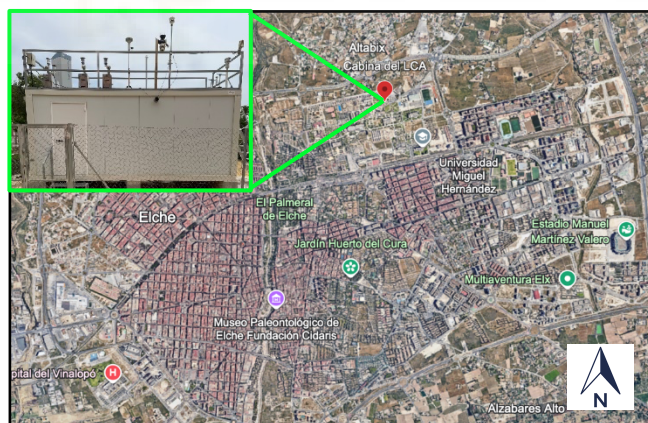


Figura 1. Ubicación del punto de muestreo.

3.3. Localización temporal del estudio

Las muestras de PM_{10} y PM_{100} se recogieron de forma simultánea tres veces por semana, incluyendo tanto días laborables como fines de semana y festivos. El periodo de muestreo se extendió desde el 26 de noviembre de 2023 hasta el 26 de noviembre de 2024, durante el cual se obtuvieron un total de 148 muestras de la fracción PM_{10} y 145 de PM_{100} .

3.4. Análisis

Tras la recogida de las muestras, el procedimiento se estructuró en tres fases principales. En primer lugar, se realizó la determinación gravimétrica de la concentración atmosférica diaria de PM_{10} . A continuación, se llevó a cabo la caracterización química de las partículas mediante diversas técnicas analíticas. Finalmente, se aplicó el modelo multivariante PMF para analizar los datos obtenidos e identificar las fuentes emisoras de material particulado.

3.4.1. Análisis gravimétrico

La determinación gravimétrica de la concentración de partículas PM_1 y PM_{10} se realizó siguiendo los criterios establecidos por la norma UNE-EN 12341:2015, reconocida como método de referencia por la Directiva 2008/50/CE. Los filtros se acondicionaron durante mínimo 24 horas en una sala con temperatura controlada (19–21 °C) y una humedad relativa entre el 45 y el 50 %, a fin de estabilizar su contenido de humedad. Se emplearon filtros de microfibra de cuarzo de 47 mm de diámetro, que fueron pesados antes y después del muestreo con una balanza analítica de precisión (*Ohaus Analytical Plus* AP250D, sensibilidad de 10 µg). Cada filtro fue pesado por cuadruplicado con un tiempo mínimo entre pesadas de 24 horas, determinando la masa final como la media de las mediciones. Finalmente, la concentración de material particulado en el aire ($\mu g \cdot m^{-3}$) se calculó dividiendo la masa de partículas retenidas en el filtro por el volumen total de aire muestreado cada día.

3.4.2. Fluorescencia de rayos-X por dispersión de energía

La composición elemental de las muestras se analizó mediante Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Energía (ED-XRF) (Figura 2), utilizando un espectrómetro *ARL Quant'X* de *Thermo Fisher Scientific*. Esta técnica se basa en la excitación de los átomos presentes en la muestra mediante rayos X, lo que provoca la emisión de radiación fluorescente característica de cada elemento al retornar a su estado fundamental. El análisis cualitativo se realiza identificando la energía de los fotones emitidos, mientras que el análisis cuantitativo se obtiene midiendo su intensidad. El equipo determina las concentraciones elementales (Na, Mg, Al, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu y Zn) a partir del área de los picos espectrales, previamente calibrados para establecer la relación entre área y concentración (Chiari *et al.*, 2018).



Figura 2. Espectrómetro de ED-XRF.

En la Tabla 1 se muestran los límites de detección (LDs) del espectrómetro de ED-XRF para cada uno de los elementos que se incluyeron en la matriz de entrada al modelo PMF.

Tabla 1. Límites de detección ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) del análisis por ED-XRF.

S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
23,37	13,1	2,9	6,13	0,018	9,5	12,4	12,9	0,14	22	23	32

Por último, se obtiene la concentración de cada elemento en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ con la siguiente fórmula:

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

donde:

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

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

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

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

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

3.4.3. Análisis termo-óptico por transmisión

La cuantificación de carbono orgánico (OC) y carbono elemental (EC) se realizó mediante un analizador termo-óptico por transmisión (TOT) de *Sunset Laboratory Inc.* (Figura 3), aplicando el protocolo EUSAAR_2 (Cavalli *et al.*, 2010). A partir de cada filtro se recortó un fragmento de 1,5 cm², que fue colocado en el horno de cuarzo del equipo. El análisis se desarrolla en dos fases diferenciadas.

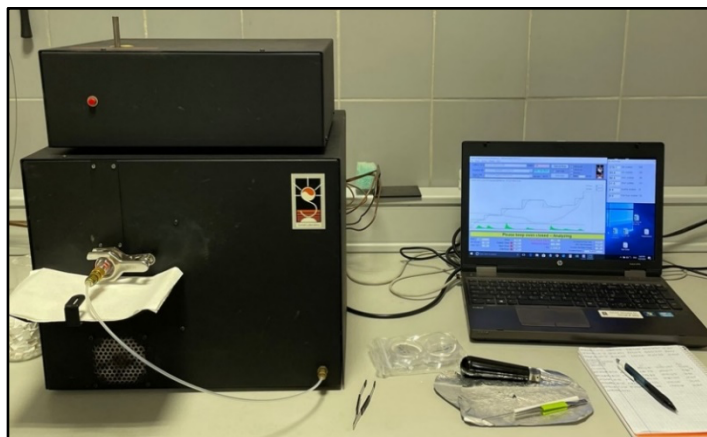


Figura 3. Analizador TOT.

En la primera fase, bajo atmósfera inerte de helio (He), el aumento gradual de temperatura provoca la desorción de compuestos orgánicos volátiles. Parte del OC puede pirolizarse, generando carbono pirolizado, lo cual se traduce en una disminución de la transmitancia del filtro. En esta etapa, el OC desorbido se oxida catalíticamente a CO₂, que se reduce posteriormente a CH₄ y es cuantificado mediante un detector de ionización de llama (*Flame Ionisation Detector*, FID).

En la segunda fase, se introduce una atmósfera oxidante compuesta por helio con un 2 % de oxígeno. Conforme se incrementa la temperatura, se oxidan primero el OC pirolizado y después el EC. La transmitancia, monitorizada mediante un láser de 680 nm, aumenta progresivamente hasta igualar el valor inicial, momento que el sistema define como *split point* y que permite diferenciar entre ambas fracciones. El carbono oxidado se convierte nuevamente en CO₂, reducido a CH₄ y medido por el FID. Este procedimiento permite distinguir con precisión entre OC total (OC directo más OC pirolizado) y EC, proporcionando datos fiables sobre la fracción carbonosa del material particulado atmosférico.

Los límites de detección de esta técnica son de 0,05 µg·m⁻³ tanto para EC y el OC (Birch y Cary, 1996).

Finalmente, la concentración atmosférica ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de OC y EC se determina mediante las siguientes ecuaciones:

$$C_{\text{OC}} = \left(\frac{([\text{OC}]_{\text{m}} - [\text{OC}]_{\text{b}}) \cdot A_{\text{m}}}{V_{\text{aire}}} \right) \quad (2)$$

$$C_{\text{EC}} = \left(\frac{[\text{EC}]_{\text{m}} \cdot A_{\text{m}}}{V_{\text{aire}}} \right) \quad (3)$$

donde:

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

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

A_{m} : área de la mancha de partículas captadas sobre el filtro en cm^2 .

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

3.4.4. Análisis por cromatografía iónica

Para la determinación de iones solubles en agua, se extrajo una porción de $4,34 \text{ cm}^2$ (un cuarto de filtro de 47 mm de diámetro) de cada muestra. Esta se introdujo en un tubo con 6,5 mL de agua ultrapura (Milli-Q) y fue sometida a ultrasonidos durante un total de 45 minutos. Tras la extracción, el extracto de cada muestra fue filtrado con un filtro de jeringa de nylon de $0,45 \mu\text{m}$ para eliminar posibles residuos sólidos y se repartió en tres viales: uno para el análisis de cationes; otro para el análisis de aniones y el último, para el análisis de carbono orgánico hidrosoluble (*Water-Soluble Organic Carbon*, WSOC). El análisis se realizó mediante cromatografía iónica, utilizando dos sistemas diferenciados: los aniones (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) se cuantificaron en un cromatógrafo *Dionex Aquion* (*Thermo Fisher Scientific*) equipado con una columna AS11-HC ($4 \times 250 \text{ mm}$) (Figura 4), empleando NaOH 15 mM como eluyente a un flujo de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; mientras que los cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y NH_4^+) se analizaron con un equipo *Dionex ICS-1100* provisto de una columna CS12A ($4 \times 250 \text{ mm}$), utilizando ácido metanosulfónico 20 mM como eluyente con un flujo de $0,9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

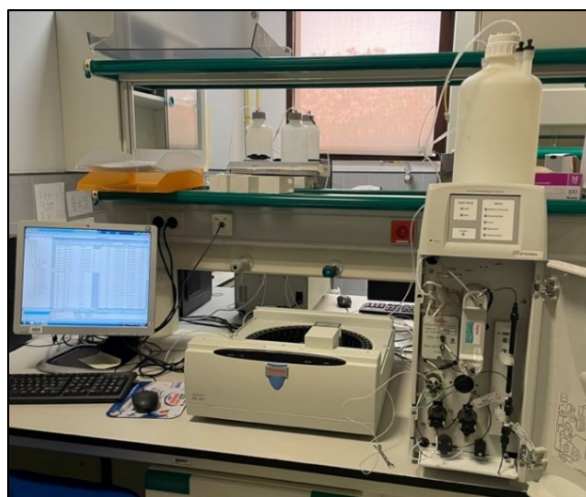


Figura 4. Cromatógrafo iónico Dionex ICS-1100.

Los límites de detección para esta técnica se calcularon a partir de los resultados de los análisis de filtros blancos (filtros de fibra de cuarzo que no se utilizaron para el muestreo de aerosol). El LD para cada ion se definió como tres veces la desviación estándar de la concentración de ese ion en los blancos. En la Tabla 2 se incluyen los LDs de esta técnica analítica.

Tabla 2. Límites de detección ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) del análisis por cromatografía iónica.

Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
0,026	0,012	0,023	0,003	0,014	0,036	0,058	0,065	0,001

El cálculo de las concentraciones atmosféricas de los iones se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$C_{\text{ion}} = ([\text{ion}]_{\text{m}} - [\text{ion}]_{\text{b}}) \cdot \frac{V_{\text{ext}} \cdot A_{\text{f}}}{A_{\text{a}} \cdot V_{\text{aire}}} \quad (4)$$

donde:

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

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

$[\text{ion}]_{\text{b}}$: la concentración del ion presente en el filtro, resultante del promedio de los filtros blancos analizados, en $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

V_{ext} : el volumen de extracción utilizado en el análisis, en este caso 3 mL.

A_{f} : el área total del filtro ($17,35 \text{ cm}^2$).

A_{a} : el área del filtro analizada ($4,34 \text{ cm}^2$).

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

3.4.5. Métodos estadísticos

3.4.5.1. Modelo multivariante

Las técnicas estadísticas multivariante se emplean frecuentemente en estudios ambientales debido a su utilidad para analizar grandes volúmenes de datos que contienen múltiples variables (Mostert *et al.*, 2010). Estas herramientas permiten reducir la complejidad de los conjuntos de datos, a la vez que facilitan la identificación de patrones y relaciones entre variables (Comero, 2012). En el contexto del análisis de material particulado, su aplicación más habitual se da en los denominados modelos de receptor, que permiten identificar y cuantificar las fuentes de emisión a partir de la composición química medida en el lugar de muestreo (Hopke, 2003). A diferencia de los modelos de dispersión, que parten de la fuente, los modelos de receptor trabajan desde el punto de impacto, con el objetivo de reconstruir el origen de las partículas analizadas.

3.4.5.2. Modelo de receptor

Los modelos de receptor permiten simplificar matrices de datos complejas, transformándolas en otras de menor tamaño con el fin de extraer información oculta en los datos originales y explicar la variabilidad observada en los parámetros analizados (Comero *et al.*, 2009).

Su fundamento se basa en la aplicación de la ecuación de balance de masas químico (Ec. 6; Watson *et al.*, 2008):

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p f_{ik} \cdot g_{kj} + e_{ij} \quad (6)$$

donde:

x_{ij} : es la concentración del analito i ($i = 1, \dots, m$) en la muestra j ($j = 1, \dots, n$).

f_{ik} : es la concentración del analito i en el perfil de la fuente k ($k = 1, \dots, p$).

g_{kj} : es la concentración de PM que aporta la fuente k a la muestra j .

e_{ij} : representa los residuos, es decir, la diferencia entre la concentración medida y la cantidad modelada de i .

3.4.5.3. Modelo PMF

El modelo de Factorización de Matrices Positivas (*Positive Matrix Factorization*, PMF) tiene como finalidad resolver la ecuación 6 del balance de masas para determinar tanto los perfiles químicos característicos de cada fuente emisora como su contribución en términos de concentración a cada muestra analizada. Dado que la ecuación puede admitir múltiples soluciones

matemáticamente válidas (incluso manteniendo fijos los criterios de partida del modelo), es el investigador quien, basándose en su criterio y conocimientos sobre contaminación atmosférica, debe realizar distintas simulaciones y seleccionar la solución que mejor represente las condiciones reales del estudio.

El modelo PMF, desarrollado por Paatero y Tapper (1994), constituye una técnica avanzada de análisis factorial que se distingue de otros métodos multivariantes por dos características fundamentales: primero, asigna a cada dato de entrada (es decir, cada concentración medida) un peso en función de su incertidumbre asociada; segundo, aplica restricciones de no negatividad tanto a los perfiles químicos obtenidos como a sus contribuciones temporales. Estas condiciones permiten generar resultados más coherentes y físicamente interpretables. El funcionamiento del modelo se fundamenta en el principio del Balance de Masas Químico y se describe mediante la ecuación 7.

$$X = G \cdot F + E \quad (7)$$

donde:

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

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

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

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

El modelo PMF resuelve la Ecuación 7 mediante un ajuste de mínimos cuadrados ponderado, que ajusta iterativamente las matrices de perfil de fuentes (F) y de contribuciones temporales (G) con el fin de minimizar una función objetivo Q, es decir la diferencia entre lo medido y lo modelado. Esta función se describe de forma simplificada en la ecuación 8, definida por Paatero (1997):

$$Q(E) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (8)$$

donde:

$Q(E)$: es la función a minimizar.

e_{ij} : representa los residuos (diferencia entre la cantidad modelada, y_{ij} , y la medida, x_{ij})

σ_{ij} : es la incertidumbre asociada a cada concentración medida (x_{ij}).

a) Resolución del algoritmo

Al incorporar las matrices de datos observados (X) y sus incertidumbres (σ_{ij}), el modelo calcula las matrices de contribuciones temporales (G) y perfiles de fuente (F) según la Ecuación 7. Luego, se obtienen los residuos (e_{ij}) como la diferencia entre valores observados y estimados. Estos residuos y las incertidumbres se usan para evaluar la función objetivo $Q(E)$ (Ecuación 8), que mide la calidad del ajuste. El modelo busca minimizar $Q(E)$ mediante iteraciones hasta encontrar el mejor ajuste posible.

b) Matrices de entrada

En este estudio se empleó el software PMF 5.0 desarrollado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) para realizar el análisis de fuentes de PM_{10} y PM_1 . Para la aplicación del modelo, se introdujeron dos matrices de entrada: una que contiene las concentraciones de los compuestos obtenidas a partir del análisis de las muestras, y otra que recoge las incertidumbres asociadas a cada uno de estos valores.

b.1.) Matrices de concentraciones

La matriz de datos correspondiente a PM_1 está compuesta por 148 muestras (filas) y 25 variables (columnas), que incluyen la concentración de PM_1 y de 24 especies químicas expresadas en $\mu g \cdot m^{-3}$. Por su parte, la matriz de PM_{10} contiene 145 muestras y el mismo número de variables.

Del total de 293 muestras recopiladas durante el periodo de estudio, se excluyeron 6 muestras afectadas por intensas intrusiones saharianas, con el fin de minimizar posibles interferencias y garantizar una evaluación más precisa de las fuentes locales y regionales.

Dado que el modelo PMF no admite valores nulos en la matriz de concentración, aquellos valores inferiores al límite de detección (MDL) de cada técnica analítica fueron sustituidos por la mitad de dicho valor, siguiendo el procedimiento habitual en este tipo de análisis (Polissar *et al.*, 1998; Zabalza *et al.*, 2006).

b.2) Matrices de incertidumbre

La matriz de incertidumbres presenta la misma estructura que la matriz de concentraciones, es decir, mismo número de filas y columnas. Las incertidumbres asociadas a cada valor de concentración fueron estimadas aplicando las ecuaciones 9, 10 y 11 propuestas por Polissar *et al.*, 1998. Estas ecuaciones establecen un criterio para asignar mayor incertidumbre a los valores inferiores al LD o próximos a este, y menor cuanto más por encima estén de este valor.

$$\sigma_{(x_{ij} < LD_j)} = x_{ij} + \frac{2}{3}(LD_j) \quad (9)$$

$$\sigma_{\{DL_j < x_{ij} < 3(LD_j)\}} = 0.2x_{ij} + \frac{2}{3}(LD_j) \quad (10)$$

$$\sigma_{\{x_{ij} > 3(LD_j)\}} = 0.1x_{ij} + \frac{2}{3}(LD_j) \quad (11)$$

donde:

LD_j : es el límite de detección de la especie j .

c) Ratio señal/ruido

La ratio señal/ruido (S/N) en el modelo PMF se usa para evaluar la calidad de las variables, clasificándolas según su nivel de ruido (Paatero y Hopke, 2003). Las especies se agrupan como Strong ($S/N > 2$), Weak ($0.2 < S/N < 2$) y Bad ($S/N < 0.2$). En el modelo, las incertidumbres se mantienen para Strong, se triplican para Weak y las Bad se excluyen del ajuste, permitiendo así depurar la matriz y descartar especies poco fiables (Comero *et al.*, 2009). La clasificación de especies con las que se han obtenido la solución óptima de identificación de fuentes se indica en las Tabla 3 y 4 para PM_1 y PM_{10} respectivamente.

Tabla 3. Clasificación de las especies químicas en función de la ratio S/N para PM_1 .

Categoría	Especies químicas
<i>Strong</i>	PM_1 , NH_4^+ , K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , EC, Ca.
<i>Weak</i>	Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , $C_2O_4^{2-}$, OC, Fe.
<i>Bad</i>	Ca^{2+} , CO_3^{2-} , S, Cl, K, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn.

Tabla 4. Clasificación de las especies químicas en función de la ratio S/N para PM_{10} .

Categoría	Especies químicas
<i>Strong</i>	PM_{10} , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , OC, EC, K, Ca, Ti, Fe.
<i>Weak</i>	$C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} .
<i>Bad</i>	K^+ , Ca^{2+} , S, Cl, V, Cr, Mn, Ni, Cu y Zn.

d) Determinación de la solución óptima

Un paso clave para obtener la solución óptima en PMF es la elección del número adecuado de factores, que representan fuentes o tipos de aerosoles. Se parte de un número reducido de factores, aumentando progresivamente hasta lograr una solución físicamente coherente. En este estudio, se probaron entre cuatro y ocho factores, observándose que menos de cinco generan perfiles mezclados y un exceso fragmenta las fuentes. Tras seleccionar el número óptimo, se evalúa la ambigüedad rotacional (test DISP) y se aplican restricciones. La validez de la solución se comprueba mediante los métodos de diagnóstico gráfico, *Bootstrap* y *Displacement*.

d.1) Ambigüedad rotacional

Una limitación del modelo PMF es la ambigüedad rotacional, que impide una solución única para un número fijo de factores. Esta se explora ajustando el parámetro FPEAK para evaluar soluciones con mayor coherencia físico-química. También se pueden aplicar restricciones a priori, como fijar contribuciones o forzar proporciones, aunque esto aumenta la función objetivo $Q(E)$; se recomienda que el aumento no supere el 10 % para equilibrar validez física y estabilidad estadística (Comero et al., 2009).

c) Método de diagnóstico gráfico (G-space plots)

El método gráfico G-space permite evaluar la adecuación de la rotación en el modelo PMF, bajo la premisa de que las fuentes identificadas deben ser independientes (Paatero et al., 2005). Al graficar las contribuciones temporales de dos fuentes, la proximidad de los puntos a los ejes indica independencia; si se observa una desviación significativa, sugiere correlación entre factores y una rotación subóptima (Comero et al., 2009).

d) Estabilidad de la solución: *Bootstrap* y *Displacement*

El procedimiento *Bootstrap* es una herramienta de validación que evalúa principalmente los errores aleatorios y, en menor medida, la ambigüedad rotacional en el modelo PMF, verificando la reproducibilidad de los factores en múltiples ajustes (Paatero et al., 2005). Un factor se considera inestable si su porcentaje de intercambio supera el 20 %. Por otro lado, el análisis *Displacement* (DISP) examina la ambigüedad rotacional evaluando la estabilidad de los perfiles ante desplazamientos controlados, calificando la solución como inestable si el aumento en la función Q es mayor al 1 %, además de brindar información sobre la estimación de incertidumbres y la selección del número de factores (Comero et al., 2009).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. PM y composición química

Se presenta en la Tabla 5 un resumen estadístico de las concentraciones de PM₁ y PM₁₀ y de sus respectivas composiciones químicas durante el periodo de estudio (26/11/23-26-11/24).

Tabla 5. Valores promedio (Prom.), desviaciones estándar (D.e.), valores máximos y mínimos y porcentajes de muestras por encima del LD para PM₁ y PM₁₀ y las especies químicas introducidas en PMF.

	PM ₁					PM ₁₀				
	Prom.	D. e.	Máx.	Mín.	> LD (%)	Prom.	D. e.	Máx.	Mín.	> LD (%)
PM (µg·m⁻³)	6,36	3,66	28,63	0,73	100	18,86	9,81	62,50	2,17	100
Na⁺	0,08	0,06	0,61	0,02	92	0,81	0,60	3,13	0,09	100
NH₄⁺	0,32	0,23	1,35	0,02	100	0,14	0,17	1,49	0,01	100
K⁺	0,14	0,10	0,62	0,02	99	0,18	0,11	0,66	0,03	100
Mg²⁺	0,005	0,004	0,03	0,0001	70	0,11	0,08	0,34	0,01	100
Cl⁻	0,07	0,04	0,31	0,02	84	0,63	0,71	4,43	0,07	100
NO₃⁻	0,28	0,38	3,73	0,07	100	1,63	1,11	7,80	0,22	100
SO₄²⁻	0,95	0,57	3,33	0,22	100	1,30	0,77	4,53	0,25	100
C₂O₄²⁻	0,07	0,03	0,19	0,01	100	0,13	0,07	0,37	0,02	100
CO₃²⁻	0,09	0,13	0,68	0,001	68	1,76	1,16	5,46	0,002	100
OC	3,10	1,37	10,84	1,60	100	3,90	1,62	12,34	1,78	100
EC	0,40	0,33	1,75	0,07	100	0,46	0,34	1,70	0,03	100
Ca (ng·m⁻³)	65	63	471	6	97	1156	734	4065	104	97
Ti	2	3	18	0,01	70	22	29	218	1	97
V	3	1	6	2	16	5	4	26	2	100
Cr	8	5	21	3	11	11	4	30	4	100
Mn	7	2	11	4	18	15	10	56	6	100
Fe	17	15	73	0,1	96	232	204	1395	21	97
Ni	7	1	9	6	16	7	1	10	6	98
Cu	8	3	14	6	5	9	3	17	6	100
Zn	12	5	37	4	54%	15	8	49	7	100

Las concentraciones promedio durante el periodo de estudio fueron de $6,36 \pm 3,66 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para PM₁ y aproximadamente el triple para PM₁₀ ($18,86 \pm 9,81 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). El valor de PM₁₀ es aproximadamente la mitad del valor límite anual fijado por la Directiva 2008/50/CE ($40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), aunque supera ligeramente el valor límite recomendado por la OMS de $15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (WHO, 2021).

Por un lado, los niveles promedio de PM₁ registrados en este estudio son inferiores a los medidos en el centro urbano de Elche entre 2015 y 2018 ($9,9 \pm 3,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; Galindo et al., 2022; Anexo 1), Además, niveles superiores de PM₁ fueron observados en ciudades mucho más grandes como Varsovia ($11,1 \pm 3,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en verano y $17,4 \pm 8,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en invierno) e incluso en estaciones de fondo rural como la de Lecce, en el sureste de Italia ($17 \pm 6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Por otro lado, la concentración de PM_{10} en el campus de la UMH fue ligeramente inferior a las observada en el centro de Elche entre 2015 y 2018 ($21,6 \pm 6,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; Galindo et al., 2022; Anexo 1). Además, esta concentración promedio fue muy similar a las medidas en una estación de fondo rural del sureste ibérico durante la estación de mayor quema de biomasa ($20,2 \pm 10,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; Gómez-Sánchez et al., 2024) y en una estación de fondo urbano de Coimbra ($19,0 \pm 9,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ Pio et al., 2022).

Los principales componentes del PM_1 en el área de estudio fueron: OC (50 % del PM_1), SO_4^{2-} (15 % del PM_1), EC (6 % del PM_1), NH_4^+ (5 % del PM_1) y NO_3^- (4 % del PM_1). Respecto al PM_{10} , los constituyentes mayoritarios fueron: OC (21 % del PM_{10}), CO_3^{2-} (9 % del PM_{10}), NO_3^- (9 % del PM_{10}), SO_4^{2-} (7 % del PM_{10}), Ca (6 % del PM_{10}), Na^+ (4 % del PM_{10}) y Cl^- (3 % del PM_{10}).

Para la fracción PM_1 en el campus de Elche, las concentraciones promedio de OC fueron entre un 47 % y un 11 % inferiores a las registradas en Varsovia, Lecce y Elche centro. Las de EC fueron entre un 78 % y un 57 % inferiores a las de estas otras estaciones. Para sulfato, nitrato y amonio, los niveles en la universidad de Elche fueron entre un 30 % y un 90 % inferiores a las medidas en estas otras estaciones (Tabla 6, Anexo 1).

Por su parte, en la fracción PM_{10} , las concentraciones promedio en el campus de Elche de OC, EC, NO_3^- y SO_4^{2-} fueron también inferiores a las medidas en el centro urbano de Elche y en la estación rural de Lecce. Sin embargo, fueron ligeramente superiores a las de la estación rural de Benejama. Por último, la concentración promedio de Na^+ fue mayor en el campus de Elche que en el resto de estaciones mencionadas y las de Ca superaron a todas menos al centro urbano de la misma ciudad. Queda patente, por tanto, la menor influencia antropogénica y el mayor aporte natural (suelo y mar) a la fracción gruesa en el área de estudio, frente a otras estaciones del continente.

4.2. Fuentes de PM_1 y PM_{10}

En este apartado se presentan los perfiles químicos y la contribución temporal de cada una de las fuentes de material particulado identificadas mediante el modelo PMF. En las gráficas de los perfiles químicos, las barras indican la concentración relativa de cada especie química asociada a la fuente, mientras que las barras en color más oscuro destacan los compuestos utilizados como trazadores. Los cuadrados rojos representan el porcentaje de variación explicada, es decir, la proporción del total de cada compuesto cuya masa se atribuye a esa fuente concreta. Por otro lado, las gráficas de evolución temporal muestran cómo varió la contribución de cada fuente (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) a lo largo del periodo de muestreo.

Para la fracción PM_1 (Figura 6), se identificaron cinco fuentes principales, ordenadas según su aportación en el periodo de estudio: sulfato de amonio (47 %), tráfico rodado (36 %), quema de biomasa y nitrato de amonio (12 %), polvo mineral (3 %) y aerosol marino (2 %).

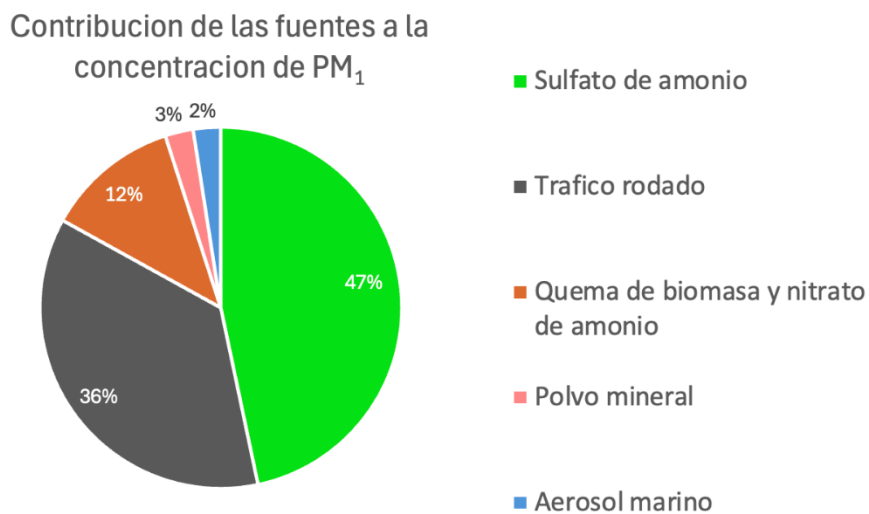


Figura 6. Porcentaje de las contribuciones de las fuentes a la fracción de PM_1 .

En el caso de PM_{10} (Figura 7), se determinaron seis fuentes, también ordenadas por su contribución: polvo local (20 %), combustión y nitrato de amonio (20 %), aerosol marino envejecido (19 %), aerosol marino fresco (15 %), sulfato de amonio (14 %) e intrusión sahariana (11 %).

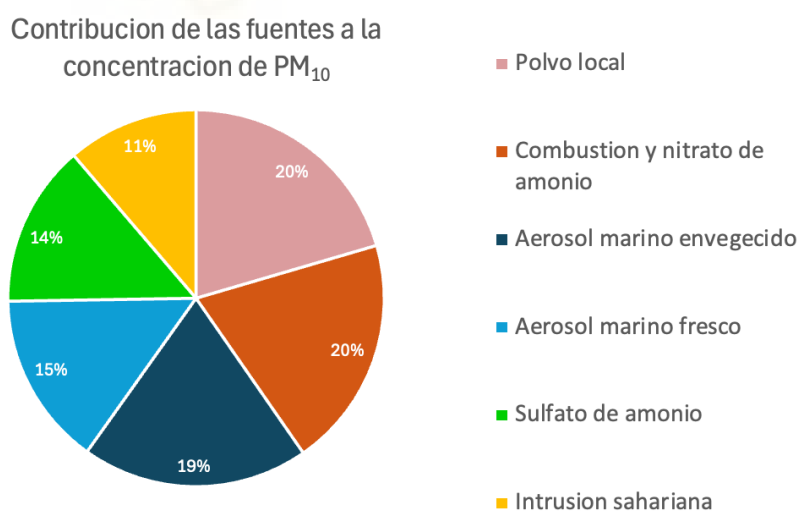


Figura 7. Porcentaje de las contribuciones de las fuentes a la fracción de PM_{10} .

A continuación, se presentan los perfiles químicos y la evolución temporal de las fuentes comunes a ambas fracciones, seguidas por aquellas específicas de cada fracción.

4.2.1. Fuentes comunes en PM₁ y PM₁₀

a) Sulfato de amonio

Esta fuente se caracteriza por la presencia predominante de sulfato (SO_4^{2-}) y amonio (NH_4^+) y contribuye un 47 % en la de PM₁ (Figura 8) y un 14 % en la de PM₁₀ (Figura 9). En particular, el amonio explica un elevado porcentaje de su variación en esta fuente, mientras que el sulfato también presenta una contribución significativa. La ratio másica entre SO_4^{2-} y NH_4^+ en esta fuente para PM₁ es de 2,62 y 2,41 en PM₁₀, valores que concuerdan con la relación estequiométrica del sulfato de amonio ($\approx 2,7$). Esta fuente tiene un posible origen regional, asociado al transporte de precursores gaseosos y a procesos de formación secundaria en la atmósfera.

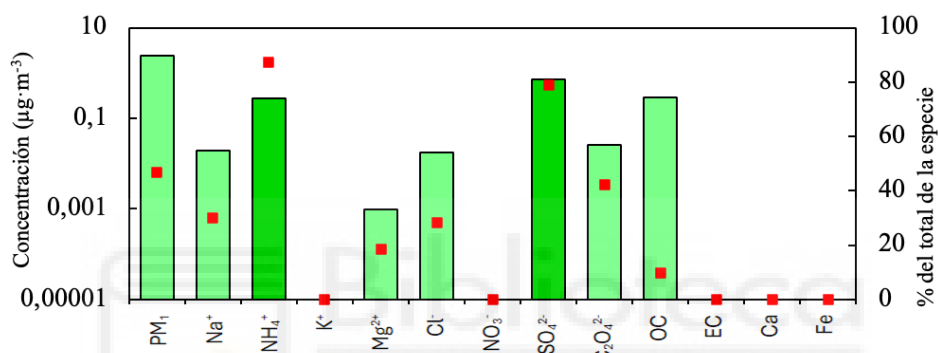


Figura 8. Perfil químico del sulfato de amonio en PM₁.

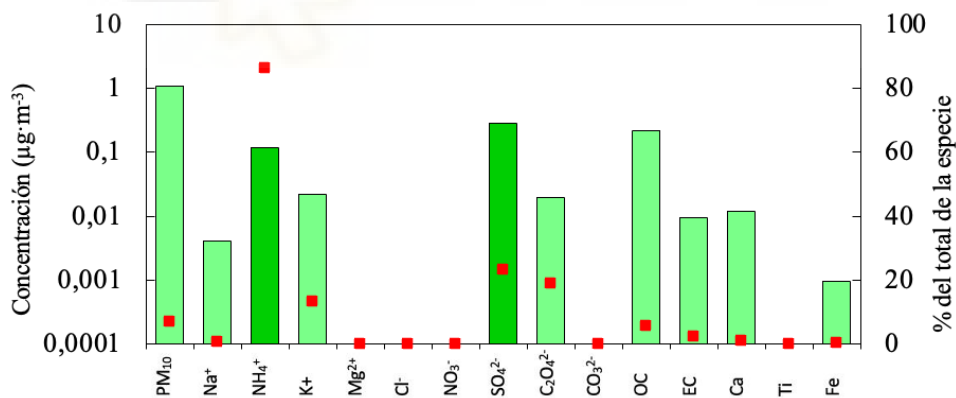


Figura 9. Perfil químico del sulfato de amonio en PM₁₀.

La evolución temporal del sulfato de amonio (Figura 10) muestra una fuerte concentración aislada en diciembre, aunque los valores más altos y sostenidos se registran entre los meses de junio y septiembre, coincidiendo con condiciones favorables para la actividad fotoquímica, como el incremento de la radiación solar. En contraste, entre enero y mayo las concentraciones se mantienen en niveles más bajos. Estos patrones estacionales pueden explicarse por la mayor formación secundaria de sulfato durante los meses cálidos, así como por la posición del punto

de muestreo respecto a la capa de mezcla atmosférica, que en verano favorece el transporte de contaminantes regionales.

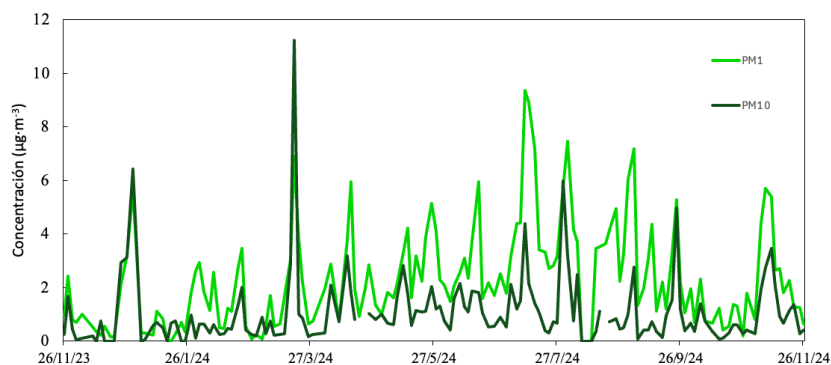


Figura 10. Contribución diaria del sulfato de amonio a los niveles de PM₁.

b) Combustión y nitrato de amonio

Esta fuente mixta representa la combinación de procesos de combustión, principalmente de biomasa, y la formación secundaria de nitrato de amonio. Sin embargo, es importante destacar que en la fracción PM₁₀ (Figura 12), el factor incluye dos fuentes de combustión distintas (quema de biomasa y tráfico rodado), mientras que en PM₁ (Figura 11) incluye exclusivamente lo emitido en la quema de madera y restos vegetales.

En la fracción PM₁, contribuye con un 12 %, mientras que en PM₁₀ alcanza una aportación del 20 % durante el periodo de estudio. Su perfil químico se caracteriza por la presencia conjunta de especies como NO₃⁻, OC, EC, y cationes como K⁺ y NH₄⁺. El carbono orgánico y el carbono elemental son trazadores típicos de la combustión incompleta de biomasa, especialmente en contextos residenciales o agrícolas (Saraga et al., 2019; Calvo et al., 2013). A su vez, la presencia de NO₃⁻ y NH₄⁺ refleja la formación de nitrato de amonio, compuesto secundario sensible a las condiciones térmicas, cuyo equilibrio depende de la disponibilidad de precursores gaseosos como el HNO₃ y el NH₃ (Galindo et al., 2008). La coexistencia de estos compuestos en ambas fracciones sugiere que esta fuente combina emisiones primarias procedentes de combustión con procesos atmosféricos secundarios.

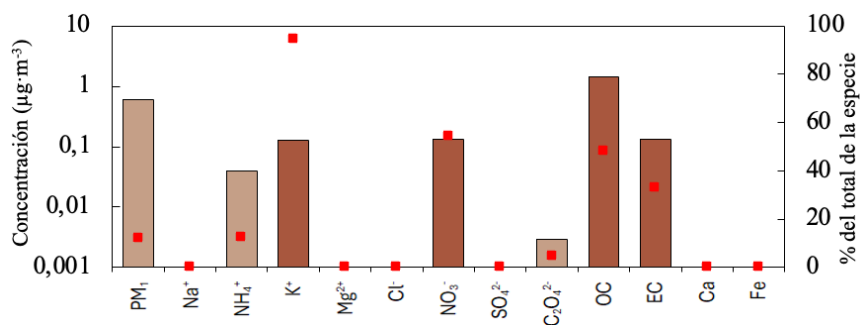


Figura 11. Perfil químico de la quema de biomasa y el nitrato de amonio en PM₁.

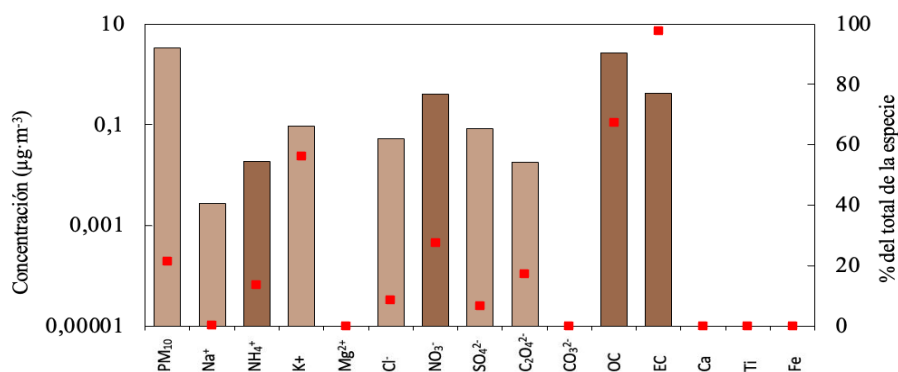


Figura 12. Perfil químico de la combustión y el nitrato de amonio en PM₁₀.

La contribución temporal (Figura 13) de esta fuente en ambas fracciones se concentra mayoritariamente en los meses fríos. En PM₁, las concentraciones más elevadas se registraron entre noviembre y principios de enero, destacando un pico significativo el 30 de diciembre de 2023. En PM₁₀ se observa un patrón similar, con máximos entre noviembre y finales de febrero. Este comportamiento estacional está asociado al uso doméstico de biomasa para calefacción y a la quema agrícola permitida en invierno en áreas rurales cercanas, en combinación con condiciones de baja dispersión atmosférica típicas de esta época del año. A partir de marzo, las concentraciones disminuyen gradualmente en ambas fracciones, coincidiendo con un aumento de temperaturas que favorece la descomposición térmica del nitrato de amonio y con la restricción estacional de quemas en la Comunidad Valenciana. Esta fuente, por tanto, refleja un claro carácter invernal, ligado tanto a las emisiones primarias de biomasa como a la estabilidad atmosférica que facilita la formación y acumulación de partículas secundarias.

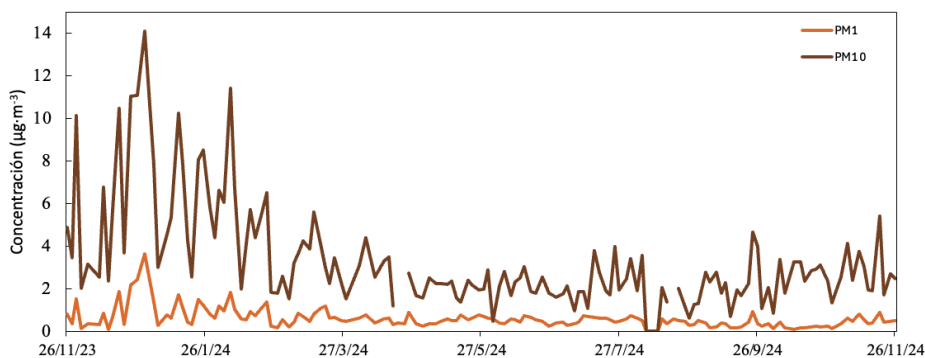


Figura 13. Contribución diaria de la combustión y el nitrato de amonio en PM₁₀.

c) Polvo mineral local

El material particulado de origen mineral constituye una fuente relevante en la atmósfera de Elche para la fracción gruesa (20 % del PM₁₀) (Figura 15), aunque marginal para la fracción fina (3 % del PM₁) (Figura 14). Este perfil está caracterizado por una marcada presencia de calcio

(Ca), hierro (Fe) y carbonato (CO_3^{2-}), elementos indicativos de la composición mineralógica del entorno, en particular de materiales como la caliza (CaCO_3), el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y diversos óxidos metálicos presentes en la corteza terrestre (Calvo et al., 2013). El carácter semiárido de la región, junto con la escasa cobertura vegetal y la baja pluviometría, favorece la erosión eólica del suelo y la resuspensión de partículas, incrementando su presencia en el aire. Aunque el origen de esta fuente es mayoritariamente natural, también puede verse intensificado por actividades antropogénicas como el tráfico rodado, los movimientos de tierra y transporte de materiales.

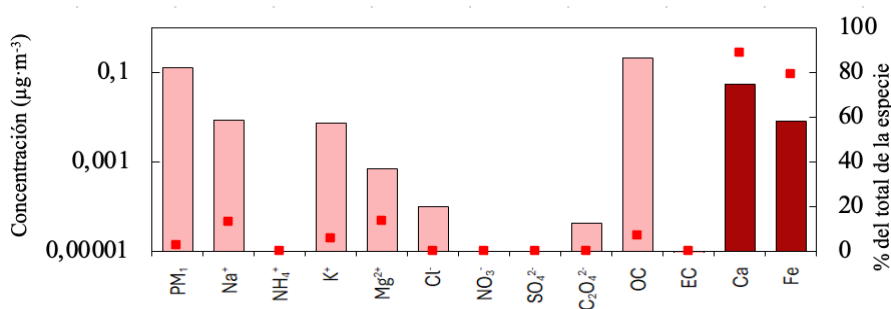


Figura 14. Perfil químico del polvo mineral en PM_{10} .

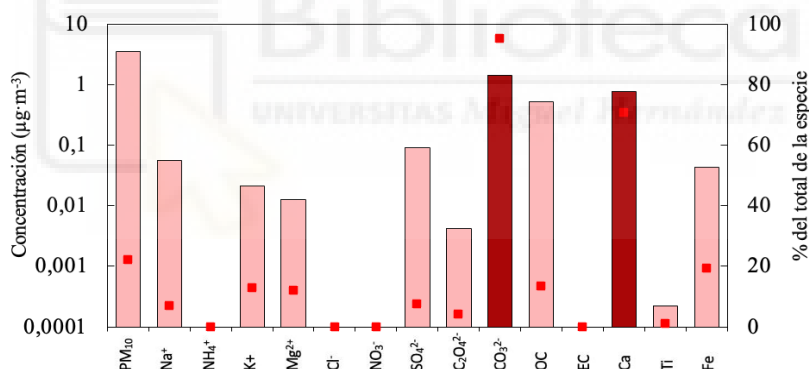


Figura 15. Perfil químico del polvo local en PM_{10} .

Desde el punto de vista temporal (Figura 16), esta fuente muestra una contribución persistente a lo largo del año, con episodios de alta concentración especialmente marcados en otoño e invierno que coinciden con días de elevada estabilidad atmosférica y baja dispersión de contaminantes.

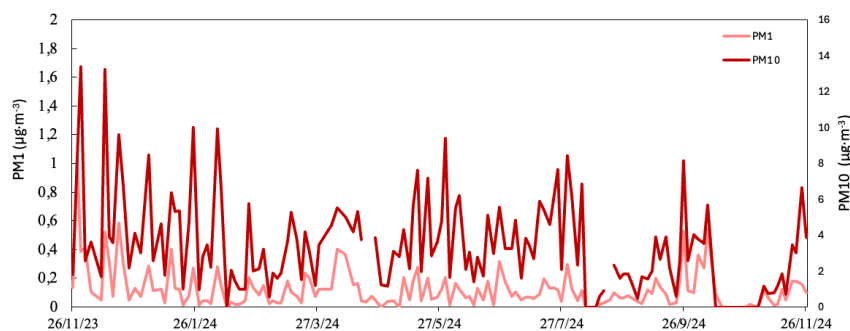


Figura 16. Contribución diaria de la Intrusión sahariana en PM₁₀.

4.2.2. Fuentes exclusivas de PM₁ y PM₁₀

a) Aerosol marino fresco (PM₁₀)

El aerosol marino fresco se identifica principalmente por la presencia de iones típicos del ambiente oceánico, como sodio (Na⁺), magnesio (Mg²⁺) y cloruro (Cl⁻), los cuales presentan una alta variación explicada en esta fuente. Estos compuestos reflejan una influencia directa del mar, sin transformaciones químicas significativas posteriores, lo que distingue a esta fuente del aerosol marino envejecido. Se trata, por tanto, de una fuente de carácter natural, asociada al arrastre de partículas desde la superficie marina debido a la acción del viento. La contribución media del aerosol marino fresco a la masa total de PM₁₀ durante el periodo analizado es del 15 % (Figura 17).

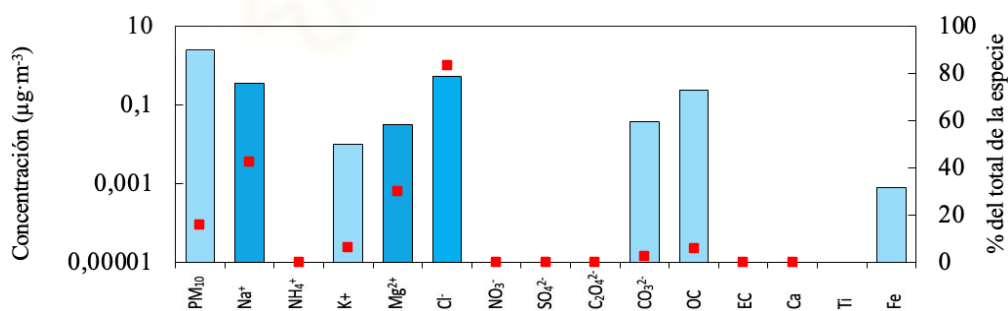


Figura 17. Perfil químico del aerosol marino fresco en PM₁₀.

En cuanto a su comportamiento temporal (Figura 18), esta fuente no presenta una variación estacional muy marcada, lo que indica un aporte de aerosol marino durante la mayor parte del año. Sin embargo, muestra su máxima contribución durante la primavera, especialmente entre los meses de marzo y mayo, donde se alcanza el pico más alto del año. Las concentraciones también se mantienen relativamente elevadas en verano, aunque ligeramente por debajo de las registradas en primavera. En cambio, los niveles más bajos se observan en otoño e invierno. Este patrón estacional se corresponde con el predominio de vientos marinos (del segundo cuadrante)

durante la primavera y el verano, que facilitan el transporte de partículas desde el mar hacia el punto de muestreo.

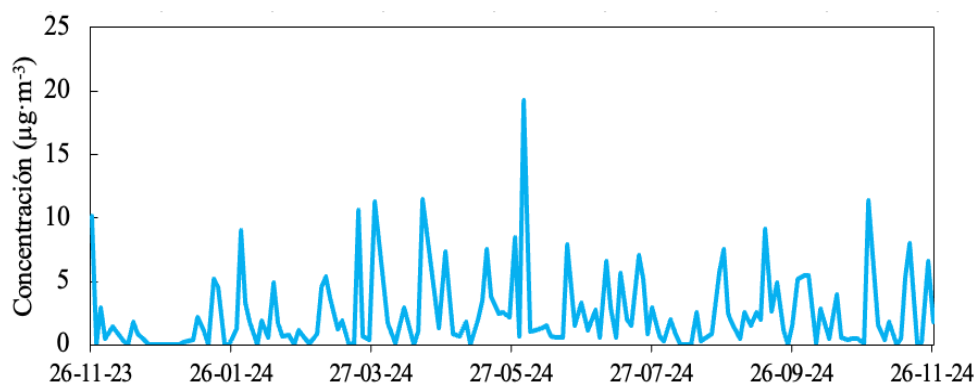


Figura 18. Contribución diaria del aerosol marino fresco en PM₁₀.

b) Aerosol marino envejecido (PM₁₀)

El aerosol marino envejecido se caracteriza por la presencia de especies químicas como Na⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ y NO₃⁻ (Figura 19), que actúan como trazadores claves en su identificación. Estas especies presentan una elevada variación explicada por este factor, indicando una transformación química del aerosol marino original tras su entrada en el continente, especialmente mediante procesos de sustitución iónica con ácidos atmosféricos como el HNO₃ y el H₂SO₄ (evidenciados por la ausencia de Cl⁻). Este tipo de aerosol proviene del océano, pero ha sufrido reacciones secundarias en la atmósfera, lo que justifica la presencia simultánea de compuestos típicos del mar y productos de transformación. La contribución media de esta fuente a la masa total de PM₁₀ es del 19 %.

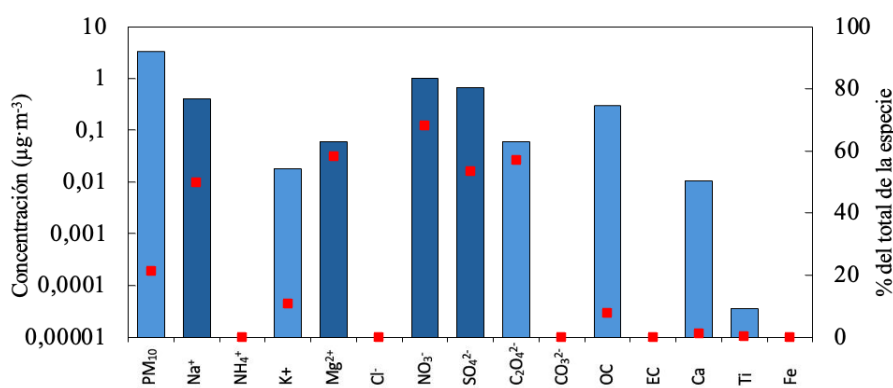


Figura 19. Perfil químico del aerosol marino envejecido en PM₁₀.

La contribución del aerosol marino (Figura 20) envejecido muestra una marcada estacionalidad, con máximos en verano y principios de septiembre debido al predominio del viento de levante.

Las concentraciones disminuyen entre septiembre y febrero, alcanzando sus mínimos en invierno, y aumentan progresivamente a partir de marzo. Este patrón responde a factores meteorológicos y a la mayor disponibilidad atmosférica de HNO_3 y H_2SO_4 , que facilitan la transformación del aerosol marino fresco en su forma envejecida.

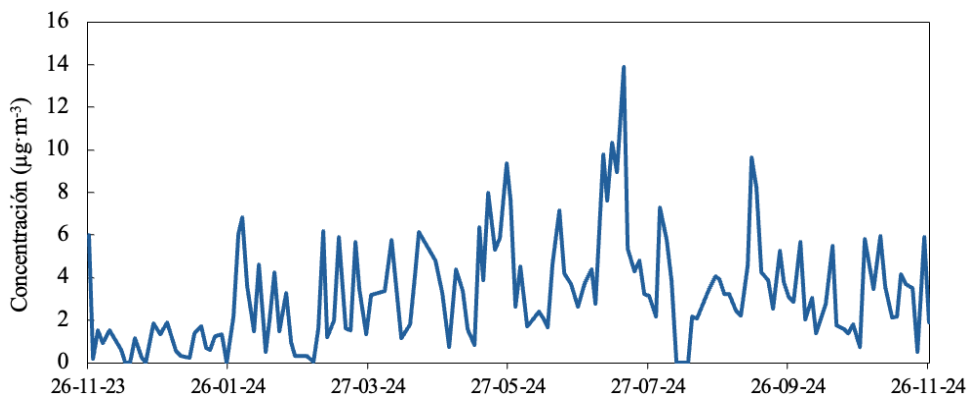


Figura 20. Contribución diaria del aerosol marino envejecido en PM_{10} .

c) Intrusión sahariana (PM_{10})

La intrusión sahariana representa una de las fuentes naturales más relevantes de material particulado en Elche, con un aporte medio de 11 % a la concentración de PM_{10} durante el periodo de estudio (Figura 21). Esta fuente se caracteriza por un perfil mineral típico, con altas concentraciones de titanio (Ti), trazador representativo del polvo sahariano (Galindo et al., 2018), además de contribuciones significativas de hierro y calcio. Estos elementos son abundantes en minerales arcillosos, óxidos metálicos y feldespatos, componentes habituales del polvo del Sáhara (Querol et al., 2012; Calvo et al., 2013). En condiciones meteorológicas favorables, estas masas de aire cargadas de partículas pueden recorrer grandes distancias, incrementando drásticamente la carga de PM_{10} en regiones mediterráneas. En este trabajo, los máximos puntuales de concentración coinciden con episodios confirmados de intrusión sahariana, destacando los días 30/11/2023, 12/12/2024, 14/01/2024, 08/02/2024, 23/03/2024, 06/04/2024, 08/09/2024, 06/10/2024, 29,10,2024 /05/11/2024 y 24/11/2024 señalados en la Figura 21.

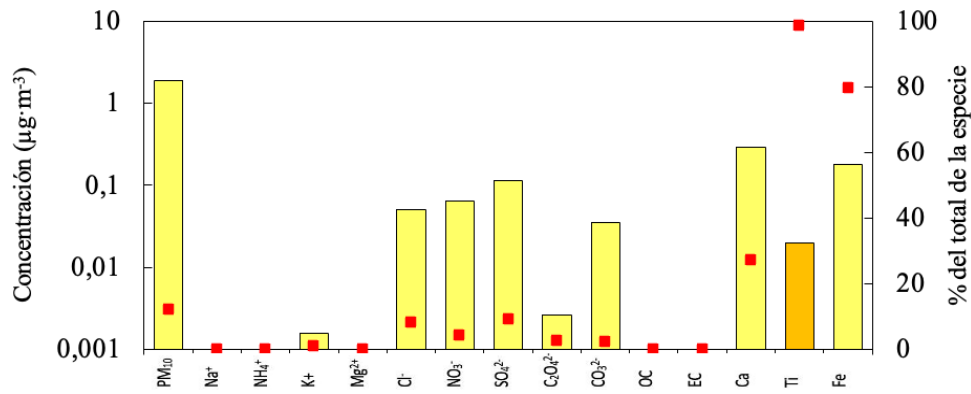


Figura 21. Perfil químico de la Intrusión sahariana en PM₁₀.

La contribución temporal del polvo sahariano se manifiesta de forma intermitente a lo largo del año (Figura 22), con picos muy marcados en los meses de otoño e invierno (noviembre y mediados de febrero). Estas estaciones concentran la mayoría de los eventos de intrusión en el periodo analizado, como reflejan las fechas anteriormente citadas. A partir de primavera y durante el verano, las concentraciones descienden notablemente, aunque pueden producirse intrusiones aisladas. Este patrón responde a la variabilidad natural del transporte de masas de aire sahariano, el cual depende de las condiciones sinópticas y de la altitud de la capa de mezcla atmosférica.

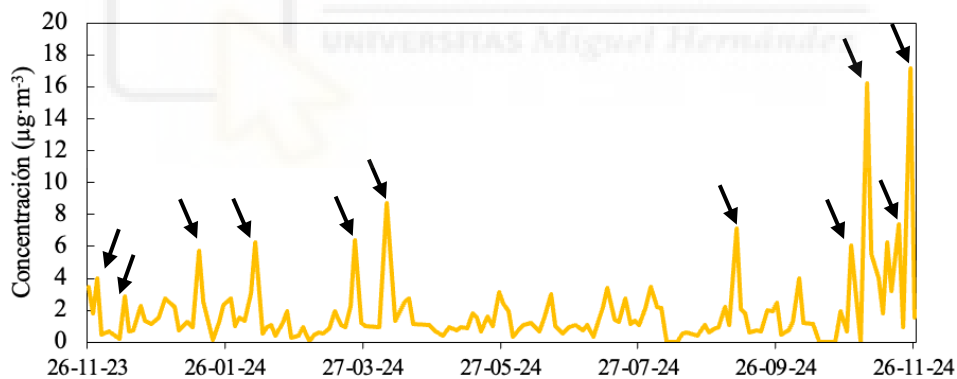


Figura 22. Perfil químico del polvo mineral en PM₁₀.

d) Aerosol marino (PM₁)

Este perfil (Figura 23) corresponde a una mezcla de aerosol marino fresco y envejecido, cuya distinción específica no ha sido posible en la fracción PM₁ dado su menor contribución a la fracción submicrométrica. Su composición combina trazadores típicos del ambiente oceánico como Na⁺, Mg²⁺ y Cl⁻, junto con especies secundarias como SO₄²⁻ y NO₃⁻, indicativas de transformación atmosférica tras su entrada en el continente. Dado que ambas fuentes han sido previamente descritas para PM₁₀, en este caso se asume que comparten el mismo origen natural

y mecanismos de transporte, con una influencia relevante del viento marino y de los procesos de sustitución iónica con HNO_3 y H_2SO_4 .

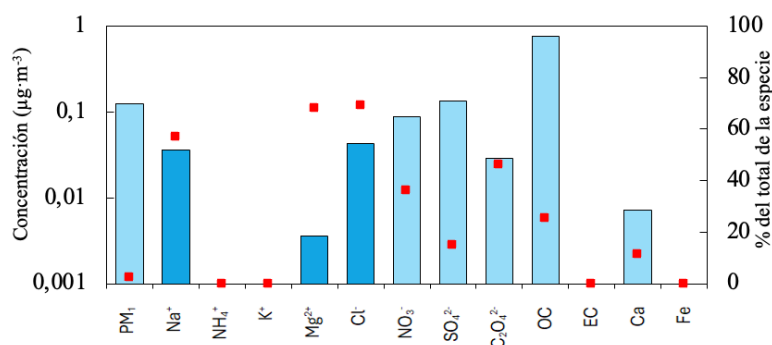


Figura 23. Perfil químico del aerosol marino en PM_{10} .

e) Tráfico rodado (PM_{10})

La fuente asociada al tráfico rodado representa una fracción relevante de la masa de PM_{10} , con un aporte medio del 36 % durante el periodo de estudio (Figura 24).

Su principal trazador es el carbono elemental (EC), compuesto típicamente emitido por los tubos de escape de los vehículos diésel. Aunque en este caso no se detectaron metales relacionados con el desgaste de frenos o neumáticos, el EC constituye un marcador robusto del tránsito urbano, especialmente en entornos con una elevada densidad de circulación. Este tipo de emisiones se considera una fuente primaria de partículas finas, generadas principalmente por combustión incompleta en motores de combustión interna. Es por este motivo, que en la fracción PM_{10} sí ha podido distinguirse entre las dos grandes fuentes de combustión: tráfico rodado y quema de biomasa.

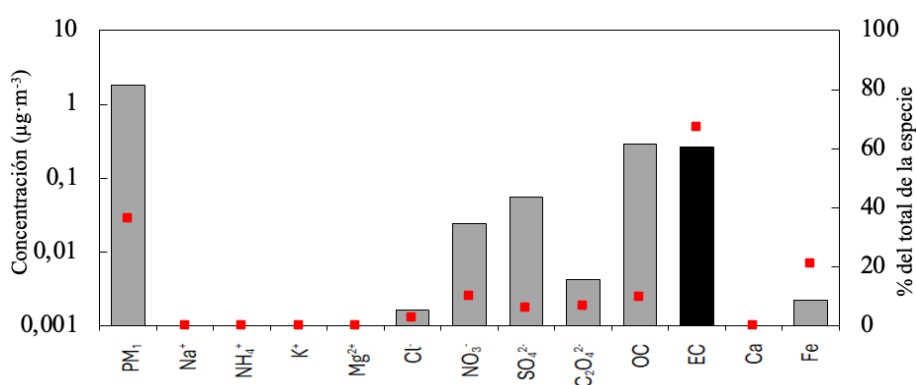


Figura 24. Perfil químico del tráfico rodado en PM_{10} .

La evolución temporal de esta fuente (Figura 25) muestra una clara estacionalidad, con máximos de concentración durante los meses de invierno (noviembre a mediados de febrero), que

coinciden con condiciones meteorológicas más estables y frecuentes episodios de inversión térmica. El valor más alto se registró el 30 de noviembre. A partir de la segunda mitad de febrero, las concentraciones disminuyen progresivamente, manteniéndose bajas durante primavera y verano. Este patrón refleja tanto la reducción en el volumen de tráfico durante los meses vacacionales como la mayor actividad convectiva de la atmósfera durante la época estival, que favorecen la dispersión de contaminantes y reducen la acumulación de partículas en la capa de mezcla.

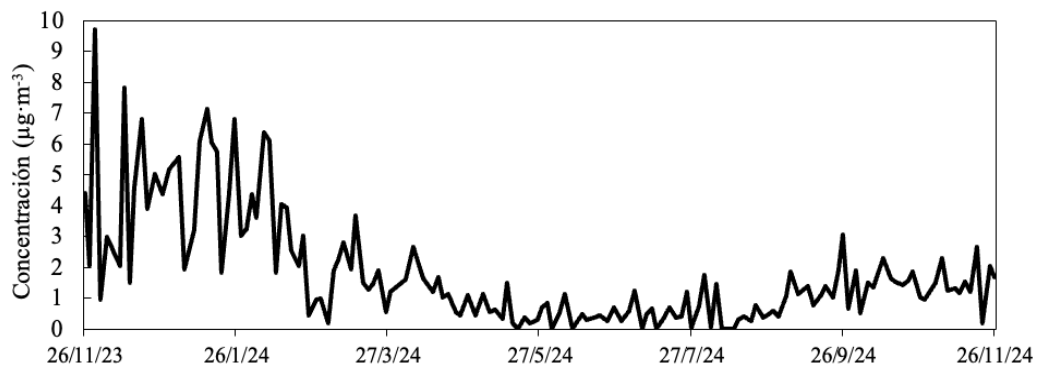


Figura 25. Contribución diaria del tráfico rodado en PM_{10} .



5. CONCLUSIONES

Este estudio ha comparado los niveles y la composición química de PM_1 y PM_{10} en una estación de fondo urbano, poniendo de manifiesto diferencias notables en sus perfiles y fuentes.

- La concentración promedio en PM_1 fue de $6,36 \pm 3,66 \mu g \cdot m^{-3}$ y para PM_{10} de $18,86 \pm 9,81 \mu g \cdot m^{-3}$ en el punto de muestro durante el estudio.
- Se han identificado cinco fuentes principales para PM_1 entre las que predominan el sulfato de amonio y las emisiones del tráfico, lo que refleja una fuerte influencia de la combustión y procesos secundarios.
- En PM_{10} se han identificado 6 fuentes, entre las que destacan la resuspensión de polvo mineral local, las fuentes de combustión y el aerosol marino envejecido.
- El análisis temporal reveló una clara estacionalidad en el aporte de las fuentes ligado a la meteorología.
- En invierno, las concentraciones de PM fueron más altas debido a la estabilidad atmosférica y al aumento de emisiones por fuentes de combustión como la quema de biomasa.
- En primavera y verano ganan importancia los aerosoles secundarios, debido a la mayor actividad fotoquímica y mayor transporte a escala regional.

6. PROYECCIÓN FUTURA

El presente trabajo sienta las bases para investigaciones futuras sobre la caracterización y origen del material particulado atmosférico en entornos urbanos. Algunas líneas de trabajo a desarrollar podrían incluir:

- Ampliación del estudio a otras estaciones representativas, como zonas rurales o industriales, para establecer comparaciones más amplias.
- Seguimiento de tendencias temporales mediante campañas varios años, que permitan evaluar el efecto de medidas regulatorias.
- Mediciones en paralelo con una estación de fondo regional, con el objetivo de comparar el aire afectado por un entorno urbano con otro no influenciado por fuentes antropogénicas.
- Medida del potencial oxidativo en muestras de PM y atribución de este parámetro a las diferentes fuentes identificadas mediante el modelo PMF. Esto permitiría lo evaluar qué fuentes o tipos de aerosol contribuyen en mayor medida a la toxicidad del material particulado.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (1999). Boletín Técnico: óxidos de nitrógeno (NO_x), ¿por qué y cómo se controlan? *Office of Air Quality Planning and Standards (OAQPS)* U.S. EPA, RTP, NC 27711. EPA 456/F-99-006R.
- Alves, C. A., Gonçalves, C., Mirante, F., Nunes, T., Evtugina, M., Pio, C., & Rocha, A. C. (2010). Organic speciation of atmospheric particles in Alvão Natural Park (Portugal). *Environmental Monitoring and Assessment*, 168, 321–337.
- Alves, C. A., Oliveira, C. J. S., Evtugina, M. G., Santos, P. S. M., Gonçalves, V. M. F., ... & Pio, C. A. (2007b). Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the north and south of Europe. *Atmospheric Environment*, 41, 5555–5570.
- Alves, C. A., Vicente, A., Monteiro, C., Gonçalves, C., Evtugina, M., & Pio, C. (2011b). Emission of trace gases and inorganic composition in smoke particles from a wildfire in a mixed-evergreen forest in Portugal. *Science of the Total Environment*, 409, 1466–1475.
- Bauer, H., Claeys, M., Vermeylen, R., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A., & Puxbaum, H. (2008). Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores. *Atmospheric Environment*, 42(3), 588–593.
- Behera, S.N., Sharma, M., Aneja, V.P., Balasubramanian, R. (2013). Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 8092–8131.
- Belis C., Larsen B., Amato F., El Haddad I., Favez O., Harrison R., Hopke P.K., Nava S., Paatero P., Prevot A.S.H., Quass U., Vecchi R., Viana M. (2014). *European guide on air pollution source apportionment with receptor models*. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability.
- Birch, M. E. & Cary, R. A. (1996). Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust, *Aerosol Science and Technology*, 25:3, 221-241.
- Bove, M., Brotto, P., Calzolari, G., Cassola, F., Cavalli, F., Fermo, P., Hjorth, J., Massabò, D., Nava, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Schembari, C. (2016). PM10 source apportionment applying PMF and chemical tracer analysis to ship-borne measurements in the Western Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 125, 140–151.
- Calvo, A.I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, M., Fraile, R. (2013). Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues, *Atmospheric Research*, 120-121, 1-28.
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., Putaud, J. (2010). Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 79-89.
- Chiari, M., Yubero, E., Calzolari, G., Lucarelli, F., Crespo, J., Galindo, N., Nicolas, J.F., Giannoni, M., Nava, S., 2018. Comparison of PIXE and XRF analysis of airborne particulate matter samples collected on Te on and quartz bre lters. *Nucl.Instrum. Methods B*. 417, 128e132.
- Chirico, R., Baltensperger, U., DeCarlo, P. F., Dommen, J., Heringa, M. F., Li, M., Weimer, S., Gysel, M., Laborde, M., & Prévôt, A. S. H. (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. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(23), 11545–11563.
- Comero, S., Giordano, S., Cescon, P., & Cavalli, F. (2011). Identification of sources of particulate matter at urban background sites by receptor modeling. *Environmental Science and Pollution Research*, 18(6), 956–967.
- Comero, S., Capitani, L., Manfred, B. (2009). Positive Matrix Factorisation (PMF). An introduction to the chemometric evaluation of environmental monitoring data using PMF. *Office for Official Publications of the European Communities*, Luxembourg, 59.
- Comite, V., Miani, A., Ricca, M., La Russa, M., Pulimeno, M., Fermo, P. (2021). The impact of atmospheric pollution on outdoor cultural heritage: an analytic methodology for the characterization of the carbonaceous fraction in black crusts present on stone surfaces. *Environmental Research*, 201, 111565.

- DeMott, P. J., Prenni, A. J., Liu, X., Kreidenweis, S. M., Petters, M. D., Twohy, C. H., Richardson, M. S., Eidhammer, T., & Rogers, D. C. (2010). Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on climate. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(25), 11217–11222.
- Després, V. R., Huffman, J. A., Burrows, S. M., Hoose, C., Safatov, A. S., Buryak, G., Fröhlich-Nowoisky, J., Elbert, W., Andreae, M. O., Pöschl, U., & Jaenicke, R. (2012). Primary biological aerosol particles in the atmosphere: A review. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 64(1), 15598.
- Duggen, S., Olgun, N., Croot, P., Hoffmann, L. D. H., Teschner, C. (2009) The role of airborne volcanic ash for the surface ocean biogeochemical iron-cycle: a review. *Biogeosciences Discussions*, 6, 6441-6489.
- Durant, A.J., Bonadonna, C., Horwell, C.J. (2010). Atmospheric and environmental impacts of volcanic particulates. *Elements*, 6, 235-240.
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J., Crespo, J., Varea, M., Gil, J. (2017). Regional and long-range transport of aerosols at Mt. Aitana, Southeastern Spain. *Science of the Total Environment* 584, 723-730.
- Galindo, N., Yubero, E., Clemente, Á., Nicolás, J. F., Varea, M., & Crespo, J. (2019). PM events and changes in the chemical composition of urban aerosols: A case study in the western Mediterranean. *Chemosphere*, 244, 125520.
- Gao, D., Godri Pollitt, K. J., Mulholland, J. A., Russell, A. G., Weber, R. J. (2020). Characterization and comparison of PM_{2.5} oxidative potential assessed by two acellular assays. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 5197–5210.
- Ginoux, P., Prospero, J. M., Gill, T. E., Hsu, N. C., & Zhao, M. (2010). Global-scale attribution of anthropogenic and natural dust sources and their emission rates based on MODIS Deep Blue aerosol products. *Reviews of Geophysics*, 48(3), RG3005.
- Gómez-Sánchez, N., Galindo, N., Alfosea-Simón, M., Nicolás, J. F., Crespo, J., & Yubero, E. (2024). Chemical composition of PM₁₀ at a rural site in the western Mediterranean and its relationship with the oxidative potential. *Chemosphere*, 363, 142880.
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., . . . Wildt, J. (2009). The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry And Physics*, 9(14), 5155-5236.
- Hopke, P. (2003). Recent developments in receptor modeling. *Journal of Chemometrics* 17, 255–265.
- Huang, R., Zhang, Y., Bozzetti, C., Ho, K., Cao, J., Han, Y., Daellenbach, K. R., Slowik, J. G., Platt, S. M., Canonaco, F., Zotter, P., Wolf, R., Pieber, S. M., Bruns, E. A., Crippa, M., Ciarelli, G., Piazzalunga, A., Schwikowski, M., Abbaszade, G., . . . Prévôt, A. S. H. (2014). High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China. *Nature*, 514(7521), 218-222.
- Huang, S., Rahn, K., Arimoto, R. (1999). Testing and optimizing two factor-analysis techniques on aerosol at Narragansett, Rhode Island. *Atmospheric Environment* 33, 2169– 2185.
- Huang, X. H. H., Hopke, P. K., & Paatero, P. (1999). Investigation of factors affecting the PMF solutions for ambient particulate matter data. *Atmospheric Environment*, 33(18), 2945–2957.
- IPCC. (2001). Climate Change 2001: *The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Editores: Houghton, J., Ding, Y., Griggs, D., Noguer, M., van der Linden, P., Dai, X. Cambridge University Press. Cambridge, 881 pp.
- Juntto, S., & Paatero, P. (1994). A user-friendly multivariate analysis program package for source apportionment: PMF2.0. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 26(1), 1–12.
- Kittelson, D.B., 1998. Engines and nanoparticles: a review. *Journal of Aerosol Science*, 29, 575–588.
- Klaver, A., Formenti, P., Caquineau, S., Chevaillier, S., Ausset, P., Calzolari, G., Osborne, S., Johnson, B., Harrison, M., & Dubovik, O. (2011). Physico-chemical and optical properties of Sahelian and Saharan mineral dust: In situ measurements during the GERBILS campaign. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 137(658), 1193–1210. doi:10.1002/qj.889

- Lighty, J. S., Veranth, J. M., Sarofim, A. F. (2000). Combustion Aerosols: Factors Governing Their Size and Composition and Implications to Human Health. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50, 1565–1618.
- López-Caravaca, A., Castañer, R., Clemente, Á., Yubero, E., Galindo, N., Crespo, J., Nicolás, J. F. (2021). The Impact of Intense Winter Saharan Dust Events on PM and Optical Properties at Urban Sites in the Southeast of the Iberian Peninsula. *Atmosphere*, 12, 1469.
- Lv, X., Lin, G., Zhang, Y., Yuan, K., Liang, T., Liu, R., Du, Y., Yu, H., & Sun, S. (2024). Weekly-specific ambient PM₁ before and during pregnancy and the risk of gestational diabetes mellitus. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, 284, 117006.
- Meszáros, E. (1993). *Global and regional changes in atmospheric composition*. CRC Press.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Minguillón, M. C., Pérez, N., ... Gibbons, W. (2010). Variations in time and space of trace metal aerosol concentrations in urban areas and their surroundings. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(2), 861–879.
- Mostert, M., Ayoko, G., Kokot, S. (2010). Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. *Trends in Analytical Chemistry* 29, 430–445.
- Negral, L. (2010). Variabilidad de niveles y composición del material particulado en suspensión en el sudeste de la Península Ibérica.
- Ortiz de Zárate Isasi, I. (1997). Estudio del impacto atmosférico producido por la quema de rastrojo (*Tesis de licenciatura, Universidad del País Vasco – Euskal Herriko Unibertsitatea*)
- Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., de la Rosa, J. D., Mantilla, E., de la Campa, A. S., Querol, X., Pey, J., Amato, F., Moreno, T. (2010). Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. *Environmental Science and Pollution Research*, 18(2), 260–269.
- Paatero, P. (2004). Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 74(1), 175–184.
- Paatero, P., Hopke, P. K., Song, X. H., & Ramadan, Z. (2005). Understanding and controlling rotations in factor analytical models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 80(1), 25–36.
- Peñuelas, J., & Llusià, J. (2001). The complexity of factors driving volatile organic compound emissions by plants. *Biologia Plantarum*, 44(4), 481–487.
- Pérez, N., Pey, J., Cusack, M., Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., & Viana, M. (2010). Variability of Particle Number, Black Carbon, and PM₁₀, PM_{2.5}, and PM₁ Levels and Speciation: Influence of Road Traffic Emissions on Urban Air Quality. *Aerosol Science and Technology*, 44, 487–499.
- Perrone, M. R., Genga, A., Siciliano, M., Siciliano, T., Paladini, F., & Burlizzi, P. (2016). Saharan dust impact on the chemical composition of PM₁₀ and PM₁ samples over south-eastern Italy. *Arabian Journal Of Geosciences*, 9(2).
- Pio, C., Rienda, I. C., Nunes, T., Gonçalves, C., Tchepel, O., Pina, N. K., Rodrigues, J., Lucarelli, F., & Alves, C. A. (2022). Impact of biomass burning and non-exhaust vehicle emissions on PM₁₀ levels in a mid-size non-industrial western Iberian city. *Atmospheric Environment*, 289, 119293.
- Polichetti, G., Cocco, S., Spinali, A., Trimarco, V., & Nunziata, A. (2009). Effects of particulate matter (PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁) on the cardiovascular system. *Toxicology*, 261(1-2), 1-8.
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., & Sisler, J.F. (1998). Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources. *Journal of Geophysical Research*, 103(D15), 19045–19057.
- Pöschl, U. (2005). Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(46), 7520-7540.
- Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P. (2004). A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2579–2595.
- Querol, X. (2015). PM speciation and source apportionment. “AIRUSE” LIFE 11/ ENV/ES/584.

- Querol, X., Alastuey, A., Puigercus, J. A., Mantilla, E., Miró, J. V., López-Soler, A., Plana, F., & Artiñano, B. (1998). Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: Particulate levels and sources. *Atmospheric Environment*, 32, 1963–1978.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Plana, F., Ruiz, C. R., Cots, N., Massagué, G., & Puig, O. (2001). PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, 35(36), 6407–6419.
- Querol, X., Tobías, A., Pérez, N., Karanasiou, A., Amato, F., Moreno, T., ... Alastuey, A. (2019). Monitoring the impact of desert dust outbreaks for air quality for health studies: From research to operational network. *Science of The Total Environment*, 689, 209–220.
- Quinn, P.K., Miller, T.L., Bates, T.S., Ogren, J.A., Andrews, E., Shaw, G.E. (2002). A 3-year record of simultaneously measured aerosol chemical and optical properties at Barrow, Alaska. *Journal of Geophysical Research*, 107, 4130.
- Rogula-Kozłowska, W., Majewski, G., Rogula-Kopiec, P., & Mathews, B. (2019). Mass concentration and chemical composition of submicron particulate matter (PM₁) in the Polish urban areas. *IOP Conference Series Earth And Environmental Science*, 214(1), 012092
- Ryu, J., Shin, H. J., Lee, S. J., & Holsen, T. M. (2007). Atmospheric levels and sources of PM₁₀ in an industrial area. *Chemosphere*, 68(5), 938–946.
- Salinas, J. (2011). Caracterización físico-química del material particulado en la comunidad foral de navarra (*Doctoral dissertation, Universidad de Navarra*).
- Scerri, M. M., Kandler, K., Weinbruch, S., Yubero, E., Galindo, N., Prati, P., Caponi, L., Massabò, D. (2018). Estimation of the contributions of the sources driving PM 2.5 levels in a Central Mediterranean coastal town. *Chemosphere*, 211, 465–481.
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2016). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. Wiley, New York.
- Starik, A. M., Savel'ev, A. M., & Titova, N. S. (2008). *Formation of charged nanoparticles in hydrocarbon flames: Principal mechanisms. Plasma Sources Science and Technology*, 17(4), Article 045012.
- Takahama, S., Wittig, A. E., Vayenas, D., Davidson, C. I., and Pandis, S. N. (2004). Modeling the Diurnal Variation of Nitrate during the Pittsburgh Air Quality Study, *Journal of Geophysical Research*, 109: D16S06.
- Thorpe, A., Harrison, R. (2008). Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *Science of the Total Environment* 400, 270–282.
- Viana, M., Hammingh, P., Colette, A., Querol, X., Degraeuwe, B., De Vlieger, I., & Van Aardenne, J. (2014). Impact of maritime transport emissions on coastal air quality in Europe. *Atmospheric Environment*, 90, 96-105.
- Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prevot, A., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählin, P., Vecchi, R., Miranda, A., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitztenberger, R. (2008). Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science*, 39(10), 827–849.
- Watson, J. G., Chow, J. C., & Fujita, E. M. (2008). Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. *Atmospheric Environment*, 42(30), 7643-7655.
- White, W.H. (2008). Chemical markers for sea salt in IMPROVE aerosol data. *Atmospheric Environment*, 42, 261–274.
- Yubero, E., Carratalá, A., Crespo, J., Nicolas, J., Santacatalina, M., Nava, S., Lucarelli, F., Chiari, M. (2011). PM₁₀ source apportionment in the surroundings of the San Vicente del Raspeig cement plant complex in southeastern Spain. *Environmental Science and Pollution Research* 18, 64–74.
- Zabalza, J., Ogulei, D., Hopke, P. K., Lee, J. H., Hwang, I., Querol, X., Alastuey, A., & Santamaría, J. M. (2006). Concentration and Sources of PM₁₀ and its Constituents in Alsasua, Spain. *Water Air & Soil Pollution*, 174(1-4), 385-404.

Tabla 6. Valores promedio de concentración ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y desviaciones estándar de PM y sus componentes químicos en el sureste ibérico y otras ciudades europeas.

	Elche (centro urbano) ^a			Benjama ^b		Colimbra ^c		Lecce ^d		Varsovia ^e	
	PM ₁	PM ₁₀		PM ₁₀		PM ₁₀		PM ₁	PM ₁₀	PM ₁ (Ver)	PM ₁ (Inv)
PM	9,9±3,8	21,6±6,6		20,2±10,8		19,0±9,3		17±6	39±12	11,1±3,3	17,4±8,4
Na ⁺	0,12±0,18	0,70±0,49		0,38±0,29		—		0,05±0,07	0,43±0,26	0,3±0,2	0,7±0,3
NH ₄ ⁺	0,66±0,47	0,50±0,41		0,29±0,17		0,42±0,33		0,83±0,29	1,45±0,84	0,6±0,2	1,6±0,9
K ⁺	0,13±0,15	0,15±0,10		0,12±0,06		0,28±0,18		0,28±0,125	0,51±0,22	—	—
Mg ²⁺	0,02±0,02	0,12±0,06		0,08±0,04		0,12±0,08		0,01±0,01	0,16±0,06	—	—
Ca ²⁺	0,35±0,26	1,39±0,69		1,03±0,37		0,30±0,20		0,09±0,09	1,05±0,86	—	—
Cl ⁻	0,16±0,19	0,70±0,60		0,47±0,44		1,27±1,22		0,28±0,36	0,45±0,29	0,1±0,1	0,6±0,2
NO ₃ ⁻	0,63±0,68	2,01±1,15		1,36±0,86		1,39±0,95		0,45±0,46	2,10±1,90	0,3±0,2	2,4±1,7
SO ₄ ²⁻	1,56±1,06	2,25±1,38		0,83±0,45		1,37±0,72		1,30±0,70	3,50±1,50	2,2±1,2	2,4±0,8
C ₂ O ₄ ²⁻	0,09±0,05	0,17±0,09		0,09±0,04		—		—	—	—	—
CO ₃ ²⁻	—	—		2,07±0,77		—		—	—	—	—
OC	4,28±1,09	5,27±1,43		3,11±0,47		3,69±2,65		3,5±1,9	10±5	3,0±1,0	—
EC	0,94±0,33	1,11±0,39		0,31±0,12		1,31±1,20		1,8±0,9	5±2	0,9±0,3	—
K	0,063±0,050	0,146±0,067		0,176±0,063		—		—	—	—	—
Ca	—	—		0,898±0,398		—		—	—	—	—
Ti	0,005±0,005	0,016±0,014		0,015±0,007		0,009±0,023		0,003±0,003	0,015±0,010	—	—
V	0,003±0,003	0,005±0,004		0,002±0,001		—		0,002±0,002	0,003±0,002	—	—
Cr	0,004±0,002	0,008±0,009		—		—		0,001±0,001	0,002±0,001	—	—
Mn	0,004±0,003	0,011±0,005		0,005±0,002		0,004±0,005		0,001±0,001	0,007±0,005	—	—
Fe	0,080±0,054	0,321±0,101		0,128±0,055		0,24±0,30		0,014±0,013	0,270±0,150	—	—
Ni	0,004±0,002	0,008±0,002		—		—		—	—	—	—
Cu	0,006±0,002	0,015±0,005		0,003±0,002		0,005±0,004		0,004±0,005	0,013±0,012	—	—
Zn	0,013±0,005	0,023±0,011		0,009±0,003		0,022±0,020		0,016±0,016	0,024±0,014	—	—

^aGalindo *et al.* (2020); ^bGómez-Sánchez *et al.* (2024); ^cPio *et al.* (2022); ^dPerrone *et al.* (2016); ^eRogula-Kozłowska *et al.* (2019)