

Uno de los temas prioritarios del Programa de Medio Ambiente Europeo está relacionado con el impacto de distintos factores ambientales en la salud de los ciudadanos. Las emisiones de todas aquellas actividades de origen antropogénico que puedan tener un impacto en el medio ambiente son hoy en día un punto de interés a nivel internacional, ya no solamente por las emisiones de CO₂ y su influencia en el cambio climático, si no también por las evidencias encontradas entre los niveles de material particulado y sus efectos en la mortalidad y morbilidad de la población. Por ello, el citado programa propone prestar especial interés y atención a las principales características del material particulado atmosférico, desde su composición química hasta sus distribuciones por tamaños.

Es aquí donde juega un papel clave la distribución granulométrica de la materia particulada, donde se ha observado que las partículas con diámetros aerodinámicos inferiores a 100 nm son las mayoritarias en el aerosol atmosférico en número de partícula por volumen de aire muestreado.

Son las mayoritarias y no las vemos, son.... *las partículas ultrafinas.*



Niveles y evolución de las partículas ultrafinas del aerosol atmosférico en un entorno suburbano con influencia atlántica

Niveles y evolución de las partículas ultrafinas del aerosol atmosférico en un entorno suburbano con influencia atlántica

Silvia Iglesias Samitier
Tesis Doctoral
2019



Niveles y evolución de las partículas ultrafinas del aerosol atmosférico en un entorno suburbano con influencia atlántica

Silvia Iglesias Samitier

Tesis doctoral 2019

Directoras: Dra. Purificación López Mahía
Dra. Soledad Muniategui Lorenzo

Programa de doctorado en Química Ambiental y Fundamental



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Niveles y evolución de las partículas
ultrafinas del aerosol atmosférico en
un entorno suburbano con
influencia atlántica

Memoria presentada por

SILVIA IGLESIAS SAMITIER

para optar al

GRADO DE DOCTORA

por la Universidade da Coruña

A CORUÑA, septiembre de 2019



Dra. D^a PURIFICACIÓN LÓPEZ MAHÍA Y Dra. D^a SOLEDAD MUNIATEGUI LORENZO
Catedráticas de Química Analítica del Departamento de Química de la Universidade da Coruña,

CERTIFICAN

Que la presente Tesis Doctoral titulada “NIVELES Y EVOLUCIÓN DE LAS PARTÍCULAS ULTRAFINAS DEL AEROSOL ATMOSÉRICO EN UN ENTORNO SUBURBANO CON INFLUENCIA ATLÁNTICA” se ha realizado bajo su dirección en el Departamento de Química (en el grupo de Química Analítica Aplicada, QANAP) y en el Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA).

Y para que así conste, a los efectos oportunos, firman la presente en A Coruña a 17 de septiembre de 2019.

Dra. D^a Purificación López Mahía

Dra. D^a Soledad Muniategui Lorenzo

AGRADECIMIENTOS

Hace unos años, allá por el 2013, comenzaba esta aventura que tiene por nombre *doctorado* y hoy llega el día de cerrar esta bonita etapa. Con unas pocas líneas quiero agradecer a todas las instituciones y aquellas personas que han hecho posible la realización de esta Tesis Doctoral.

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento al que entonces era el Departamento de Química Analítica (actual Departamento de Química) y al Instituto Universitario de Medio Ambiente de la UDC por hacer posible la realización de este trabajo.

Además, especialmente quiero dar las gracias a mis directoras de tesis Dra. Purificación López Mahía y Dra. Soledad Muniategui Lorenzo por la confianza depositada en mí durante estos años para la realización de este trabajo. Gracias Puri, siempre que he necesitado algo has estado ahí. Desde el primer momento que llegué al departamento me has ido orientando y siempre has tenido la puerta abierta de tu despacho para cualquier consulta. Gracias por tu inestimable ayuda, por tus ánimos. Gracias Sol también por el empuje, optimismo y ánimos que tanto me han ayudado, especialmente en esta etapa final de escritura.

Gracias a todos los miembros del IUMA (Darío, Mari Luz, María P., María F.A. y Pili) que desde el primer día que llegué, allá por el verano de 2011, me recibisteis con los brazos abiertos. Incluyo en este apartado a Darío ya que coincidí con él en su etapa como profesor, coordinador del grupo QANAP y director del IUMA. Gracias Darío por tu inestimable ayuda, ánimos, me llevo un gran recuerdo. Gracias también a María F.A. por la ayuda en estos últimos meses ya que cualquier cosa que te he preguntado o pedido has estado disponible y rápido me has ayudado. Gracias Pili, porque ya durante mi etapa allá en el IUMA siempre estabas para prestarme cualquier ayuda, fuiste una gran compi de laboratorio y te has convertido en una gran amiga.

A todos los profesores del departamento (Alatzne, Isa, Jorge, Rosa, Mari Carmen, Andrade, Elisa, Mariajo) e investigadoras con las que he coincidido en estos años (Noelia, Fany, Carmen, Vero, Gloria, Mari Paz), gracias a todos por el trato recibido durante estos años y por siempre mostrar vuestra ayuda.

También agradezco a los Servicios de Apoyo á Investigación de la Universidade da Coruña por proporcionar parte de los resultados que se presentan en este trabajo. Vanesa, te incluyo aquí aunque nos conocimos en la etapa del IUMA, muchas gracias porque desde el inicio me ayudaste con todo lo de las partículas ultrafinas y a pelearnos un poco con los datos.

Gracias a los compañeros e integrantes de la REDMAAS, por la resolución de las dudas surgidas a lo largo de este tiempo y por hacer que una semana de intenso trabajo en las instalaciones del Arenosillo no fueran tan duras, gracias por la acogida en 2014, fue una gran experiencia. En especial me gustaría agradecer a Paco y Eli que desde el primer día mostraron su ayuda en la resolución de dudas y gracias a vosotros pude conocer un poquito más los entresijos del SMPS.

Por otro lado, quiero expresar mi agradecimiento al Laboratorio Central de Endesa, en especial a Tomás, Manuel, Marianna, Chus y Eduardo por ofrecerme la oportunidad de comenzar a trabajar con vosotros en 2015. En ese momento me surgieron las dudas de ir o no ir pero el hecho de compaginar trabajo y tesis fue la decisión más acertada. Manuel, siempre insistente en que acabara la tesis, formó parte de aquellos que me han animado y empujado para terminar este trabajo. Gracias también a Eva, última en llegar a As Pontes, así como a Marianna y Chus, por los ánimos en esta última etapa. Agradecer también a los compañeros del Laboratorio y Medio Ambiente de la UPT As Pontes, y especialmente a mis compañeros Appluseros y SGS (David, Sandra, Tere, Yoli, Díaz y Pablo). Desde el primer momento que llegué me sentí como una más, difícilmente se pueden encontrar mejores compañeros. Todos vosotros aguantáis día a día mis chistes malos (chicos, esto tiene mucho mérito), mis.... “nunca se acaba la tesis!!”, y el ir a trabajar se hace mucho más ameno con la alegría de todos vosotros y los ánimos en estos últimos meses (por supuesto el momento café también ayuda). Os habéis convertido en amigos, y gracias nuevamente por animarme y por el apoyo que siempre mostráis.

A mis amigos y familia que con vosotros desconecto de esto de la química (con algunos más que otros) pero que, en definitiva, estáis siempre apoyándome. Pili y Vero (sí Pili, te vuelvo a nombrar jeje) las quedadas de las tardes después de esta etapa de encierre pueden volver a mi vida (¡¡por fin!!), gracias chicas por animarme y apoyarme. Meri, qué cantidad de audios de 10 minutos nos hemos intercambiado sobre todo en estos últimos meses!! (porque mira que Kiel está lejos, pero así parece que está un poquito más cerca) al fin se termina otra *FT*, por los consejos y ánimos desde la distancia, *danke Maguía!!* Hugo y Rebe, da igual el tiempo que pase sin un whats que nada cambia, gracias por ser un grandes apoyos desde el cole (Hugo) y en la facultad (ambos), (venga Hugo, que a ti tampoco te queda nada para acabar la tesis). Sil, Borja, Lu, ya os voy a poder decir... acabé!! vámonos de cena a celebrarlo!! (porque sí, siempre hay una excusa buena para ir de comellada), gracias porque me habéis animado desde el principio. A mis tíos, primos y abuelos, que siempre pendientes de mí, me habéis animado a seguir con el doctorado, ¡¡gracias!!

Especialmente, quiero dar las gracias a la que sin ella no habría terminado la tesis, Andrea, porque así es... sin tu “insistencia”, ánimos, apoyo en los altibajos de empezar cada nuevo capítulo de cero, estoy segura de que hoy no estaría escribiendo estas líneas. Has sido mi mayor apoyo (y lo seguirás siendo 😊).

Y por último, a mis padres y Adri, por creer siempre en mí y animarme y apoyarme en cada nuevo paso.

GRACIAS!!!

RESUMEN

En estudios recientes se ha observado que las partículas ultrafinas (UFP) son las mayoritarias en el aerosol atmosférico en número de partícula por volumen de aire muestreado. Sin embargo, actualmente no existe legislación que regule sus niveles en términos de calidad del aire, por lo que su estudio resulta de gran interés ya que servirá como base para posibles regulaciones futuras.

En la presente Tesis Doctoral se presentan los niveles de las partículas ultrafinas atmosféricas, sus distribuciones granulométricas y su evolución identificando los eventos que pueden experimentar (nucleaciones o eventos de formación de nuevas partículas, crecimientos, evaporaciones).

La medida de las partículas ultrafinas se realiza con un espectrómetro de partículas SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) que permite medir la distribución de tamaños de partículas de diámetro entre 10-300 nm. El estudio se realiza entre los años 2013 y 2015 en un área suburbana de A Coruña con influencia atlántica, en las instalaciones del Instituto Universitario de Medio Ambiente de la Universidade da Coruña.

Los resultados que se presentan en esta Tesis Doctoral son los primeros que se obtienen en esta zona. El grupo de investigación QANAP-IUMA forma parte de la Red Española de *Differential Mobility Analyzer* (DMAs) Ambientales (REDMAAS), integrada por los grupos de investigación en España que disponen de esta instrumentación de medida. La red fue creada en 2010 para el intercambio de información y cooperación entre ellos.

Además, los resultados de las partículas ultrafinas se correlacionan con parámetros meteorológicos y con la composición química del material particulado atmosférico de diámetro aerodinámico inferior a 10 μm (PM₁₀) recogido en cuatro campañas de muestreo en 2014-2015. Finalmente, se lleva a cabo el estudio de contribución de fuentes para intentar establecer el origen del material particulado atmosférico.

RESUMO

En estudos recentes observouse que as partículas ultrafinas (UFP) son as maioritarias no aerosol atmosférico en número de partículas por volume de aire mostrado. Non obstante, actualmente non hai unha lexislación que regule os seus niveis en termos de calidade do aire, polo que o seu estudo é de grande interese xa que servirá de base para posibles futuras normativas.

A presente Tese Doutoral amosa os niveis das partículas ultrafinas atmosféricas, as súas distribucións granulométricas e a súa evolución identificando os eventos que poidan experimentar (nucleacións ou eventos de formación de novas partículas, crecementos, evaporacións).

A medida das partículas ultrafinas realízase cun espectrómetro de partículas SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) que permite medir a distribución por tamaños de partículas de diámetro entre 10-300 nm. O estudo realízase entre os anos 2013 e 2015 nunha área suburbana da Coruña con influencia atlántica, nas instalacións do Instituto Universitario de Medio Ambiente da Universidade de A Coruña.

Os resultados que se presentan nesta Tese Doutoral son os primeiros que se obteñen nesta zona. O grupo de investigación QANAP-IUMA forma parte da Rede Española de *Differential Mobility Analyzer* (DMAs) Ambientales (REDMAAS), integrada polos grupos de investigación en España que dispoñen desta instrumentación de medida. A rede foi creada en 2010 para o intercambio de información e cooperación entre eles.

Ademais, os resultados das partículas ultrafinas correlacionáronse con parámetros meteorolóxicos e con a composición química do material particulado atmosférico de diámetro aerodinámico inferior a 10 μm (PM_{10}) recollido en catro campañas de mostraxe en 2014-2015. Finalmente, lévase a cabo o estudo de contribucións de fontes para intentar establecer a orixe do material particulado atmosférico.

SUMMARY

Recent studies observed that ultrafine particles (UFP) constitute the greater part of the atmospheric aerosol considering the number of particles per volume of sampled air. However, there is currently no air quality legislation regulating their levels in terms of air quality, so their study is of great interest as it will serve as a basis for possible future regulations.

In this PhD Thesis, levels of atmospheric ultrafine particles, their granulometric distributions and their evolution are presented, identifying the events they may experience (nucleations or new particle formation events, growths and evaporations).

The measurement of ultrafine particles is carried out with a Scanning Mobility Particle Sizer, that measures the particle size distribution of particles whose diameters range between 10-300 nm. The study is done between 2013 and 2015 in a suburban area with Atlantic weather influence close to A Coruña, at the facilities of the Institute of Environmental Sciences of the University of Coruña.

The results presented in this PhD Thesis are the first obtained in this area. The QANAP-IUMA research group is part of the Spanish Network of Environmental Differential Mobility Analyzer (REDMAAS), which encompasses research groups in Spain that use this instrumentation. The network are created in 2010 to cooperate and exchange information.

In addition, the results of ultrafine particles are correlated with meteorological parameters and with the chemical composition of the atmospheric particulate matter with aerodynamic diameter less than 10 μm (PM_{10}) collected in four specific sampling campaigns. Finally, a source contribution study is carried out to establish the origin of the atmospheric particulate material.

PRÓLOGO

El material particulado atmosférico emitido directamente o el formado en la atmósfera por procesos atmosféricos fisicoquímicos es el responsable de importantes problemas de contaminación, con efectos adversos en la salud humana y afectando al clima y/o los ecosistemas.

Uno de los temas prioritarios del Programa de Medio Ambiente Europeo (<https://ec.europa.eu/environment/action-programme/>) está relacionado con el impacto de distintos factores ambientales en la salud de los ciudadanos. Las emisiones de todas las actividades de origen antropogénico que puedan tener impacto en el medio ambiente son hoy en día un punto de interés a nivel internacional, ya no solamente por las emisiones de CO₂ y su influencia en el cambio climático, si no también por las evidencias encontradas entre los niveles de material particulado y sus efectos en la mortalidad y morbilidad de la población. Por ello, el citado Programa propone prestar especial interés y atención a las principales características del material particulado atmosférico, desde su composición química hasta sus distribuciones por tamaños.

Los tamaños que pueden presentar las partículas atmosféricas abarcan un amplio rango, desde partículas de varios micrómetros hasta partículas de pocos nanómetros de diámetro aerodinámico. Son estas partículas nanométricas, las de diámetros inferiores a 100 nm, las denominadas como partículas ultrafinas (Jeong *et al.*, 2019).

Estudios recientes han demostrado que las partículas ultrafinas son las mayoritarias si la concentración del particulado atmosférico se expresa en número de partícula por volumen de aire muestreado (N·cm⁻³) (Dudeja, P.J., 2018). Además, se ha confirmado su influencia en la salud humana y el medio ambiente en general, y de ahí su relevancia actual. La Organización Mundial de la Salud estima que alrededor de siete millones de personas en el mundo mueren cada año por la exposición a las partículas finas contenidas en el aire contaminado, las cuales penetran en los pulmones y en el sistema cardiovascular y provocan enfermedades como: accidentes cerebrovasculares, cardiopatías, cáncer de pulmón, neumopatía obstructiva crónica e infecciones

respiratorias (WHO, 2018). Una de las limitaciones en estos estudios son la escasez de datos ya que son pocos los grupos de investigación que cuentan con la instrumentación adecuada para la medida de las partículas ultrafinas en el aire.

En los últimos años ha ido aumentando el conocimiento sobre los procesos de nucleación o formación de nuevas partículas en el aire a partir de precursores gaseosos, o sobre los procesos posteriores a su formación o emisión (coagulaciones entre sí o condensaciones con otros compuestos gaseosos). Estos estudios se realizan en localizaciones geográficas muy diferentes con diversas situaciones ambientales. La mayor parte de estos estudios se han centrado en la formación del aerosol inorgánico (H_2SO_4) que se forma a partir del SO_2 atmosférico, que es considerado como el precursor principal de la formación de nuevas partículas ultrafinas (Kim and Zhang, 2019).

El grupo de Trabajo sobre materia particulada de la Comisión Europea reconoce que son necesarios más estudios sobre otros indicadores de las concentraciones de aerosoles para poder establecer normativas complementarias a las ya existentes de PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ (DECISIÓN No 1386/2013/UE).

En España no hay muchos datos sobre las concentraciones de partículas ultrafinas, aunque su número va en aumento. Esto es en gran medida gracias a los grupos de investigación que centran sus trabajos en esta línea, los integrantes de la Red Española de DMAs Ambientales (REDMAAS): IDAEA-CSIC/ Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (Barcelona), CIEMAT/ Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Madrid), QANAP/ Instituto Universitario de Medio Ambiente-Universidade da Coruña (A Coruña), El Arenosillo-INTA/Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (Huelva), CEAMA/Centro Andaluz de Medio Ambiente (Granada) y CIAI-AEMET/ Centro de Investigación Atmosférica de Izaña-Agencia Estatal de Meteorología (Tenerife).

La diferente localización de cada uno de los grupos que componen la REDMAAS permite obtener datos de entornos muy variados, desde una estación suburbana-rural con baja influencia industrial como es el Instituto Universitario de Medio Ambiente en A Coruña hasta una estación de fondo urbano como es la del grupo IDAEA-

CSIC en Barcelona. El principal objetivo de la REDMAAS es realizar el intercambio y la transferencia de información entre los grupos, así como la cooperación entre ellos para solucionar problemas que puedan surgir en la práctica.

Por todo lo anteriormente comentado el obtener medidas de las partículas UFP en la atmósfera, evaluar su origen y conocer su evolución son objeto de numerosas investigaciones en la actualidad. Para completar esta información o para contribuir a este fin en esta Tesis Doctoral se aborda un estudio de la presencia de partículas atmosféricas ultrafinas UFP en un entorno suburbano con influencia atlántica.

Bibliografía

- Comisión Europea – Medio Ambiente (2014) ‘7th EAP - General Union Environment Action Programme to 2020’, disponible en: <https://ec.europa.eu/environment/action-programme/>.
- Diario Oficial de la Unión Europea (2014) ‘DECISIÓN No 1386/2013/UE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 20 de noviembre de 2013 relativa al Programa General de Acción de la Unión en materia de Medio Ambiente hasta 2020 «Vivir bien, respetando los límites de nuestro planeta»’, 354, pp. 171-200.
- Dudeja, J.P. (2018) ‘Health hazards of ultrafine or nanoparticles in ambient air: Necessity for their standardization for air quality index (AQI)’, *International Journal of Academic Research and Development*, 3(1), pp. 576-580. ISSN: 2455-4197.
- Jeong, C.-H., Salehi, S., Wu, J., North, M. L., Kim, J. S., Chow, C.-W. and Evans, G. J. (2019) ‘Indoor measurements of air pollutants in residential houses in urban and suburban areas: Indoor versus ambient concentrations’, *Science of The Total Environment*, 693, pp. 133-146.
- Kim, H. and Zhang, Q. (2019) ‘Chemistry of new particle growth during springtime in the Seoul metropolitan area, Korea’, *Chemosphere*, 225, pp. 713-722.
- WHO. (2018) ‘Nueve de cada diez personas de todo el mundo respiran aire contaminado’, *World Health Organization*, Comunicado de prensa, 2 de mayo 2018.

PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN

Los proyectos de investigación relacionados con el estudio que aquí se presentan son los siguientes:

- Red Española de DMAs Ambientales (REDMAAS) (CGL2009-07128-E; CGL2010-11095-E y CGL2011-15008-E). Ministerio de Ciencia e Innovación. Grupos participantes: Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Instituto de Salud Carlos III. Instituto Nacional Técnica Aeroespacial. Agencia Estatal de Meteorología (AEMET). Universidade da Coruña (Instituto Universitario de Medio Ambiente-Grupo de Investigación Química Analítica Aplicada). 2010-2012.
- Determinación de nanopartículas atmosféricas e influencia de los procesos oxidativos de compuestos orgánicos volátiles en su formación en una atmósfera suburbana-rural de Galicia (CGL2010-18145). Ministerio de Ciencia e Innovación. Grupo QANAP. Años: 2011-2013.
- *Creating and testing for controlling the air quality base on a new biotechnological tools. Use of a devitalized moss clone as passive contaminant sensor (MossClone)*. Proyecto Europeo EU FP7-ENV-2011-ECO-INNOVATION (No. 282952). Socios: ALU-FR-University of Freiburg (Alemania), AMRA (Italia), IUMA-UDC (España), CNRS. (Francia), BIOVIA (España), ORION (Italia), TecnoAmbiente (España), TeLabs (Irlanda) y Maderas Ornanda (España). Años: 2012-2015.
- Programa de Consolidación e estructuración de unidades de investigación competitivas. Grupos de referencia competitiva (GRC2013-047). Consellería de Educación y Ordenación Universitaria. Cofinanciación Fondo Europeo de Desarrollo (FEDER). Grupo QANAP. Años: 2013-2016.

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. Contaminación atmosférica	5
I.2. Material Particulado	6
I.2.1. Origen del material particulado.....	6
I.2.2. Composición química del material particulado	7
I.2.3. Granulometría del material particulado	9
I.2.4. Efectos del material particulado.....	10
I.3. Partículas ultrafinas.....	14
I.4. Bibliografía	21
CAPÍTULO II. OBJETIVOS	29
CAPÍTULO III. ESTADO DEL ARTE	33
III.1. Estado del arte.....	37
III.2. Bibliografía	57
CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA	61
IV.1. Zona de estudio	67
IV.2. Medidas de partículas ultrafinas.....	70
IV.2.1. Descripción del sistema SMPS	72
IV.3. Ejercicio de Intercomparación del SMPS	77
IV.3.1. Descripción.....	79
IV.3.2. Intercomparación de los CPC.....	80
IV.3.3. Comprobación del funcionamiento del DMA.....	83
IV.3.4. Intercomparación de los SMPS	86
IV.3.5. Comparación de la fuente radiactiva de 85Kr y el nuevo neutralizador de RX	92
IV.4. Muestreador de material particulado	94

IV.5. Analizadores automáticos: gases contaminantes y particulado atmosférico y estación meteorológica	96
IV.5.1. Analizador de dióxido de azufre	96
IV.5.2. Analizador de óxidos de nitrógeno	96
IV.5.3. Monitor de partículas láser GRIMM	97
IV.5.4. Estación meteorológica.....	97
IV.3. Calendarios de muestreo y descriptiva meteorológica de la zona bajo estudio	97
IV.4. Bibliografía	113

CAPÍTULO V. NIVELES DE LAS PARTÍCULAS ULTRAFINAS E INFLUENCIA

DE LA BRISA MARINA119

V.1. Introducción	125
V.2. Niveles de partículas ultrafinas en el área bajo estudio	125
V.3. Influencia de la brisa marina para la formación de nuevas partículas	130
V.4. Bibliografía	143

CAPÍTULO VI. IDENTIFICACIÓN DE EVENTOS DE LAS PARTÍCULAS

ULTRAFINAS147

VI.1. Introducción	153
VI.2. Identificación de eventos de las partículas ultrafinas	155
VI.2.1 Eventos de formación de nuevas partículas: Clase I	157
VI.2.2 Eventos de formación de nuevas partículas: Clase II	163
VI.2.3 Evento de evaporación o <i>shrinkage</i>	170
VI.2.4 Eventos de crecimiento	172
VI.2.5 Otros eventos.....	176
VI.3. Bibliografía	185

CAPÍTULO VII. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL PM₁₀ Y SU CORRELACIÓN CON LAS PARTÍCULAS ULTRAFINAS (UFP)	187
VII.1. Introducción	193
VII.2. Parte experimental	195
VII.3. Niveles de contaminantes y UFP en el área bajo estudio	197
VII.3.1. Concentraciones de PM ₁₀ , TC, EC, OC y WSOC	202
VII.3.2. Concentraciones de δ ¹³ C y δ ¹⁵ N.....	205
VII.3.3. Concentraciones de Ba, Cu, Sb, Zn y elementos mayoritarios	206
VII.3.4. Concentraciones de UFP.....	209
VII.4. Influencia del origen de las masas de aire en la composición del aerosol atmosférico	210
VII.4.1. Composición del PM ₁₀ según el origen de las masas de aire	211
VII.4.2 Niveles de UFP según el origen de las masas de aire.....	216
VII.5. Correlaciones entre las UFP, las variables meteorológicas y los contaminantes atmosféricos	221
VII.6. Estudio de contribución de fuentes.....	229
VII.7. Bibliografía	239
CAPÍTULO VIII. CONCLUSIONES.....	245

ABREVIATURAS

A

ACTRIS	Red de infraestructura de investigación de aerosoles, nubes y gases traza (<i>Aerosols, Clouds, and Trace gases Research InfraStructure Network</i>)
AEMET	Agencia Estatal de Meteorología
AIM	Programa para instrumentos de medida de aerosoles (<i>Aerosol Instrument Manager</i>)
AMS	Espectrómetro de masas para medida de aerosoles (<i>Aerosol Mass Spectrometer</i>)
AN	Atlántico norte
ANW	Atlántico noroeste
ASW	Atlántico suroeste
AW	Atlántico oeste

B

BC	Carbono negro (<i>Black Carbon</i>)
-----------	---------------------------------------

C

CE	Electroforesis Capilar (<i>Capilar Electrophoresis</i>)
CEAMA	Centro Andaluz de Medio Ambiente
CIAI	Centro de Investigación Atmosférica de Izaña
COV	Compuesto Orgánico Volátil
CPC	Contador de partículas por condensación (<i>Condensation Particle Counter</i>)
CIEMAT	Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas

D

DMA	Analizador de movilidad diferencial (<i>Differential Mobility Analyzer</i>)
DMPS	Espectrómetro de partículas por movilidad diferencial (<i>Differential Mobility Particle Sizer</i>)
D_p	Diámetro de partícula

E

EC	Carbono elemental (<i>Elemental Carbon</i>)
ENAC	Entidad Nacional de Acreditación
EU	Europeo

G

GR	Velocidad de crecimiento (<i>Growth Rate</i>)
GUAN	Red alemana del aerosol ultrafino (<i>German Ultrafine Aerosol Network</i>)

H

HYSPLIT	Modelo de cálculo de trayectorias híbridas integradas (<i>Hybrid Single Lagrangian Integrated Trajectories</i>)
----------------	---

I

IARC	Agencia internacional para la investigación del cáncer (<i>International Agency for Research on Cancer</i>)
ICP-MS	Espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
IDAEA	Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua
INE	Instituto Nacional de Estadística
INTA	Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial
IPCC	Grupo intergubernamental sobre el cambio climático (<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>)
IUMA	Instituto Universitario de Medio Ambiente

L

LB	Brisa de tierra (<i>Land Breeze</i>)
-----------	--

M

MED	Mediterráneo
------------	--------------

N

N	Número de partículas por cm ³ de aire
NAIS	Espectrómetro de iones y especies neutras en el aire (<i>Neutral cluster and Air Ion Spectrometer</i>)
NAF	Norte de África
NDIR	Detector de infrarrojo no dispersivo (<i>Non Dispersive Infrared Detector</i>)
NOAA	Administración nacional oceánica y atmosférica (<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>)
nssX	Especie de origen no marino (nss= <i>non sea salt</i>)

O

OC	Carbono orgánico (<i>Organic Carbon</i>)
OM	Materia orgánica (<i>Organic Matter</i>)

P

PCA	Análisis de componentes principales (<i>Principal Component Analysis</i>)
PFA	Perfluoroalcoxido, Teflón™
PM	Material particulado (<i>Particulate matter</i>)
PSL	Partículas de látex (<i>Polystyrene Latex Particles</i>)
PVDF	Polifluoruro de Vinilideno

Q

QANAP	Grupo de Química Analítica Aplicada de la UDC
--------------	---

R

RD	Real Decreto
REDMAAS	Red Española de DMAs Ambientales
REG	Regional
RX	Rayos X

S

SB	Brisa marina (<i>Sea Breeze</i>)
SIA	Aerosol inorgánico secundario (<i>Secondary Inorganic Aerosol</i>)
SMPS	Espectrómetro de partículas por barrido de movilidad eléctrica (<i>Scanning Mobility Particle Sizer</i>)
SOA	Aerosol orgánico secundario (<i>Secondary Organic Aerosol</i>)
ssX	Especie de origen marino (ss= <i>sea salt</i>)

T

TC	Carbono total (<i>Total Carbon</i>)
TOC	Carbono orgánico total (<i>Total Organic Carbon</i>)

U

UDC	Universidade da Coruña
UFP	Partículas ultrafinas (<i>Ultrafine Particles</i>)
UFPM	Monitor de partículas ultrafinas (<i>Ultrafine Particle Monitor</i>).
UNE	Una Norma Española
UTC	Tiempo universal coordinado (<i>Universal Time Coordinated</i>)

W

WCPC	Contador de partículas por condensación con agua (<i>Water Condensation Particle Counter</i>)
WSOC	Carbono orgánico soluble en agua (<i>Water Soluble Organic Carbon</i>)
WHO	Organización Mundial de la Salud (<i>World Health Organization</i>)

Capítulo I . INTRODUCCIÓN

ÍNDICE

I.1.	Contaminación atmosférica	5
I.2.	Material Particulado	6
I.2.1.	Origen del material particulado.....	6
I.2.2.	Composición química del material particulado	7
I.2.3.	Granulometría del material particulado	9
I.2.4.	Efectos del material particulado.....	10
I.3.	Partículas ultrafinas.....	14
I.4.	Bibliografía	21

I.1. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

La contaminación atmosférica se conoce como “la introducción en la atmósfera por el hombre, directa o indirectamente, de sustancias o formas de energía que, por si mismas o como consecuencia de su transformación, tengan una acción nociva de tal naturaleza que implique un riesgo sobre la salud humana o el medio ambiente, que cause daños, inmediatos o diferidos, o molestias a las personas, los recursos biológicos, los ecosistemas y los bienes de cualquier naturaleza” (Ley 8/2002 de protección del medio ambiente de Galicia).

En función de la extensión de la contaminación atmosférica ésta se puede clasificar en distintos tipos de contaminación. Por un lado, la contaminación del aire de interiores tiene lugar cuando la extensión de la contaminación es muy pequeña, por ejemplo en el medio ambiente laboral. Por otro lado, si la contaminación abarca una extensión de 1 a 20 km se conoce como contaminación atmosférica local y puede ser causada por la emisión de una fuente contaminante, como por ejemplo un vehículo a motor. Por el contrario, cuando la contaminación abarca cientos de kilómetros cuadrados se conoce como contaminación atmosférica regional. Un ejemplo de este último tipo de contaminación puede ser el smog fotoquímico. Por último, se habla de contaminación atmosférica global en el caso de los clorofluorcarburos que disminuyen la capa protectora de ozono en la estratosfera o los gases atmosféricos contaminantes causantes del efecto invernadero y del calentamiento global, como son el metano y el dióxido de carbono (Mi *et al.*, 2019; Potapowicz *et al.*, 2019)

En este apartado de contaminación atmosférica destaca el papel que juega el material particulado atmosférico emitido a la atmósfera directamente o el formado en procesos atmosféricos fisicoquímicos, ya que éstos son los responsables de importantes problemas de contaminación, como por ejemplo los efectos en la salud humana, en el clima, en los ecosistemas, etc.

I.2. MATERIAL PARTICULADO

El material particulado presente en la atmósfera engloba al conjunto de materia en estado sólido que se encuentra suspendido en la atmósfera y forma parte del aerosol atmosférico, que a su vez engloba a todas las partículas tanto sólidas como líquidas en suspensión en un medio gaseoso (Kulkarni *et al.*, 2011). Las fuentes de emisión de las partículas atmosféricas son muy diversas, por lo tanto, existe una gran variabilidad en cuanto a la composición química y a las propiedades físicas del material particulado atmosférico.

I.2.1. Origen del material particulado

Las principales fuentes de emisión de la materia particulada atmosférica se pueden clasificar en fuentes de emisión de origen natural o de origen antropogénico.

Las partículas cuyo origen es natural son aquellas formadas por fenómenos naturales como la erosión de la tierra, resuspensión de polvo mineral, formación del aerosol marino, erupciones volcánicas, emisiones biogénicas, descargas eléctricas, etc. Por otro lado, las emisiones por fuentes antropogénicas son aquellas causadas por la acción del hombre, y generalmente las partículas emitidas por este tipo de fuentes son originadas en procesos mecánicos (construcción o demoliciones, procesos metalúrgicos, erosión del firme de rodadura) o de combustión (tráfico rodado, actividades industriales, aeropuertos, barcos, calefacciones domésticas) (Tobías *et al.*, 2018; Pokorná *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2018a; Arhami *et al.*, 2018; Stacey, 2019).

Las partículas atmosféricas también se pueden clasificar atendiendo a su origen en primarias o secundarias, diferenciándose así las emitidas a la atmósfera como tales o las producidas en algún proceso que da lugar a las partículas finales, respectivamente.

A escala global, el origen principal de las partículas primarias es el debido a fuentes naturales, como son los desiertos, los océanos y los mares. En cambio, a escala local la presencia de las partículas atmosféricas puede estar influenciada por el aporte antropogénico (tráfico, industrias).

Por otro lado, las partículas secundarias se generan en la atmósfera a partir de gases precursores (H_2SO_4 , NH_3 y COV). Presentan un tamaño inicial de pocos nanómetros ($D_p < 9$ nm, donde D_p hace referencia al diámetro aerodinámico de la partícula, definido por ser el diámetro de una partícula esférica que tiene la misma velocidad de sedimentación que otra partícula independientemente de su forma, tamaño o densidad). Su vida media es muy corta, porque tienden rápidamente a unirse a otras partículas.

1.2.2. Composición química del material particulado

Dependiendo de la naturaleza y origen del particulado atmosférico se pueden establecer diferentes grupos composicionales (Seinfeld & Pandis, 2016): materia mineral, aerosol marino, materia orgánica y carbono elemental, partículas derivadas del azufre y las derivadas del nitrógeno. También los bioaerosoles forman parte del aerosol atmosférico y por tanto también se debe tener en consideración.

- **Materia mineral:** las partículas de este grupo composicional varían en su composición dependiendo de la localización, ya que dependen en gran medida de la composición de los suelos locales. Todas ellas son de origen principalmente primario y, a escala global presentan un origen natural. En cambio, a escala local las fuentes antropogénicas pueden ser las que más contribuyan a esta fracción del particulado debido a las actividades industriales o de construcción, principalmente. Están compuestas mayoritariamente por carbonatos como la calcita (CaCO_3) y la dolomita (CaMgCO_3), cuarzo (SiO_2); así como minerales presentes en las arcillas (la caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), feldespatos (albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)), sulfatos como el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), fosfatos como el apatito ($\text{Ca}(\text{PO}_4)_3(\text{FClOH})$) y óxidos de hierro como hematites (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4).
- **Aerosol marino:** las partículas de origen marino, como su propio nombre indica, se originan en las proximidades de mares y océanos. La formación del aerosol marino tiene lugar cuando el viento incide sobre la superficie del océano y se forman pequeñas burbujas que se proyectan a grandes velocidades para incorporarse a las masas de aire. Su composición viene caracterizada por el agua de mar, y por lo tanto

son mayoritariamente partículas de NaCl, y otros tipos de compuestos, como, por ejemplo, el MgCl₂, el MgSO₄ o el Na₂SO₄.

- **Partículas carbonosas:** son aquellas cuyo componente principal es el carbono. Entre ellas se pueden distinguir las partículas carbonosas no minerales conocidas como carbono elemental (*Elemental Carbon*, EC) y las partículas de materia orgánica (*Organic Matter*, OM). El carbono elemental puede ser emitido a la atmósfera en forma de partículas primarias en procesos de combustión incompleta (automóviles, fueles, carbón, biomasa), siendo un componente atmosférico abundante en áreas urbanas e industrializadas. Por tanto, el EC se considera como un marcador de emisiones primarias de tráfico. Por otro lado, las partículas de carbono orgánico pueden ser emitidas a la atmósfera directamente por diversas fuentes (quema de biomasa, combustión de combustibles fósiles) o mediante procesos que tienen lugar en la atmósfera de interconversión gas-partícula o condensación sobre partículas preexistentes (Fernández-Amado *et al.*, 2018).
- **Bioaerosoles:** las partículas atmosféricas que constituyen los bioaerosoles están compuestas por diversos compuestos de orígenes biológicos, como son las bacterias, hongos, virus, polen, y constituyen entre un 30 y 80% del particulado atmosférico (Xie *et al.*, 2018).
- **Partículas derivadas del azufre:** dichas partículas tienen como componente principal el azufre. Su origen es también natural, aunque principalmente la presencia de dichas partículas en la atmósfera se debe a fuentes antropogénicas, como es la quema de combustibles fósiles con contenido de azufre.
- **Partículas derivadas del nitrógeno:** este tipo de partículas presentan en su composición nitrógeno. Son en su mayoría partículas de tipo secundario, formadas a partir de gases precursores emitidos por fuentes naturales (suelos, descargas eléctricas, combustión de biomasa, emisiones de microorganismos, etc.) o de origen antropogénico (derivadas de la combustión de combustibles fósiles, biomasa; agricultura y ganadería).

I.2.3. Granulometría del material particulado

El aerosol que se encuentra en la atmósfera puede presentar un rango de tamaños muy amplio, desde partículas nanométricas hasta aquellas con tamaños superiores a 1 μm . De este modo, atendiendo al tamaño del diámetro aerodinámico (D_p) de las partículas, éstas se pueden clasificar en lo que se conocen como modas granulométricas: moda nucleación, moda Aitken, moda acumulación y la moda gruesa (Kulmala *et al.*, 2004; Gómez-Moreno *et al.*, 2011; Alonso-Blanco *et al.*, 2018).

- **Moda nucleación:** engloba a todas las partículas con d_p inferiores a 30 nm. Existen algunos compuestos en la atmósfera que son capaces por sí mismos de formar nuevas partículas por nucleación fotoquímica en el medio ambiente. Tales compuestos son el H_2SO_4 y el NH_3 (Agudelo-Castañeda *et al.*, 2019). Tras la formación de las nuevas partículas éstas crecen rápidamente por la condensación sobre su superficie de especies gaseosas, compuestos de oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV) o vapores de muy baja volatilidad formados en reacciones fotoquímicas (Kumar *et al.*, 2014; Lyu *et al.*, 2018; Stacey, 2019).
- **Moda Aitken:** en esta moda granulométrica se engloban las partículas con diámetros aerodinámicos entre los 30 nm y los 100 nm. Estas partículas pueden tener tanto un origen primario como secundario por fuentes naturales o antropogénicas. Las partículas secundarias de esta moda granulométrica se han formado en la atmósfera mediante los procesos de condensación, coagulación o reacciones en fase líquida y las primarias han sido emitidas directamente por el tráfico rodado o mediante los procesos de combustión de combustibles fósiles (Du *et al.*, 2018).
- **Moda acumulación:** la siguiente moda granulométrica comprende las partículas con diámetros aerodinámicos entre 100 nm y 1 μm , y principalmente se forman por aglomeración entre sí de las partículas de la moda Aitken.
- **Moda gruesa:** engloba al resto de partículas de tamaños superiores a 1 μm y que están presentes en la atmósfera. Estas partículas se han originado en procesos mecánicos y en esta moda se encuentran el aerosol marino, la materia mineral

originada en procesos de erosión o de resuspensión de polvo, etc. Aquí se incluyen el PM_{2,5} y PM₁₀, que se refieren a las partículas que pasan a través del cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 2,5 µm y 10 µm, respectivamente, con una eficiencia de corte del 50 % (RD 102/2011).

Por lo tanto, son cuatro las modas granulométricas que se pueden distinguir en el aerosol atmosférico, pero sólo las dos primeras, las modas nucleación y Aitken, se pueden englobar dentro del término de partículas ultrafinas.

I.2.4. Efectos del material particulado

Otro punto a tener en cuenta son los posibles efectos adversos que puede causar el material particulado atmosférico tanto sobre el ser humano como sobre el clima o los ecosistemas.

- **Efectos sobre la salud humana:** la Organización Mundial de la Salud (*World Health Organization*, WHO) estima que alrededor de siete millones de personas en el mundo mueren cada año por la exposición a las partículas finas contenidas en el aire contaminado. Accidentes cerebrovasculares, cardiopatías, cáncer de pulmón, neumopatía obstructiva crónica e infecciones respiratorias son las principales enfermedades que originan (WHO, 2018). Tanto la agencia especializada en cáncer de la WHO como la Agencia internacional para la investigación del cáncer (IARC, *International Agency for Research on Cancer*) reconocieron el 17 de octubre de 2013 que la contaminación del aire exterior, y en concreto la materia particulada, son cancerígenos para los humanos (Grupo 1) (WHO, 2013).

La toxicidad de las partículas atmosféricas viene marcada por su composición química y por la capacidad para su deposición en el sistema cardiorrespiratorio. (Dudeja J.P. 2018). Así, se pueden diferenciar tres sitios de deposición de partículas a lo largo de todo el tracto respiratorio (Figura I-1): el compartimento nasofaríngeo (A), la región traqueobronquial (B) y la región alveolar (C) (Oberdörster et al., 2005).

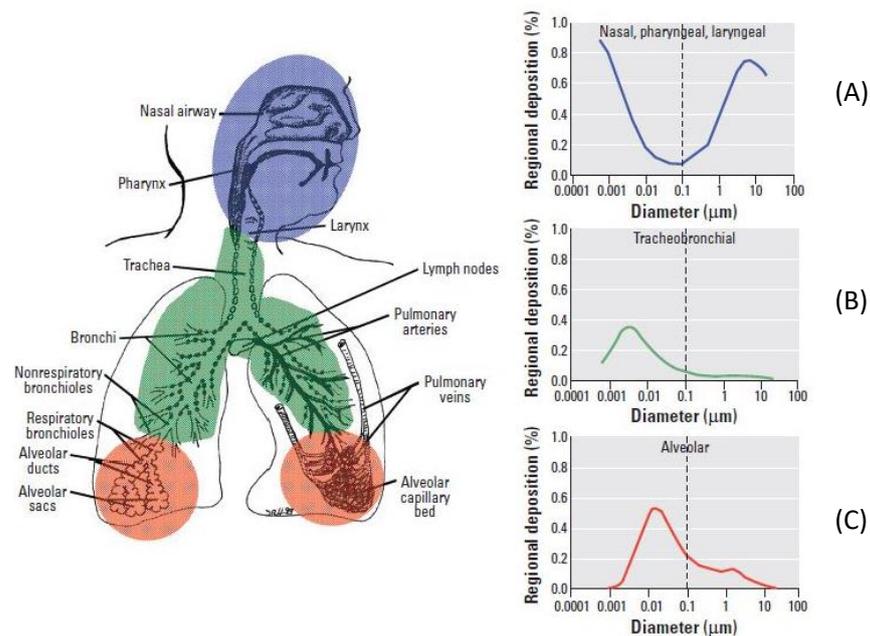


Figura I-1. Zonas de deposición de las partículas atmosféricas en función de su tamaño (Oberdörster et al., 2005)

Así, las partículas de tamaños mayores como las PM_{10} se depositan en la nariz y en la garganta y las $PM_{2,5}$ pueden depositarse en el interior de los bronquios. Sin embargo, las partículas ultrafinas son capaces de llegar a depositarse en los alveolos o llegar hasta el torrente sanguíneo.

Como se puede observar en la Figura I-1, un 90% de las partículas de 1 nm de diámetro son depositadas en el compartimento nasofaríngeo, un 10% en la región traqueobronquial y prácticamente ninguna llega a depositarse en la región alveolar. Las partículas con diámetros en torno a 5 nm presentan una deposición similar en las tres zonas, depositándose alrededor de un 30% de ellas en cada región. Por otro lado, son las partículas de 20 nm las que muestran una mayor eficiencia de deposición en la región alveolar (cerca del 50% de las partículas inhaladas de este tamaño quedan retenidas en esta región), mientras que en las zonas nasofaríngea y traqueobronquial la retención para este tamaño de partícula es del 15%.

Una vez depositadas, las partículas podrán migrar a diferentes lugares extrapulmonares y órganos (el hígado, los riñones el cerebro o el corazón) mediante diversas rutas y mecanismos, pudiendo llegar a dañar incluso las paredes arteriales. En el peor de los casos pueden llegar a causar ataques cardíacos, demencia, edema o incluso provocar muertes prematuras (Dudeja J.P., 2018).

- **Sobre el clima:** en la regulación del clima las partículas también juegan un papel clave. Ello es debido a que pueden influir en la formación de las nubes, así como el balance radiativo terrestre global (Scott *et al.*, 2000). En la Figura I-2 se puede observar el efecto directo de las partículas y de las sustancias precursoras de éstas sobre el balance radiativo terrestre.

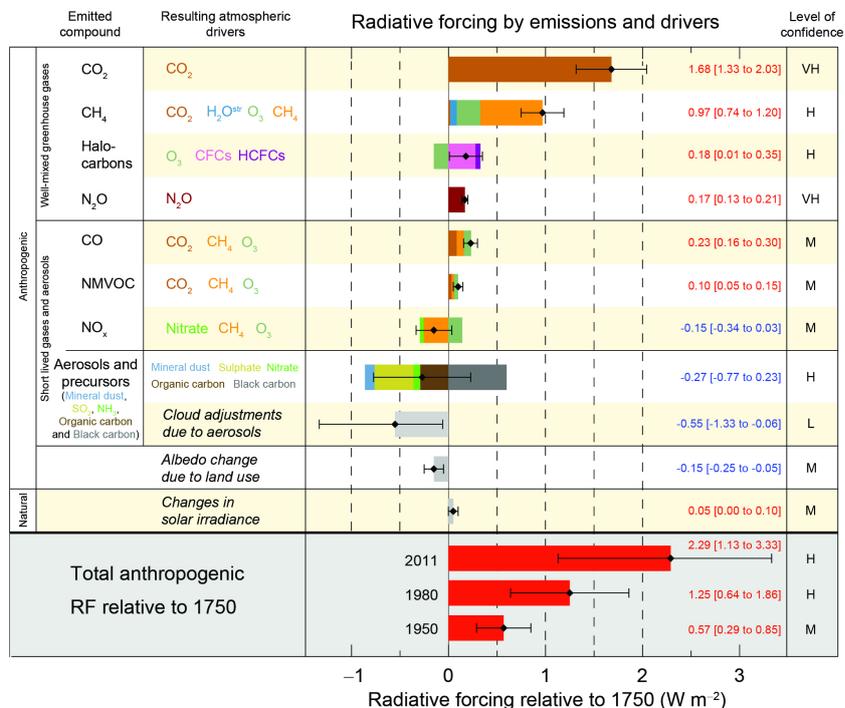


Figura I-2. Estimación del forzamiento radiativo en 2011 de las partículas atmosféricas y precursoras de éstas (IPCC, 2013-http://www.climatechange2013.org/images/figures/WG1_AR5_FigSPM-5.jpg)

Los aerosoles pueden absorber o reflejar la radiación solar en función de su tamaño y composición. Por un lado, sulfatos, la materia mineral o el ozono estratosférico contribuyen al enfriamiento terrestre ya que presentan un forzamiento radiativo negativo debido a que reflejan la radiación solar. En cambio, el ozono troposférico, el carbono negro o *black carbon* y los conocidos gases efecto invernadero (metano y dióxido de carbono) presentan el efecto contrario, contribuyen al calentamiento terrestre ya que absorben radiación solar dando lugar a un forzamiento radiativo positivo.

- **Sobre los ecosistemas:** la presencia de partículas atmosféricas en los ecosistemas es un serio problema ya que existen ciertos elementos potencialmente peligrosos, como por ejemplo las partículas que contienen As, Pb o Zn en su composición, que no son biodegradables y pueden ser depositados en los vegetales. Dicha deposición puede causar la reducción del crecimiento y la producción de los vegetales afectados (Roque-Álvarez *et al.*, 2018) además de dificultar los intercambios gaseosos entre el vegetal y la atmósfera. Por otro lado, se pueden dar los fenómenos de lluvia ácida y eutrofización de los suelos dando lugar a daños sobre la cubierta vegetal.
- **Otros efectos:** el material particulado puede afectar a la visibilidad atmosférica atribuida a la absorción o dispersión de la luz visible por las partículas y gases contaminantes presentes (Xue *et al.*, 2018). Un ejemplo de disminución de la visibilidad es la debida a la presencia de tormentas de polvo y su transporte a larga distancia, lo que se conoce como los fenómenos de calima o presencia del polvo sahariano.

Además de reducción de la visibilidad, los aerosoles pueden deteriorar monumentos y edificios debido a la deposición de éstos sobre su superficie, interactuando con los materiales de construcción.

I.3. PARTÍCULAS ULTRAFINAS

Como se ha comentado en el apartado anterior, las partículas ultrafinas (UFP, *Ultrafine Particles*) son aquellas con diámetros aerodinámicos (D_p) inferiores a 100 nm. Además, son las mayoritarias a escala global en términos de número de partículas (Kumar *et al.*, 2013; Sanderson, Delgado-Saborit and Harrison, 2014). Como hemos visto anteriormente se pueden clasificar en: la moda nucleación, que engloba a todas aquellas partículas con tamaños inferiores a 30 nm, y la moda Aitken, que incluye a todas las partículas con tamaños comprendidos entre los 30 y los 100 nm (Kulmala *et al.*, 2004; Gómez-Moreno *et al.*, 2011).

Durante los últimos años, el interés en el estudio de las partículas ultrafinas ha ido en aumento. Debido a su baja masa, la concentración de las partículas ultrafinas se expresa en términos de número de partículas por volumen de aire muestreado ($N \cdot \text{cm}^{-3}$), en contraste a las partículas de tamaños mayores, donde su concentración se expresa en masa por volumen muestreado ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) (Dudeja, P.J., 2018). Además, debido a que las partículas ultrafinas son las mayoritarias si tenemos en cuenta el número de partícula N , (Harrison and Yin, 2000), el interés en ellas y su estudio ha ido en aumento durante los últimos años. En la Figura I-3 se pueden observar las distribuciones granulométricas del particulado atmosférico desde las partículas más pequeñas (moda nucleación, $D_p < 30$ nm) hasta las partículas de la moda gruesa (PM_{10}) expresadas sus concentraciones en número de partículas, área superficial, área superficial depositada en los pulmones y en masa. Se observa como las partículas ultrafinas son las mayoritarias en número de partículas, obteniendo una distribución bimodal (moda nucleación y Aitken), siendo la moda nucleación la mayoritaria.

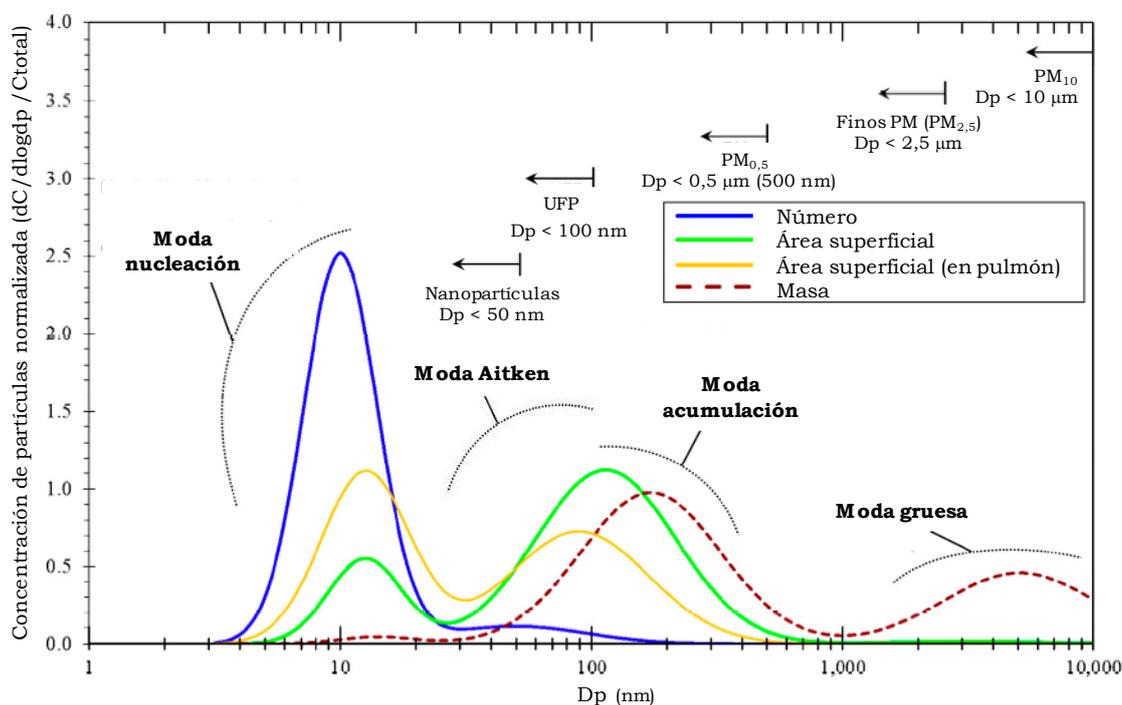


Figura I-3. Distribuciones de las modas granulométricas del particulado atmosférico expresadas en número, área superficial, área superficial depositada en pulmón y masa. Figura adaptada de la versión original de Baldauf *et al.* (2016)

La presencia de las UFP en la atmósfera puede ser causada tanto por fuentes de emisión antropogénicas como naturales. Por un lado, las UFP se emiten directamente en procesos de combustión a elevadas temperaturas, atribuidos como fuentes antropogénicas, como pueden ser las combustiones en los motores de los vehículos, combustiones industriales, en estufas, en calefacciones residenciales, en las incineraciones de los residuos urbanos, etc. (Salma *et al.*, 2014; Jones and Harrison, 2016).

Diversos estudios han considerado la combustión en los vehículos como la fuente primaria de emisión en ambientes urbanos, siendo los motores diésel los que mayores concentraciones emiten de partículas entre 20-130 nm (Goel and Kumar, 2014; Liati *et*

al., 2018; Joerger and Pryor, 2018). En estos casos, las partículas ultrafinas pueden ser emitidas directamente en tamaños nanométricos en la combustión de los motores o bien, se pueden formar mediante el proceso de condensación a partir de gases precursores (Liatl *et al.*, 2018).

El resto de fuentes de emisión antropogénicas (incineradoras, actividades industriales, etc) contribuyen en menor medida a la emisión de UFP en comparación con el tráfico rodado (Dudeja, J.P., 2018).

Por otro lado, también existen diferentes procesos naturales que pueden dar lugar a la presencia de UFP en la atmósfera, entre los que se encuentran las erupciones volcánicas, el aerosol marino o los incendios forestales (Dudeja, J.P., 2018).

Además, donde las actividades antropogénicas son reducidas y donde la atmósfera se encuentra libre de contaminantes o con concentraciones bajas de éstos, pueden tener lugar procesos de formación de partículas secundarias o el también conocido proceso de formación del SOA, del inglés *Secondary Organic Aerosol*. Estas partículas secundarias se forman mediante un proceso de conversión gas-partícula. En dicho proceso, un gas presente en la atmósfera condensa para dar lugar a la formación de nuevas partículas de la moda nucleación. El ácido sulfúrico, presente en la atmósfera por procesos de oxidación del SO₂, es el agente nucleante más importante y que puede llevar a cabo estos procesos de formación de nuevas partículas de las modas nucleación y Aitken (Morawska *et al.*, 2008; Cusack, Alastuey and Querol, 2013). Pero, además del H₂SO₄, hay otros compuestos gaseosos que son capaces de condensar y contribuir a la formación del aerosol secundario como son: el amonio, las aminas, el yoduro o los compuestos orgánicos volátiles (COVs) (Pikridas *et al.*, 2012; Dudeja, J.P., 2018). Sin embargo, es complicado el estudio de la composición de las nuevas partículas formadas debido a limitaciones instrumentales, ya que éstas tienden rápidamente a coagularse unas con otras dando lugar a partículas de tamaños superiores.

La conversión gas-partícula tiende a ser más favorable si además se dan diversas condiciones atmosféricas, como pueden ser: elevada radiación solar, bajas velocidades de viento o bajas concentraciones de partículas. Por un lado, una elevada radiación solar proporciona la energía necesaria a los gases precursores para la nucleación de las nuevas partículas. Además, favorece los procesos de dilución por el crecimiento de la capa de mezcla y de la activación de las brisas marinas y terrestres (Reche *et al.*, 2011; Cusack, Alastuey and Querol, 2013; Kopanakis *et al.*, 2018; Atwood *et al.*, 2019). Por otro lado, la presencia o preexistencia de partículas en la atmósfera disminuiría la tendencia de nucleación de nuevas partículas ya que los gases tenderían a condensarse sobre la superficie de las partículas preexistentes, dando lugar a los procesos de crecimiento.

Por lo tanto, estos procesos de formación y crecimiento de partículas pueden tener lugar mediante procesos de condensación y coagulación. La coagulación tiene lugar cuando las partículas presentes en la atmósfera chocan unas con otras para formar partículas de tamaños mayores y la condensación tiene lugar cuando un vapor presente en la atmósfera condensa en la superficie de la partícula, en función de la presión del vapor saturado y del área superficial disponible (Holmes, 2007). También, los compuestos orgánicos volátiles pueden, mediante reacciones heterogéneas en la atmósfera, generar compuestos orgánicos de baja volatilidad, oligómeros y compuestos orgánicos nitrogenados y sulfurados (Shen *et al.*, 2013), que contribuirán a la formación del SOA y del crecimiento de las partículas. Estos procesos se pueden observar en la Figura I-4.

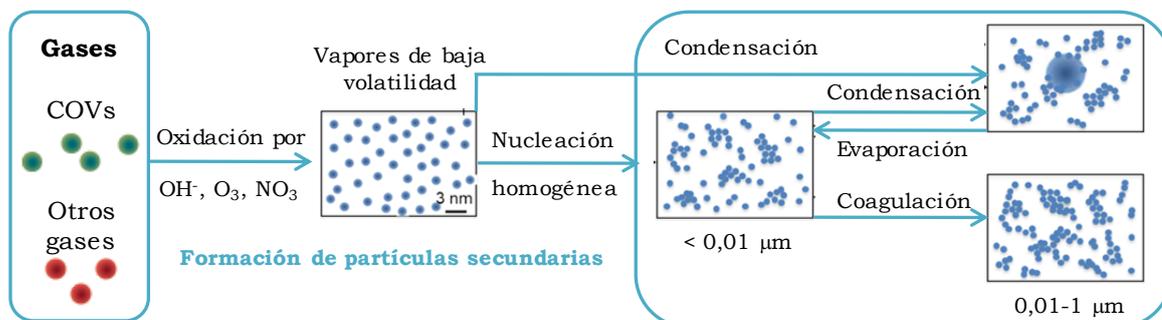


Figura I-4. Procesos de formación de nuevas partículas y crecimiento de éstas. Gráfica adaptada de (Riipinen *et al.*, 2012)

A escala global y regional, el clima y el ciclo hidrológico se pueden ver afectados por la presencia de UFP en la atmósfera ya que estas partículas pueden actuar como núcleos de condensación para la formación de nuevas partículas o para la formación de nuevas gotas de agua (Stott *et al.*, 2000; Ramanathan *et al.*, 2001).

Por otro lado, la visibilidad urbana se puede ver afectada por la presencia de las UFP, ya que éstas mediante mecanismos de coagulación o condensación darán lugar a partículas de tamaños mayores (Dameto de España *et al.*, 2017). Este impacto en la visibilidad urbana es debido a que las partículas presentes en la atmósfera absorberán o dispersarán la luz visible dando lugar a la disminución de la visibilidad (Zhao *et al.*, 2013).

Las UFP se deben tener en cuenta en los estudios epidemiológicos y ver cómo pueden influir en la salud humana. Así, estudios recientes indican que la presencia de partículas ultrafinas en la atmósfera está altamente correlacionada con efectos adversos en la salud. Sin embargo, los estudios epidemiológicos de las UFP son escasos en comparación con los estudios centrados en las partículas finas, debido a que las series temporales de medidas son bajas. Estas partículas ultrafinas presentan un alto potencial tóxico debido a su pequeño tamaño (< 100 nm), su elevada área superficial y a su alta capacidad para penetrar en los alveolos pulmonares y en el torrente sanguíneo (Chen *et al.*, 2018b). Es conocido que las UFP se pueden introducir en el cuerpo humano mediante diferentes vías de entrada, tales como: inhalación, ingestión o por contacto cutáneo. Así, debido a la exposición a dichas partículas, se han desarrollado distintas patologías en pacientes: problemas respiratorios, cardiovasculares, linfáticos, autoinmunes y enfermedades neurodegenerativas (Oberdörster *et al.*, 2005; Su *et al.*, 2015).

Un ejemplo de ello se muestra en Wichmann and Peters (2000) que realizan cuatro estudios en Alemania y Finlandia con pacientes asmáticos, en los que se demostró que las partículas ultrafinas producen una disminución en el flujo respiratorio mayor que si se exponen a los pacientes a partículas finas (menores a $2,5 \mu\text{m}$). Otro estudio, el llevado a cabo por Liu *et al.* (2018b) demostró que una exposición continuada a partículas ultrafinas puede causar el aumento de la presión sanguínea (en torno a un 6%).

Otra de las fuentes de partículas ultrafinas en la atmósfera es la actividad en los aeropuertos. Así, Habre *et al.* (2018) es el primer estudio en el que se comprobó cómo las UFP procedentes de los motores de los aviones pueden influir en la salud de adultos con asma, causando un aumento en la inflamación sistémica aguda. Por otra parte, en Clifford *et al.* (2018) realizaron un estudio en 25 escuelas infantiles de Brisbane (Australia), donde se observó nuevamente esta influencia de las UFP en el aumento de la inflamación sistémica en los niños.

Las partículas atmosféricas ultrafinas y su evolución han sido estudiadas en diferentes áreas alrededor del mundo durante estos últimos años. Se han llevado a cabo estudios en áreas urbanas (Rodríguez *et al.*, 2008; Pey *et al.*, 2010; Gómez-Moreno *et al.*, 2011; Ahlm *et al.*, 2012; Betha, Spracklen and Balasubramanian, 2013; Salma *et al.*, 2014; Stafoggia *et al.*, 2017; Hofman *et al.*, 2018; Scungio *et al.*, 2018; Qiu *et al.*, 2019; Zuurbier *et al.*, 2019), suburbanas o de fondo urbano (Fushimi *et al.*, 2008; Bigi and Harrison, 2010; Fernández-Camacho *et al.*, 2010; Dall'Osto *et al.*, 2012; Carnerero *et al.*, 2018; Fernández-Amado *et al.*, 2018), rurales (Sorribas *et al.*, 2015; Kanawade, Benson and Lee, 2012; Yue *et al.*, 2013; Sorribas *et al.*, 2015), o incluso en zonas remotas (Belosi *et al.*, 2012; Pikridas *et al.*, 2012; Lin *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2018a), todos ellos son algunos de los ejemplos de los distintos escenarios estudiados.

I.4. BIBLIOGRAFÍA

- Agudelo-Castañeda, D. M., Teixeira, E. C., Braga, M., Rolim, S. B. A., Silva, L. F. O., Beddows, D. C. S., Harrison, R. M. and Querol, X. (2019) 'Cluster analysis of urban ultrafine particles size distributions', *Atmospheric Pollution Research*, 10(1), pp. 45-52.
- Ahlm, L., Liu, S., Day, D. A., Russell, L. M., Weber, R., Gentner, D. R., Goldstein, A. H., DiGangi, J. P., Henry, S. B., Keutsch, F. N., VandenBoer, T. C., Markovic, M. Z., Murphy, J. G., Ren, X. and Scheller, S. (2012) 'Formation and growth of ultrafine particles from secondary sources in Bakersfield, California', *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117(D21).
- Alonso-Blanco, E., Gómez-Moreno, F. J., Artiñano, B., Iglesias-Samitier, S., Juncal-Bello, V., Piñero-Iglesias, M., López-Mahía, P., Pérez, N., Brines, M., Alastuey, A., García, M. I., Rodríguez, S., Sorribas, M., Águila, A. d., Titos, G., Lyamani, H. and Alados-Arboledas, L. (2018) 'Temporal and spatial variability of atmospheric particle number size distributions across Spain', *Atmospheric Environment*, 190, pp. 146-160.
- Arhami, M., Shahne, M. Z., Hosseini, V., Roufigar Haghghat, N., Lai, A. M. and Schauer, J. J. (2018) 'Seasonal trends in the composition and sources of PM_{2.5} and carbonaceous aerosol in Tehran, Iran', *Environmental Pollution*, 239, pp. 69-81.
- Atwood, S. A., Kreidenweis, S. M., DeMott, P. J., Petters, M. D., Cornwell, G. C., Martin, A. C. and Moore, K. A. (2019) 'Classification of aerosol population type and cloud condensation nuclei properties in a coastal California littoral environment using an unsupervised cluster model', *Atmos. Chem. Phys.*, 19(10), pp. 6931-6947.
- Baldauf, R.W., Devlin, R.B., Gehr, P., Giannelli, R., Hassett-Sipple, B.H., Jung, H., Martini, G., McDonald, J., Sacks, J.D. and Walker, K. (2016) 'Ultrafine Particle Metrics and Research Considerations: Review of the 2015 UFP Workshop', *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13 (11), 1054.
- Belosi, F., Contini, D., Donato, A., Santachiara, G. and Prodi, F. (2012) 'Aerosol size distribution at Nansen Ice Sheet Antarctica', *Atmospheric Research*, 107, pp. 42-50.
- Betha, R., Spracklen, D. V. and Balasubramanian, R. (2013) 'Observations of new aerosol particle formation in a tropical urban atmosphere', *Atmospheric Environment*, 71, pp. 340-351.
- Bigi, A. and Harrison, R. M. (2010) 'Analysis of the air pollution climate at a central urban background site', *Atmospheric Environment*, 44(16), pp. 2004-2012.

Capítulo I

- Carnerero, C., Pérez, N., Reche, C., Ealo, M., Titos, G., Lee, H. K., Eun, H. R., Park, Y. H., Dada, L., Paasonen, P., Kerminen, V. M., Mantilla, E., Escudero, M., Gómez-Moreno, F. J., Alonso-Blanco, E., Coz, E., Saiz-Lopez, A., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Beddows, D. C. S., Harrison, R. M., Petäjä, T., Kulmala, M., Ahn, K. H., Alastuey, A. and Querol, X. (2018) 'Vertical and horizontal distribution of regional new particle formation events in Madrid', *Atmos. Chem. Phys.*, 18(22), pp. 16601-16618.
- Chen, G., Morawska, L., Zhang, W., Li, S., Cao, W., Ren, H., Wang, B., Wang, H., Knibbs, L. D., Williams, G., Guo, J. and Guo, Y. (2018a) 'Spatiotemporal variation of PM1 pollution in China', *Atmospheric Environment*, 178, pp. 198-205.
- Chen, K., Wolf, K., Breitner, S., Gasparri, A., Stafoggia, M., Samoli, E., Andersen, Z. J., Bero-Bedada, G., Bellander, T., Hennig, F., Jacquemin, B., Pekkanen, J., Hampel, R., Cyrys, J., Peters, A. and Schneider, A. (2018b) 'Two-way effect modifications of air pollution and air temperature on total natural and cardiovascular mortality in eight European urban areas', *Environment International*, 116, pp. 186-196.
- Clifford, S., Mazaheri, M., Salimi, F., Ezz, W. N., Yeganeh, B., Low-Choy, S., Walker, K., Mengersen, K., Marks, G. B. and Morawska, L. (2018) 'Effects of exposure to ambient ultrafine particles on respiratory health and systemic inflammation in children', *Environment International*, 114, pp. 167-180.
- Cusack, M., Alastuey, A. and Querol, X. (2013) 'Case studies of new particle formation and evaporation processes in the western Mediterranean regional background', *Atmospheric Environment*, 81, pp. 651-659.
- Dall'Osto, M., Beddows, D.C.S., Pey, J., Rodriguez, S., Alastuey, A., Harrison, R.M. and Querol, X. (2012) 'Urban aerosol size distributions over the Mediterranean city of Barcelona, NE Spain', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, pp. 10693-10707.
- Dameto de España, C., Wonaschütz, A., Steiner, G., Rosati, B., Demattio, A., Schuh, H. and Hitzinger, R. (2017) 'Long-term quantitative field study of New Particle Formation (NPF) events as a source of Cloud Condensation Nuclei (CCN) in the urban background of Vienna', *Atmospheric Environment*, 164, pp. 289-298.
- Diario Oficial de Galicia (2002) 'Ley 8/2002, de 18 de diciembre, de protección del ambiente atmosférico de Galicia', 252, pp. 18009-18025.
- Du, P., Gui, H., Zhang, J., Liu, J., Yu, T., Wang, J., Cheng, Y. and Shi, Z. (2018) 'Number size distribution of atmospheric particles in a suburban Beijing in the summer and winter of 2015', *Atmospheric Environment*, 186, pp. 32-44.
- Dudeja, J.P. (2018) 'Health hazards of ultrafine or nanoparticles in ambient air: Necessity for their standardization for air quality index (AQI)', *International Journal of Academic Research and Development*, 3(1), pp. 576-580. ISSN: 2455-4197.

- Fernández-Amado, M., Prieto-Blanco, M. C., López-Mahía, P., Piñeiro-Iglesias, M., Muniategui-Lorenzo, S., Iglesias-Samitier, S., Alves, C. A., Custódio, D., Esteves, V. and Nunes, T. (2018) 'Interrelationships between major components of PM10 and sub-micron particles: Influence of Atlantic air masses', *Atmospheric Research*, 212, pp. 64-76.
- Fernández Camacho, R., Rodríguez, S., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., Viana, M., Alastuey, A. and Querol, X. (2010) 'Ultrafine particle formation in the inland sea breeze airflow in Southwest Europe', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, pp. 9615-9630.
- Fushimi, A., Hasegawa, S., Takahashi, K., Fujitani, Y., Tanabe, K. and Kobayashi, S. (2008) 'Atmospheric fate of nuclei-mode particles estimated from the number concentrations and chemical composition of particles measured at roadside and background sites', *Atmospheric Environment*, 42(5), pp. 949-959.
- Goel, A. and Kumar, P. (2014) 'A review of fundamental drivers governing the emissions, dispersion and exposure to vehicle-emitted nanoparticles at signalised traffic intersections', *Atmospheric Environment*, 97, pp. 316-331.
- Gómez-Moreno, F. J., Pujadas, M., Plaza, J., Rodríguez-Maroto, J. J., Martínez-Lozano, P. and Artiñano, B. (2011) 'Influence of seasonal factors on the atmospheric particle number concentration and size distribution in Madrid', *Atmospheric Environment*, 45(18), pp. 3169-3180.
- Habre, R., Zhou, H., Eckel, S. P., Enebish, T., Fruin, S., Bastain, T., Rappaport, E. and Gilliland, F. (2018) 'Short-term effects of airport-associated ultrafine particle exposure on lung function and inflammation in adults with asthma', *Environment International*, 118, pp. 48-59.
- Harrison, R. M. and Yin, J. (2000) 'Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?', *Science of The Total Environment*, 249(1), pp. 85-101.
- Hofman, J., Samson, R., Joosen, S., Blust, R. and Lenaerts, S. (2018) 'Cyclist exposure to black carbon, ultrafine particles and heavy metals: An experimental study along two commuting routes near Antwerp, Belgium', *Environmental Research*, 164, pp. 530-538.
- Holmes, N. S. (2007) 'A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications', *Atmospheric Environment*, 41(10), pp. 2183-2201.
- IPCC (2013) 'Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (<http://www.climatechange2013.org/report/>).
- Joerger, V. M. and Pryor, S. C. (2018) 'Ultrafine particle number concentrations and size distributions around an elevated highway viaduct', *Atmospheric Pollution Research*, 9(4), pp. 714-722.

Capítulo I

- Jones, A. M. and Harrison, R. M. (2016) 'Emission of ultrafine particles from the incineration of municipal solid waste: A review', *Atmospheric Environment*, 140, pp. 519-528.
- Kanawade, V. P., Benson, D. R. and Lee, S.-H. (2012) 'Statistical analysis of 4-year observations of aerosol sizes in a semi-rural continental environment', *Atmospheric Environment*, 59, pp. 30-38.
- Kopanakis, I., Chatoutsidou, S. E., Glytsos, T. and Lazaridis, M. (2018) 'Impact from local sources and variability of fine particle number concentration in a coastal suburban site', *Atmospheric Research*, 213, pp. 136-148.
- Kulkardi, P., Baron, P.A. and Willeke, K. (2011) 'Aerosol Measurements. Principles, Techniques and Applications', *John Wiley and Sons Inc.* ISBN: 978-0-470-38741-2.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V. M., Birmili, W. and McMurry, P. H. (2004) 'Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations', *Journal of Aerosol Science*, 35(2), pp. 143-176.
- Kumar, P., Morawska, L., Birmili, W., Paasonen, P., Hu, M., Kulmala, M., Harrison, R. M., Norford, L. and Britter, R. (2014) 'Ultrafine particles in cities', *Environment International*, 66, pp. 1-10.
- Kumar, P., Pirjola, L., Ketzel, M. and Harrison, R. M. (2013) 'Nanoparticle emissions from 11 non-vehicle exhaust sources – A review', *Atmospheric Environment*, 67, pp. 252-277.
- Liati, A., Schreiber, D., Arroyo Rojas Dasilva, Y. and Dimopoulos Eggenschwiler, P. (2018) 'Ultrafine particle emissions from modern Gasoline and Diesel vehicles: An electron microscopic perspective', *Environmental Pollution*, 239, pp. 661-669.
- Lin, X., Chamecki, M., Katul, G. and Yu, X. (2018) 'Effects of leaf area index and density on ultrafine particle deposition onto forest canopies: A LES study', *Atmospheric Environment*, 189, pp. 153-163.
- Liu, F., Bi, X., Zhang, G., Lian, X., Fu, Y., Yang, Y., Lin, Q., Jiang, F., Wang, X., Peng, P. a. and Sheng, G. (2018a) 'Gas-to-particle partitioning of atmospheric amines observed at a mountain site in southern China', *Atmospheric Environment*, 195, pp. 1-11.
- Liu, J.-Y., Hsiao, T.-C., Lee, K.-Y., Chuang, H.-C., Cheng, T.-J. and Chuang, K.-J. (2018b) 'Association of ultrafine particles with cardiopulmonary health among adult subjects in the urban areas of northern Taiwan', *Science of The Total Environment*, 627, pp. 211-215.
- Lyu, X. P., Guo, H., Cheng, H. R. and Wang, D. W. (2018) 'New particle formation and growth at a suburban site and a background site in Hong Kong', *Chemosphere*, 193, pp. 664-674.

- Mi, Z., Guan, D., Liu, Z., Liu, J., Vigié, V., Fromer, N. and Wang, Y. (2019) 'Cities: The core of climate change mitigation', *Journal of Cleaner Production*, 207, pp. 582-589.
- Morawska, L., Ristovski, Z., Jayaratne, E. R., Keogh, D. U. and Ling, X. (2008) 'Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: Characteristics, ambient processing and implications on human exposure', *Atmospheric Environment*, 42(35), pp. 8113-8138.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E. and Oberdörster, J. (2005) 'Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles', *Environmental Health Perspectives*, 113(7), pp. 823-839.
- Pey, J., Alastuey, A., Querol, X. and Rodriguez, S. (2010) 'Monitoring of sources and atmospheric processes controlling air quality in an urban Mediterranean environment', *Atmospheric Environment*, 44(38), pp. 4879-4890.
- Pikridas, M., Riipinen, I., Hildebrandt, L., Kostenidou, E., Manninen, H., Mihalopoulos, N., Kalivitis, N., Burkhardt, J. F., Stohl, A., Kulmala, M. and Pandis, S. N. (2012) 'New particle formation at a remote site in the eastern Mediterranean', *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117(D12).
- Pokorná, P., Schwarz, J., Krejci, R., Swietlicki, E., Havránek, V. and Ždímal, V. (2018) 'Comparison of PM_{2.5} chemical composition and sources at a rural background site in Central Europe between 1993/1994/1995 and 2009/2010: Effect of legislative regulations and economic transformation on the air quality', *Environmental Pollution*, 241, pp. 841-851.
- Potapowicz, J., Szumińska, D., Szopińska, M. and Polkowska, Ż. (2019) 'The influence of global climate change on the environmental fate of anthropogenic pollution released from the permafrost: Part I. Case study of Antarctica', *Science of The Total Environment*, 651, pp. 1534-1548.
- Qiu, Z., Wang, W., Zheng, J. and Lv, H. (2019) 'Exposure assessment of cyclists to UFP and PM on urban routes in Xi'an, China', *Environmental Pollution*, 250, pp. 241-250.
- Ramanathan, V., Crutzen, P. J., Kiehl, J. T. and Rosenfeld, D. (2001) 'Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle', *Science*, 294(5549), pp. 2119.
- Real Decreto 102/2011 de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. Boletín Oficial del Estado, 25 (2011) 9574-9626
- Reche, C., Querol, X., Alastuey, M., Viana, M., Pey, J., Moreno, T., Rodríguez, S., González, Y., Fernández Camacho, R., Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J., Dall'Osto, M., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Harrison, R.M. and Quincey, P. (2011) 'New considerations for PM, Black Carbon and particle number concentration for air quality monitoring across different European cities', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, pp. 6207-6227.

Capítulo I

- Riipinen, I., Yli-Juuti, T., Pierce, J. R., Petäjä, T., Worsnop, D. R., Kulmala, M. and Donahue, N. M. (2012) 'The contribution of organics to atmospheric nanoparticle growth', *Nature Geoscience*, 5, pp. 453.
- Rodríguez, S., Cuevas, E., González, Y., Ramos, R., Romero, P. M., Pérez, N., Querol, X. and Alastuey, A. (2008) 'Influence of sea breeze circulation and road traffic emissions on the relationship between particle number, black carbon, PM₁, PM_{2.5} and PM_{2.5-10} concentrations in a coastal city', *Atmospheric Environment*, 42(26), pp. 6523-6534.
- Roque-Álvarez, I., Sosa-Rodríguez, F. S., Vazquez-Arenas, J., Escobedo-Bretado, M. A., Labastida, I., Corral-Rivas, J. J., Aragón-Piña, A., Armienta, M. A., Ponce-Peña, P. and Lara, R. H. (2018) 'Spatial distribution, mobility and bioavailability of arsenic, lead, copper and zinc in low polluted forest ecosystem in North-western Mexico', *Chemosphere*, 210, pp. 320-333.
- Salma, I., Borsós, T., Németh, Z., Weidinger, T., Aalto, P. and Kulmala, M. (2014) 'Comparative study of ultrafine atmospheric aerosol within a city', *Atmospheric Environment*, 92, pp. 154-161.
- Sanderson, P., Delgado-Saborit, J. M. and Harrison, R. M. (2014) 'A review of chemical and physical characterisation of atmospheric metallic nanoparticles', *Atmospheric Environment*, 94, pp. 353-365.
- Scott, P.A., Tett, S.F.B., Jones, G.S., Allen, M.R., Mitchell, J.F.B. and Jenkins, G.J. (2000) 'External control of 20th century temperature by natural and anthropogenic forcings', *Science*, 290, pp. 2133-2137.
- Scungio, M., Stabile, L., Rizza, V., Pacitto, A., Russi, A. and Buonanno, G. (2018) 'Lung cancer risk assessment due to traffic-generated particles exposure in urban street canyons: A numerical modelling approach', *Science of The Total Environment*, 631-632, pp. 1109-1116.
- Seinfeld J. H and Pandis S.N. (2016) 'Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change', *John Wiley and Sons Inc. EUA*. ISBN: 978-1-118-94740-1.
- Shen, X., Zhao, Y., Chen, Z. and Huang, D. (2013) 'Heterogeneous reactions of volatile organic compounds in the atmosphere', *Atmospheric Environment*, 68, pp. 297-314.
- Sorribas, M., de la Morena, B.A., Wehner, B., López, J.F., Prats, N., Mogo, S., Wiedensohler, A. and Cachorro, V.E. (2011) 'On the sub-micron aerosol size distribution in a coastal-rural site at El Arenosillo Station (SW, Spain)', *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, pp.11185-11206.

- Sorribas, M., Adame, J. A., Olmo, F. J., Vilaplana, J. M., Gil-Ojeda, M. and Alados-Arboledas, L. (2015) 'A long-term study of new particle formation in a coastal environment: Meteorology, gas phase and solar radiation implications', *Science of The Total Environment*, 511(0), pp. 723-737.
- Stacey, B. (2019) 'Measurement of ultrafine particles at airports: A review', *Atmospheric Environment*, 198, pp. 463-477.
- Stafoggia, M., Schneider, A., Cyrus, J., Samoli, E., Andersen, Z. J., Bedada, G. B., Bellander, T., Cattani, G., Eleftheriadis, K., Faustini, A., Hoffmann, B., Jacquemin, B., Katsouyanni, K., Massling, A., Pekkanen, J., Perez, N., Peters, A., Quass, U., Yli-Tuomi, T., Forastiere, F., on behalf of the, U. F. and Group, H. S. (2017) 'Association Between Short-term Exposure to Ultrafine Particles and Mortality in Eight European Urban Areas', *Epidemiology*, 28(2).
- Stott, P. A., Tett, S. F. B., Jones, G. S., Allen, M. R., Mitchell, J. F. B. and Jenkins, G. J. (2000) 'External Control of 20th Century Temperature by Natural and Anthropogenic Forcings', *Science*, 290(5499), pp. 2133.
- Su, C., Hampel, R., Franck, U., Wiedensohler, A., Cyrus, J., Pan, X., Wichmann, H. E., Peters, A., Schneider, A. and Breitner, S. (2015) 'Assessing responses of cardiovascular mortality to particulate matter air pollution for pre-, during- and post-2008 Olympics periods', *Environmental Research*, 142, pp. 112-122.
- Tobías, A., Rivas, I., Reche, C., Alastuey, A., Rodríguez, S., Fernández-Camacho, R., Sánchez de la Campa, A. M., de la Rosa, J., Sunyer, J. and Querol, X. (2018) 'Short-term effects of ultrafine particles on daily mortality by primary vehicle exhaust versus secondary origin in three Spanish cities', *Environment International*, 111, pp. 144-151.
- WHO. (2013) 'IARC: Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths', *World Health Organization*.
- WHO. (2018) 'Nueve de cada diez personas de todo el mundo respiran aire contaminado', *World Health Organization*, Comunicado de prensa, 2 de mayo 2018.
- Wichmann, H. E. and Peters, A. (2000) 'Epidemiological evidence of the effects of ultrafine particle exposure', *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A; Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 358(1775), pp. 2751.
- Xie, Z., Fan, C., Lu, R., Liu, P., Wang, B., Du, S., Jin, C., Deng, S. and Li, Y. (2018) 'Characteristics of ambient bioaerosols during haze episodes in China: A review', *Environmental Pollution*, 243, pp. 1930-1942.
- Xue, Q., Lan, Z., Lian, S., Chen, Y., Cao, K., Zhao, Z. and Ma, X. (2018) 'Analysis of atmospheric visibility degradation in early haze based on the nucleation clustering model', *Atmospheric Environment*, 193, pp. 205-213.

Capítulo I

- Yue, D. L., Hu, M., Wang, Z. B., Wen, M. T., Guo, S., Zhong, L. J., Wiedensohler, A. and Zhang, Y. H. (2013) 'Comparison of particle number size distributions and new particle formation between the urban and rural sites in the PRD region, China', *Atmospheric Environment*, 76, pp. 181-188.
- Zhao, H., Che, H., Zhang, X., Ma, Y., Wang, Y., Wang, H. and Wang, Y. (2013) 'Characteristics of visibility and particulate matter (PM) in an urban area of Northeast China', *Atmospheric Pollution Research*, 4(4), pp. 427-434.
- Zuurbier, M., Willems, J., Schaap, I., Van der Zee, S. and Hoek, G. (2019) 'The contribution of moped emissions to ultrafine and fine particle concentrations on bike lanes', *Science of The Total Environment*, 686, pp. 191-198.

Capítulo II. OBJETIVOS

Esta Tesis Doctoral se engloba dentro de una de las líneas de investigación del grupo de Química Analítica Aplicada (QANAP) del Departamento de Química de la Universidade da Coruña, basada en la caracterización y monitorización de contaminantes en muestras ambientales de interés. Además, es el primer estudio acerca de la presencia de partículas atmosféricas ultrafinas, que se realiza en el grupo de investigación y en Galicia.

Las partículas atmosféricas ultrafinas (UFP) son aquellas con diámetros aerodinámicos inferiores a 100 nm y se ha demostrado que son las partículas mayoritarias en el aerosol atmosférico en número de partículas por volumen de aire muestreado. Sin embargo, actualmente no existe legislación que regule sus niveles en términos de calidad del aire, a pesar de su alto potencial tóxico debido a su pequeño tamaño, su elevada área superficial y su alta capacidad para penetrar en los alveolos pulmonares y en el torrente sanguíneo.

Por todo lo comentado anteriormente, los objetivos generales de esta Tesis Doctoral son los siguientes:

- ✓ Estudiar los niveles y evolución temporal de la concentración en número y la distribución granulométrica de las partículas ultrafinas en un entorno suburbano con influencia atlántica y evaluar la influencia de la brisa marina en la formación de nuevas partículas.
- ✓ Identificar los diferentes eventos que pueden llevar a cabo las partículas ultrafinas en la atmósfera: nucleación o formación de nuevas partículas, crecimiento de éstas hasta tamaños superiores por fenómenos de condensación o coagulación y fenómenos de evaporación.
- ✓ Relacionar la formación de las nuevas partículas ultrafinas con las condiciones meteorológicas, gases contaminantes y particulado atmosférico de mayor granulometría (PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1).
- ✓ Investigar posibles correlaciones entre las partículas ultrafinas y la composición química del PM_{10} . Con ayuda del empleo de métodos quimiométricos realizar un estudio de contribución de fuentes.

Capítulo III. ESTADO DEL ARTE

ÍNDICE

III.1. Estado del arte.....	37
III.2. Bibliografía	57

III.1. ESTADO DEL ARTE

Desde los años 70 se observa que de un modo general la mayoría de los aerosoles atmosféricos tienen una distribución de tamaño con tres modas acordes a los procesos de formación, crecimiento y desaparición a los que están sometidas las partículas (Whitby, 1978), comentadas en el capítulo de “Introducción”. Por esas fechas las publicaciones sobre partículas ultrafinas atmosféricas eran escasas, habiendo en torno a una o dos publicaciones por año. Con el paso de los años han ido en aumento como se puede observar en la Figura III-1. Entre 1980-1990 la presencia de este tema en el ámbito científico era reducido y se publicaban como promedio 8 publicaciones/año. A partir de los años 90 se han ido publicando diversos artículos de investigación, que se centran en describir la distribución granulométrica del aerosol atmosférico, identificación de eventos de nucleación y crecimiento, así como de las posibles correlaciones con los contaminantes gaseosos. Así, en 2000 se llegaron a las 51 las publicaciones sobre este tema. A partir de estos años y en consecuencia al desarrollo y la mejora de los instrumentos de medida de las partículas ultrafinas la producción científica ha ido en aumento año tras año: en 2010 aumentó a 114 y entre 2010-2018 se publican como promedio anualmente 157 artículos sobre las UFP.

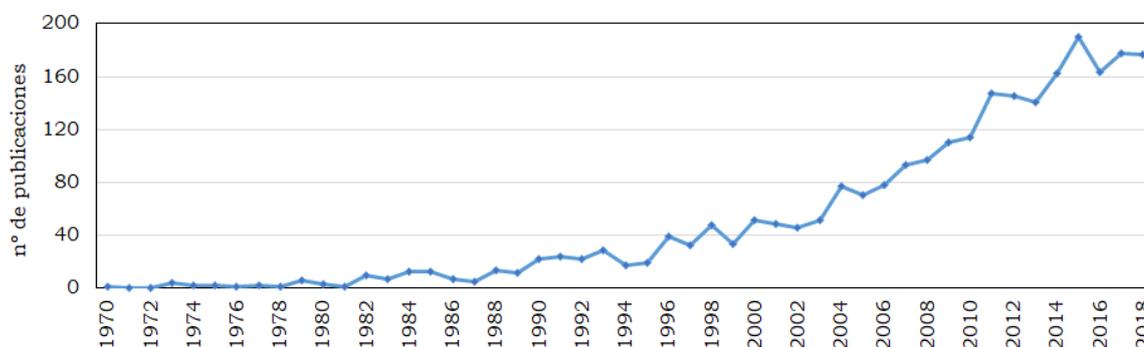


Figura III-1. Evolución del número de publicaciones sobre partículas ultrafinas en revistas especializadas (a fecha de 31/12/2018)

Capítulo III

Por ejemplo, solamente en una de las revistas de referencia en este campo como es *Atmospheric Environment* ha pasado de 1 publicación en 1996 a 33 en 2013, y 22 en 2018 en relación con las partículas ultrafinas atmosféricas, siendo en torno a un 10% la contribución de este ámbito de estudio al volumen total de artículos publicados en dicha revista científica.

Los procesos en los que intervienen las UFP en la atmósfera son de gran interés actualmente. Autores como Luke Ziemba de la Universidad de New Hampshire (Durham, Reino Unido), Markku Kulmala de la Universidad de Helsinki (Finlandia), Alfred Wiedensohler y Wolfram Birmili del *Leibniz Institute for Tropospheric Research* en Leipzig (Alemania), Roy M. Harrison de la Universidad de Birmingham - *Division of Environmental Health and Risk Management* (Reino Unido), Prashan Kumar de la Universidad de Surrey (Guildford, Reino Unido), Francisco Javier Gómez Moreno del Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (Madrid, España) y Xavier Querol del CSIC-IDAEA, Centro Superior de Investigaciones Científicas - Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (Barcelona, España) son claros referentes en este campo. En los últimos años se han dedicado al estudio de la evolución de los aerosoles, proponiendo diversos métodos para detectar y comprobar la existencia de procesos de nucleación y crecimiento de las partículas ultrafinas, así como el estudio de sus distribuciones granulométricas. Dichos estudios se han realizado en diferentes localizaciones: en el Ártico o zonas remotas (Sihto *et al.*, 2006; Ziemba *et al.*, 2010 y Dall'Osto *et al.*, 2018), en estaciones rurales (Kulmala *et al.*, 1998; Kulmala *et al.*, 2004; Laitinen *et al.*, 2014; Salma *et al.*, 2014 y Sorribas *et al.*, 2015), en estaciones de fondo urbano (Gómez-Moreno *et al.*, 2011; Hama, Cordell and Monks, 2017 y del Águila *et al.*, 2018) o en zonas influenciadas por las actividades industriales (Posner and Pandis, 2015 y Tobías *et al.*, 2018).

Uno de los primeros estudios realizados en este ámbito fue el llevado a cabo por Kulmala *et al.* (1998), en el cual emplearon un espectrómetro de partículas por movilidad diferencial (DMPS, *Differential Mobility Particle Sizer*) que permitió medir el número de partículas de tamaños comprendidos entre los 3 y los 500 nm en la estación de medida

“SMEAR II”, localizada en Hyytiälä (Finlandia), durante el año 1996. Durante todo este periodo de muestreo identificaron un total de 50 episodios de nucleación de partículas y su posterior crecimiento hasta modas de tamaños superiores. Durante la primavera y el otoño el crecimiento de las partículas fue más lento, y el proceso de nucleación de nuevas partículas fue observado durante días soleados. Además, llevaron a cabo diversos modelos de simulación que mostraron que el crecimiento de las nuevas partículas de la moda nucleación puede ser descrito por un crecimiento por condensación de especies presentes. Sin embargo, no llegaron a proponer ejemplos de dichas especies ya que necesitarían haber medido la composición de la atmósfera y del aerosol durante los eventos de nucleación.

Así, se ha podido comprobar que la formación y el crecimiento de las partículas del aerosol están fuertemente influenciados por el proceso de condensación. La nucleación y el crecimiento por condensación requieren la presencia de especies moleculares con baja presión de vapor en la fase gaseosa (Kulmala *et al.*, 1998), siendo las fuentes de emisión de estas especies tanto directas como por reacciones químicas que tienen lugar en la atmósfera.

Un ejemplo de ello se muestra en Sihto *et al.* (2006). En este estudio comprobaron que el proceso de nucleación de nuevas partículas atmosféricas está correlacionado con la presencia de H_2SO_4 en la atmósfera, siendo este compuesto, por lo tanto, un precursor del mecanismo de nucleación. Para ello, midieron la distribución por tamaños del aerosol atmosférico durante la primavera de 2003 en Hyytiälä (Finlandia) empleando un DMPS que, como en el estudio anterior, permite abarcar el rango de partículas desde las de 3 nm hasta las de 500 nm. Por otro lado, para determinar en continuo la concentración de ácido sulfúrico emplearon un espectrómetro de masas con fuente de ionización química. Con los resultados obtenidos pudieron comprobar que existe una clara correlación entre las partículas de tamaños entre 3-6 nm y la concentración de ácido sulfúrico. Además, calcularon la velocidad de crecimiento de las partículas de 1 nm hasta alcanzar en la atmósfera los 3 nm y obtuvieron un valor medio de $1,2 \text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$, siendo el 50% de estas partículas atribuibles al proceso de condensación del ácido sulfúrico.

Sin embargo, no sólo especies como el H_2SO_4 son las responsables de que tengan lugar los procesos de formación de nuevas partículas, ya que existen otros compuestos en la atmósfera capaces de actuar como precursores de dicho proceso. Un ejemplo de ello se muestra en Dall'Osto *et al.* (2018) que realizaron un estudio sobre los procesos de formación de nuevas partículas, donde el punto de muestreo estaba localizado en una zona remota, en este caso en el Ártico (Groenlandia) y sin influencias antropogénicas. Además, completaron el estudio con la caracterización química del aerosol empleando un espectrómetro de masas para la medida de aerosoles (AMS, *Aerosol Mass Spectrometer*). Con dicho instrumento pudieron cuantificar las siguientes especies: SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , I_2 y ácido metasulfónico. Así, pudieron comprobar que estas dos últimas especies, el yodo y el ácido metasulfónico, están altamente relacionadas con la presencia de procesos de formación de nuevas partículas.

Por otro lado, en Wiedensohler *et al.* (2019) llevaron a cabo el estudio de la evolución de las distribuciones de las partículas ultrafinas en una localización remota del bosque siberiano, con características similares al anterior. Seleccionaron dicho punto de muestreo para realizar el estudio ya que lo que pretendían era tener la más mínima influencia de las fuentes antropogénicas para poder identificar eventos de nucleación a partir de gases de muy baja volatilidad, en este caso monoterpenos. El periodo de muestreo en este estudio abarcó un total de 752 días y solamente durante 11 días identificaron eventos de nucleación de nuevas partículas. Además, observaron que la moda mayoritaria era la de partículas de 100 nm de diámetro aerodinámico. Este hecho lo atribuyeron al transporte a larga distancia de estas partículas. Sin embargo, concluyeron que el bajo número de eventos de formación de nuevas partículas es posiblemente debido a que los monoterpenos presentes no son capaces por sí solos de formar nuevas partículas sin la presencia de oxidantes en la atmósfera.

Los estudios sobre las partículas ultrafinas también se centran en localizaciones urbanas donde las fuentes antropogénicas juegan un papel importante en la concentración de UFP en la atmósfera. Ejemplo de ello se muestra en Agudelo-Castañeda *et al.* (2018) donde el estudio se desarrolla en un área urbana de Brasil entre enero 2015

y septiembre 2015. En dicha investigación se identificaron las principales fuentes de emisión de partículas ultrafinas mediante la aplicación del método estadístico de las k-medias. Así, se observó que todos los datos durante el muestreo se pueden clasificar en un total de 8 clusters: 3 relacionados con el tráfico como fuente de emisión, otros 3 relacionados con los procesos de nucleación de nuevas partículas y 2 de fondo regional. Las partículas ultrafinas de los clusters relacionados con el tráfico mostraron una variación diurna con máximos en las horas punta de tráfico y además con máximos en las modas nucleación y Aitken. Las distribuciones asociadas a los cluster de fondo regional presentaron máximos de las modas granulométricas similares a las anteriores pero que tuvieron lugar durante noches con bajas temperaturas. En cambio, las distribuciones de las partículas ultrafinas asociadas a procesos de nucleación tuvieron lugar durante el día con posteriores eventos de crecimiento de dichas partículas. Además, pudieron comprobar que estos procesos coincidieron con elevadas concentraciones de SO₂ y elevada radiación solar.

En Du *et al.* (2018) se muestra un estudio sobre los niveles de las partículas ultrafinas y la frecuencia en los eventos de formación de nuevas partículas en una zona suburbana de Pekín (China). En este trabajo emplearon un SMPS para realizar el muestreo en dos campañas durante 2015, una en verano (junio-julio) y otra en invierno (diciembre). Observaron que en invierno la concentración media de partículas ultrafinas fue un 44,7% mayor que en el periodo de verano, siendo la moda Aitken la mayoritaria en ambas campañas. El origen tanto de las partículas Aitken como las de la moda acumulación lo atribuyeron al transporte regional durante la campaña de verano y al tráfico y a las combustiones de combustibles fósiles en diciembre. Por otro lado, observaron que los procesos de formación de nuevas partículas fueron más frecuentes y duraderos en verano.

Además, actualmente el desarrollo de los instrumentos de medida de las partículas ultrafinas ha permitido medir partículas hasta 1 nm de diámetro aerodinámico, siendo las partículas con tamaños comprendidos entre 1 y 3 nm las denominadas como

nanocluster (Hietikko *et al.*, 2018). Dicho conjunto de partículas son de gran importancia ya que su existencia es el primer paso para la formación de las nuevas partículas.

Uno de los primeros estudios realizados para la cuantificación de partículas con tamaños inferiores a 2 nm es el que se muestra en Kangasluoma *et al.* (2017). Para realizar las mediciones de este rango de tamaños es necesario emplear un instrumento de medida que difiere de los tradicionales SMPS acoplados a un contador de partículas (CPC, *Condensable Particle Counter*) ya que éstos no son capaces de medir tamaños tan pequeños. Por tanto, emplearon un sistema Airmodus A11 nCNC con magnificador de tamaños A10 unido a un CPC que permiten la amplificación de las partículas hasta tamaños detectables por el contador de partículas. Las medidas las desarrollaron en tres localizaciones distintas en las instalaciones de una unidad de producción, pero todas ellas caracterizadas por presentar bajas concentraciones de partículas. Estos puntos de muestreo podían estar influenciados por los procesos que tienen lugar en sus proximidades, de hecho, el estudio sirvió para conocer la exposición de los trabajadores a las partículas ultrafinas generadas en tales procesos industriales. Así, pudieron comprobar que las partículas de tamaños inferiores a 1,40 nm presentaban una concentración constante, en torno a 1000 cm^{-3} , siendo menores las concentraciones de las partículas de tamaños superiores ($<0,1-3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$). También concluyeron que, a pesar de observar valores de concentración del número de partícula elevados, la exposición de los trabajadores a ellos es relativamente corta.

Otro estudio en el que se miden partículas por debajo de 7 nm es el que se muestra en Hietikko *et al.* (2018). Desarrollaron su trabajo durante el mes de mayo de 2017 en un área urbana de Helsinki (Finlandia). Como instrumentos de medida emplearon dos contadores de partículas, un TSI CPC 3776 y un Airmodus CPC A20 que permiten la medida de partículas con diámetros mayores a 3 nm y 7 nm, respectivamente. Además, emplearon una combinación de un magnificador de tamaño de partícula (Airmodus PSM A10) y un contador de partículas (Airmodus CPC A20) permitiendo la detección de partículas hasta 1 nm de diámetro aerodinámico. Los resultados obtenidos los complementaron con los datos de dirección del viento, hora del día, T, CO₂, PM_{2.5}, PM₁₀,

NO_x y las distribuciones granulométricas entre 6-800 nm (DMPS). Así, pudieron comprobar que las concentraciones de las partículas con tamaños 1-3 nm y el rango completo de la moda nucleación presentaron comportamientos similares coincidiendo los máximos de concentración con las horas punta de tráfico, así como con las horas en las que la dirección del viento procedía de la carretera directamente, siendo este hecho más destacable en los días entre semana.

Otro estudio en un área urbana fue el llevado por Pushpawela, Jayaratne y Morawska, (2018) en Brisbane (Australia). En él llevaron a cabo la monitorización de las UFP durante un año para la identificación de los eventos de nucleación, empleando como instrumento de medida un espectrómetro NAIS (*Neutral cluster and Air Ion Spectrometer*) que permite medir partículas entre 0,8 y 42 nm. Así, observaron la existencia de procesos de formación de nuevas partículas durante el 41% de los días muestreados con una alta frecuencia durante los meses de verano. Además, la concentración media de partículas durante estos días de procesos fue mayor que durante los días en los que no ocurrieron tales procesos. Por otro lado, los eventos de formación de nuevas partículas tuvieron lugar mayoritariamente durante las mañanas, entre las 8:00 am y las 10:00 am, hecho que difiere a otras localizaciones donde se ha observado que normalmente ocurren en torno al mediodía coincidiendo con la mayor actividad fotoquímica (Ripoll *et al.*, 2014; Minguillón *et al.*, 2015 y Carnerero *et al.*, 2018).

Además del estudio anterior, en Pushpawela, Jayaratne y Morawska (2019) pudieron comprobar la influencia de la velocidad del viento en la formación de nuevas partículas. Así, pudieron concluir que el efecto de la velocidad del viento en la formación de nuevas partículas depende también de la distribución de contaminantes en la atmósfera. En atmósferas limpias tales como bosques, zonas montañosas o costeras o ciudades con bajas concentraciones de contaminantes gaseosos, velocidades del viento bajas son favorables para que tengan lugar los eventos de formación de nuevas partículas, ya que con velocidades mayores pueden mitigar dichos procesos. En cambio, en ciudades o zonas con elevadas concentraciones de contaminantes atmosféricos, como el material

particulado, una mayor velocidad del viento favorecerá la eliminación de dichas partículas y por tanto los eventos de nucleación serán más favorables para que tengan lugar.

Por otro lado, los datos obtenidos se pueden complementar para su estudio e interpretación con datos de contaminantes atmosféricos como el O₃, los NO_x, el CO, el SO₂, el carbono negro (BC, *Black Carbon*) y las fracciones granulométricas PM₁, PM_{2,5} y PM₁₀ del particulado atmosférico, así como diversas variables meteorológicas como son la radiación solar, la presión atmosférica, la temperatura, la dirección del viento y la humedad relativa (Pey *et al.*, 2008; Gómez-Moreno *et al.*, 2011; Reche *et al.*, 2011; Dall'Osto *et al.*, 2012; del Águila *et al.*, 2018).

En Pey *et al.* (2008) llevaron a cabo la metodología anteriormente comentada, para realizar el estudio de la distribución granulométrica del aerosol atmosférico, de partículas comprendidas entre los diámetros aerodinámicos 13-800 nm, durante el año 2004 en una zona urbana de Barcelona (con elevada influencia del tráfico rodado) y constituye el primer estudio de este tipo en España. Para ello emplearon un sistema compuesto por el CPC (TSI® 3022) conectado al DMA (TSI® 3071). Simultáneamente, obtuvieron los niveles horarios de PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁ usando el espectrómetro Láser GRIMM 1108, los niveles de contaminantes gaseosos y de variables meteorológicas fueron proporcionados por una estación de inmisión próxima al punto de muestreo. Los resultados obtenidos de la concentración en masa (PM) y en número (N) de partículas indicaron que alrededor de un 85% de la fracción N_{13-800nm} corresponde a partículas ultrafinas. Además, tanto los niveles de PM como de N tienden a incrementarse en invierno y disminuir en verano, cuando las condiciones atmosféricas de dispersión están presentes (favorecidas por la fuerte brisa marina). En el caso del mes de agosto, comprobaron que la disminución del número de partículas fue debida a la reducción del tráfico rodado como consecuencia del periodo vacacional. La fracción más fina (N_{13-20nm}) mostró tanto en invierno como en verano un solo máximo, que posteriormente atribuyeron al proceso de nucleación fotoquímica. Obtuvieron pobres correlaciones entre las concentraciones en número y en masa, solamente el modo acumulación mostró una mejor correlación con el PM₁ (R=0,37-0,54). Este estudio revela que las concentraciones de aerosoles sub-micrométricos en Barcelona

fueron del mismo rango que los registrados en otras ciudades urbanas en Europa. En cambio, los valores de PM₁₀ fueron mayores en comparación con los de otros estudios en el centro, oeste y norte de Europa.

Con los datos proporcionados por el sistema DMPS del estudio anterior, Dall'Osto *et al.* (2012) completaron el estudio e interpretaron los resultados con datos de contaminantes gaseosos, de materia particulada (PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁, proporcionados por el monitor Láser GRIMM) y de diversas variables meteorológicas (presión atmosférica, dirección del viento, radiación solar, temperatura y humedad relativa). En este caso nuevamente se alcanzaron las mayores concentraciones en número de partícula durante los meses de invierno. Además, en este estudio se realizó un análisis estadístico de los datos obtenidos, siendo éste el primer estudio donde el análisis Cluster de las k-medias y el análisis de factorización de matriz positiva (PMF, *Positive Matrix Factorization*) es aplicado a este tipo de investigación. Con ambos análisis se ha podido comprobar que aproximadamente el 36%, 44% y el 20% de las partículas corresponden a las modas nucleación, Aitken y acumulación, respectivamente. Se demostró que el tráfico rodado es la fuente dominante de la fracción N₁₃₋₈₀₀ con un 62-66% del total de la concentración en número de partículas, con una proporción ligeramente mayor de la moda nucleación (34%) respecto a la moda Aitken (28-32%). La nucleación fotoquímica de partículas secundarias es otra de las fuentes de emisión, sin embargo, en este caso aparece en menor proporción (2-3%). De este modo, este estudio sugiere que el tráfico rodado es la principal y más importante fuente de emisión de aerosoles sub-micrométricos, pero otras fuentes de contaminación del aire de fondo urbano y regional pueden no ser despreciables bajo condiciones meteorológicas específicas.

En Gómez-Moreno *et al.* (2011) se llevó a cabo un estudio similar al mostrado en Pey *et al.* (2008) entre los años 2004 y 2006 en Madrid, donde se obtuvieron resultados parecidos, ya que el máximo de la concentración en número de partículas fue mayor durante invierno (en el periodo de noviembre a enero) y el valor mínimo fue alcanzado durante el periodo primaveral.

También, Reche *et al.* (2011) durante el año 2009 llevaron a cabo el estudio de la variabilidad de los niveles de PM, BC, concentración en número del aerosol atmosférico (N) y una serie de contaminantes gaseosos en siete áreas urbanas seleccionadas: estación de fondo urbano influenciada por el tráfico rodado y las industrias en Barcelona, estación de fondo urbano en un área residencial en North Kensington (Reino Unido), dos estaciones de tráfico urbano de las cuales una de ellas está localizada en Berna (Suiza) y la otra en Londres, una estación de fondo urbano situada en un parque en Lugano (Suiza), otra estación de fondo urbano altamente influenciada por las emisiones de diferentes industrias (metalúrgica del cobre, petroquímica y planta de fertilizantes) y una última estación de fondo urbano en una isla subtropical, Santa Cruz de Tenerife, influenciada por un puerto cercano y un polígono industrial. Los resultados obtenidos mostraron que las variaciones de los niveles de PM y N no siempre reflejan las variaciones del impacto de las emisiones del tráfico rodado en los aerosoles urbanos. Además, los niveles de BC variaron proporcionalmente con los contaminantes gaseosos presentes en las emisiones del tráfico, tales como el CO, el NO₂ y el NO. Así, el BC fue un indicador relevante de las emisiones antropogénicas en las áreas de muestreo y, por lo tanto, se debería medir en las redes de calidad del aire. También se evaluó la variabilidad de los niveles de N y la comparación de éstos con el BC. Los resultados obtenidos mostraron que en Europa central y del norte los niveles de N y BC variaron simultáneamente, pero no solamente durante las horas punta del tráfico sino también durante todo el día, en cambio, en el sur de Europa los niveles máximos de N coincidieron con los mínimos niveles de BC, que normalmente fueron alcanzados al mediodía. Estos máximos de N alcanzados al mediodía fueron atribuidos al proceso de nucleación, que se produjo cuando los contaminantes gaseosos se diluyeron y se alcanzaron los máximos niveles de radiación solar y de O₃. La aparición de picos de SO₂ también pudieron ser atribuidos al proceso de nucleación a las horas del mediodía en áreas industriales o con influencia del transporte, sin embargo, en varios lugares de Europa central se alcanzaron niveles similares de SO₂ sin llegar a producirse los episodios de nucleación. De acuerdo con los resultados obtenidos pudieron comprobar que la variabilidad de N en los diferentes entornos urbanos europeos no está

igualmente influenciada por las mismas fuentes de emisión y procesos atmosféricos, por lo tanto, la variabilidad de N no siempre refleja el impacto del tráfico rodado en el sur de Europa, siendo el BC un mejor trazador de esta influencia.

Por último, uno de los primeros estudios realizados en Granada sobre las partículas ultrafinas y sus características fisicoquímicas es el que se muestra en del Águila *et al.* (2018). En él, el estudio se desarrolló en un área de fondo urbano durante tres campañas de muestreo: dos en primavera (2012 y 2013) y otra en otoño (2013). Para la medida de las UFP emplearon un SMPS y el rango de medida fue 16,5-697,8 nm. Además, completaron el estudio con el muestreo de PM₁₀ y PM₁, con su posterior caracterización química, de los gases contaminantes (CO, NO, NO₂, SO₂ y O₃), PM₁₀ en continuo, BC y de las variables meteorológicas (velocidad y dirección del viento, T, HR y radiación solar). Así, pudieron identificar los eventos de formación de nuevas partículas siguiendo el procedimiento establecido en Dal Maso *et al.* (2005). Dicho procedimiento se basa en la clasificación de los eventos de formación de nuevas partículas visualmente, clasificándolos en dos clases: la clase I, que consiste en un evento claro con una marcada forma típica de “banana” y como consecuencia su velocidad de crecimiento es fácil de calcular; y los de la clase II, que engloban al resto de eventos los cuales sus velocidades de crecimiento son más difíciles de evaluar. La citada velocidad de crecimiento (GR, *Growth Rate*) se calcula con la siguiente ecuación:

$$GR = \Delta D_g / \Delta t = (D_{g2} - D_{g1}) / (t_2 - t_1)$$

donde, D_{g1} y D_{g2} son los diámetros medios geométricos a los tiempos 1 y 2, respectivamente, y solamente calcularon el GR para la moda nucleación. Así, identificaron un total de 11 eventos: 3 en la primavera 2012 (21,4% de frecuencia), 6 en la primavera 2013 (35,3%) y 2 en la campaña de otoño 2013 (6,90%). Como en otros estudios, fueron más frecuentes los eventos de nucleación en primavera que en otoño debido a la mayor cantidad de precursores biogénicos y la alta actividad fotoquímica en primavera. Por último, llevaron a cabo el estudio de correlaciones de la concentración en número de partícula de las UFP con los elementos cuantificados en los filtros de PM₁ y las

concentraciones de los gases contaminantes y el BC. Así, comprobaron que la moda Aitken y acumulación presenta correlación con las emisiones directas y con el tráfico y la moda nucleación con los eventos de formación de nuevas partículas, como era de esperar.

Además, en diferentes estudios se han propuesto diversos procedimientos o métodos a llevar a cabo para poder identificar los procesos de nucleación y crecimiento de partículas.

Así, Ziemba *et al.* (2010) muestran un método para llevar a cabo la identificación de eventos de formación (nucleación) y crecimiento de las nanopartículas atmosféricas, en el cual el criterio establecido es el siguiente: las concentraciones en número de partícula obtenidas para todo el rango de tamaños proporcionados por el equipo SMPS (5,5-195 nm) se dividen en cuatro modas basadas en Birmili *et al.* (2001) para determinar la variabilidad de la distribución de las partículas: la moda nucleación ($D_p < 9$ nm), la moda nucleación-crecimiento ($9 \text{ nm} < D_p < 30$ nm), la moda Aitken ($30 \text{ nm} < D_p < 110$ nm) y la moda acumulación ($D_p > 110$ nm). El número de partículas en cada una de las modas es calculado mediante el sumatorio de las concentraciones de los diámetros incluidos en la correspondiente moda, y se identifica como evento aquel que supera durante más de una hora consecutivamente el percentil 95. Así se pueden identificar hasta cuatro tipos de eventos: la nucleación (Tipo A), el crecimiento de las partículas de la moda nucleación hasta diámetros de la moda Aitken (Tipo B), crecimiento de la moda Aitken hasta llegar a los diámetros de la moda acumulación (Tipo C) y el crecimiento de la moda acumulación (Tipo D). De este modo pudieron identificar hasta un total de cuatro eventos de crecimiento de partículas durante el periodo de muestreo, desde el 15 de mayo de 2007 hasta el 16 de junio de 2007, en Summit (Groenlandia). Con los resultados obtenidos comprobaron que en Summit las nanopartículas presentes pertenecen mayoritariamente a las modas nucleación-crecimiento y Aitken, generalmente con diámetros inferiores a 50 nanómetros. Por otro lado, los eventos identificados corresponden a procesos de crecimiento de partículas, ya que el proceso de nucleación no fue identificado, de hecho, no cuantificaron partículas inferiores a 9 nm (moda nucleación). También pudieron comprobar que el crecimiento de las partículas no está relacionado con la presencia de

H₂SO₄, y sí producido por la condensación de material orgánico sobre la superficie de las partículas existentes.

Por otro lado, Dal Maso *et al.* (2005) en Hyytiälä (Finlandia) llevaron a cabo la identificación de eventos visualmente y los clasificaron en dos tipos de clases: la Clase I que incluye a aquellos días en los que la velocidad de crecimiento y de formación pudieron ser identificadas y la Clase II que abarca los días en los que no fue posible identificar estos eventos de nucleación. A su vez, la Clase I se dividió en dos subclases: la Clase Ia que contiene los eventos de formación de partículas más claros e intensos, y la Clase Ib que abarca al resto de eventos. En el periodo de estudio, desde el 30 de enero de 1996 hasta el 31 de diciembre de 2003, identificaron un total de 699 eventos, siendo los meses primaverales los que presentaron el mayor número de eventos, en cambio, en invierno solamente el 8% de los días presentaron algún evento de formación de partículas. Los resultados que obtuvieron demostraron que la formación de nuevas partículas es un fenómeno frecuente en la capa límite del bosque boreal. Además, el bajo número de eventos durante el invierno sugiere que la radiación solar y la temperatura juegan un rol importante en el proceso de formación de nuevas partículas, desde partículas de diámetros del orden de 3 nm hasta alcanzar tamaños de partículas de la moda Aitken a lo largo del día, alcanzando además elevados niveles de SO₂ y NH₃.

En España, en diferentes grupos de investigación, también se ha llevado a cabo el estudio de estos procesos de formación de nuevas partículas, así como el crecimiento de las mismas.

En Fernández-Camacho *et al.* (2010) se pudo comprobar que existe una correlación entre la concentración de SO₂ y el proceso de nucleación. En este estudio realizado en Huelva (España) las concentraciones mayores de la moda nucleación se alcanzaron entre las 11:00 h y las 17:00 h, cuando la brisa marina soplaba hacia el interior y simultáneamente la velocidad del viento y las concentraciones de SO₂ y O₃ fueron elevadas. Con todas las observaciones sugieren que la formación de nuevas partículas parece estar favorecida por la brisa marina hacia el interior de la tierra, así como que

aumenta el número de partículas cuando aumentan las concentraciones de los precursores gaseosos del aerosol en la costa (debido al transporte marítimo, a plantas de transformación de la energía o plantas industriales).

En Gómez-Moreno *et al.* (2011) se puede observar otro estudio de identificación de eventos de nucleación, en el cual se pudieron identificar un total de 64 eventos de nucleación durante el año 2007 y 63 durante el 2008 en el parque Dehesa de la Villa (Madrid). Los eventos identificados principalmente ocurrieron durante la primavera y el verano, con un número mínimo durante el invierno. Este comportamiento sugiere que una elevada radiación solar, así como una elevada temperatura, son factores que favorecen el proceso de nucleación, corroborando lo comentado en estudios anteriores. Los eventos identificados los clasificaron en las tres clases propuestas por Dal Maso *et al.* (2005). Los eventos de la Clase Ia normalmente ocurrieron durante primavera y verano cuando tuvieron lugar emisiones biogénicas y la actividad fotoquímica era elevada y, además, principalmente se caracterizaron por comenzar al mediodía cuando la radiación solar era elevada, con velocidades del viento bajas y con masas de aire provenientes de lugares poco poblados. Los eventos de la Clase II principalmente ocurrieron durante los meses de invierno, especialmente en 2007, pero también tuvieron lugar durante el periodo primaveral, siendo la velocidad del viento un factor importante ya que en la mayoría de los casos estuvo por encima de los $4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Bajo estas condiciones de velocidad del viento, las partículas experimentaron un bajo crecimiento o en algunos de los casos pudieron llegar a perder compuestos semivolátiles contenidos en ellas. Normalmente comenzaban durante las horas de la mañana, ya que están relacionadas con las emisiones de los vehículos y no con la actividad fotoquímica. Por último, los eventos de la Clase Ib presentaron características entre los de la Clase Ia y la Clase II. Ocurrieron durante todo el año, aunque en invierno presentaron una frecuencia menor, y normalmente comenzaban por la mañana, cuando la actividad fotoquímica era elevada, por lo que estaban relacionados esta clase de eventos con la nucleación de partículas y no con las emisiones del tráfico rodado.

En Sorribas *et al.* (2011) llevaron a cabo la identificación de los eventos y una posterior clasificación distinta a las anteriores, ya que en este caso clasificaron los eventos en función de la dirección del viento durante las horas previas al proceso de nucleación. El periodo de muestreo fue desde el 1 de agosto de 2004 hasta el 31 de julio de 2006, con un total de 594 días muestreados, siendo el lugar de medida El Arenosillo (Huelva). De este modo dividieron en dos tipos los eventos identificados, N1 y N2. Los eventos N1 fueron aquellos que tuvieron lugar cuando el viento procedía del Parque de Doñana y de la ciudad de Sevilla (NE, noreste), y los eventos N2 fueron aquellos que tuvieron lugar cuando los vientos procedían de las zonas industriales cercanas a la ciudad de Huelva (NW, noroeste). Las partículas que fueron transportadas directamente desde el punto de emisión hasta El Arenosillo fueron principalmente del rango de la moda nucleación. Partículas de tamaños mayores solamente fueron observadas durante la circulación de la brisa marina y cuando los procesos de condensación y coagulación fueron eficientes. La frecuencia tanto de los eventos N1 y N2 estaba fuertemente ligada a la presencia del aerosol marino procedente de los océanos Atlántico y Ártico, que podría explicarse por un área superficial inferior en comparación con el polvo del desierto y el aerosol continental.

Además de los estudios de formación de nuevas partículas ultrafinas o los crecimientos de éstas, también se puede identificar la presencia de un tercer tipo de evento: la evaporación y por consecuencia, disminución del tamaño de las partículas del aerosol atmosférico. El evento de evaporación o *shrinkage* (término empleado en inglés) se define en Young *et al.* (2013) como la disminución del tamaño de las partículas causado por la conversión partícula-gas teniendo lugar en el tiempo necesario para poder ser observado. Como consecuencia de este proceso las concentraciones de la moda Aitken disminuyen a la vez que aumentan las de la moda nucleación. El estudio mostrado en Alonso-Blanco *et al.* (2017) es pionero en España sobre dicho tema. En él se llevó a cabo la identificación de los eventos de evaporación durante un total de seis años de muestreo (2009-2015) en una zona suburbana de Madrid (España) con baja influencia de las emisiones del tráfico. En este estudio pudieron identificar un total de 70 eventos, que estuvieron caracterizados por tener lugar durante la tarde, en torno a las 18:00 UTC,

Capítulo III

cuando la velocidad del viento aumentaba (asociada a un cambio en su dirección) y cuando la actividad fotoquímica era menor. Además, la época del año donde fueron más frecuentes coincidió con los meses cálidos del año (mayo-agosto), siendo la alta radiación solar, las elevadas temperaturas y la baja humedad relativa condiciones favorables para su desarrollo.

En España, en enero de 2010 se creó la Red Española de DMAs, también conocida como REDMAAS, que está formada por los grupos de investigación localizados en las siguientes ciudades españolas: Barcelona (IDAEA-CSIC/ Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua), Madrid (CIEMAT/ Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas), A Coruña (grupo QANAP/ Instituto Universitario de Medio Ambiente-Universidade da Coruña), Huelva (El Arenosillo-INTA/Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial), Granada (CEAMA/Centro Andaluz de Medio Ambiente) y Tenerife (CIAI-AEMET/ Centro de Investigación Atmosférica de Izaña-Agencia Estatal de Meteorología). La diferente localización de cada uno de los grupos que componen la REDMAAS permite obtener datos de entornos muy variados, desde una estación suburbana-rural con baja influencia industrial como es el Instituto Universitario de Medio Ambiente en A Coruña hasta una estación de fondo urbano como es la del grupo IDAEA-CSIC en Barcelona.

El principal objetivo de la REDMAAS es realizar el intercambio y la transferencia de información entre los grupos, así como la cooperación entre ellos para solucionar problemas que puedan surgir. Una de las actividades que se realiza en la red es la comparación de los instrumentos de medida de los diferentes grupos, siendo el grupo responsable de esta actividad el INTA y los grupos de apoyo el CIEMAT y el IDAEA-CSIC. Con ello lo que se pretende es comprobar que los sistemas de medida proporcionan datos comparables, realizar tareas de mantenimiento, etc. Para ello los grupos de la REDMAAS se reúnen anualmente en las instalaciones del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial del Arenosillo (Huelva) o en las instalaciones del CIEMAT (Madrid), y realizan las medidas simultáneas del aerosol con la instrumentación de cada grupo para así posteriormente comparar los resultados obtenidos y calcular el factor de corrección que se aplicará a cada

instrumento, si fuese necesario. Desde su creación se han realizado 9 ejercicios de intercomparación (2010-2018).

Además, dentro de la REDMAAS existe un programa de garantía de calidad de las medidas, en el cual el grupo responsable es el IDAEA-CSIC y el grupo de apoyo es el CIEMAT. Con ello lo que se pretende es establecer un protocolo a seguir para asegurar la adecuación de las medidas. Entre las medidas que se realizan dentro de este protocolo están: la medición de los caudales de aire, calibración de los medidores de caudal, comprobación del cero del contador, limpieza de los equipos y demás tareas necesarias para el correcto funcionamiento de los equipos.

Otras de las actividades que se realizan dentro de la red es la calibración de los DMAs, donde el grupo responsable es el CIEMAT y los grupos de apoyo son el CIAI-AEMET y el IDAEA-CSIC (Gómez-Moreno *et al.*, 2015).

Además, se ha llevado a cabo en los últimos años el estudio de los niveles y la variación temporal de las partículas ultrafinas en las diferentes localizaciones de cada uno de los grupos que componen la red, que es el que se muestra en Alonso-Blanco *et al.* (2018). Este trabajo de investigación es el primero que se desarrolla simultáneamente en un total de siete diferentes localizaciones en España, las que componen la citada REDMAAS. El trabajo se desarrolló entre 2012 y 2013 en dos campañas, una en periodo cálido y otra en el periodo frío. Además, los puntos de muestreo fueron clasificados como: fondo urbano (A Coruña, Barcelona, Madrid y Granada), fondo rural (El Arenosillo) y de alta altitud (Izaña). Los dos últimos puntos de muestreo son las denominadas zonas limpias o de baja presencia de contaminantes, en cambio, las de fondo urbano están caracterizadas por presentar mayores concentraciones de contaminantes. De este modo se pudieron comparar y comprobar las semejanzas entre las diferentes localizaciones, así como la influencia del tráfico y de las condiciones meteorológicas en las distribuciones de las UFP y en la presencia de eventos de formación, crecimiento y evaporación de partículas. Así, se observó que en las estaciones de fondo urbano fue durante el periodo frío de muestreo cuando se obtuvieron las mayores concentraciones de N total. Además,

las concentraciones de la moda Aitken presentaron un claro comportamiento: mayores concentraciones durante los días de semana que durante los fines de semana, atribuidos principalmente a las emisiones por el tráfico rodado. Respecto al comportamiento meteorológico, el punto de muestreo localizado en A Coruña, zona costera, presentó características similares a las de las zonas “limpias” en ambos periodos de muestreo. Esta localización presenta la influencia de las brisas marinas y de tierra para en la formación de nuevas partículas, como ocurre en Izaña y El Arenosillo. De hecho, en las zonas costeras fue donde se alcanzaron las mayores concentraciones de las modas más pequeñas, hecho favorecido por la presencia de las brisas marinas. Respecto a los procesos de formación de nuevas partículas éstos tuvieron lugar en Izaña y El Arenosillo durante ambos periodos de muestreo, sin embargo, en el resto de las localizaciones sólo se identificaron dichos eventos en el CIEMAT (Madrid). Por último, los procesos de evaporación también se estudiaron en el periodo de muestreo cálido y fueron frecuentes en Madrid y El Arenosillo (6 y 14 eventos, respectivamente) y además se identificó uno en A Coruña. Estos eventos fueron causados por cambios de la actividad fotoquímica y la velocidad del viento durante el día, a excepción del identificado en A Coruña que no se pudieron identificar sus causas.

De este modo, como se ha visto, el estudio de las UFP abarca desde las zonas más remotas hasta las más influenciadas por la actividad antropogénica. Además, con los resultados obtenidos en los estudios citados se ha podido comprobar que las partículas ultrafinas presentes en el aerosol atmosférico son las mayoritarias si se tiene en cuenta el número de partículas, siendo durante los meses de invierno cuando se alcanzan concentraciones en número de partículas mayores que durante los meses de verano. Las fuentes de emisión de partículas ultrafinas son fundamentalmente dos, el tráfico rodado principalmente y también el proceso de nucleación fotoquímica a partir de especies de baja presión de vapor. En dicho proceso de nucleación se produce la interconversión gas-partícula, siendo el H_2SO_4 el precursor más importante. Además, el proceso de nucleación de nuevas UFP atmosféricas es favorable durante las horas del día en las que se alcanzan la mayor radiación solar y temperatura, siendo también la brisa marina de mar a tierra

un factor importante en este proceso. Actualmente, estas líneas de investigación siguen estando abiertas y permitirán en un futuro poder conocer la distribución del aerosol atmosférico desde su emisión desde fuentes naturales, antropogénicas o por procesos de formación de nuevas partículas, hasta su eliminación final.

III.2. BIBLIOGRAFÍA

- Agudelo-Castañeda, D. M., Teixeira, E. C., Braga, M., Rolim, S. B. A., Silva, L. F. O., Beddows, D. C. S., Harrison, R. M. and Querol, X. (2018) 'Cluster analysis of urban ultrafine particles size distributions', *Atmospheric Pollution Research*, 10, pp. 45-52.
- Alonso-Blanco, E., Gómez-Moreno, F. J., Artíñano, B., Iglesias-Samitier, S., Juncal-Bello, V., Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., Pérez, N., Brines, M., Alastuey, A., García, M. I., Rodríguez, S., Sorribas, M., Águila, A. d., Titos, G., Lyamani, H. and Alados-Arboledas, L. (2018) 'Temporal and spatial variability of atmospheric particle number size distributions across Spain', *Atmospheric Environment*, 190, pp. 146-160.
- Alonso-Blanco, E., Gómez-Moreno, F. J., Núñez, L., Pujadas, M., Cusack, M. and Artíñano, B. (2017) 'Aerosol particle shrinkage event phenomenology in a South European suburban area during 2009–2015', *Atmospheric Environment*, 160, pp. 154-164.
- Birmili, W., A. Wiedensohler, J. Heintzenberg, and K. Lehmann (2001) 'Atmospheric particle number size distribution in central Europe: Statistical relations to air masses and meteorology', *J. Geophys. Res.*, 106(D23), pp. 32005–32018.
- Carnerero, C., Pérez, N., Reche, C., Ealo, M., Titos, G., Lee, H. K., Eun, H. R., Park, Y. H., Dada, L., Paasonen, P., Kerminen, V. M., Mantilla, E., Escudero, M., Gómez-Moreno, F. J., Alonso-Blanco, E., Coz, E., Saiz-Lopez, A., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Beddows, D. C. S., Harrison, R. M., Petäjä, T., Kulmala, M., Ahn, K. H., Alastuey, A. and Querol, X. (2018) 'Vertical and horizontal distribution of regional new particle formation events in Madrid', *Atmos. Chem. Phys.*, 18(22), pp. 16601-16618.
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P. P. and Lehtinen, K. E. J. (2005) 'Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: Eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland', *Boreal Environment Research*, 10(5), pp. 323-336.
- Dall'Osto, M., Beddows, D. C. S., Pey, J., Rodriguez, S., Alastuey, A., Harrison, R. M. and Querol, X. (2012) 'Urban aerosol size distributions over the Mediterranean city of Barcelona, NE Spain', *Atmos. Chem. Phys.*, 12(22), pp. 10693-10707.
- Dall'Osto, M., Simo, R., Harrison, R. M., Beddows, D. C. S., Saiz-Lopez, A., Lange, R., Skov, H., Nøjgaard, J. K., Nielsen, I. E. and Massling, A. (2018) 'Abiotic and biotic sources influencing spring new particle formation in North East Greenland', *Atmospheric Environment*, 190, pp. 126-134.

Capítulo III

- del Águila, A., Sorribas, M., Lyamani, H., Titos, G., Olmo, F. J., Arruda-Moreira, G., Yela, M. and Alados-Arboledas, L. (2018) 'Sources and physicochemical characteristics of submicron aerosols during three intensive campaigns in Granada (Spain)', *Atmospheric Research*, 213, pp. 398-410.
- Du, P., Gui, H., Zhang, J., Liu, J., Yu, T., Wang, J., Cheng, Y. and Shi, Z. (2018) 'Number size distribution of atmospheric particles in a suburban Beijing in the summer and winter of 2015', *Atmospheric Environment*, 186, pp. 32-44.
- Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A. M., Viana, M., Alastuey, A. and Querol, X. (2010) 'Ultrafine particle formation in the inland sea breeze airflow in Southwest Europe', *Atmos. Chem. Phys.*, 10(19), pp. 9615-9630.
- Gómez-Moreno, F. J., Pujadas, M., Plaza, J., Rodríguez-Maroto, J. J., Martínez-Lozano, P. and Artiñano, B. (2011) 'Influence of seasonal factors on the atmospheric particle number concentration and size distribution in Madrid', *Atmospheric Environment*, 45(18), pp. 3169-3180.
- Gómez-Moreno, F.J., Alonso, E., Artiñano, B., Juncal-Bello, V., Iglesias-Samitier, S., Piñeiro Iglesias, M., Mahía, P. L., Pérez, N., Pey, J., Ripoll, A., Alastuey, A., de la Morena, B. A., García, M. I., Rodríguez, S., Sorribas, M., Titos, G., Lyamani, H., Alados-Arboledas, L., Latorre, E., Tritscher, T. and Bischof, O. F. (2015) 'Intercomparisons of Mobility Size Spectrometers and Condensation Particle Counters in the Frame of the Spanish Atmospheric Observational Aerosol Network', *Aerosol Science and Technology*, 49(9), pp. 777-785.
- Hama, S. M. L., Cordell, R. L. and Monks, P. S. (2017) 'Quantifying primary and secondary source contributions to ultrafine particles in the UK urban background', *Atmospheric Environment*, 166, pp. 62-78.
- Hietikko, R., Kuuluvainen, H., Harrison, R. M., Portin, H., Timonen, H., Niemi, J. V. and Rönkkö, T. (2018) 'Diurnal variation of nanocluster aerosol concentrations and emission factors in a street canyon', *Atmospheric Environment*, 189, pp. 98-106.
- Kangasluoma, J., Lammi, J., Lehtipalo, K., Hämeri, K., Petäjä, T. and Kulmala, M. (2017) 'First measurements of the number size distribution of 1–2 nm aerosol particles released from manufacturing processes in a cleanroom environment AU - Ahonen, L. R', *Aerosol Science and Technology*, 51(6), pp. 685-693.
- Kulmala, M., Toivonen, A., Mäkelä, J. M. and Laaksonen, A. (1998) 'Analysis of the growth of nucleation mode particles observed in Boreal forest', *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 50(5), pp. 449-462.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V. M., Birmili, W. and McMurry, P. H. (2004) 'Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations', *Journal of Aerosol Science*, 35(2), pp. 143-176.

- Laitinen, T., Junninen, H., Parshintsev, J., Ruiz-Jimenez, J., Petäjä, T., Hautala, S., Hartonen, K., Worsnop, D., Kulmala, M. and Riekkola, M.-L. (2014) 'Changes in concentration of nitrogen-containing compounds in 10nm particles of boreal forest atmosphere at snowmelt', *Journal of Aerosol Science*, 70, pp. 1-10.
- Minguillón, M. C., Brines, M., Pérez, N., Reche, C., Pandolfi, M., Fonseca, A. S., Amato, F., Alastuey, A., Lyasota, A., Codina, B., Lee, H. K., Eun, H. R., Ahn, K. H. and Querol, X. (2015) 'New particle formation at ground level and in the vertical column over the Barcelona area', *Atmospheric Research*, 164-165, pp. 118-130.
- Pey, J., Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Putaud, J. P. and Van Dingenen, R. (2008) 'Variations of urban aerosols in the western Mediterranean', *Atmospheric Environment*, 42(40), pp. 9052-9062.
- Posner, L. N. and Pandis, S. N. (2015) 'Sources of ultrafine particles in the Eastern United States', *Atmospheric Environment*, 111, pp. 103-112.
- Pushpawela, B., Jayaratne, R. and Morawska, L. (2018) 'Temporal distribution and other characteristics of new particle formation events in an urban environment', *Environmental Pollution*, 233, pp. 552-560.
- Pushpawela, B., Jayaratne, R. and Morawska, L. (2019) 'The influence of wind speed on new particle formation events in an urban environment', *Atmospheric Research*, 215, pp. 37-41.
- Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Pey, J., Moreno, T., Rodríguez, S., González, Y., Fernández-Camacho, R., de la Rosa, J., Dall'Osto, M., Prévôt, A. S. H., Hueglin, C., Harrison, R. M. and Quincey, P. (2011) 'New considerations for PM, Black Carbon and particle number concentration for air quality monitoring across different European cities', *Atmos. Chem. Phys.*, 11(13), pp. 6207-6227.
- Ripoll, A., Pey, J., Minguillón, M. C., Pérez, N., Pandolfi, M., Querol, X. and Alastuey, A. (2014) 'Three years of aerosol mass, black carbon and particle number concentrations at Montsec (southern Pyrenees, 1570 m a.s.l.)', *Atmos. Chem. Phys.*, 14(8), pp. 4279-4295.
- Salma, I., Borsós, T., Németh, Z., Weidinger, T., Aalto, P. and Kulmala, M. (2014) 'Comparative study of ultrafine atmospheric aerosol within a city', *Atmospheric Environment*, 92, pp. 154-161.
- Sihto, S.-L., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Dal Maso, M., Petäjä, T., Riipinen, I., Korhonen, H., Arnold, F., Janson, R., Boy, M., Laaksonen, A. and Lehtinen, K.E.J. (2006) 'Atmospheric sulphuric acid and aerosol formation: implications from atmospheric measurements for nucleation and early growth mechanisms' *Atmos. Chem. Phys.*, 6, pp. 4079-4091.

- Sorribas, M., Adame, J. A., Olmo, F. J., Vilaplana, J. M., Gil-Ojeda, M. and Alados-Arboledas, L. (2015) 'A long-term study of new particle formation in a coastal environment: Meteorology, gas phase and solar radiation implications', *Science of The Total Environment*, 511(0), pp. 723-737.
- Tobías, A., Rivas, I., Reche, C., Alastuey, A., Rodríguez, S., Fernández-Camacho, R., Sánchez de la Campa, A. M., de la Rosa, J., Sunyer, J. and Querol, X. (2018) 'Short-term effects of ultrafine particles on daily mortality by primary vehicle exhaust versus secondary origin in three Spanish cities', *Environment International*, 111, pp. 144-151.
- Wiedensohler, A., Ma, N., Birmili, W., Heintzenberg, J., Ditas, F., Andreae, M. O. and Panov, A. (2019) 'Infrequent new particle formation over the remote boreal forest of Siberia', *Atmospheric Environment*, 200, pp. 167-169.
- Whitby, K. T. (1978) 'The physical characteristics of sulfur aerosols', *Atmospheric Environment* (1967), 12(1), pp. 135-159.
- Young, L. H., Lee, S. H., Kanawade, V. P., Hsiao, T. C., Lee, Y. L., Hwang, B. F., Liou, Y. J., Hsu, H. T. and Tsai, P. J. (2013) 'New particle growth and shrinkage observed in subtropical environments', *Atmos. Chem. Phys.*, 13(2), pp. 547-564.
- Ziemba, L. D., Dibb, J. E., Griffin, R. J., Huey, L. G. and Beckman, P. (2010) 'Observations of particle growth at a remote, Arctic site', *Atmospheric Environment*, 44(13), pp. 1649-1657.

Capítulo IV . METODOLOGÍA

PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES A CONGRESOS

- Gómez-Moreno, F.J., Alonso, A., Artíñano, B., Iglesias-Samitier, S., Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., Pérez, N., Alastuey, A., De la Morena, B.A., García, I., Rodríguez, S., Sorribas, M., Titos, G., Lyamani, H., Alados-Arboledas, L., Filimundi, E. and Latorre-Tarrasa, E. (2014). 'The REDMAAS 2014 Intercomparison campaign: CPC, SMPS, UFPM and neutralizers', *Proceedings of the 2nd Iberian Meeting on Aerosol Science and Technology – RICTA 2014*.
- Gómez-Moreno, F. J., Alonso, E., Artíñano, B., Juncal-Bello, V., Iglesias-Samitier, S., Iglesias, M. P., Mahía, P. L., Pérez, N., Pey, J., Ripoll, A., Alastuey, A., De La Morena, B. A., García, M. I., Rodríguez, S., Sorribas, M., Titos, G., Lyamani, H., Alados-Arboledas, L., Latorre, E., Tritscher, T. and Bischof, O. F. (2015) 'Intercomparisons of mobility size spectrometers and condensation particle counters in the frame of the Spanish atmospheric observational aerosol network', *Aerosol Science and Technology*, 49(9), pp. 777-785.
- Gómez-Moreno, F.J., Alonso, A., Artíñano, B., Rodríguez-Maroto, J., Rojas, E., Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., Pérez, N., Alastuey, A., Archilla, V., Titos, G., Alados-Arboledas, L., Borrás, E., Muñoz, A., Tritscher, T., Filimundi, E. and Latorre-Tarrasa, E. (2016). 'The REDMAAS 2015 intercomparison campaign (CPC + long/nano-SMPS + UFPM): First results', *European Aerosol Conference, Tours (France) September 4-9, 2016*. Póster.

ÍNDICE

IV.1. Zona de estudio	67
IV.2. Medida de partículas ultrafinas	70
IV.2.1. Descripción del sistema SMPS	72
IV.3. Ejercicio de Intercomparación del SMPS	77
IV.3.1. Descripción.....	79
IV.3.2. Intercomparación de los CPC.....	80
IV.3.3. Comprobación del funcionamiento del DMA.....	83
IV.3.4. Intercomparación de los SMPS	86
IV.3.5. Comparación de la fuente radiactiva de ⁸⁵ Kr y el nuevo neutralizador de RX	92
IV.4. Muestreador de material particulado	94
IV.5. Analizadores automáticos: gases contaminantes y particulado atmosférico y estación meteorológica.....	96
IV.5.1. Analizador de dióxido de azufre	96
IV.5.2. Analizador de óxidos de nitrógeno.....	96
IV.5.3. Monitor de partículas láser GRIMM	97
IV.5.4. Estación meteorológica.....	97
IV.6. Calendarios de muestreo y descriptiva meteorológica de la zona bajo estudio.....	97
IV.7. Bibliografía	113

IV.1. ZONA DE ESTUDIO

El estudio se lleva a cabo en las instalaciones del Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) de la Universidad de A Coruña (UDC), localizado en el Pazo de Lóngora (Liáns-Oleiros, 15179 A Coruña), como se muestra en la Figura IV-1, con coordenadas geográficas $43^{\circ}20'10.45''\text{N}$ - $8^{\circ}21'07.11''\text{O}$.

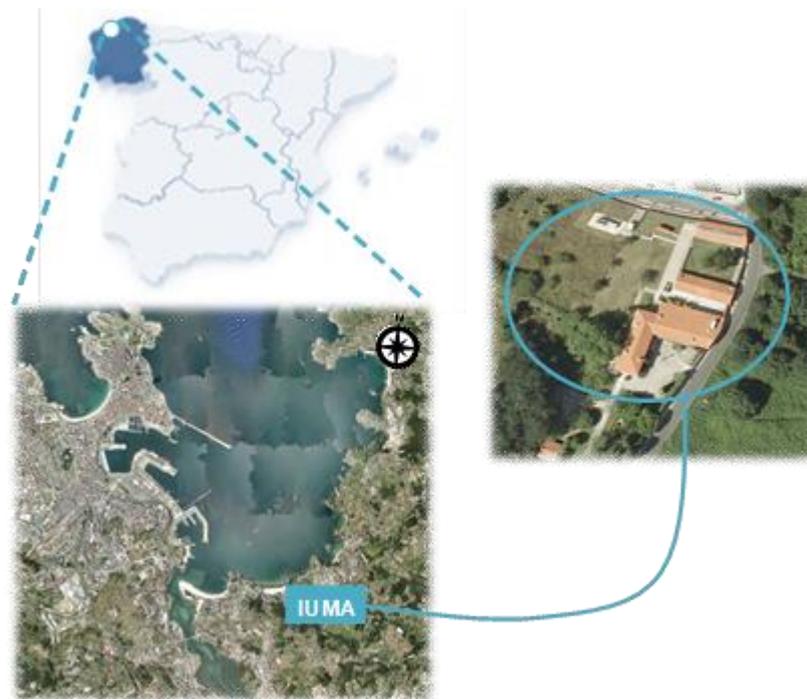


Figura IV-1. Localización de la zona de estudio

Las instalaciones del IUMA cuentan además con una estación de inmisión de la calidad del aire con analizadores automáticos para la medición a tiempo real de los contaminantes gaseosos, un contador de partículas y una estación meteorológica, que se describirán más adelante en este capítulo.

Capítulo IV

La zona de estudio es residencial y la actividad industrial es reducida. Los núcleos urbanos más próximos son Santa Cristina y Santa Cruz del Ayuntamiento de Oleiros a una distancia de 1,6 y 1,5 km en línea recta, respectivamente. La aglomeración urbana de mayor número de habitantes más próxima al IUMA es la ciudad de A Coruña, a una distancia de 5,5 km en línea recta y con 244.850 habitantes (fuente INE, Instituto Nacional de Estadística 2018) (Figura IV-2). Por otro lado, las siguientes aglomeraciones más cercanas con mayor número de habitantes son Ferrol con 66.799 habitantes y Narón con 39.115. Dichos municipios se encuentran a 21 y 24 km de distancia en línea recta, respectivamente.

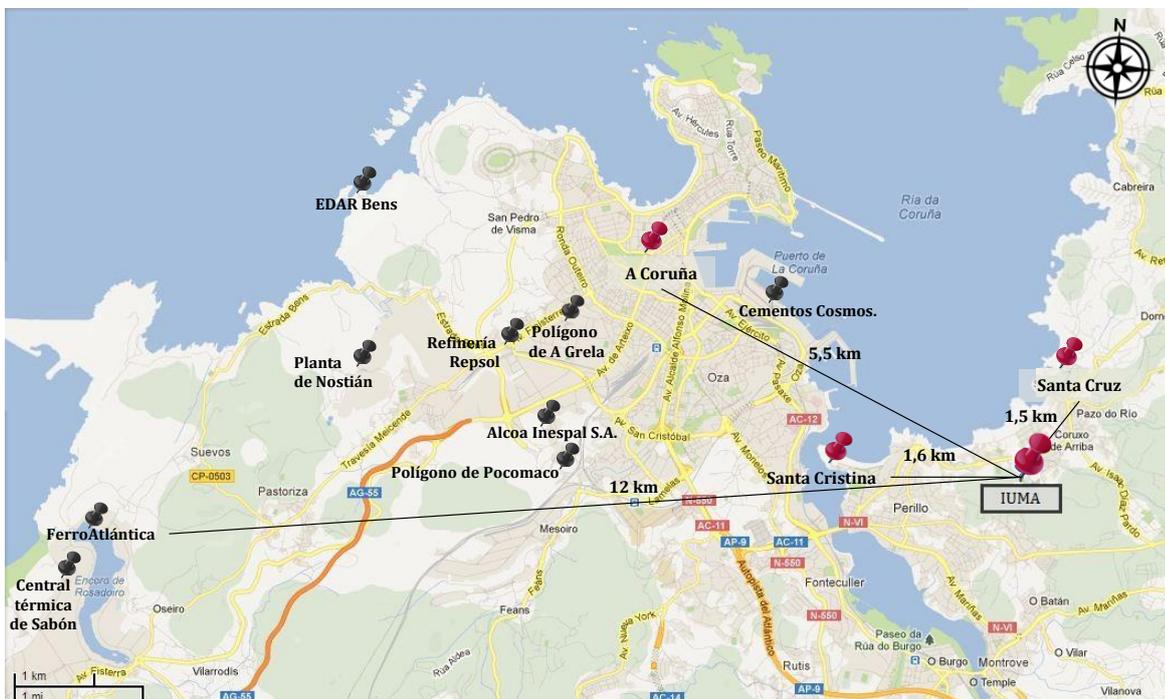
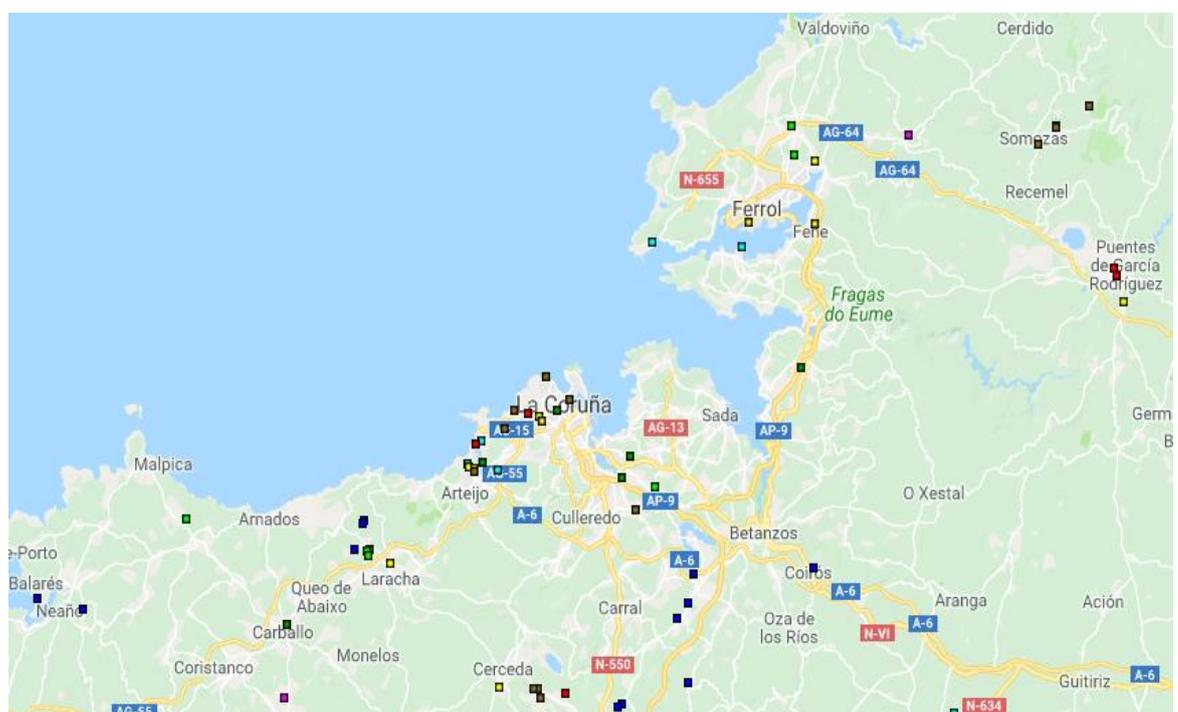


Figura IV-2. Localización del IUMA y de las poblaciones e industrias más próximas

En las zonas próximas al punto de muestreo se encuentran una serie de empresas e industrias de diversos sectores como se puede observar en las Figuras IV-2 y IV-3 que se deben tener en cuenta ya que sus actividades pueden repercutir en la calidad del aire de la zona de estudio (en un radio de 60 km).



- | | |
|--|--|
| ■ 1.- Instalaciones de combustión y energéticas | ■ 6.- Industria derivada de la madera (papel y cartón) |
| ■ 2.- Producción y transformación de metales | ■ 7.- Ganadería y acuicultura intensiva |
| ■ 3.- Industrias minerales | ■ 8.- Productos de origen animal y vegetal de la industria alimentaria y de las bebidas |
| ■ 4.- Industria química | ■ 9.- Otras actividades |
| ■ 5.- Gestión de residuos y aguas residuales | |

Figura IV-3. Instalaciones registradas en el PRTR 2018 (Fuente: Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, Registro PRTR 2018)

La actividad industrial más relevante pertenece al sector de la energía, de la producción y transformación de metales, industrias minerales, industrias químicas, de gestión de residuos y aguas residuales, de fabricación y transformación del papel, industria alimentaria y de bebidas, así como puertos y aeropuerto, hospitales, funerarias, imprentas, lavanderías, y otras actividades de diversa naturaleza. Sin embargo, en la zona de estudio uno de los factores a tener en cuenta, responsable de la presencia de material particulado en la atmósfera es el tráfico rodado, debido a su carácter residencial, que se ve incrementado sobre todo en los días calurosos del año debido a la proximidad de la costa y sus playas, siendo la carretera AC-173 la que presenta una mayor influencia por su proximidad a la zona de estudio.

Además, para comprender los procesos que tienen lugar en la atmósfera, es necesario realizar una descriptiva general de la meteorología en la zona durante los periodos de muestreo que abarca este estudio. En términos generales, la zona se caracteriza por presentar un clima Atlántico, con temperaturas suaves tanto en verano como en invierno.

IV.2. MEDIDA DE PARTÍCULAS ULTRAFINAS

La técnica más empleada para la determinación de las partículas ultrafinas se basa en la espectrometría de movilidad eléctrica. Dentro de los sistemas que se encuentran actualmente se pueden diferenciar dos tipos:

- **DMPS (*Differential Mobility Particle Sizer*):** que está constituido por un Analizador de Movilidad Diferencial (DMA, *Differential Mobility Analyzer*) conectado a un Contador de Partículas (CPC, *Condensation Particle Counter*) (Birmili *et al.*, 2001; Zhou *et al.*, 2002; Dal Maso *et al.*, 2005; Larson *et al.*, 2006; Sihto *et al.*, 2006; Pey *et al.*, 2010; Lonati *et al.*, 2011; Dall'Osto *et al.*, 2012; Skrabalova *et al.*, 2014; Dos Santos *et al.*, 2015; Ma y Birmili, 2015; Asmi *et al.*, 2016; Salma *et al.*, 2016 Debevec *et al.*, 2018).

- **SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer):** que, a diferencia del sistema anterior, cuenta además con un Clasificador Electrostático que está conectado a un DMA y éste a su vez a un CPC (Ziamba *et al.*, 2010; Gómez-Moreno *et al.*, 2011; Sorribas *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2017; Setyan, Patrick y Wang, 2017; Zhang *et al.*, 2017; Dall'Osto *et al.*, 2018; Dominick *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2018; Ishikawa, 2018; Mousavi, Sowlat y Sioutas, 2018; Pushpawela, Jayaratne y Morawska, 2018; Agudelo-Castañeda *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2019; Taghvaei *et al.*, 2019). El clasificador electrostático es básicamente un neutralizador del aerosol, ya que proporciona a las partículas una carga conocida o las neutraliza. Para ello, la mayoría de los neutralizadores disponibles cuentan con una fuente radiactiva que genera iones bipolares. Dichos iones son los que interactuarán con las muestras. Por ejemplo, TSI® emplea en sus equipos fuentes de ^{85}Kr o de ^{210}Po , en cambio Grimm emplea ^{241}Am como fuente radiactiva (Belosi *et al.*, 2013).

La diferencia los dos sistemas anteriores radica fundamentalmente en el funcionamiento del DMA. En el sistema DMPS el voltaje del DMA permanece constante durante la medida de un determinado tamaño de partícula. De este modo, la medición a cada voltaje requiere esperar a que las partículas pasen a través de todo el sistema hasta llegar al detector y puedan ser contadas. Como se ha visto, se sigue empleando actualmente este tipo de sistemas, pero las largas demoras en la medición de los aerosoles hace que no sean adecuados para la medición de aerosoles que cambian rápidamente (Mai and Flagan, 2018). En cambio, el sistema SMPS acelera la medición de los aerosoles ya que la medida se realiza mediante la clasificación de las partículas en un campo eléctrico variable. Las partículas transmitidas se cuentan continuamente en los intervalos de tiempo de variación de potencial en el DMA, acortando así los tiempos entre las mediciones de los distintos tamaños (Mai y Flagan, 2018; Mai *et al.*, 2018).

Con el empleo de ambos sistemas anteriores se puede llegar a medir partículas con diámetros aerodinámicos de hasta 7 nm, normalmente. Para detectar las partículas de menor tamaño existe otro tipo de instrumentos. Es el caso del espectrómetro de iones y especies neutras en el aire (NAIS, *Neutral cluster and Air Ion Spectrometer*) fabricado por

Airel Ltd (Estonia) capaz de detectar partículas de tamaños a partir de los 0,80 nm de Dp (Pushpawela, Jayaratne y Morawska, 2018; Debevec *et al.*, 2018), y el de los sistemas A11 nCNC con magnificador de tamaños de partícula A10 (PSM, *Particle Size Magnifier*) de Airmodus Ltd., que acoplados a un CPC permiten la amplificación de las partículas hasta tamaños detectables por el contador de partículas, llegando a detectar partículas de 1 nm de Dp (Kangasluoma *et al.*, 2017; Hietikko *et al.*, 2018).

IV.2.1. Descripción del sistema SMPS

El equipo empleado para realizar el estudio sobre las partículas ultrafinas atmosféricas es el espectrómetro **SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*)** modelo 3936 de TSI®, que mide la distribución por tamaños de los aerosoles en el rango de 7,37 nm a 289 nm, aunque el rango puede variar dependiendo su configuración (Figura IV-4).

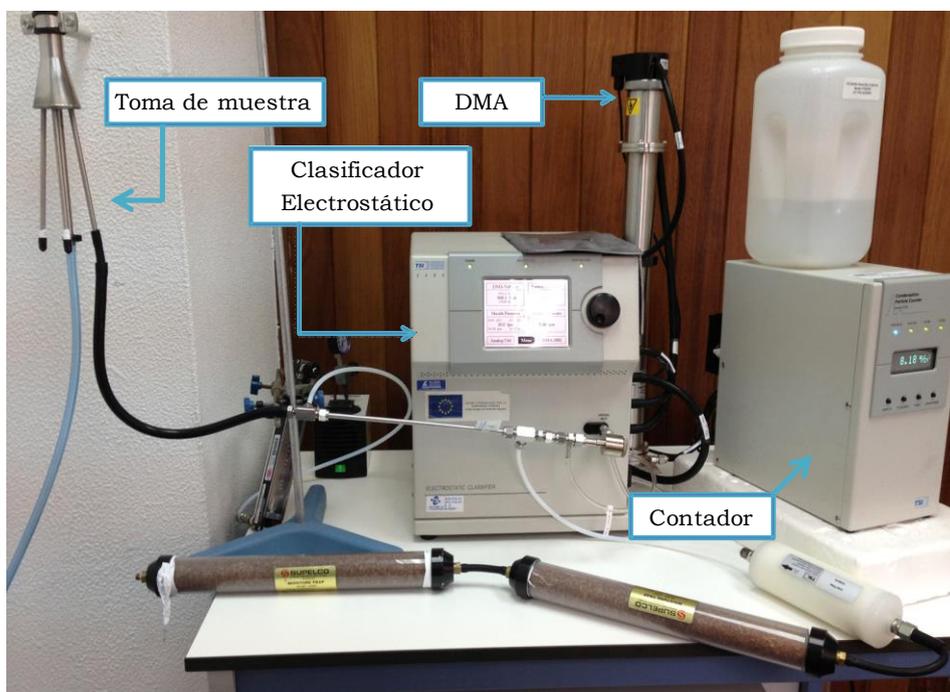


Figura IV-4. Sistema SMPS para la medida de partículas ultrafinas

El equipo consta de tres partes diferenciadas: un clasificador electrostático TSI® 3080, un analizador de movilidad eléctrica TSI® 3081 (DMA, *Differential Mobility Analyzer*) y un contador de partículas por condensación de agua TSI® 3785 (WCPC, *Water Condensation Particle Counter*). El sistema SMPS también cuenta con un ordenador y un software específico para controlar cada uno de los instrumentos individuales y tratar los datos obtenidos.

En la Figura IV-5 se puede observar la toma de muestra instalada en el laboratorio del IUMA para el sistema SMPS. Ésta se encuentra a una altura de aproximadamente 5 metros sin apantallamiento que pudiese interferir en las medidas del aerosol atmosférico.



Figura IV-5. Toma de muestra del sistema SMPS

Una vez que el aerosol entra por la toma de muestra pasa a través del Nafion®dryer (PermaPure LLC, TomsRiver, NJ, USA), que permite eliminar la humedad presente en la muestra. A continuación, llega al impactador inercial que se encuentra en la parte frontal exterior del clasificador electrostático. Dicho impactador tiene dos funciones: por un lado,

recolectar un rango determinado de partículas eliminando las partículas más grandes y por otro, llevar a cabo la medida del flujo polidisperso (muestra compuesta por partículas de diferentes tamaños) que entra en el equipo. A continuación, este aerosol polidisperso pasa a través del cargador bipolar radiactivo, estableciéndose un nivel de equilibrio de cargas sobre las partículas, como consecuencia de las colisiones de los iones del gas radiactivo (^{85}Kr) con dichas partículas. Una vez neutralizadas las partículas entran en el analizador de movilidad diferencial (DMA, *Differential Mobility Analyzer*) y se separan de acuerdo a su movilidad eléctrica, siendo este parámetro inversamente proporcional al tamaño de las partículas. Las partículas atraviesan el DMA siguiendo un flujo laminar. En el centro se genera un campo eléctrico que va variando y las partículas cuya movilidad eléctrica corresponda al campo establecido en cada instante, fluyen y salen del DMA creando un flujo monodisperso (de un tamaño de partícula dado) que entra en el contador de partículas por condensación de agua o WCPC (*Water Condensable Particle Counter*).

El WCPC se basa en la técnica de condensación, por lo que deposita sobre las partículas el fluido de trabajo para así aumentar sus tamaños y poder ser detectadas y cuantificadas por el detector óptico. En este caso el fluido de trabajo es agua destilada, pero existen otros contadores de partículas de TSI® que funcionan con butanol. Además, en Stolzenburg *et al.*, 2018 emplearon como fluido de trabajo dietilglicol en un CPC que emplea normalmente butanol. Con estas condiciones de trabajo fueron capaces de cuantificar partículas con diámetros aerodinámicos menores, hasta 2,5 nm, llegando así a tamaños que un CPC convencional de butanol no es capaz de detectar.

Así, el aerosol monodisperso entra en el WCPC llegando a una región húmeda donde se satura con vapor de agua y equilibra su temperatura. A continuación, pasa a la sección de crecimiento, en la cual las paredes mojadas se calientan para producir una elevada presión de vapor. Las partículas actúan como núcleos de condensación, el agua continúa condensando sobre ellas a medida que éstas pasan la sección de crecimiento, amplificando su tamaño para así poder ser detectadas por el detector óptico.

Los datos son registrados en un PC a través del software AIM® (*Aerosol Instrument Manager*), que permite visualizar los datos del número de partículas según los diferentes tamaños, en gráficas o tablas, y pueden ser exportados a otras aplicaciones para su posterior tratamiento. En este caso los datos obtenidos son exportados y tratados en el programa Microsoft Excel de Microsoft Windows, el programa Igor de WaveMetrics Inc. o el programa Openair, específico para calidad el aire, de R Commander, que permiten realizar un gran número de gráficas para poder interpretar los datos obtenidos para poder presentar los resultados.

Para la instalación y uso del SMPS es necesario disponer de la autorización del Consejo de Seguridad Nuclear ya que cuenta con una fuente de ^{85}Kr catalogada como de 3ª categoría. Sin embargo, está considerada como una instalación radiactiva de 2ª categoría debido a que su autorización engloba la fuente de ^{90}Sr de Xeocronología de los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidade da Coruña. Con dicha autorización se puede trabajar con el equipo en una zona controlada (Figura IV-6).



Figura IV-6. Instalación radiactiva, en su interior se encuentra el sistema SMPS

Solamente las personas autorizadas pueden acceder al interior de la sala, llevando adecuadamente el control de acceso y realizando los protocolos establecidos (anotación

de la hora de entrada y salida, motivo de entrada y valor del dosímetro a la entrada y a la salida en μSv).

Por otro lado, se debe llevar a cabo una serie de tareas para realizar el mantenimiento diario del equipo y lograr así un correcto funcionamiento: realización de blancos, limpieza y engrasado de la superficie de impactación, comprobación del flujo de muestra y de fugas.

Además, periódicamente se llevan a cabo los ejercicios de intercomparación con los equipos que componen la REDMAAS (Red Española de DMAs Ambientales), ya comentado en el capítulo de “Estado del arte”, como medida de control de calidad ya que no existen materiales de referencia con los que validar las medidas de estos equipos. Dichas intercomparaciones se llevan a cabo periódicamente en las instalaciones del INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial) del Arenosillo o en las instalaciones del CIEMAT de Madrid. Entre las actividades que se realizan destacan: la medición de los caudales de aire, calibración de los medidores de caudal, comprobación del cero del contador, limpieza de los equipos, así como la calibración de los DMAs y la medición simultánea de todos los equipos (Gómez-Moreno *et al.*, 2015; Sun and Takegawa, 2019). A continuación, se muestra el ejercicio de intercomparación realizado en el año 2014.

IV.3. EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN DEL SMPS

Una de las actividades llevadas a cabo anualmente para la verificación del funcionamiento del instrumento y la validación de los datos del instrumento es la intercomparación con otros similares.

Existen gran cantidad de grupos de investigación en el ámbito de los aerosoles atmosféricos que cuentan en sus instalaciones con este tipo de instrumentos, y algunos de ellos forman grupos de trabajo entre ellos para realizar estas actividades de intercomparación o diferentes campañas de muestreo o investigaciones.

A nivel europeo destaca la red de grupos de investigación ACTRIS (*Aerosols, Clouds, and Trace gases Research InfraStructure Network*). Esta red cuenta con más de 100 institutos y organismos de investigación localizados en 22 países (Finlandia, Italia, Francia, Rumanía, Holanda, España, Grecia, Reino Unido, Chipre, Suiza, República Checa, Polonia, Bélgica, Bulgaria, Noruega, Irlanda, Dinamarca, Alemania, Suecia, Estonia, Austria y Portugal). ACTRIS trata de establecer protocolos para obtener medidas satisfactorias, además de servir como apoyo a los grupos de investigación que conforman la red ofreciendo recursos, como modelos o sistemas de análisis y pronóstico, o formación a los investigadores en el ámbito de las ciencias atmosféricas (Gómez-Moreno *et al.*, 2015; Wiedensohler *et al.*, 2012; Pappalardo, 2018; Rosoldi *et al.*, 2018).

Otra agrupación de este tipo, pero de menor escala, es la que se encuentra en Alemania, la GUAN (*German Ultrafine Aerosol Network*) y está formada desde 2008 (Birmilli *et al.*, 2009; Gómez-Moreno *et al.*, 2015; Birmili *et al.*, 2017). Es una red cooperativa que se dedica a la investigación de la influencia de las partículas ultrafinas atmosféricas en la salud y en el clima (Birmili *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2019). Está formada por un total de 17 grupos de investigación y localizaciones de medida: 4 estaciones de fondo rural (Bösel, Waldhof, Neuglobsow y Melpitz), 1 de elevada altitud-remota (Zugspitze), 7 de fondo urbano (Mühlheim-Styrum, Largen, Annaberg-Buchholz, Dresden y 2 en Leipzig) y 3 estaciones urbanas (Dresden y 2 en Leipzig). Los datos obtenidos no solo los emplean en el estudio de las concentraciones de las UFP y sus procesos

atmosféricos, sino también para la validación de los modelos de dispersión atmosféricos. Además, la base de datos recopilada servirá de base para el estudio de una futura regulación europea de los niveles de las UFP en la atmósfera, en términos de calidad del aire (https://www.tropos.de/en/research/atmospheric-aerosols/long-term_trends-and-process-analysis/long-term-studies-of-regional-importance-and-air-quality/guan-a-network-to-measure-ultrafine-particles).

Por último, en España como se ha comentado anteriormente existe la REDMAAS (Red Española de DMAs Ambientales) compuesta por un total de 6 grupos de investigación: IDAEA-CSIC/ Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (Barcelona), CIEMAT/ Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Madrid), QANAP/ Instituto Universitario de Medio Ambiente-Universidade da Coruña (A Coruña), El Arenosillo-INTA/Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (Huelva), CEAMA/Centro Andaluz de Medio Ambiente (Granada) y CIAI-AEMET/ Centro de Investigación Atmosférica de Izaña-Agencia Estatal de Meteorología (Tenerife).

Periódicamente la REDMAAS se reúne en una de las localizaciones que conforman la red y se llevan a cabo las tareas de mantenimiento de los instrumentos de medida, así como de las intercomparaciones entre ellos.

A continuación, se presentan los resultados del ejercicio de intercomparación realizado en entre el 17 y el 22 febrero de 2014 en las instalaciones del INTA en El Arenosillo. En esta ocasión los grupos participantes fueron: IDAEA-CSIC, CIEMAT, QANAP-IUMA, INTA y CEAMA.

Además, en la intercomparación se contó con la presencia de Álava Ingenieros, los proveedores oficiales de TSI® en España, con el nuevo neutralizador de RX modelo 3087.

IV.3.1. Descripción

El ejercicio de intercomparación se desarrolló en la Estación de Sondeos Atmosféricos “El Arenosillo” (Huelva, 37.1°N, 6.7°O, 40 m sobre el nivel del mar) entre el 17 y el 22 de febrero de 2014. Se trata de una estación de fondo rural localizada en las instalaciones del INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial). El INTA a su vez se encuentra en el interior del parque nacional de Doñana, rodeado de la vegetación típica de la zona y a aproximadamente 1 km de la costa. Doñana está considerado uno de los humedales más importantes de Europa. Forma parte de la cuenca del río Guadalquivir y se compone de ecosistemas diversos: bosques, estanques, dunas fósiles y móviles, riberas y playas (Adame *et al.*, 2018; Águila *et al.*, 2018).

Las zonas urbanas más próximas al punto de muestreo son Mazagón y Matalascañas a 10 y 22 km, respectivamente y la ciudad más poblada, Huelva, se encuentra a aproximadamente 35 km (Alonso-Blanco *et al.*, 2018). El área está caracterizada por la presencia de polvo atmosférico, aerosol marino, eventos de quema de biomasa y emisiones antropogénicas (de la industria y de los centros de población del valle del Guadalquivir), dependiendo de la época del año y del régimen de los vientos (Sorribas *et al.*, 2019).

Los instrumentos de medida empleados en la intercomparación se muestran en las siguientes tablas a modo de resumen. A diferencia del resto de grupos de la REDMAAS que emplearon el SMPS, el grupo de CEAMA participó en la intercomparación con un UFPM (*Ultrafine Particle Monitor*). Este sistema también está basado en el empleo de un DMA (*Differential Mobility Analyzer*) pero en este caso hay un cargador de difusión unipolar corriente arriba del DMA, y se utiliza un electrómetro de aerosol como detector. Es un instrumento de TSI® diseñado como equipo de medida rutinario en las estaciones de inmisión de control de la calidad del aire ya que no emplea una fuente radiactiva como neutralizador ni butanol o agua como fluido de trabajo (Peters, 2013; Hillemann *et al.*, 2014; Gómez-Moreno *et al.*, 2015).

Capítulo IV

Tabla IV-1. Contadores de partículas (CPC) empleados en la intercomparación por los grupos de la REDMAAS

Grupo	Modelo CPC	Límite de detección	Flujo (lpm)	Fluido de trabajo
IDAEA	3772	10	1	Butanol
CIEMAT	3772	10	1	Butanol
	3775	4	0,3/1,5	Butanol
IUMA	3785	5	1	Agua
INTA	3776_301	2,5	0,3/1,5	Butanol
	3776_077	2,5	0,3/1,5	Butanol
CEAMA	UFPM 3031	20	5	-
TSI®	3772	10	1	Butanol

Tabla IV-2. Sistemas SMPS y UFPM empleados durante la intercomparación

Grupo	Clasificador y CPC	Neutralizador
IDAEA	3080L+3772	⁸⁵ Kr
CIEMAT	3080L+3772	⁸⁵ Kr
IUMA	3080L+3785	⁸⁵ Kr
INTA	3080L+3776	⁸⁵ Kr
CEAMA	UFPM 3031	Cargador de difusión unipolar
TSI®	3080L+3772	RX

IV.3.2. Intercomparación de los CPC

La primera prueba que se realiza es la medida simultánea de los contadores de partícula (CPC) (Tabla IV-1). Para ello se conectaron todos a una misma toma de muestra (Figura IV-7) durante un periodo de tiempo de 20 horas.



Figura IV-7. Toma de muestra para los ejercicios de intercomparación

Los resultados obtenidos se dividen en dos figuras, los que trabajaron a 1 lpm (litro por minuto) y los de 1,5 lpm. Se muestran las variaciones del $\pm 10\%$ respecto al promedio de las medidas realizadas.

La variación de cada uno de los instrumentos de ambos grupos es inferior al 10%.

Capítulo IV

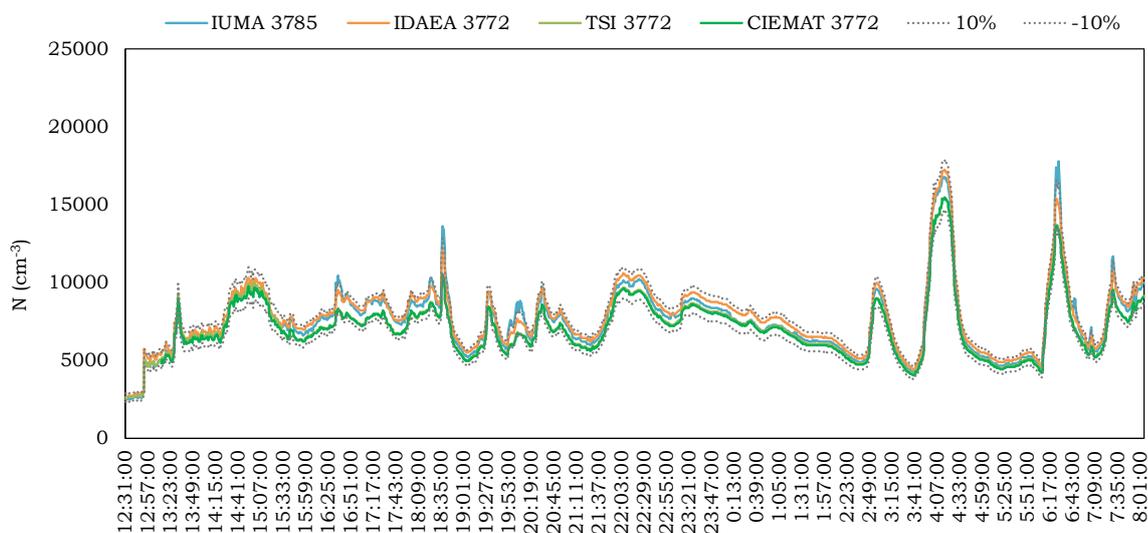


Figura IV-8. Medida simultánea de los CPC (1 lpm)

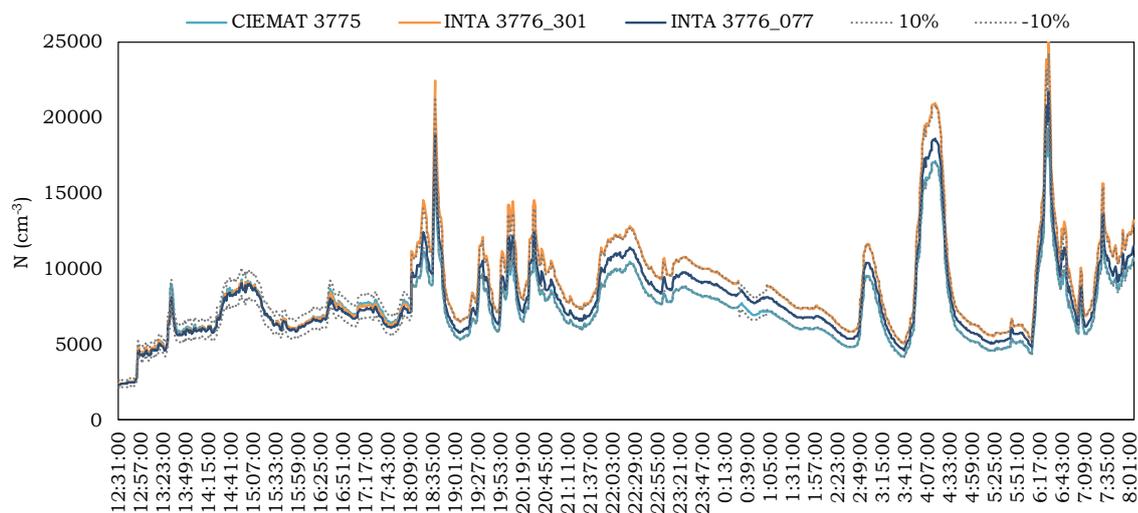


Figura IV-9. Medida simultánea de los CPC (1,5 lpm)

Los valores medios obtenidos se muestran en la siguiente figura, donde se puede observar que el segundo grupo de instrumentos, los que trabajaron a 1,5 lpm, obtuvieron concentraciones medias ligeramente mayores en comparación con los del primer grupo que trabajaron a 1 lpm. Esto puede ser debido a las pérdidas por deposición en las líneas de muestreo, ya que a menor flujo mayor es la deposición en la línea.

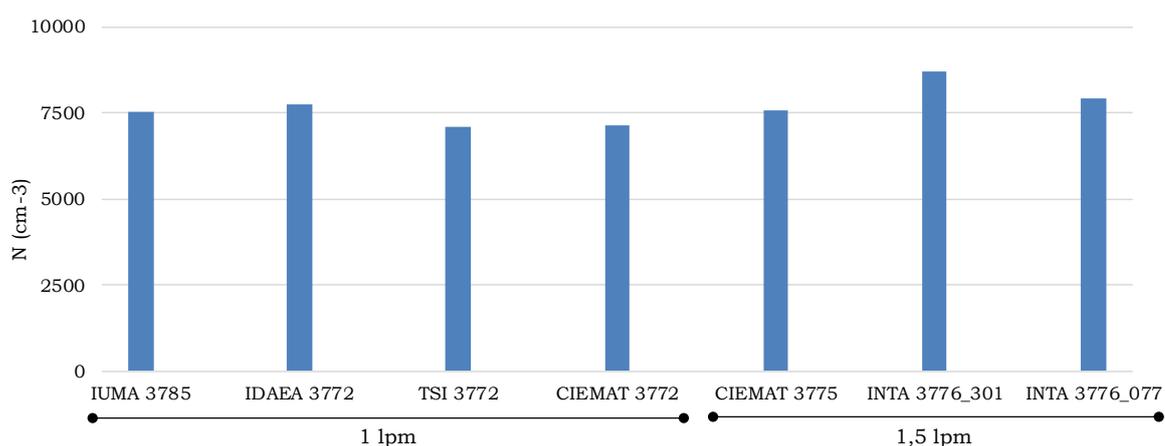


Figura IV-10. Concentraciones medias en número de partícula durante las 20 horas de medida

IV.3.3. Comprobación del funcionamiento del DMA

El analizador de movilidad diferencial que permite la clasificación de las partículas por su tamaño lleva a cabo su función mediante la variación del voltaje aplicado, que será proporcional al tamaño de las partículas ultrafinas. Es por ello fundamental su correcto ajuste. Se llevó a cabo la comprobación de los voltajes en el DMA y la comprobación de su funcionamiento mediante el empleo de esferas de látex de *Thermo Scientific* de dos tamaños diferentes, 80 y 190 nm, mediante el empleo de un atomizador de Collinson.

- **Comprobación de los voltajes de medida:** La verificación de la correcta medida de los diferentes voltajes aplicados durante la medida es una de las comprobaciones que establece ACTRIS para la comprobación del buen funcionamiento de los DMA (Wiedensohler *et al.*, 2012). Para ello se conecta una sonda de alto voltaje al DMA y se verifica si el voltaje aplicado es el real. Los resultados de esta prueba se muestran

en la Tabla IV-3. Los resultados fueron satisfactorios, obteniendo una desviación en la calibración inferior al 0,3%.

Tabla IV-3. Voltajes aplicados y reales en los DMA de cada participante

Voltaje aplicado (V)	IDAEA (V)	CIEMAT (V)	IUMA (V)	INTA (V)
0	0,001	3,00	0,001	0,10
100	95,9	102	101	96,2
200	196	201	201	196
300	296	301	301	296
500	496	501	500	497
600	-	-	601	-
800	-	-	801	-
1000	-	-	991	-
2000	2018	-	2024	2023
4000	-	-	4047	-
6000	-	-	-	-
8000	-	-	8020	-
10000	10010	9990	10030	10030

- **Comprobación del funcionamiento del DMA con las esferas de látex:** La precisión en la medida del tamaño de las partículas ultrafinas es otra variable que debe ser controlada. Para ello se emplean normalmente patrones de tamaños comerciales, en este caso las partículas de látex. Se consideran resultados satisfactorios si éstos se encuentran entre la variación del $\pm 5\%$.

En la intercomparación se emplearon esferas de látex de dos tamaños, 80 y 190 nm de la marca *Thermo Scientific*. Para la introducción de la suspensión preparada en agua de las esferas se empleó un atomizador de *Collinson*.

Para esta prueba se conectan los instrumentos de la Tabla IV-2. Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes figuras.

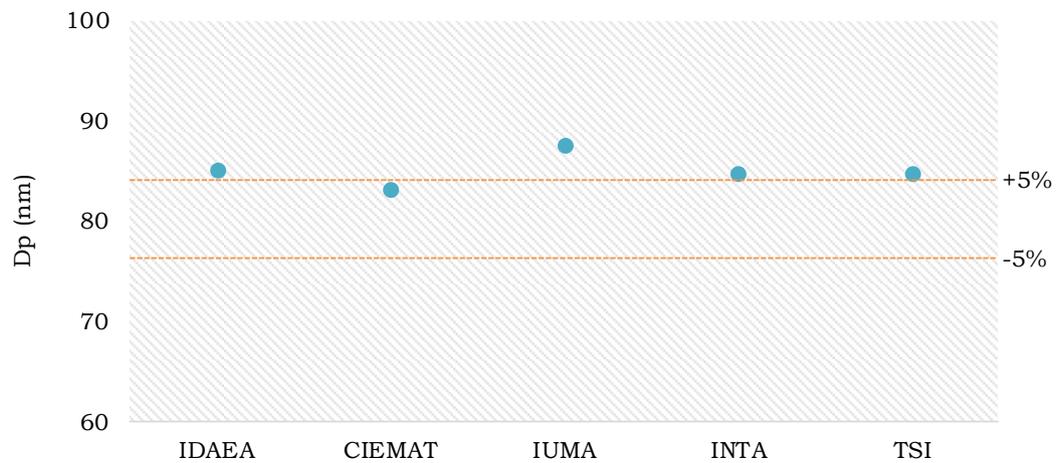


Figura IV-11. Medida de las esferas de látex de 80 nm

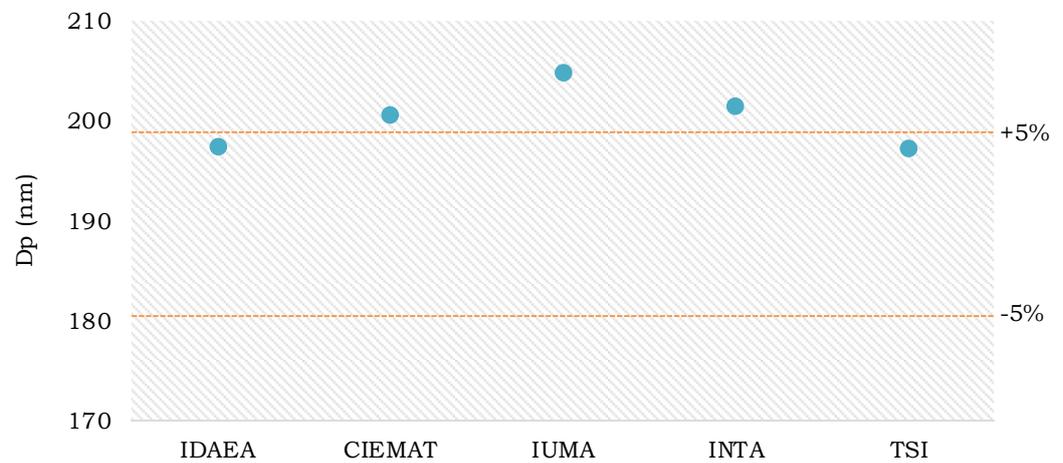


Figura IV-12. Medida de las esferas de látex de 190 nm

Como se puede observar los resultados se encuentran fuera de los rangos, sin embargo, las desviaciones entre los valores de los 5 instrumentos de medida son parecidas con valores comprendidos entre 4% y 9% para las medidas de las partículas de 80 nm y entre 4% y 8% para las de 190 nm.

En intercomparaciones anteriores (2010, 2011 y 2012), los valores observados se encontraron entre los límites de $\pm 5\%$ de desviación respecto al valor teórico. Sin embargo, se observó un incremento en la variación en las medidas de las esferas de látex de 190 nm con el paso de los años, siendo los valores de $<1\%$, $2,8\%$ y $4,7\%$ en 2010, 2011 y 2012, respectivamente (Gómez-Moreno *et al.*, 2015). Este hecho fue atribuido a un posible deterioro de los DMA de los SMPS con el paso del tiempo, aun llevando a cabo los mantenimientos necesarios.

En el caso de la intercomparación de 2014 todo hace indicar que las esferas de látex no presentaron los diámetros deseados (Gómez-Moreno *et al.*, 2014) ya que, hasta el instrumento de TSI, nuevo y verificado, presentó desviaciones a 80 nm y 190 nm del 6% y 4% , respectivamente, bien por el deterioro de las partículas o porque el sistema de introducción de la muestra nebulizada no funcionó correctamente (problemas en los caudales o caídas de presión en los filtros).

Al siguiente año, en 2015, se llevó a cabo una nueva intercomparación, y esta comprobación con las esferas de látex, en este caso con nuevas esferas de 80 y 200 nm y con mejoras en el sistema de introducción de la muestra, mostró mejores resultados con desviaciones dentro del rango de $\pm 5\%$ (Gómez-Moreno *et al.*, 2016).

IV.3.4. Intercomparación de los SMPS

Otra de las actividades realizadas fue la medida simultánea con los SMPS conectados a una misma toma de muestra. En este caso se emplearon los instrumentos que se detallaron anteriormente en la Tabla IV-2. Todos los clasificadores emplearon como neutralizadores las fuentes de ^{85}Kr , a excepción del de TSI® que empleó la nueva fuente de RX.

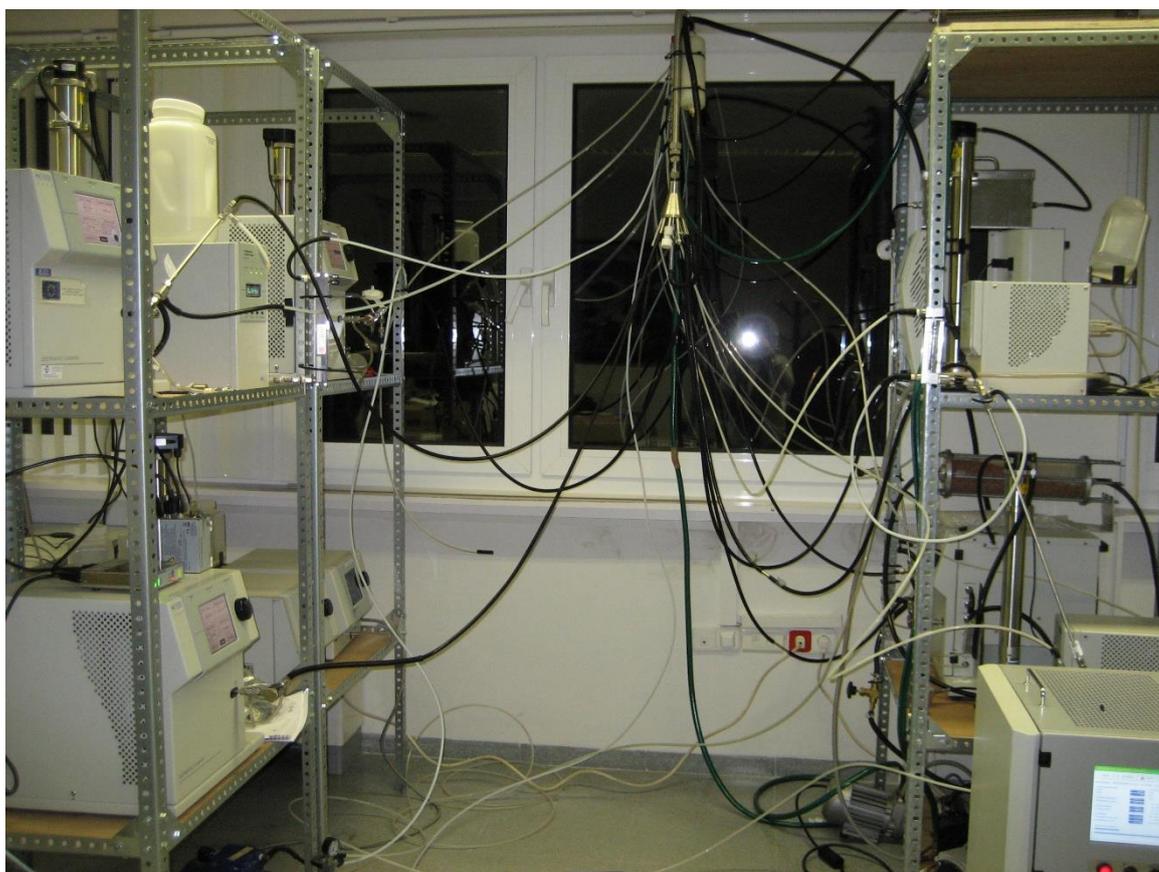


Figura IV-13. SMPSs y UFPM conectados a la toma de muestra común

Las medidas se llevaron a cabo en las mismas condiciones de flujos de muestra y *sheath*, ratio 1:10, para poder obtener resultados comparables entre los equipos.

Se comenzaron realizando las medidas sin emplear los secadores Nafion® (PermaPure LLC, TomsRiver, NJ, USA) y sin los impactadores inerciales. Los resultados de las medidas durante los días 18 y 19 de febrero se muestran en las Figuras IV-14 y IV-15.

Capítulo IV

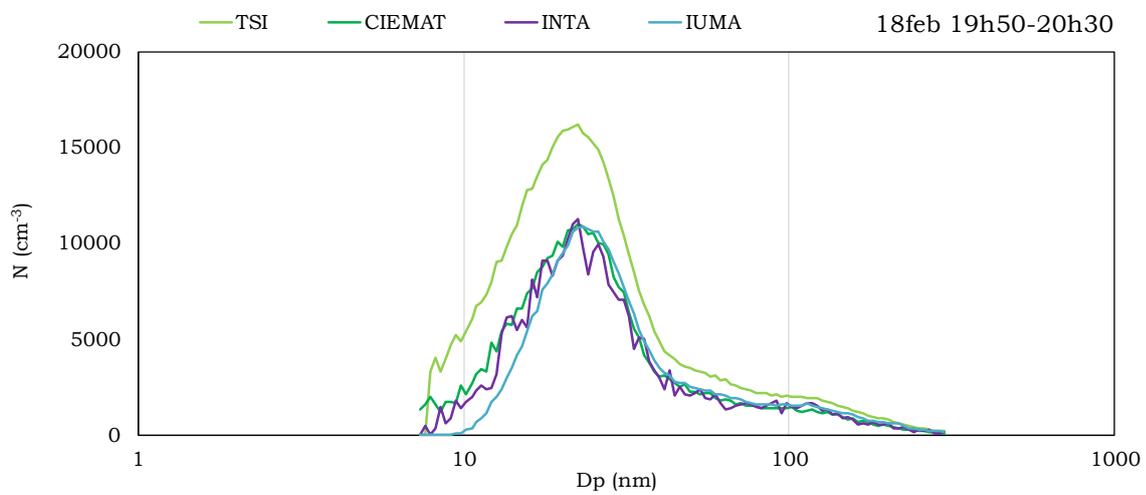


Figura IV-14. Medidas simultáneas de los SMPS sin secadores ni impactadores (noche)

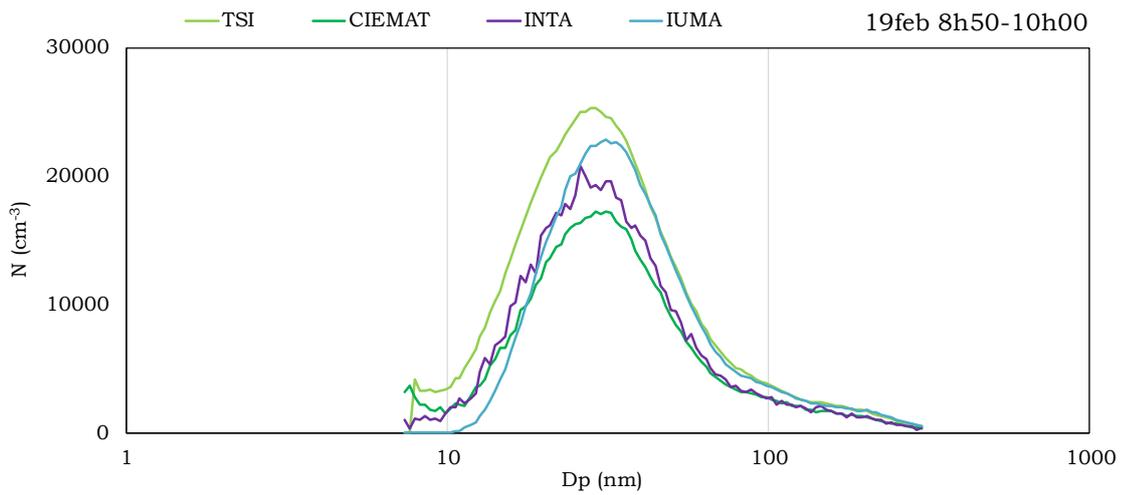


Figura IV-15. Medidas simultáneas de los SMPS sin secadores ni impactadores (mañana)

En las figuras anteriores se puede observar que, durante la noche, cuando las concentraciones medias de las UFP fueron menores, el equipo de TSI® registró mayores concentraciones en el máximo observado (16000 cm⁻³ a 23 nm). En cambio, los otros tres instrumentos (IUMA, CIEMAT e INTA) registraron resultados similares entre ellos, pero concentraciones inferiores respecto a equipo de TSI®.

Sin embargo, durante las medidas de por la mañana se registraron concentraciones mayores (máximo de 25000 cm⁻³ a 30 nm). Los resultados obtenidos por los instrumentos de CIEMAT, IUMA e INTA presentaron mayor variabilidad entre ellos, siendo nuevamente el equipo de TSI® el que registró mayores concentraciones promedio de las UFP.

Se ha observado así que las mayores diferencias en las medidas se obtuvieron cuando las concentraciones promedio fueron más altas para las partículas con tamaños comprendidos entre los 20 y 40 nm. Esta variabilidad al aumentar la concentración promedio de las UFP puede ser debido a mayores pérdidas por deposición en los instrumentos.

El 19 y 20 de febrero se continuó realizando medidas simultáneas, pero en este caso se instalaron los secadores y los impactadores en ciertos equipos (Tablas IV-4 y IV-5).

Tabla IV-4. Características de los SMPS durante las medidas del 19 de febrero

	CPC	Impactador (cm)	Secador
CIEMAT	3772	0,071	SI
IDAEA	3772	0,071	NO
INTA	3776	0,0508	SI
IUMA	3785	NO	SI
TSI	3772	NO	SI

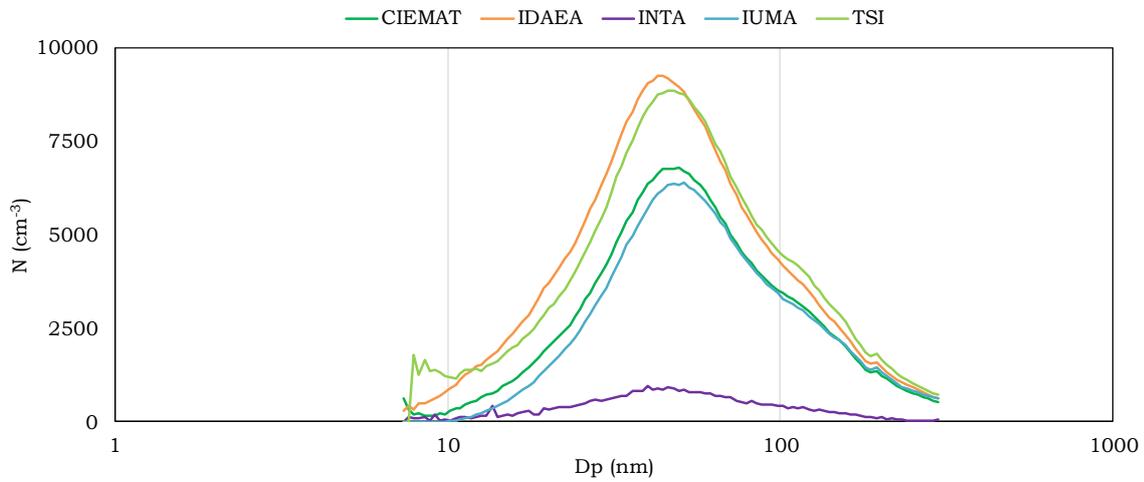


Figura IV-16. Medidas simultáneas de los SMPS (19 feb noche)

Tras las bajas concentraciones registradas por el instrumento del INTA se decidió cambiar el impactador de 0,0508 cm de orificio por el de 0,071 cm para tratar de mejorar los resultados.

Tabla IV-5. Características de los SMPS durante las medidas del 20 de febrero

	CPC	Impactador (cm)	Secador
CIEMAT	3775	0,071	SI
IDAEA	3772	0,071	NO
INTA	3776	0,071	SI
IUMA	3785	NO	SI
TSI	3772	NO	SI

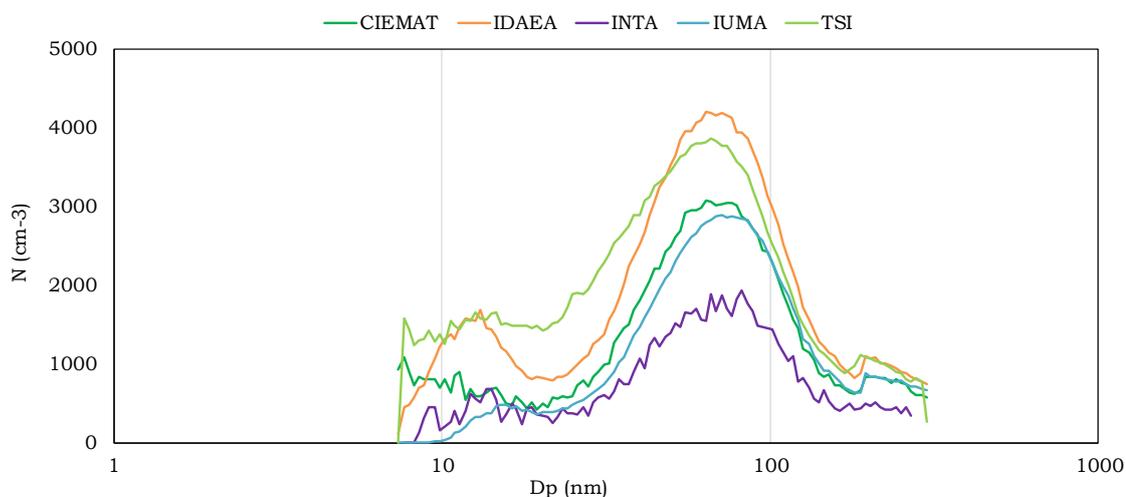


Figura IV-17. Medidas simultáneas de los SMPS (20 feb mañana)

A la vista de los resultados obtenidos se pudo observar que los instrumentos que mayores concentraciones registraron fueron el de TSI y el del IDAEA. Además, a pesar de no instalar el impactador en el clasificador del IUMA, los resultados obtenidos fueron similares a los registrados por el SMPS del CIEMAT con el impactador instalado de 0,07 mm.

Por último, a pesar de mejorar los resultados tras la instalación del impactador de 0,07 mm en el clasificador, las concentraciones registradas del SMPS del INTA fueron inferiores en comparación con el resto de instrumentos.

En todos los casos cuando se observan las mayores diferencias es en el rango de partículas con tamaños inferiores a 20 nm. Estas discrepancias pueden ser atribuidas a las diferentes pérdidas por difusión en los instrumentos, que varían a su vez de un instrumento a otro (Gómez-Moreno *et al.*, 2015).

Por último, en la siguiente figura se muestran los resultados de la intercomparación de los SMPS (características de la Tabla IV-5) con el UFPM del CEAMA. Los resultados corresponden a la concentración total de las UFP.

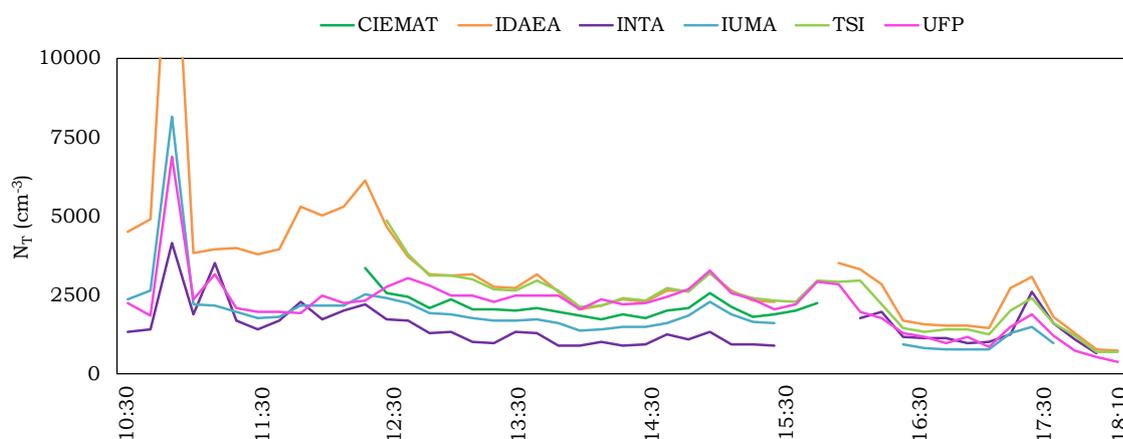


Figura IV-18. Medidas simultáneas de N_T de los SMPS y UFPM (20 feb)

Los resultados proporcionados por el UFPM son satisfactorios y las concentraciones registradas presentaron una variación inferior al 10%, sin tener en cuenta las concentraciones proporcionadas por el SMPS del INTA.

IV.3.5. Comparación de la fuente radiactiva de ^{85}Kr y el nuevo neutralizador de RX

A la vista de los resultados anteriores, el SMPS del IDAEA es el que presentó resultados con una menor variación en comparación con el nuevo SMPS de TSI que emplea como neutralizador una fuente de Rayos X en vez de la tradicional fuente radiactiva de ^{85}Kr . Por este motivo se realizaron medidas simultáneas de ambos instrumentos variando los neutralizadores empleados. Las tres pruebas que se realizaron se detallan a continuación:

- 1) Fuentes radiactivas de ^{85}Kr instaladas en ambos SMPS.
- 2) Instalación del neutralizador de RX en el SMPS del IDAEA y el SMPS de TSI con la fuente de ^{85}Kr .
- 3) SMPS del IDAEA con el neutralizador de RX y el de TSI sin ningún tipo de neutralizador.

Los resultados obtenidos de los tres tipos de medidas realizadas se muestran en las siguientes figuras.

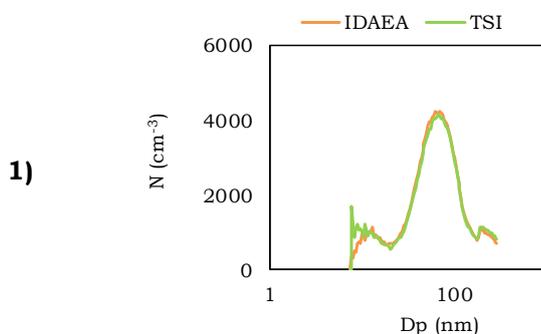


Figura IV-19. SMPS IDAEA y TSI con fuentes radiactivas ^{85}Kr

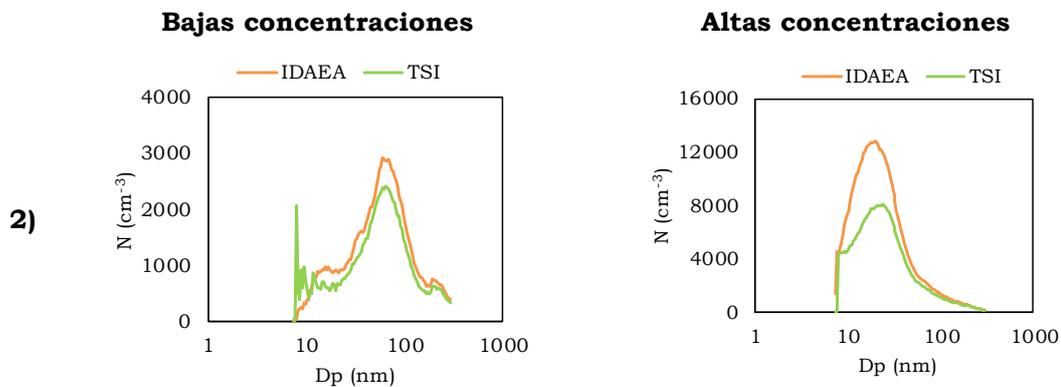


Figura IV-20. SMPS IDAEA con neutralizador de RX y TSI con fuente radiactiva ^{85}Kr

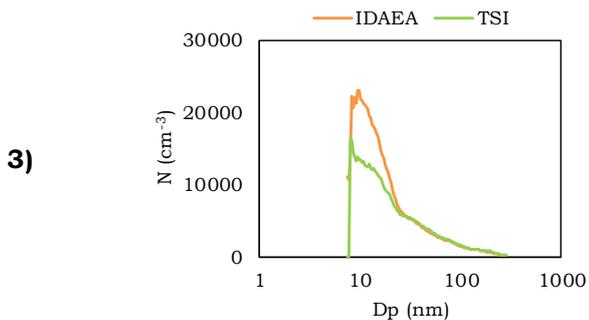


Figura IV-21. SMPS IDAEA con neutralizador de RX y TSI sin neutralizador ni fuente radiactiva

Ambos SMPS al emplear la fuente radiactiva de ^{85}Kr registraron una idéntica distribución granulométrica de las partículas ultrafinas (Figura IV-19). Sin embargo, al emplear el neutralizador de RX los resultados variaron significativamente, especialmente a niveles altos de concentración.

Así, al emplear el SMPS del IDAEA el neutralizador de RX y el de TSI la fuente radiactiva de ^{85}Kr , las mayores concentraciones fueron registradas por el SMPS del IDAEA, siendo más significativa la discrepancia en los resultados a niveles altos de concentraciones (Figura IV-20). Incluso, en ausencia de fuente radiactiva o de neutralizador en el SMPS de TSI (Figura IV-21) se obtuvieron resultados similares a cuando se empleó estos tipos de neutralizadores en los clasificadores.

En el apartado anterior de la comparación de los SMPS ya se ha observado como por norma general el empleo del neutralizador de RX proporciona concentraciones mayores. Esto puede ser debido a que este tipo de neutralizador genera menor cantidad de iones lo que proporciona una neutralización más eficaz y como consecuencia una mayor sensibilidad en las medidas.

Los resultados obtenidos en este ejercicio de intercomparación fueron empleados por TSI® para desarrollar una actualización del software AIM® y aplicar nuevos factores de corrección de pérdidas por difusión y de cargas múltiples específicos para el uso de los neutralizadores de RX en los SMPS.

IV.4. MUESTREADOR DE MATERIAL PARTICULADO

El método empleado normalmente para determinar la cantidad de materia particulada suspendida en la atmósfera se basa en retener las partículas atmosféricas en un filtro para su posterior medida gravimétrica, siendo éste el método indicado en la Legislación (Normas UNE-EN 12341: para PM_{10} , UNE-EN 14907:2006 para $\text{PM}_{2,5}$ y unificadas ambas en la UNE-EN 12341:2015). En este estudio se ha empleado el muestreador de alto volumen DHA-80 (DIGITEL Elektronik GmbH, Austria).

Este instrumento se puede emplear para realizar el muestreo de PM_{10} , $PM_{2,5}$ o PM_1 , dependiendo del cabezal de corte seleccionado. Durante su funcionamiento el aire penetra por el cabezal de corte seleccionado por efecto de la aspiración de una bomba y atraviesa el filtro para ser finalmente expulsado por el extremo opuesto del equipo. Las partículas de diámetro seleccionado son retenidas sobre el filtro. El equipo cuenta con un sensor para la medida del caudal de aspiración y un programador para el control de tiempo de muestreo. Además, dispone de un cambio automático de filtros con una autonomía para 15 filtros. El tiempo de muestreo es de 24 horas, desde las 0 hasta las 24 horas (UTC, Tiempo Universal Coordinado). En la Figura IV-22 se muestra el instrumento empleado para el muestreo de PM_{10} .

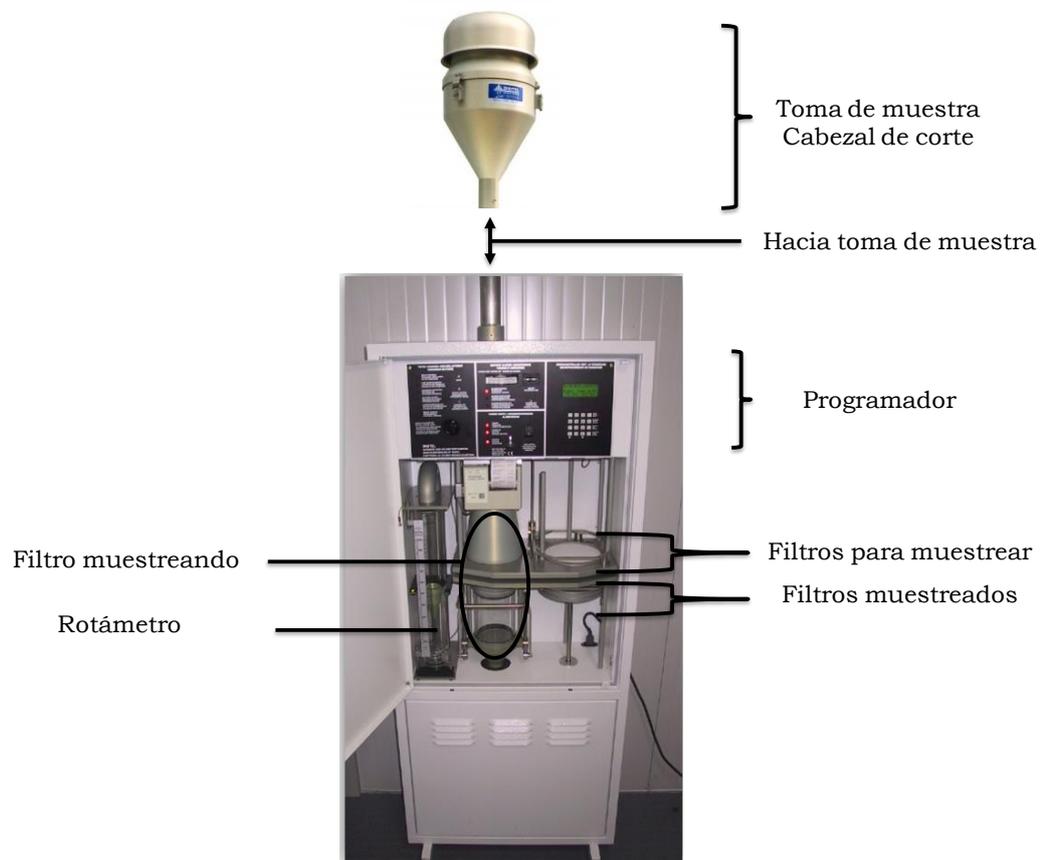


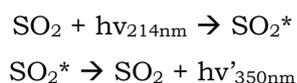
Figura IV-22. Muestreador de alto volumen Digitel DHA 80

IV.5. ANALIZADORES AUTOMÁTICOS: GASES CONTAMINANTES Y PARTICULADO ATMOSFÉRICO Y ESTACIÓN METEOROLÓGICA

Para la interpretación de los resultados en capítulos posteriores se emplearán los datos de: SO₂, NO_x, PM_{2,5} y PM₁ de los analizadores automáticos y de la estación meteorológica que se muestran a continuación.

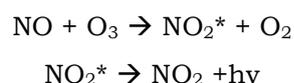
IV.5.1. Analizador de dióxido de azufre

La medida se lleva a cabo según lo establecido en la norma UNE-EN 14212:2013 «Calidad del aire ambiente - Método normalizado de medida de la concentración de dióxido de azufre por fluorescencia de ultravioleta», con el analizador Dasibi modelo 4108 (Tanabyte Engineering, Inc, EEUU). Se basa en la absorción de luz ultravioleta procedente de una lámpara de Zn (214 nm) y posterior emisión de radiación fluorescente a 350 nm, siendo proporcional la radiación fluorescente emitida a la concentración de SO₂.



IV.5.2. Analizador de óxidos de nitrógeno

La medida se lleva a cabo según lo establecido en la norma UNE-EN 14211:2013 «Calidad del aire ambiente - Método normalizado de medida de la concentración dióxido de nitrógeno y monóxido de nitrógeno por quimioluminiscencia», con el analizador Dasibi modelo 2108. Se basa en la reacción del NO con O₃ para formar NO₂, reacción que produce quimioluminiscencia al formar el compuesto excitado. El NO₂* al volver a su estado fundamental emite radiación en el IR, que será proporcional a la concentración de NO.



En una segunda etapa el aire muestreado pasa por un convertidor catalítico para reducir a NO todo el NO₂ presente y así repetir la etapa anterior. La intensidad de radiación final obtenida es proporcional a los NO_x (NO₂+NO) presentes en el aire muestreado. El NO es calculado por la diferencia de concentraciones de NO_x-NO₂.

IV.5.3. Monitor de partículas láser GRIMM

El espectrómetro láser GRIMM Modelo 1107 proporciona cuentas de partículas simples y su clasificación por tamaño ($PM_{2,5}$ y PM_1) en tiempo real. El equipo realiza medidas del número de partículas en función del diámetro por medio de la dispersión de un haz de un láser (675 nm). Las partículas penetran en el equipo y generan señales a diferentes longitudes de onda en función de su diámetro, que son registradas por el detector. El número de cuentas por cada fracción granulométrica es después convertido a masa a través de un algoritmo y finalmente expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^3$ de $PM_{2,5}$ y PM_1 .

IV.5.4. Estación meteorológica

Las variables meteorológicas que se emplean en el estudio proceden de la estación meteorológica (Modelo 03002, R.M. Young Company, Michigan, EEUU) localizada en las instalaciones del IUMA, y cuenta con sensores de humedad y radiación solar, anemómetro y veleta y pluviómetro. Los datos se completaron con los proporcionados por red de observación del Ayuntamiento de A Coruña, de las estaciones de inmisión de Castrillón y San Diego.

IV.6. CALENDARIOS DE MUESTREO Y DESCRIPTIVA METEOROLÓGICA DE LA ZONA BAJO ESTUDIO

A continuación, en las Figura IV-23-IV-25 se muestran los calendarios de muestreo de las partículas ultrafinas para los años 2013 y 2014 y el primer semestre del año 2015. En dichos calendarios se marcan en azul los días de los que se disponen datos de las partículas ultrafinas y que, por lo tanto, el instrumento de medida funcionó correctamente. Además, se señalan en naranja aquellos días en los que se realizó el muestreo de PM_{10} con el Digitel DHA 80 para su posterior caracterización química. No se realizó un muestreo continuo de las UFP se debió a diferentes problemas instrumentales que sufrió el equipo empleado en la toma de muestras, por ejemplo, problemas de drenaje del contador de partículas y avería del láser del contador.

Capítulo IV

2013

enero

l	m	m	j	v	s	d
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30	31			

febrero

l	m	m	j	v	s	d
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28			

marzo

l	m	m	j	v	s	d
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	31

abril

l	m	m	j	v	s	d
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30					

mayo

l	m	m	j	v	s	d
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	

junio

l	m	m	j	v	s	d
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30

julio

l	m	m	j	v	s	d
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				

agosto

l	m	m	j	v	s	d
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	

septiembre

l	m	m	j	v	s	d
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30						

octubre

l	m	m	j	v	s	d
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30	31			

noviembre

l	m	m	j	v	s	d
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	

diciembre

l	m	m	j	v	s	d
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	31					

Figura IV-23. Calendario de muestreo de las partículas ultrafinas 2013 (n=107 días UFP)

2014

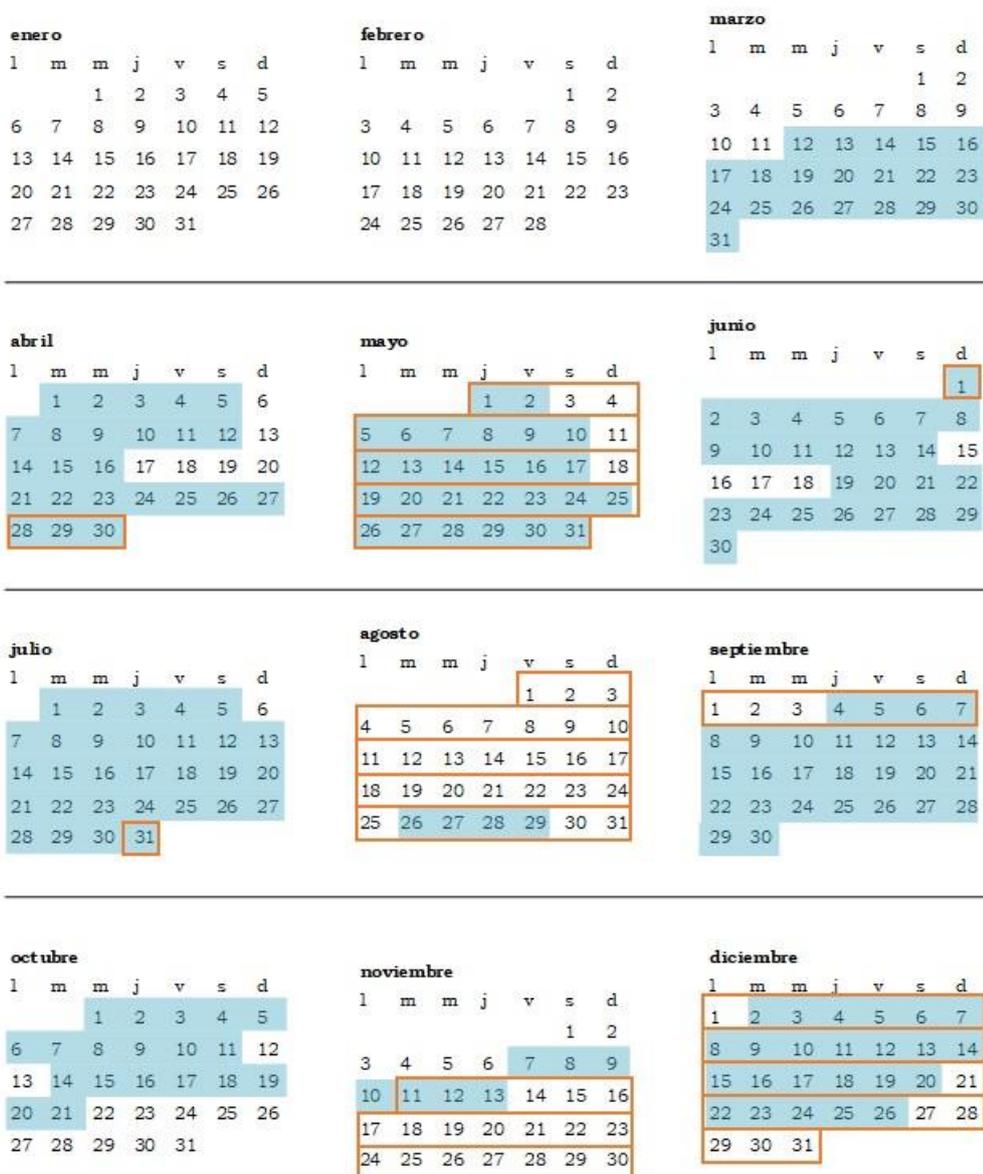


Figura IV-24. Calendario de muestreo de las partículas ultrafinas 2014 (n=208 días UFP)

Capítulo IV

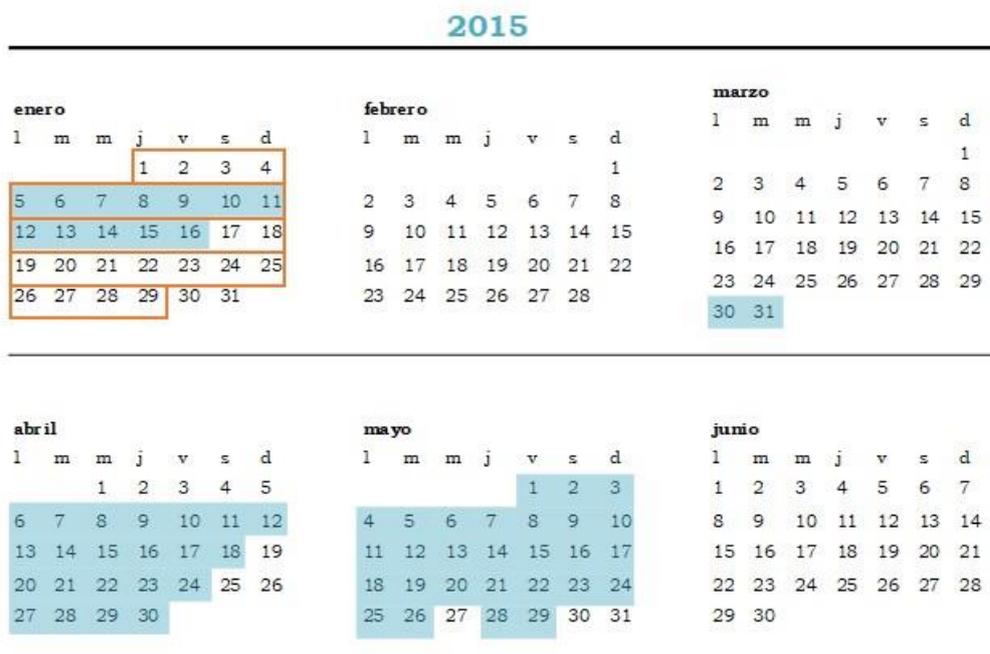


Figura IV-25. Calendario de muestreo de las partículas ultrafinas 2015 (n=64 días UFP)

A modo resumen se muestra la siguiente tabla donde se puede ver el porcentaje de días de muestreo para el periodo establecido. Hay que tener en cuenta que el porcentaje de días muestreados en el año 2015 sólo hace referencia al primer semestre.

Tabla IV-6. Resumen de días muestreados durante el periodo de muestreo

Año	Días muestreados	% Días muestreados
2013	107	29,3
2014	208	57,0
2015*	64	35,4

*Solamente se ha muestreado de enero a junio de 2015 (seis meses)

A continuación, se muestra el estudio anual de las condiciones meteorológicas de la zona donde se llevaron a cabo los muestreos. Para ello se disponen de datos de la estación meteorológica localizada en el IUMA que se han completado con datos de las estaciones de inmisión próximas al punto de muestreo. Las dos estaciones de inmisión seleccionadas son la de San Diego y la del Castrillón, pertenecientes a la red de observación del Ayuntamiento de A Coruña.

Como se puede observar en la Figura IV-26, las temperaturas medias mensuales durante los tres años que se muestran siguen el mismo perfil, alcanzando las temperaturas medias máximas en los meses de verano. Julio fue el mes que presentó la temperatura máxima media durante los años 2013 y 2015, de 21,5°C y 21,8°C respectivamente, y septiembre el mes más caluroso en 2014 con 22,3°C. Por otro lado, las temperaturas más bajas se registraron durante el mes de febrero en los tres años, con un valor promedio de 12°C.

Respecto a la radiación solar, los meses donde se alcanzaron el máximo fueron julio durante 2013 y 2015 (382 y 256 W·m⁻², respectivamente) y junio durante el año 2014 (271W·m⁻²). En cambio, los meses del año cuando las horas de luz son menores correspondieron con los meses de menor radiación solar, siendo éstos diciembre y enero en los tres años.

La humedad relativa mensual durante los tres años osciló entre valores de 70-85% y las precipitaciones acumuladas mensuales alcanzaron valores mínimos en los meses de verano (junio y julio), aunque la presencia de las precipitaciones fue constante durante todos los meses.

Así, la zona de estudio está caracterizada por presentar un clima Atlántico suave, donde se registran tanto veranos e inviernos sin temperaturas extremas, y con precipitaciones durante todo el año, aunque con menor intensidad durante los meses de verano.

Capítulo IV

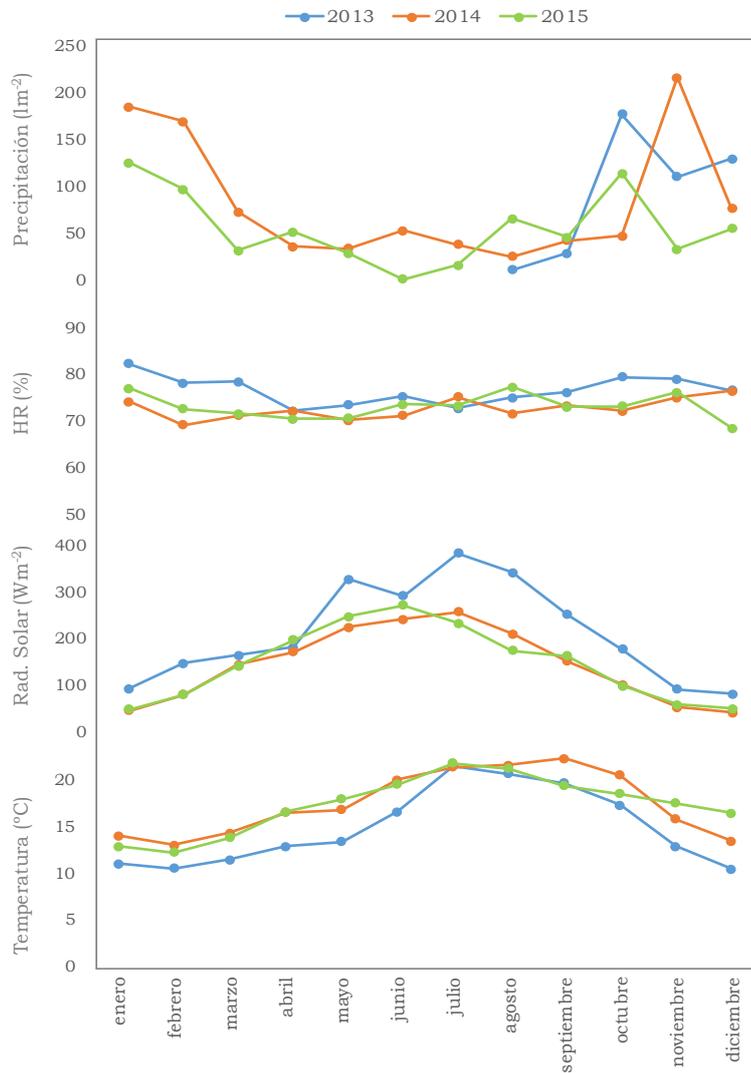


Figura IV-26. Promedios mensuales de las variables meteorológicas (precipitación, humedad relativa, radiación solar y temperatura)

Respecto al régimen de vientos, el área bajo estudio presenta vientos procedentes mayoritariamente de los sectores norte y sur como se puede comprobar en la Figura IV-27.

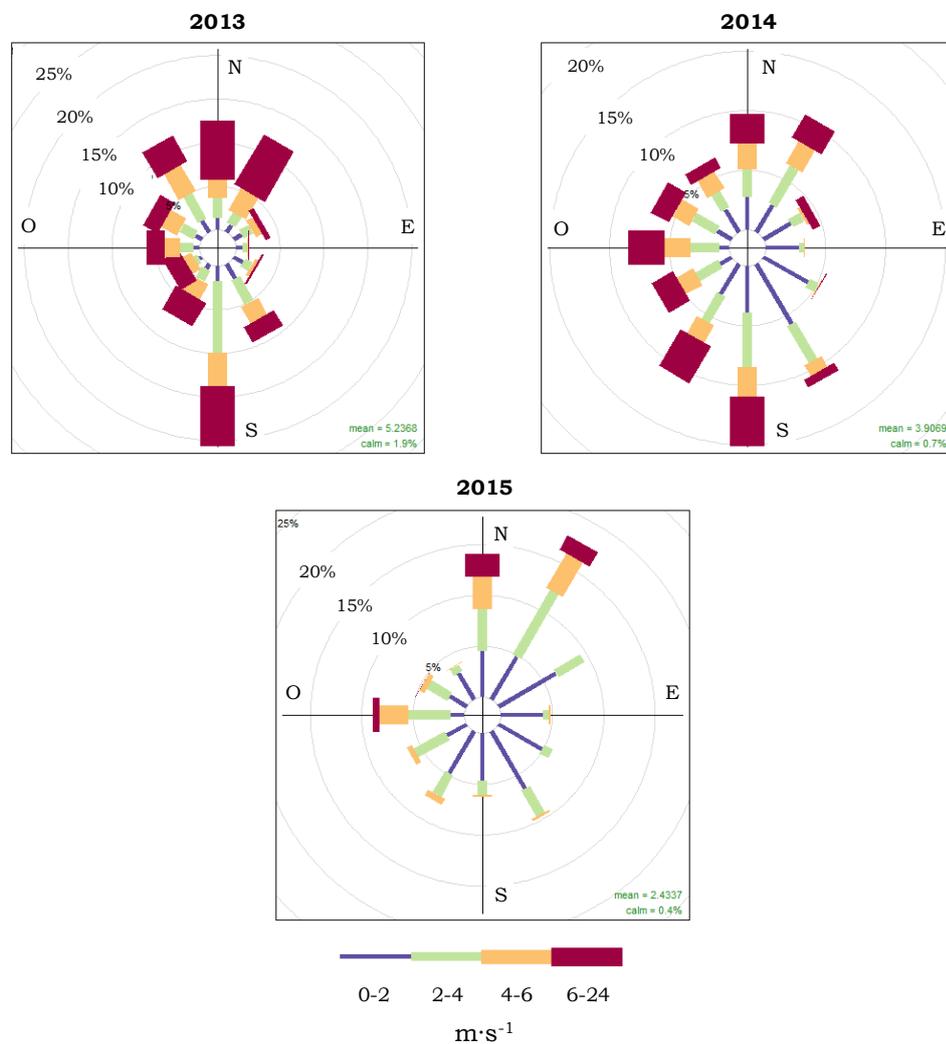


Figura IV-27. Rosas de los vientos anuales

Capítulo IV

Las Figuras IV-28 a la IV-30 muestran las rosas de los vientos dependiendo de la estación del año durante cada año de estudio.

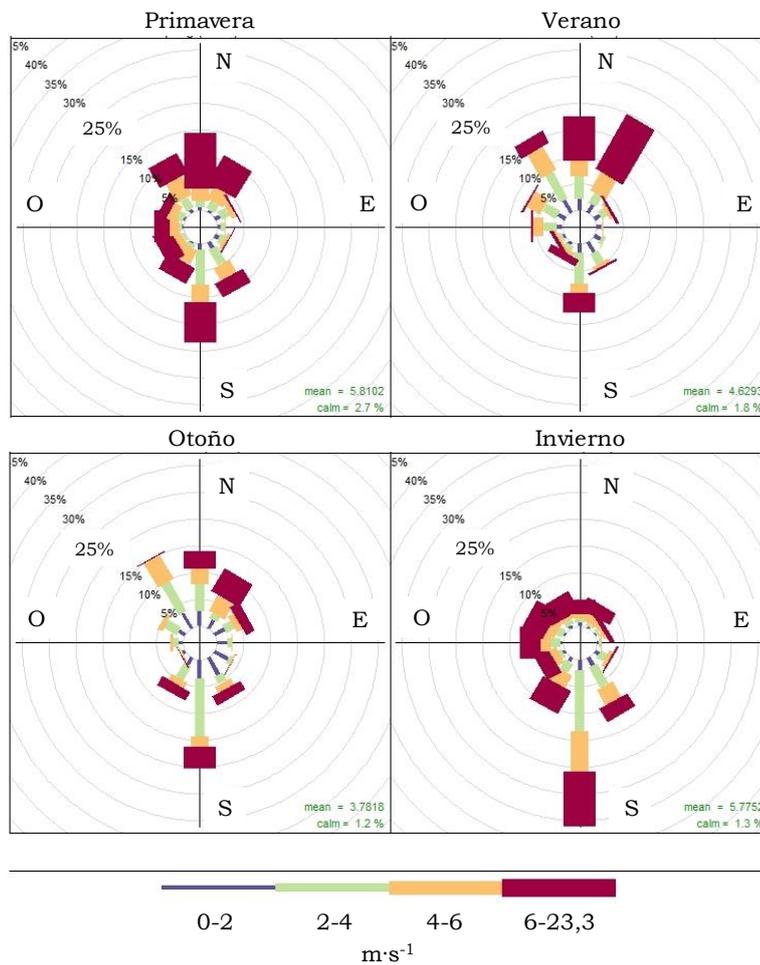


Figura IV-28 Rosas de los vientos por estaciones (2013)

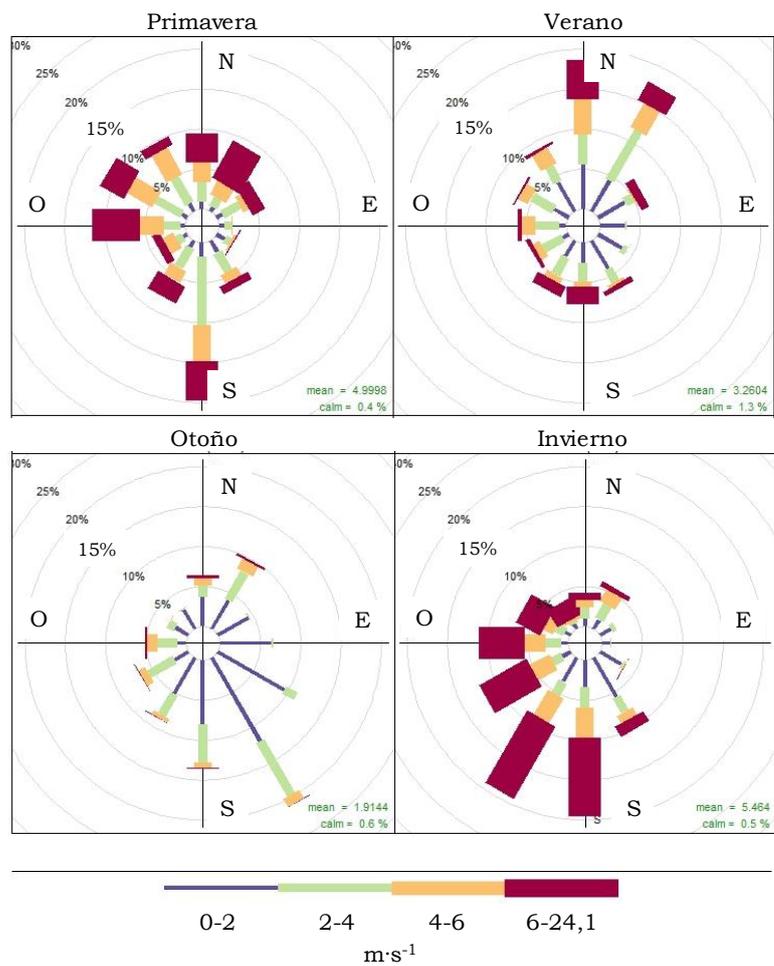


Figura IV-29 Rosas de los vientos por estaciones (2014)

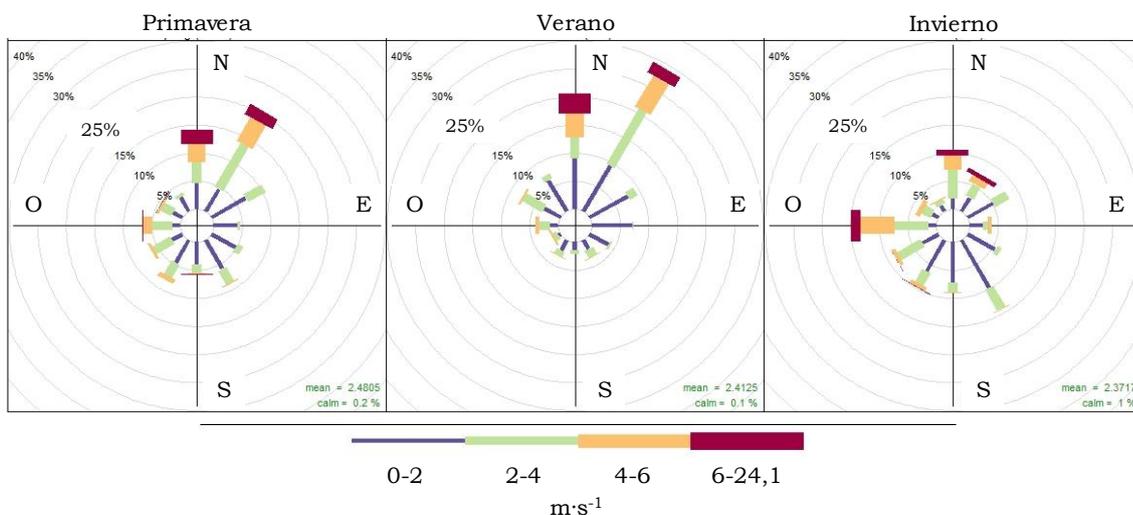


Figura IV-30 Rosas de los vientos por estaciones (2015)

En términos generales se observa que los vientos procedentes del sector norte (vientos de mar-tierra) tienen una mayor presencia en los meses cálidos del año (primavera y verano), siendo los vientos procedentes del sector sur (vientos de tierra-mar) los mayoritarios en los meses fríos (otoño e invierno).

Además, para poder estudiar la variabilidad de los niveles del particulado atmosférico en general hay que tener en cuenta diversos factores meteorológicos, como son las trayectorias de las masas de aire que llegan al punto de muestreo, circulación de masas de aire a larga distancia.

El modelo HYSPLIT (*Hybrid Single Particles Lagrangian Integrated Trajectories*, Draxler y Rolph, 2011) de la NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*, <http://ready.arl.noaa.gov/hysplit-bin/trajsrc.pl>) permite obtener dichas retrotrayectorias de masas de aire diarias calculadas a las 12 horas para tres alturas dadas sobre el nivel del mar (en este caso serán 750, 1500 y 2500 metros sobre el nivel del mar.) y 5 días atrás (120 horas). Estas trayectorias son seguimientos de las masas de

aire hacia atrás en el tiempo, por lo que resultan muy útiles ya que proporcionan información acerca de su recorrido hacia el punto de estudio.

Las masas de aire se pueden clasificar según su origen en: Atlántico Norte (AN), Atlántico Noroeste (ANW), Atlántico Oeste (AW), Atlántico Suroeste (ASW), Norte de África (NAF), Mediterráneo (MED), Continental Europeo (EU) y Regional (REG), como se puede observar en la Figura IV-31.

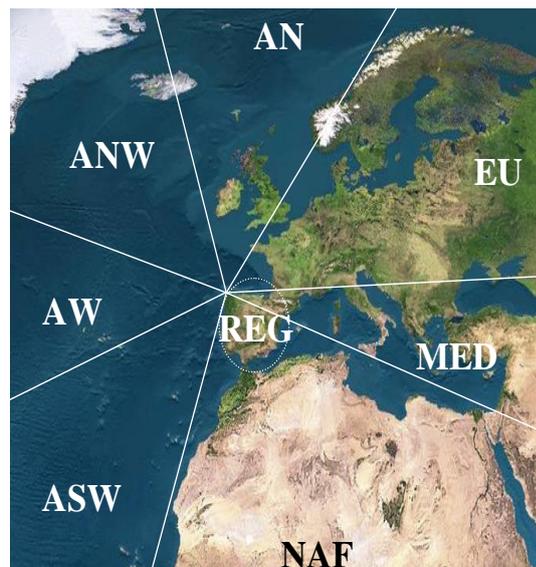


Figura IV-31. Clasificación de los orígenes de las masas de aire en la zona muestreo

Así, con el cálculo de las retrotrayectorias de las masas de aire a los tres niveles de altura dados se puede conocer el origen de dichas masas y calcular las frecuencias del origen de las mismas. Además, en ocasiones los orígenes de las tres alturas no coinciden y por lo tanto se debe seleccionar para el cálculo de las frecuencias las masas de aire dominante.

En las siguientes figuras se muestran los orígenes de las masas de aire en el punto de muestreo durante los tres años bajo estudio (Figura IV-32 a IV-34).

Capítulo IV

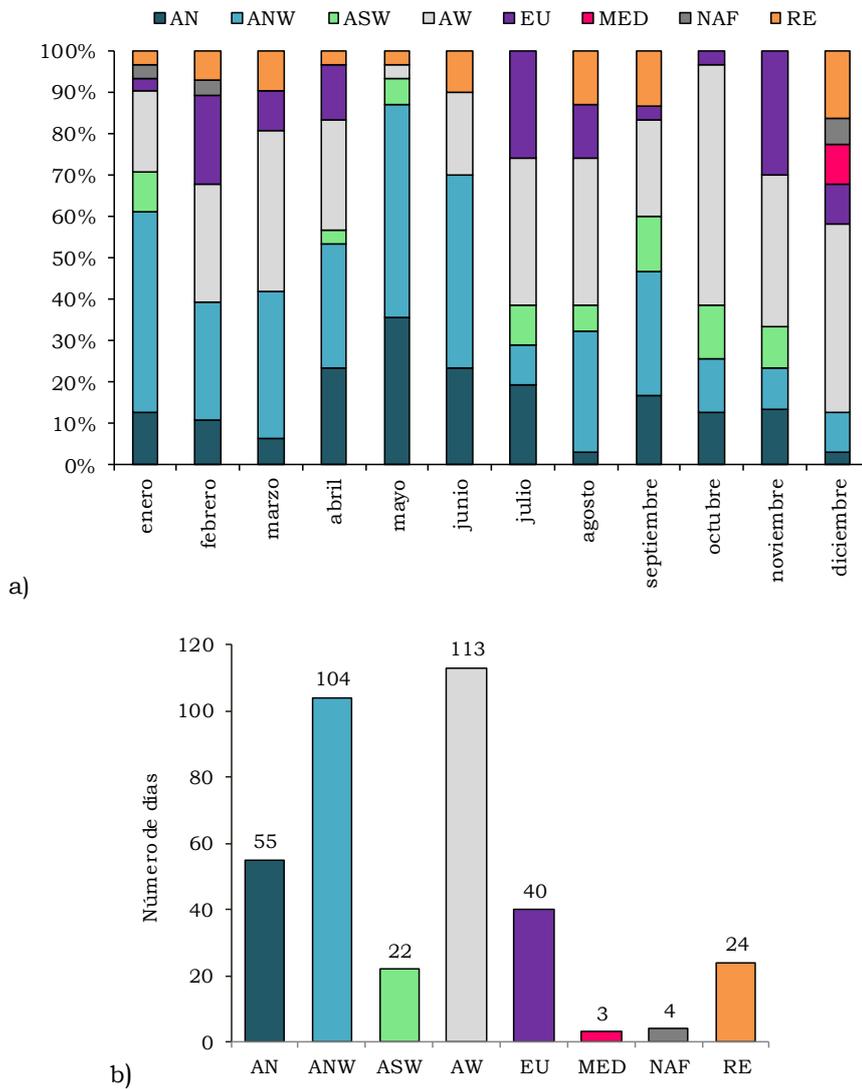
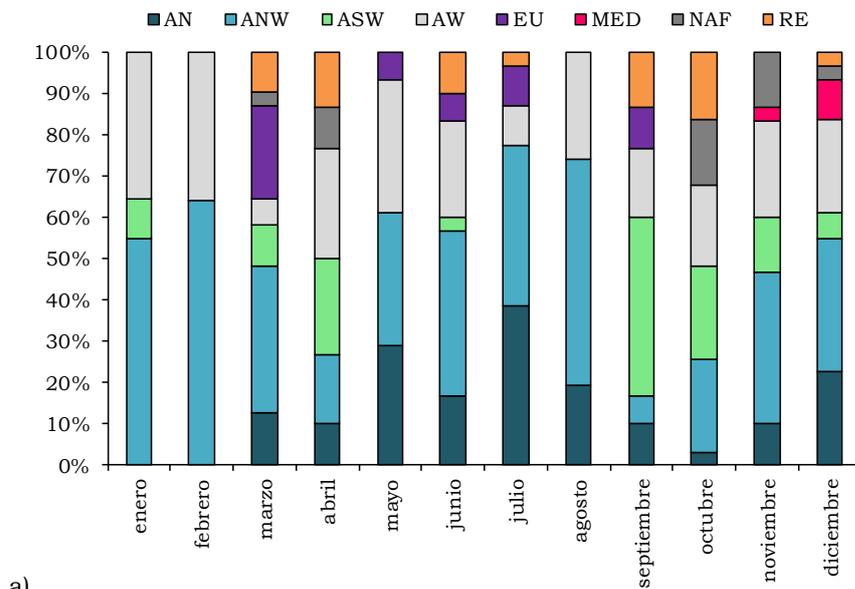
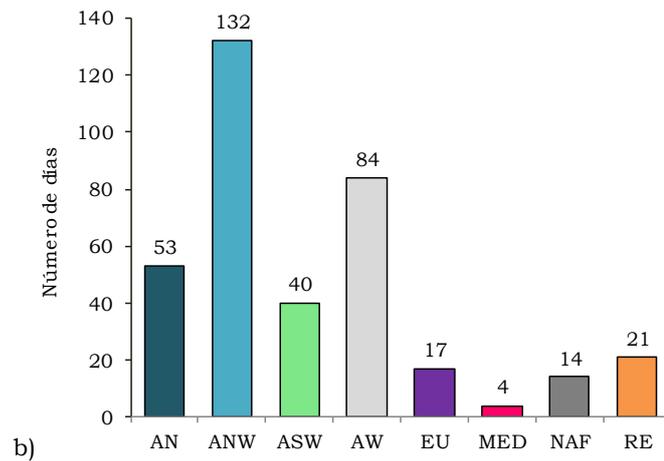


Figura IV-32. a) Origen de las masas de aire mensuales durante el año 2013 y b) frecuencia de los orígenes de las masas de aire durante el año 2013



a)



b)

Figura IV-33. a) Origen de las masas de aire mensuales durante el año 2014 y b) frecuencia de los orígenes de las masas de aire durante el año 2014

Capítulo IV

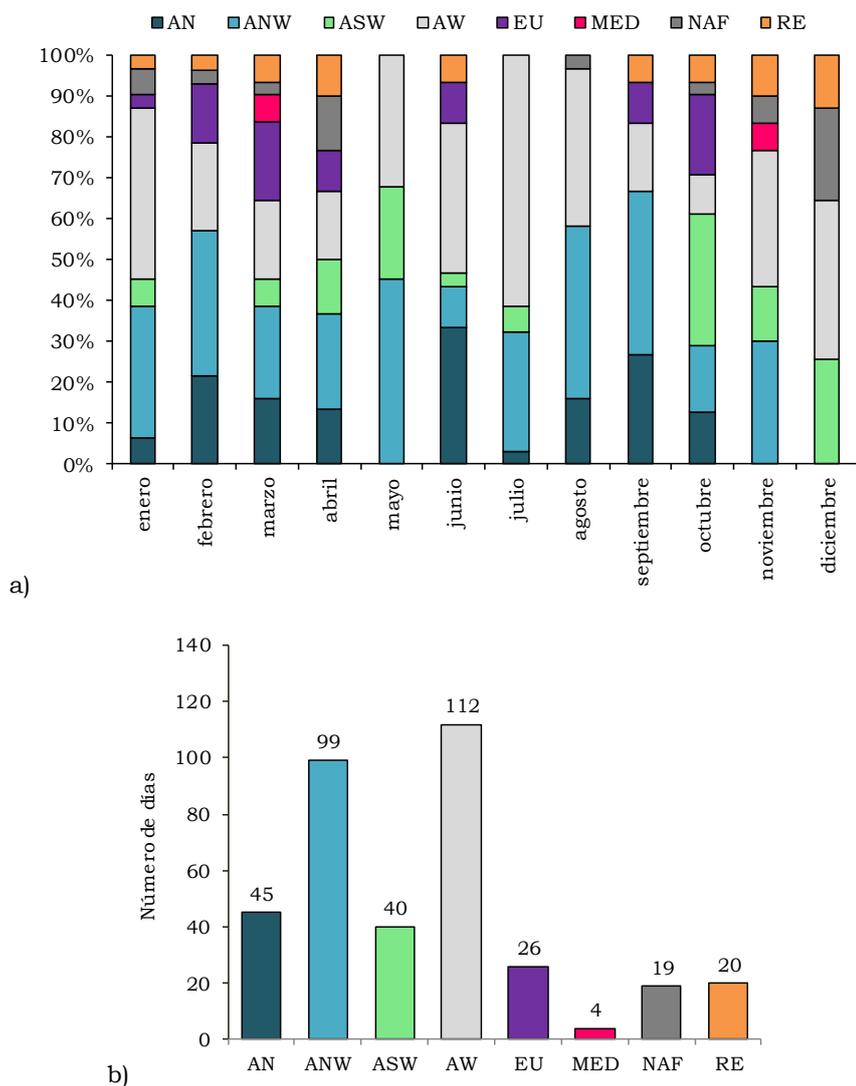


Figura IV-34. a) Origen de las masas de aire durante el año 2015 y b) frecuencia de los orígenes de las masas de aire durante el año 2015

A la vista de los resultados anteriores se puede observar que predominan durante los tres años la presencia de masas de aire procedentes del sector Atlántico, seguidas de las masas procedentes del interior, bien del sector europeo o del regional. Además, destacan el aumento de los episodios africanos durante los años 2014 y 2015. Estas masas de aire procedentes del norte de África están caracterizadas por presentar elevadas concentraciones de polvo atmosférico mineral, ya que proceden del desierto del Sáhara y se conocen como intrusiones saharianas o calima.

IV.7. BIBLIOGRAFÍA

- Adame, J. A., Lope, L., Hidalgo, P. J., Sorribas, M., Gutiérrez-Álvarez, I., del Águila, A., Saiz-Lopez, A. and Yela, M. (2018) 'Study of the exceptional meteorological conditions, trace gases and particulate matter measured during the 2017 forest fire in Doñana Natural Park, Spain', *Science of The Total Environment*, 645, pp. 710-720.
- AENOR. NORMA UNE-EN 12341. Calidad del aire ambiente. Determinación de la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia. Madrid (1999).
- AENOR. NORMA UNE-EN 14907. Calidad del aire ambiente. Método gravimétrico de medida para la determinación de la fracción másica PM2,5 de la materia particulada en suspensión. Madrid (2006).
- AENOR. NORMA UNE-EN 12341. Calidad del aire ambiente. Método de medición gravimétrico normalizado para la determinación de la concentración másica PM10 o PM2,5 de la materia particulada en suspensión. Madrid (2015).
- AENOR. NORMA UNE-14211. Calidad del aire ambiente. Método normalizado de la medida de la concentración de dióxido de nitrógeno y monóxido de nitrógeno por quimioluminiscencia. Madrid (2013).
- AENOR. NORMA UNE-14212. Calidad del aire ambiente. Método normalizado de la medida de la concentración de dióxido de azufre por fluorescencia de ultravioleta. Madrid (2013).
- Agudelo-Castañeda, D. M., Teixeira, E. C., Braga, M., Rolim, S. B. A., Silva, L. F. O., Beddows, D. C. S., Harrison, R. M. and Querol, X. (2019) 'Cluster analysis of urban ultrafine particles size distributions', *Atmospheric Pollution Research*, 10(1), pp. 45-52.
- Águila, A. d., Gómez, L., Vilaplana, J. M., Sorribas, M. and Córdoba-Jabonero, C. (2018) 'Cirrus clouds properties derived from polarized micro pulse lidar (p-mp) observations at the atmospheric observatory 'el arenosillo' (sw iberian peninsula): a case study for radiative implications', *EPJ Web Conf.*, 176.
- Alonso-Blanco, E., Gómez-Moreno, F. J., Artiñano, B., Iglesias-Samitier, S., Juncal-Bello, V., Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., Pérez, N., Brines, M., Alastuey, A., García, M. I., Rodríguez, S., Sorribas, M., Águila, A. d., Titos, G., Lyamani, H. and Alados-Arboledas, L. (2018) 'Temporal and spatial variability of atmospheric particle number size distributions across Spain', *Atmospheric Environment*, 190, pp. 146-160.

Capítulo IV

- Asmi, E., Kondratyev, V., Brus, D., Laurila, T., Lihavainen, H., Backman, J., Vakkari, V., Aurela, M., Hatakka, J., Viisanen, Y., Uttal, T., Ivakhov, V. and Makshtas, A. (2016) 'Aerosol size distribution seasonal characteristics measured in Tiksi, Russian Arctic', *Atmos. Chem. Phys.*, 16(3), pp. 1271-1287.
- Belosi, F., Ferrari, S., Poluzzi, V., Santachiara, G. and Prodi, F. (2013) 'Comparison between two different nanoparticle size spectrometers', *Journal of the Air & Waste Management Association*, 63(8), pp. 918-925.
- Birmili, W., Wiedensohler, A., Heintzenberg, J. and Lehmann, K. (2001) 'Atmospheric particle number size distribution in central Europe: Statistical relations to air masses and meteorology', *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D23), pp. 32005-32018.
- Birmili, W., Weinhold, K., Nordmann, S., Wiedensohler, A., Spindler, G., Müller, K., Herrmann, H., Gnauk, T., Pitz, M., Cyrus, J., Flentje, H., Nickel, C., Kuhlbusch, T.A.J., Löschau, G., Haase, D., Meinhardt, F., Schwerin, A., Ries, L., and Wirtz, K. (2009). 'Atmospheric Aerosol Measurements in the German Ultrafine Aerosol Network (GUAN): Part 1 – Soot and Particle Number Size Distributions', *Gefahrst. Reinh. Luft.*, 69:137–145.
- Birmili, W., Ruckerl, R., Hoffmann, B., Weinmayr, G., Schins, R., Kuhlbusch, T. A. J., Vogel, A., Weber, K., Franck, U., Cyrus, J. and Peter, A. (2014) 'Ultrafine aerosol particles in ambient air: Perspectives to elucidate their health effects', *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft*, 74(11-12), pp. 492-500.
- Birmili, W., Sun, J., Weinhold, K., Merkel, M., Rasch, F., Spindler, G., Wiedensohler, A., Bastian, S., Löschau, G., Schladitz, A., Quass, U., Kuhlbusch, T. A. J., Kaminski, H., Cyrus, J., Pitz, M., Gu, J., Peters, A., Flentje, H., Meinhardt, F., Schwerin, A., Bath, O., Ries, L., Gerwig, H., Wirtz, K. and Weber, S. (2017) 'Atmospheric Aerosol measurements in the German Ultrafine Aerosol Network (GUAN): Part 3: Black Carbon mass and particle number concentrations 2009 to 2014', *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft*, 75(11-12), pp. 479-488.
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P. P. and Lehtinen, K. E. J. (2005) 'Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: Eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland', *Boreal Environment Research*, 10(5), pp. 323-336.
- Dall'Osto, M., Beddows, D. C. S., Pey, J., Rodriguez, S., Alastuey, A., Harrison, R. M. and Querol, X. (2012) 'Urban aerosol size distributions over the Mediterranean city of Barcelona, NE Spain', *Atmos. Chem. Phys.*, 12(22), pp. 10693-10707.
- Dall'Osto, M., Simo, R., Harrison, R. M., Beddows, D. C. S., Saiz-Lopez, A., Lange, R., Skov, H., Nøjgaard, J. K., Nielsen, I. E. and Massling, A. (2018) 'Abiotic and biotic sources influencing spring new particle formation in North East Greenland', *Atmospheric Environment*, 190, pp. 126-134.

- Debevec, C., Sauvage, S., Gros, V., Sellegri, K., Sciare, J., Pikridas, M., Stavroulas, I., Leonardis, T., Gaudion, V., Depelchin, L., Fronval, I., Sarda-Esteve, R., Baisnée, D., Bonsang, B., Savvides, C., Vrekoussis, M. and Locoge, N. (2018) 'Driving parameters of biogenic volatile organic compounds and consequences on new particle formation observed at an eastern Mediterranean background site', *Atmos. Chem. Phys.*, 18(19), pp. 14297-14325.
- Dominick, D., Wilson, S. R., Paton-Walsh, C., Humphries, R., Guérette, E.-A., Keywood, M., Kubistin, D. and Marwick, B. (2018) 'Characteristics of airborne particle number size distributions in a coastal-urban environment', *Atmospheric Environment*, 186, pp. 256-265.
- Dos Santos, V. N., Herrmann, E., Manninen, H. E., Hussein, T., Hakala, J., Nieminen, T., Aalto, P. P., Merkel, M., Wiedensohler, A., Kulmala, M., Petäjä, T. and Hämeri, K. (2015) 'Variability of air ion concentrations in urban Paris', *Atmos. Chem. Phys.*, 15(23), pp. 13717-13737.
- Draxler, R. R. and Rolph, G. D. (2011) 'HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model,' NOAA, Air Resources Laboratory, *Silver Spring*. <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.htm>
- Gómez-Moreno, F. J., Pujadas, M., Plaza, J., Rodríguez-Maroto, J. J., Martínez-Lozano, P. and Artíñano, B. (2011) 'Influence of seasonal factors on the atmospheric particle number concentration and size distribution in Madrid', *Atmospheric Environment*, 45(18), pp. 3169-3180.
- Gómez-Moreno, F.J., Alonso, A., Artíñano, B., Iglesias-Samitier, S., Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., Pérez, N., Alastuey, A., De la Morena, B.A., García, I., Rodríguez, S., Sorribas, M., Titos, G., Lyamani, H., Alados-Arboledas, L., Filimundi, E. and Latorre-Tarrasa, E. (2014). 'The REDMAAS 2014 Intercomparison campaign: CPC, SMPS, UFPM and neutralizers', *Proceedings of the 2nd Iberian Meeting on Aerosol Science and Technology – RICTA 2014*.
- Gómez-Moreno, F.J., Alonso, E., Artíñano, B., Juncal-Bello, V., Iglesias-Samitier, S., Piñeiro Iglesias, M., Mahía, P. L., Pérez, N., Pey, J., Ripoll, A., Alastuey, A., de la Morena, B. A., García, M. I., Rodríguez, S., Sorribas, M., Titos, G., Lyamani, H., Alados-Arboledas, L., Latorre, E., Tritscher, T. and Bischof, O. F. (2015) 'Intercomparisons of Mobility Size Spectrometers and Condensation Particle Counters in the Frame of the Spanish Atmospheric Observational Aerosol Network', *Aerosol Science and Technology*, 49(9), pp. 777-785.
- Gómez-Moreno, F.J., Alonso, A., Artíñano, B., Rodríguez-Maroto, J., Rojas, E., Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., Pérez, N., Alastuey, A., Archilla, V., Titos, G., Alados-Arboledas, L., Borrás, E., Muñoz, A., Tritscher, T., Filimundi, E. and Latorre-Tarrasa, E. (2016). 'The REDMAAS 2015 intercomparison campaign (CPC + long/nano-SMPS + UFPM): First results', *European Aerosol Conference, Tours (France) September 4-9, 2016*. Poster

Capítulo IV

- Hietikko, R., Kuuluvainen, H., Harrison, R. M., Portin, H., Timonen, H., Niemi, J. V. and Rönkkö, T. (2018) 'Diurnal variation of nanocluster aerosol concentrations and emission factors in a street canyon', *Atmospheric Environment*, 189, pp. 98-106.
- Hillemann, L., Zschoppe, A., Caldow, R., Sem, G. J. and Wiedensohler, A. (2014) 'An ultrafine particle monitor for size-resolved number concentration measurements in atmospheric aerosols', *Journal of Aerosol Science*, 68, pp. 14-24.
- Huang, X., Wang, C., Peng, J., He, L., Cao, L., Zhu, Q., Cui, J., Wu, Z. and Hu, M. (2017) 'Characterization of particle number size distribution and new particle formation in Southern China', *Journal of Environmental Sciences*, 51, pp. 342-351.
- Ishikawa, N. a. S. K. (2018) 'Measurements of the Size and Composition of Volatile Particles Generated from a Heated Tobacco Product with Aerosol Fixation Agents', *Aerosol and Air Quality Research*, 18(10), pp. 2538-2549.
- Kangasluoma, J., Lammi, J., Lehtipalo, K., Hämeri, K., Petäjä, T. and Kulmala, M. (2017) 'First measurements of the number size distribution of 1–2 nm aerosol particles released from manufacturing processes in a cleanroom environment AU - Ahonen, L. R', *Aerosol Science and Technology*, 51(6), pp. 685-693.
- Larson, T. V., D. S. Covert, E. Kim, R. Elleman, A. B. Schreuder, and T. Lumley (2006), Combining size distribution and chemical species measurements into a multivariate receptor model of PM_{2.5}, *J. Geophys. Res.*, 111, D10S09, doi:10.1029/2005JD006285.
- Li, X., Dallmann, T. R., May, A. A., Stanier, C. O., Grieshop, A. P., Lipsky, E. M., Robinson, A. L. and Presto, A. A. (2018) 'Size distribution of vehicle emitted primary particles measured in a traffic tunnel', *Atmospheric Environment*, 191, pp. 9-18.
- Li, Z., Wang, Y., Lu, Y. and Biswas, P. (2019) 'Investigation of aerosol and gas emissions from a coal-fired power plant under various operating conditions', *Journal of the Air & Waste Management Association*, 69(1), pp. 34-46.
- Lonati, G., Crippa, M., Gianelle, V. and Van Dingenen, R. (2011) 'Daily patterns of the multi-modal structure of the particle number size distribution in Milan, Italy', *Atmospheric Environment*, 45(14), pp. 2434-2442.
- Ma, N. and Birmili, W. (2015) 'Estimating the contribution of photochemical particle formation to ultrafine particle number averages in an urban atmosphere', *Science of The Total Environment*, 512–513(0), pp. 154-166.
- Mai, H. and Flagan, R. C. (2018) 'Scanning DMA Data Analysis I. Classification Transfer Function', *Aerosol Science and Technology*, 52(12), pp. 1382-1399.
- Mai, H., Kong, W., Seinfeld, J. H. and Flagan, R. C. (2018) 'Scanning DMA data analysis II. Integrated DMA-CPC instrument response and data inversion', *Aerosol Science and Technology*, 52(12), pp. 1400-1414.

- Pappalardo, G. (2018) 'ACTRIS Aerosol, Clouds and Trace Gases Research Infrastructure', *EPJ Web Conf.*, 176.
- Peters, J. a. T. J. a. P. M. V. a. B. P. (2013) 'Monitoring PM10 and Ultrafine Particles in Urban Environments Using Mobile Measurements', *Aerosol and Air Quality Research*, 13(2), pp. 509-522.
- Pey, J., Alastuey, A., Querol, X. and Rodriguez, S. (2010) 'Monitoring of sources and atmospheric processes controlling air quality in an urban Mediterranean environment', *Atmospheric Environment*, 44(38), pp. 4879-4890.
- Pushpawela, B., Jayaratne, R. and Morawska, L. (2018) 'Temporal distribution and other characteristics of new particle formation events in an urban environment', *Environmental Pollution*, 233, pp. 552-560.
- Rosoldi, M., Madonna, F., Pappalardo, G., Vande Hey, J. and Zheng, Y. (2018) 'The lesson learnt during interact - I and INTERACT - II actris measurement campaigns', *EPJ Web Conf.*, 176.
- Salma, I., Németh, Z., Weidinger, T., Kovács, B. and Kristóf, G. (2016) 'Measurement, growth types and shrinkage of newly formed aerosol particles at an urban research platform', *Atmos. Chem. Phys.*, 16(12), pp. 7837-7851.
- Setyan, A., Patrick, M. and Wang, J. (2017) 'Very low emissions of airborne particulate pollutants measured from two municipal solid waste incineration plants in Switzerland', *Atmospheric Environment*, 166, pp. 99-109.
- Sihto, S.-L., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Dal Maso, M., Petäjä, T., Riipinen, I., Korhonen, H., Arnold, F., Janson, R., Boy, M., Laaksonen, A. and Lehtinen, K.E.J. (2006) 'Atmospheric sulphuric acid and aerosol formation: implications from atmospheric measurements for nucleation and early growth mechanisms' *Atmos. Chem. and Phys.*, 6, pp. 4079-4091.
- Skrabalova, L., Brus, D., Anttila, T., Zdimal, V. and Lihavainen, H. (2014) 'Growth of sulphuric acid nanoparticles under wet and dry conditions', *Atmos. Chem. Phys.*, 14(12), pp. 6461-6475.
- Sorribas, M., de la Morena, B.A., Wehner, B., López, J.F., Prats, N., Mogo, S., Wiedensohler, A. and Cachorro, V.E. (2011) 'On the sub-micron aerosol size distribution in a coastal-rural site at El Arenosillo Station (SW, Spain)' *Atmos. Chem. and Phys.*, 11, pp.11185-11206.
- Sorribas, M., Adame, J. A., Olmo, F. J., Vilaplana, J. M., Gil-Ojeda, M. and Alados-Arboledas, L. (2015) 'A long-term study of new particle formation in a coastal environment: Meteorology, gas phase and solar radiation implications', *Science of The Total Environment*, 511(0), pp. 723-737.

- Sorribas, M., Andrews, E., Ogren, J. A., del Águila, A., Fraile, R., Sheridan, P. and Yela, M. (2019) 'Climatological study for understanding the aerosol radiative effects at southwest Atlantic coast of Europe', *Atmospheric Environment*, 205, pp. 52-66.
- Sun, J., Birmili, W., Hermann, M., Tuch, T., Weinhold, K., Spindler, G., Schladitz, A., Bastian, S., Löschau, G., Cyrys, J., Gu, J., Flentje, H., Briel, B., Asbach, C., Kaminski, H., Ries, L., Sohmer, R., Gerwig, H., Wirtz, K., Meinhardt, F., Schwerin, A., Bath, O., Ma, N. and Wiedensohler, A. (2019) 'Variability of black carbon mass concentrations, sub-micrometer particle number concentrations and size distributions: results of the German Ultrafine Aerosol Network ranging from city street to High Alpine locations', *Atmospheric Environment*, 202, pp. 256-268.
- Sun, C. and Takegawa, N. (2019) 'Calibration of a particle mass spectrometer using polydispersed aerosol particles', *Aerosol Science and Technology*, 53(1), pp. 1-7.
- Taghvaei, S., Mousavi, A., Sowlat, M. H. and Sioutas, C. (2019) 'Development of a novel aerosol generation system for conducting inhalation exposures to ambient particulate matter (PM)', *Science of The Total Environment*, 665, pp. 1035-1045.
- Wiedensohler, A., Birmili, W., Nowak, A., Sonntag, A., Weinhold, K., Merkel, M., Wehner, B., Tuch, T., Pfeifer, S., Fiebig, M., Fjåraa, A. M., Asmi, E., Sellegri, K., Depuy, R., Venzac, H., Villani, P., Laj, P., Aalto, P., Ogren, J. A., Swietlicki, E., Williams, P., Roldin, P., Quincey, P., Hüglin, C., Fierz-Schmidhauser, R., Gysel, M., Weingartner, E., Riccobono, F., Santos, S., Gröning, C., Faloon, K., Beddows, D., Harrison, R., Monahan, C., Jennings, S. G., O'Dowd, C. D., Marinoni, A., Horn, H. G., Keck, L., Jiang, J., Scheckman, J., McMurry, P. H., Deng, Z., Zhao, C. S., Moerman, M., Henzing, B., de Leeuw, G., Löschau, G. and Bastian, S. (2012) 'Mobility particle size spectrometers: harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions', *Atmos. Meas. Tech.*, 5(3), pp. 657-685.
- Zhang, X., Zhang, Y., Sun, J., Zheng, X., Li, G. and Deng, Z. (2017) 'Characterization of particle number size distribution and new particle formation in an urban environment in Lanzhou, China', *Journal of Aerosol Science*, 103, pp. 53-66.
- Zhou, J., Swietlicki, E., Hansson, H. C. and Artaxo, P. (2002) 'Submicrometer aerosol particle size distribution and hygroscopic growth measured in the Amazon rain forest during the wet season', *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D20), pp. LBA 22-1-LBA 22-10.
- Ziemba, L. D., Dibb, J. E., Griffin, R. J., Huey, L. G. and Beckman, P. (2010) 'Observations of particle growth at a remote, Arctic site', *Atmospheric Environment*, 44(13), pp. 1649-1657.

**Capítulo V . NIVELES DE LAS PARTÍCULAS ULTRAFINAS
E INFLUENCIA DE LA BRISA MARINA**

PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES A CONGRESOS

Iglesias-Samitier, S., Juncal-Bello, V., Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo S. and Prada-Rodríguez, D. (2014). 'Levels and evolution of atmospheric nanoparticles in a suburban area with Atlantic influence', 2nd Iberian Meeting on Aerosol Science and Technology, Tarragona (Spain) July 7-9, 2014, *Proceedings* pp. 79-83. ISBN: 978-84-695-9978-5.

Iglesias-Samitier, S., Juncal-Bello, V., Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo S. and Prada-Rodríguez, D. (2014). 'Levels and evolution of atmospheric nanoparticles in a suburban area with Atlantic influence', 2nd Iberian Meeting on Aerosol Science and Technology, Tarragona (Spain) July 7-9, 2014, Póster.

ÍNDICE

V.1. Introducción	125
V.2. Niveles de partículas ultrafinas en el área bajo estudio.....	125
V.3. Influencia de la brisa marina para la formación de nuevas partículas	130
V.4. Bibliografía	143

V.1. INTRODUCCIÓN

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de niveles y distribuciones granulométricas de las partículas ultrafinas; eventos de formación, crecimiento y evaporación e intercomparaciones del instrumento de medida. Los resultados corresponden a los muestreos realizados durante los años 2013, 2014 y 2015 empleando el sistema SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) de TSI®. Dichos muestreos han permitido obtener concentraciones en número de partículas con diámetros aerodinámicos comprendidos entre 13 y 289 nm, cada 5 minutos con dos barridos por muestra y en horario UTC, en una zona suburbana del noroeste de Galicia (Liáns-Oleiros, descrito en el Capítulo IV), que es donde se localiza el Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) de la Universidade da Coruña.

V.2. NIVELES DE PARTÍCULAS ULTRAFINAS EN EL ÁREA BAJO ESTUDIO

La concentración media total de partículas ultrafinas en el IUMA durante los años 2013, 2014 y 2015 fue 2741, 1946 y 1822 cm⁻³, respectivamente.

En comparación con otros estudios las concentraciones obtenidas son inferiores a las observadas en zonas urbanas o de fondo urbano, como por ejemplo, en Rochester (Estados Unidos) donde la concentración media de partículas ultrafinas fue 5900 cm⁻³ (Masiol *et al.*, 2018) o en ciudades europeas como Copenhague (Dinamarca), Leipzig (Alemania), Londres (Reino Unido), Helsinki (Finlandia) y Madrid (España) donde las concentraciones observadas fueron 5287 cm⁻³, 12872 cm⁻³, 22941 cm⁻³, 7231 cm⁻³ y 7325 cm⁻³, respectivamente (Gómez-Moreno *et al.*, 2011; von Bismarck-Osten *et al.*, 2013). Por otro lado, en estaciones de fondo rural o regional se han observado valores de 3343 cm⁻³ (Copenhague), 5359 cm⁻³ (Leipzig), 3393 cm⁻³ (Londres), 1731 cm⁻³ (Helsinki), 1000 cm⁻³ (Praga, República Checa), 3391 cm⁻³ (Waldhof, Alemania), 2936 cm⁻³ (Neuglobsow, Alemania), 2360 cm⁻³ (Hohenpeißenberg, Alemania) y 1641 cm⁻³ (Schauinsland, Alemania) (von Bismarck-Osten *et al.*, 2013; Schwarz *et al.*, 2016; Sun *et al.*, 2019), siendo las dos

concentraciones obtenidas en las estaciones de Alemania y en la de Helsinki las más parecidas a las obtenidas en el IUMA.

Por otro lado, respecto a las distribuciones granulométricas durante los años de muestreo se observa un único máximo por año, correspondiente a 43, 66 y 57 nm durante 2013, 2014 y 2015 respectivamente (Figura V-1). Estos máximos corresponden a la moda Aitken, son por lo tanto las partículas de tamaños comprendidos entre los 30 nm y los 100 nm las mayoritarias. En von Bismarck-Osten *et al.* (2013) observaron que las partículas mayoritarias en las estaciones rurales presentaban diámetros aerodinámicos entre 50 y 79 nm. En cambio, en las estaciones de fondo urbano y urbanas los diámetros eran menores, oscilando entre los 35 y los 52 nm, Dichas partículas, emitidas en los vehículos a motor, están caracterizadas por presentar tamaños comprendidos entre la moda nucleación y la Aitken (Agudelo-Castañeda *et al.*, 2019). A la vista de los resultados obtenidos en el IUMA tanto por las concentraciones medias obtenidas como por los tamaños de partículas mayoritarios se asemejan a una situación intermedia entre las estaciones de fondo rural y las de fondo urbano.

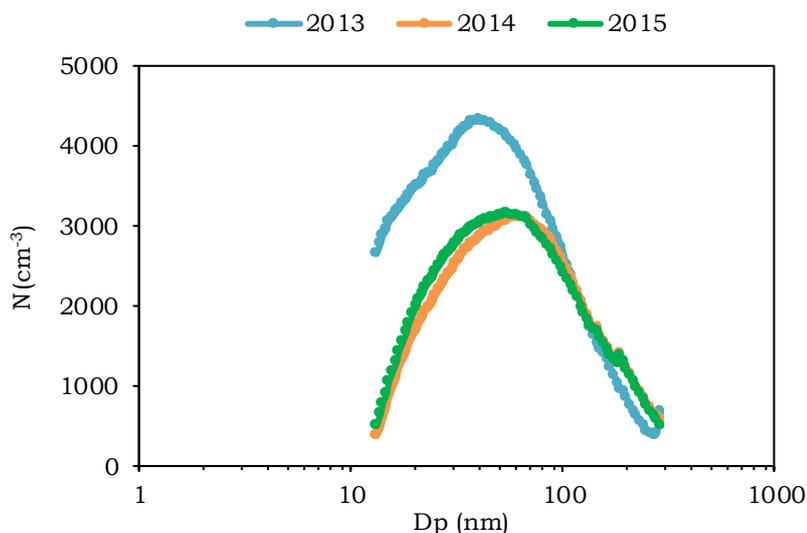


Figura V-1. Distribución granulométrica de las partículas ultrafinas

Niveles de UFP e influencia de la brisa marina

La variabilidad estacional en los niveles de las tres modas granulométricas (nucleación, Aitken y acumulación) se muestra en la Figura V-2, en la cual se observa que la moda granulométrica mayoritaria tanto en 2014 como 2015, independientemente de la estación del año, es la moda Aitken. Sin embargo, en la primavera de 2013 fue ligeramente superior la concentración media de la moda nucleación en comparación con la Aitken. Esto es debido a que durante esta época del año, en primavera, los fenómenos de formación de nuevas partículas por nucleación fotoquímica son más habituales (del Águila *et al.*, 2018), sin embargo, sólo en el año 2013 se pudo observar la influencia de dicho proceso dando lugar a elevadas concentraciones de la moda nucleación.

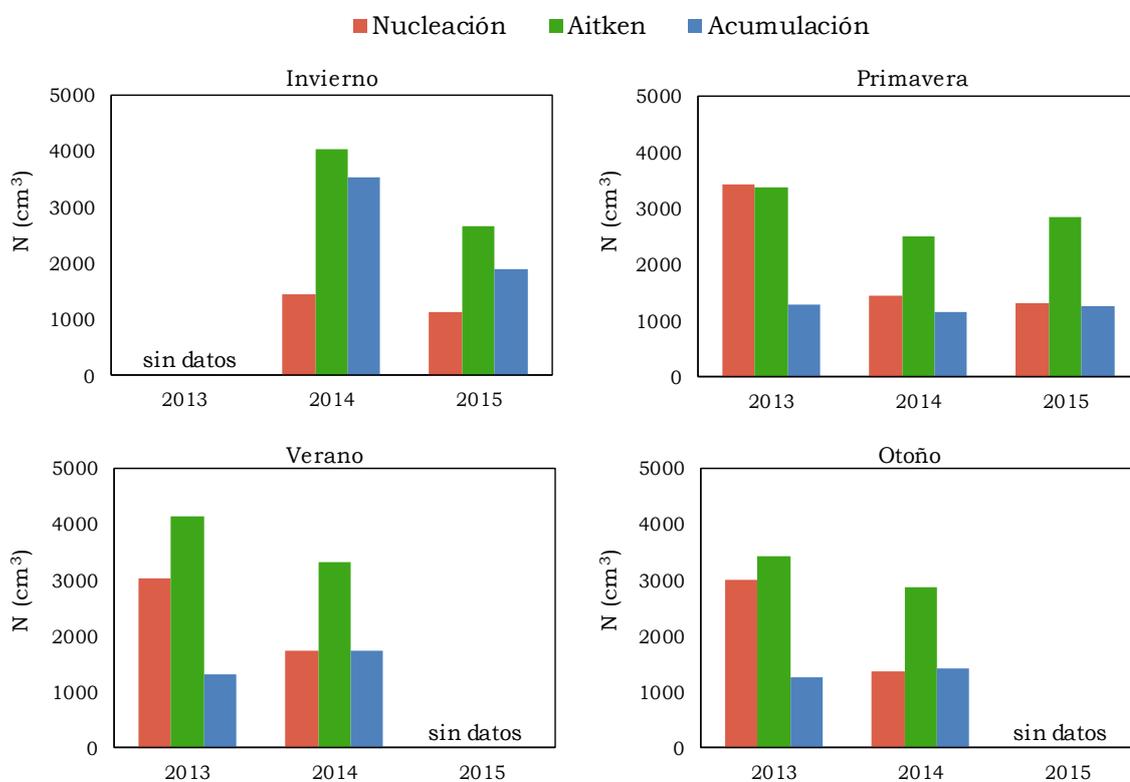


Figura V-2. Promedios de las modas granulométricas según la estación del año

Dicha moda nucleación fue la segunda mayoritaria tras la moda Aitken durante primavera, verano y otoño en los tres años bajo estudio. No ocurrió así en invierno, donde la moda acumulación es la segunda mayoritaria. Esto puede ser debido a que durante esta época del año la quema de biomasa en sistemas de calefacción son fuentes de emisión de este tipo de partículas y en la zona en la que se localiza el punto de muestreo existe este tipo de sistemas. Por otro lado, tanto en verano como en otoño, la segunda moda granulométrica de mayor concentración es la moda nucleación.

Otro de los factores a tener en cuenta en la variabilidad de los niveles de las partículas ultrafinas son las horas del día y los días de la semana. Como se vio anteriormente en el apartado de introducción, una de las principales fuentes de emisión de UFP es el tráfico rodado (Figuras V-3 a V-5).

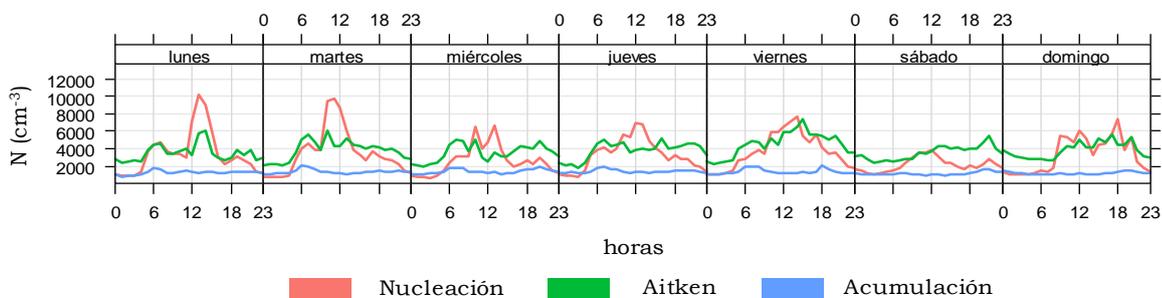


Figura V-3. Promedios temporales en función de los días de la semana y las horas en 2013

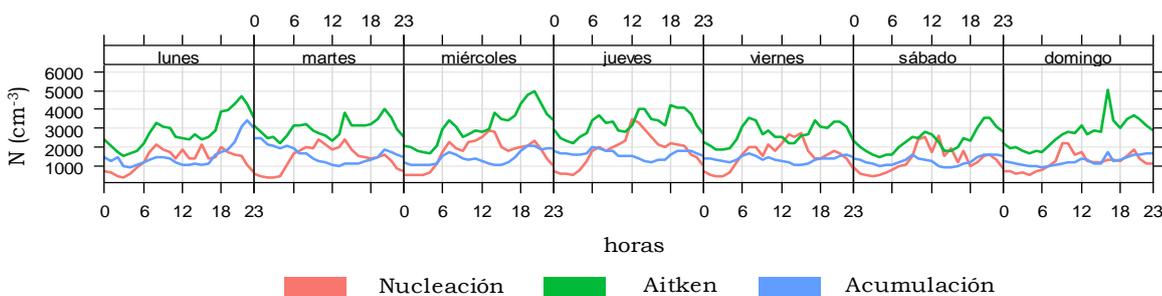


Figura V-4. Promedios temporales en función de los días de la semana y las horas en 2014

Niveles de UFP e influencia de la brisa marina

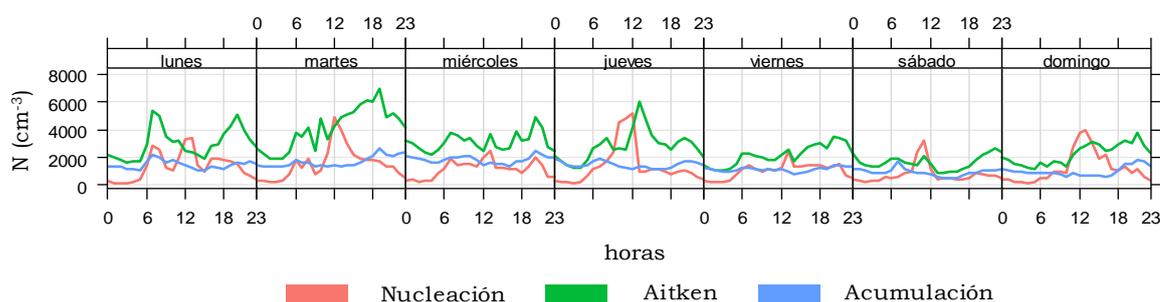


Figura V-5. Promedios temporales en función de los días de la semana y las horas en 2015

En ellas se pueden observar diferentes picos en el perfil horario de las tres modas granulométricas. Destacan los máximos observados a las 6:00h y 18:00h (UTC), especialmente destacable en la moda Aitken, correspondientes a las horas del día cuando el tráfico rodado es elevado en la zona de estudio, de lunes a viernes debido a los desplazamientos laborales. Estos máximos observados de la moda Aitken a las horas punta del tráfico también fueron identificados en otros estudios como en Reche *et al.* (2011), Hietikko *et al.* (2018) y Agudelo-Castañeda *et al.* (2019), entre otros.

Además, se puede observar un tercer pico en las horas centrales del día tanto en la moda nucleación como en la moda Aitken. Este pico en torno a las 12:00h (UTC) corresponde con el momento del día cuando la radiación solar es máxima y los procesos fotoquímicos de formación de nuevas partículas se ven favorecidos, y es independiente al día de la semana ya que se observa todos los días. En Bigi and Ghermandi (2011) realizaron un estudio similar en el cual observaron también tendencias en los perfiles de las distribuciones granulométricas a lo largo de las horas durante los días de la semana. A su vez, dividieron los datos en dos campañas de muestreo, una en verano y otra en invierno. Así, observaron en invierno dos máximos de la moda Aitken a las horas punta del tráfico, en torno las 6:00 h y las 18:00 h (UTC) durante los días de semana. Sin embargo, durante el verano no se observaron estos máximos ya que la influencia del tráfico rodado en la zona bajo estudio fue menor.

V.3. INFLUENCIA DE LA BRISA MARINA PARA LA FORMACIÓN DE NUEVAS PARTÍCULAS

La brisa marina está caracterizada por presentar bajas concentraciones de contaminantes atmosféricos, por lo que su presencia en la zona favorece los procesos de formación secundaria de nuevas partículas o los también conocidos como eventos de nucleación fotoquímica (Pey *et al.*, 2008; Rodríguez *et al.*, 2008; Fernández-Camacho *et al.*, 2010; Sorribas *et al.*, 2011; Piazzola *et al.*, 2012; Babu, Kompalli and Moorthy, 2016; Alonso-Blanco *et al.*, 2018; Kopanakis *et al.*, 2018). Además, otros parámetros meteorológicos como una intensa radiación solar, baja velocidad del viento y baja humedad relativa también favorecen esta formación secundaria (Dal Maso *et al.*, 2005; Kumar *et al.*, 2014; Salma *et al.*, 2014).

A continuación, se describe el estudio de la influencia de la presencia de la brisa marina en la zona de estudio en los niveles de las partículas ultrafinas con los datos disponibles del año 2013, que abarcan los meses de mayo, junio, julio y octubre (no se disponen de datos de velocidad y dirección del viento durante el mes de septiembre ni de partículas ultrafinas durante el mes de agosto, por dichos motivos estos meses no se incluyen en este estudio). En la Figura V-6, se puede observar el origen de las UFP durante los meses de muestreo.

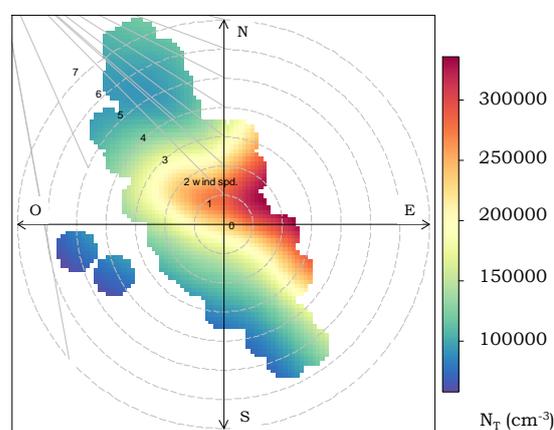


Figura V-6. Procedencia de las partículas ultrafinas totales durante 2013

Niveles de UFP e influencia de la brisa marina

Se observa que durante estos meses las partículas ultrafinas presentes en la zona de muestreo procedieron de los sectores NO-N (vientos procedentes del mar) y SE-S (vientos del interior o de tierra). Además, las concentraciones más elevadas corresponden con velocidades de viento bajas, lo que indica fuentes de emisiones locales o próximas al punto de muestreo.

Así, cada mes del año 2013 se estudia individualmente para observar la influencia de la procedencia de los vientos en los niveles de las UFP.

Se observa que durante el mes de mayo (Figura V-7) las concentraciones más bajas de las tres modas granulométricas procedieron del sector noroeste con velocidades medias entre 1 y 5 m/s. En cambio, las concentraciones más elevadas de cada moda granulométrica coincidieron cuando los vientos procedían del sector sureste, con bajas velocidades, por lo que pueden ser atribuidas a emisiones locales.

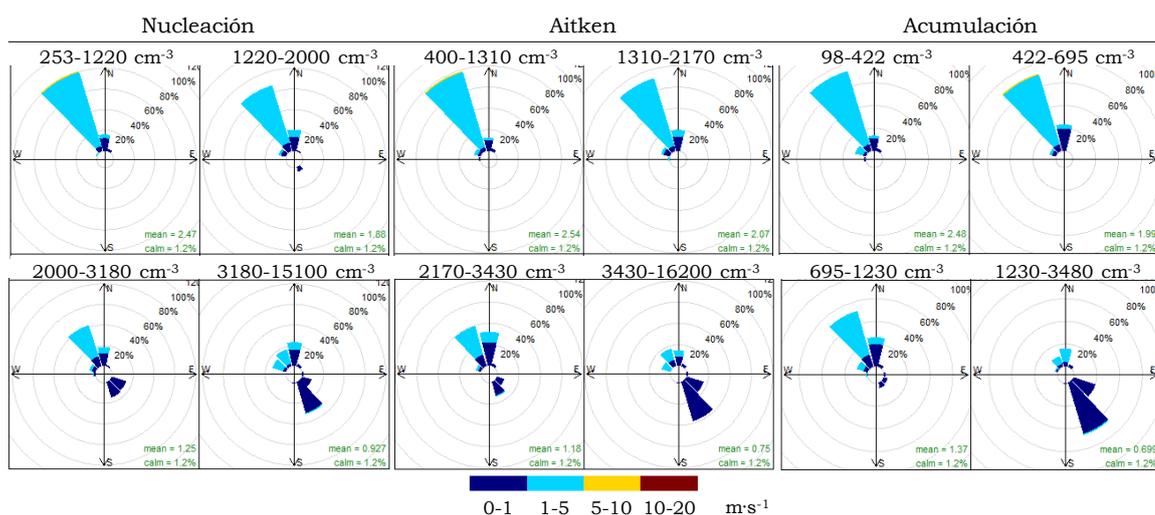


Figura V-7. Concentraciones de las modas granulométricas de UFP según la dirección y velocidad del viento durante mayo 2013

Capítulo V

En las siguientes figuras se muestran los resultados correspondientes a los meses de junio, julio y octubre.

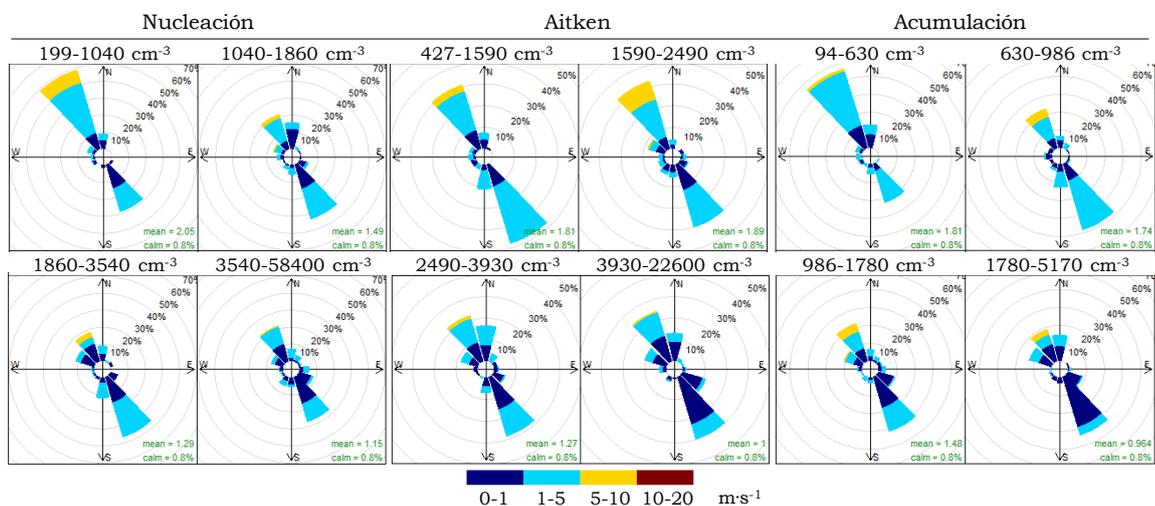


Figura V-8. Concentraciones de las modas granulométricas de UFP según la dirección y velocidad del viento durante junio 2013

Por una parte, durante el mes de junio se observa que los vientos procedentes del sector sur tienen mayor presencia en todo el rango de concentraciones e independientemente del tamaño de las UFP (Figura V-8).

Sin embargo, se observa un cambio en el comportamiento de los vientos y, por lo tanto, de la procedencia de las UFP durante los dos siguientes meses bajo estudio, julio y octubre (Figura V-9 y V-10).

En el primer caso, en julio los vientos están caracterizados por presentar bajas velocidades y una menor presencia de vientos procedentes del sector noroeste como en los dos meses anteriores. Aun así, las mayores concentraciones de UFP de las tres modas granulométricas, corresponden a dicho sector noroeste.

Niveles de UFP e influencia de la brisa marina

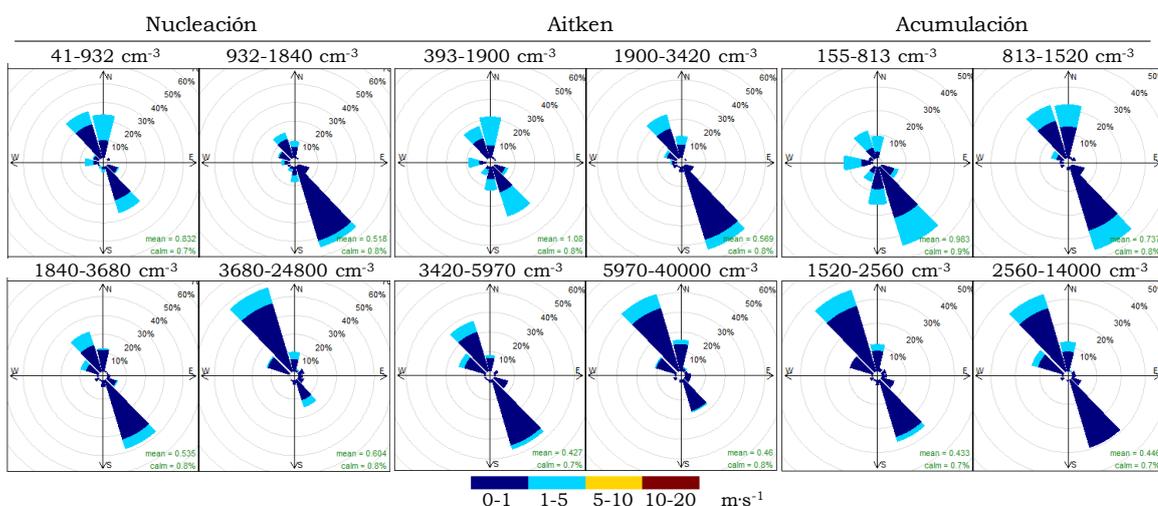


Figura V-9. Concentraciones de las modas granulométricas de UFP según la dirección y velocidad del viento durante julio 2013

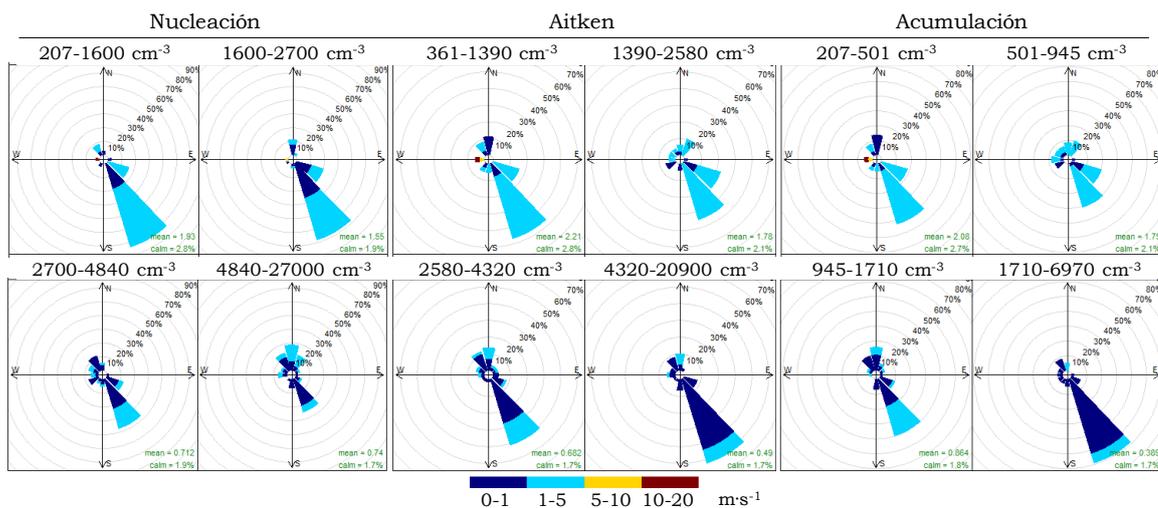


Figura V-10. Concentraciones de las modas granulométricas de UFP según la dirección y velocidad del viento durante octubre 2013

Por último, durante el mes de octubre no se observa prácticamente la presencia de vientos procedentes del sector noroeste, siendo los vientos del sureste los portadores de partículas nucleación, Aitken y acumulación en la zona de muestreo.

De este modo, durante los meses de mayo y junio se ha observado una mayor presencia de la brisa marina en la zona de estudio ya que coinciden con vientos procedentes del sector noroeste y con bajas concentraciones de partículas. Sin embargo, a partir de julio la presencia de los vientos del sector sureste han aumentado su influencia aportando partículas ultrafinas de las tres modas granulométricas con concentraciones variadas.

Para poder estudiar en mayor detalle la influencia de la presencia de la brisa marina en el número de partículas de las tres modas bajo estudio se van a representar las distribuciones granulométricas según la procedencia de los vientos. De este modo, todos los datos de UFP del año 2013 se clasifican en 4 clusters dependiendo de la dirección del viento: SB1 (*sea breeze 1*) que engloba las partículas ultrafinas procedentes del sector noroeste, SB2 (*sea breeze 2*) que incluye las UFP del sector norte, LB1 (*land breeze 1*) del sector sureste, y finalmente el cluster LB2 (*land breeze 2*) que engloba las partículas ultrafinas procedentes del sector sur.

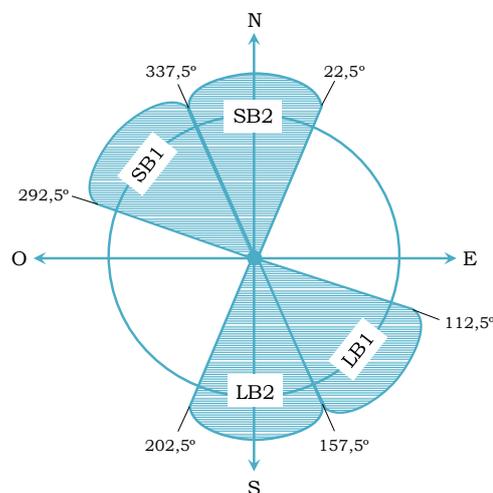


Figura V-11. Sectores para la clasificación de las partículas ultrafinas

Niveles de UFP e influencia de la brisa marina

Para complementar el estudio se disponen de los parámetros meteorológicos de la estación de inmisión localizada en las instalaciones del IUMA. En la siguiente Tabla V-1 se muestran los promedios mensuales de % de frecuencias de vientos de los sectores SB y LB, temperatura, humedad relativa y radiación solar de los meses bajo estudio de 2013.

Tabla V-1. Condiciones meteorológicas durante los meses bajo estudio de 2013

Mes	Sector SB (%)	Sector LB (%)	Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Radiación solar ($W \cdot m^{-2}$)
mayo	77	20	14	76	326
junio	45	44	17	79	290
julio	48	42	23	76	382
octubre	23	63	17	84	176

Así, con los resultados de las concentraciones de UFP clasificadas según la procedencia del viento, se realizan los promedios y se representan las distribuciones granulométricas obtenidas para cada mes (Figura V-12).

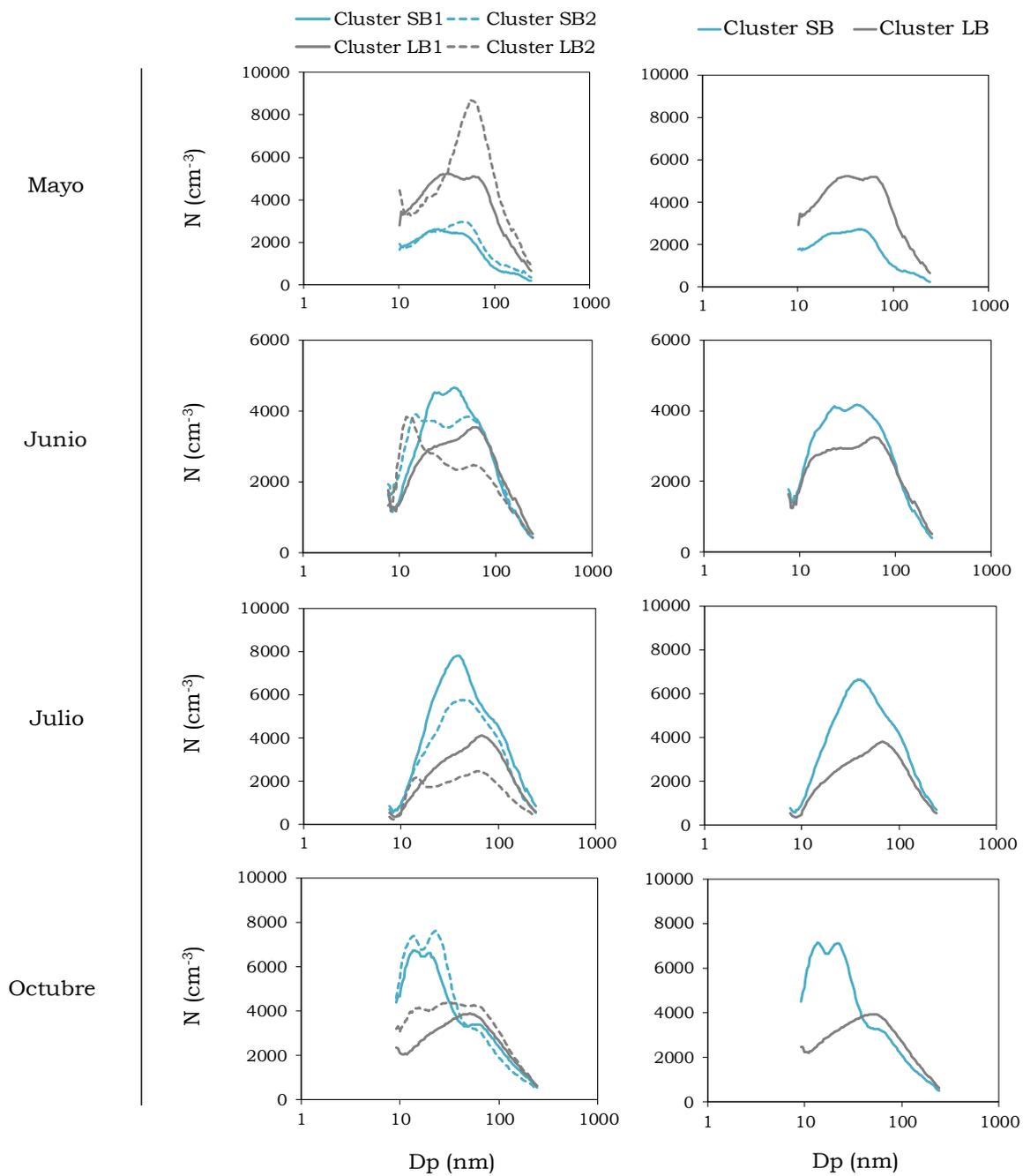


Figura V-12. Distribuciones granulométricas de las UFP en función de su procedencia

Niveles de UFP e influencia de la brisa marina

En los resultados obtenidos se observa que durante el mes de mayo hubo una baja presencia de vientos procedentes del sector S-SE, en torno a un 20% del total de los vientos procedieron de dicho sector. En cambio, se observa que dichos vientos aportaron concentraciones mayores de partículas ultrafinas en comparación con el resto de masas de aire que llegaron al punto de muestreo.

Estos vientos procedentes del sector sur, vientos de tierra-mar, están caracterizados por aportar UFP originadas en actividades antropogénicas tales como emisiones de vehículos a motor.

Por otra parte, durante el resto de meses bajo estudio las concentraciones más elevadas se alcanzaron cuando los vientos procedían del sector N-NO. Es destacable la distribución bimodal observada durante octubre cuando tuvieron lugar procesos de formación de nuevas partículas. En este caso el valor medio de radiación solar fue el más bajo durante los meses de estudio, pero la temperatura media fue relativamente alta, como ocurrió en julio (Tabla V-1).

En junio, la moda nucleación estuvo presente tanto cuando los vientos procedían del sector norte (SB) como del sur (LB), por lo que tanto las nucleaciones fotoquímicas como las emisiones antropogénicas fueron posibles fuentes de emisión de dichas partículas ultrafinas.

Finalmente, en julio el máximo obtenido coincidió con las brisas procedentes del mar y siendo la moda Aitken la mayoritaria. Tanto las emisiones por el tráfico rodado como los procesos de formación de nuevas partículas son dos posibles fuentes de emisión de estas partículas ultrafinas.

Para poder estudiar las posibles fuentes de emisión de las partículas ultrafinas y la influencia de la presencia de la brisa marina o de la brisa de tierra en el punto de muestreo, los resultados se dividen en cuatro periodos de tiempo: 0-6 h, 7-11 h, 12-17 h y 18-23 h (UTC).

Capítulo V

Además, en las siguientes tablas se muestran más detalladamente las frecuencias de las direcciones de los vientos en los meses bajo estudio, dependiendo de la hora del día.

Tabla V-2. Frecuencias de las direcciones del viento de 0-6 h (UTC)

Mes	Sector SB1 (%)	Sector SB2 (%)	Sector LB1 (%)	Sector LB2 (%)
mayo	21	31	46	0
junio	20	12	47	10
julio	11	7	69	7
octubre	2	8	88	0

Tabla V-3. Frecuencias de las direcciones del viento de 7-11 h (UTC)

Mes	Sector SB1 (%)	Sector SB2 (%)	Sector LB1 (%)	Sector LB2 (%)
mayo	14	41	19	2
junio	14	16	21	13
julio	20	30	39	5
octubre	8	4	58	15

Niveles de UFP e influencia de la brisa marina

Tabla V-4. Frecuencias de las direcciones del viento de 12-16 h (UTC)

Mes	Sector SB1 (%)	Sector SB2 (%)	Sector LB1 (%)	Sector LB2 (%)
mayo	44	30	0	0
junio	18	25	18	8
julio	30	49	1	9
octubre	19	34	15	9

Tabla V-5. Frecuencias de las direcciones del viento de 17-23 h (UTC)

Mes	Sector SB1 (%)	Sector SB2 (%)	Sector LB1 (%)	Sector LB2 (%)
mayo	46	54	4	0
junio	23	24	30	9
julio	25	29	20	10
octubre	7	13	48	11

Los resultados de las distribuciones granulométricas obtenidas se muestran en la Figura V-13.

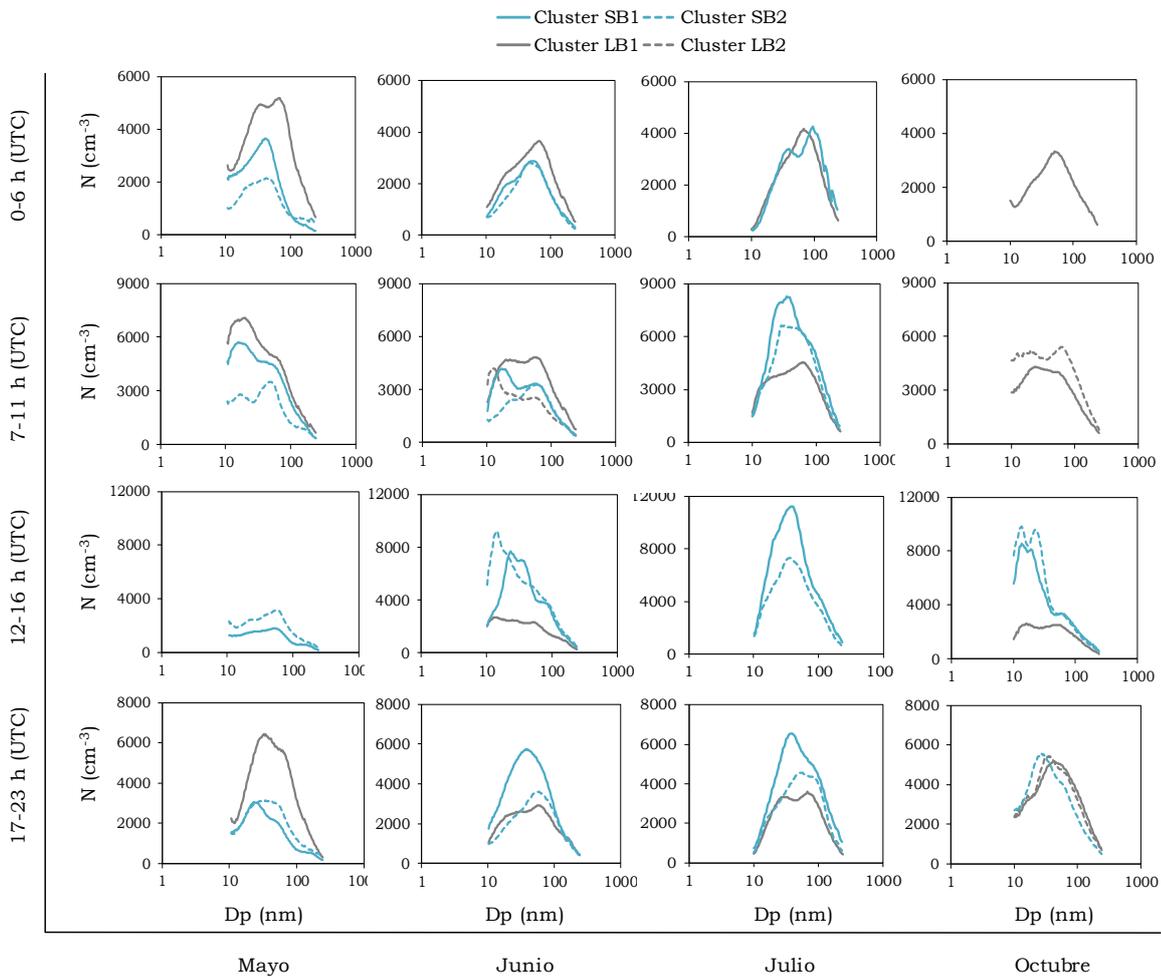


Figura V-13. Distribuciones granulométricas según la procedencia de las UFP y el tramo horario (cuando SB1, SB2, LB1 y LB2 representan un porcentaje inferior al 10% del total, dichas distribuciones no se representan)

Durante el tramo horario entre las 0 h y las 6 h, en todos los meses, se observa que las distribuciones granulométricas alcanzan sus máximos de concentración con partículas de tamaños de la moda Aitken, independientemente de la dirección del viento, por lo que su presencia puede ser debida a las emisiones por el tráfico rodado.

Durante las horas de la mañana (7-11 h UTC), las masas de aire procedían mayoritariamente del sector S-SE durante los meses bajo estudio, a excepción de mayo, y los máximos observados corresponden a las modas nucleación y Aitken. El máximo de la moda nucleación obtenido en mayo, coincidió con la presencia tanto de las brisas de mar como las brisas de tierra (SB1 y LB1 respectivamente) sin embargo, la dirección mayoritaria fue SB2 siendo en este caso la moda Aitken la mayoritaria en dicha dirección. Nuevamente, estos máximos observados pueden ser debido a la influencia del tráfico vespertino en la zona de estudio. En diversos estudios se ha observado que los vehículos a motor son la mayor fuente de partículas ultrafinas en las áreas urbanas (Kumar *et al.*, 2014; Joerger and Pryor, 2018; Lin *et al.*, 2018; Masiol *et al.*, 2018 y Saha *et al.*, 2019) y su contribución al total de partículas atmosféricas ronda el 90% (Pey *et al.*, 2009). Esto es debido a que la mayoría de las partículas emitidas en los motores de combustión diésel y gasolina emiten partículas con tamaños inferiores a 130 nm y 60 nm, respectivamente.

Por otro lado, en la siguiente franja horaria estudiada, entre las 12:00 h y las 16:00 h (UTC) es cuando tuvieron lugar los eventos de formación de nuevas partículas, especialmente durante los meses de junio y octubre y cuando los vientos procedieron del sector N-NO (brisa marina).

Finalmente, durante las últimas horas del día fue la moda Aitken la mayoritaria, con máximos en torno a los 30-50 nm, independientemente del origen de las masas de aire y también siendo el tráfico rodado su posible fuente de emisión.

V.4. BIBLIOGRAFÍA

- Agudelo-Castañeda, D. M., Teixeira, E. C., Braga, M., Rolim, S. B. A., Silva, L. F. O., Beddows, D. C. S., Harrison, R. M. and Querol, X. (2019) 'Cluster analysis of urban ultrafine particles size distributions', *Atmospheric Pollution Research*, 10(1), pp. 45-52.
- Alonso-Blanco, E., Gómez-Moreno, F. J., Artiñano, B., Iglesias-Samitier, S., Juncal-Bello, V., Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., Pérez, N., Brines, M., Alastuey, A., García, M. I., Rodríguez, S., Sorribas, M., Águila, A. d., Titos, G., Lyamani, H. and Alados-Arboledas, L. (2018) 'Temporal and spatial variability of atmospheric particle number size distributions across Spain', *Atmospheric Environment*, 190, pp. 146-160.
- Babu, S. S., Kompalli, S. K. and Moorthy, K. K. (2016) 'Aerosol number size distributions over a coastal semi urban location: Seasonal changes and ultrafine particle bursts', *Science of The Total Environment*, 563-564, pp. 351-365.
- Bigi, A. and Ghermandi, G. (2011) 'Particle Number Size Distribution and Weight Concentration of Background Urban Aerosol in a Po Valley Site', *Water, Air, & Soil Pollution*, 220(1), pp. 265-278.
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P. P. and Lehtinen, K. E. J. (2005) 'Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: Eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland', *Boreal Environment Research*, 10(5), pp. 323-336.
- del Águila, A., Sorribas, M., Lyamani, H., Titos, G., Olmo, F. J., Arruda-Moreira, G., Yela, M. and Alados-Arboledas, L. (2018) 'Sources and physicochemical characteristics of submicron aerosols during three intensive campaigns in Granada (Spain)', *Atmospheric Research*, 213, pp. 398-410.
- Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A. M., Viana, M., Alastuey, A. and Querol, X. (2010) 'Ultrafine particle formation in the inland sea breeze airflow in Southwest Europe', *Atmos. Chem. Phys.*, 10(19), pp. 9615-9630.
- Gómez-Moreno, F. J., Pujadas, M., Plaza, J., Rodríguez-Maroto, J. J., Martínez-Lozano, P. and Artiñano, B. (2011) 'Influence of seasonal factors on the atmospheric particle number concentration and size distribution in Madrid', *Atmospheric Environment*, 45(18), pp. 3169-3180.
- Hietikko, R., Kuuluvainen, H., Harrison, R. M., Portin, H., Timonen, H., Niemi, J. V. and Rönkkö, T. (2018) 'Diurnal variation of nanocluster aerosol concentrations and emission factors in a street canyon', *Atmospheric Environment*, 189, pp. 98-106.

- Joerger, V. M. and Pryor, S. C. (2018) 'Ultrafine particle number concentrations and size distributions around an elevated highway viaduct', *Atmospheric Pollution Research*, 9(4), pp. 714-722.
- Kopanakis, I., Chatoutsidou, S. E., Glytsos, T. and Lazaridis, M. (2018) 'Impact from local sources and variability of fine particle number concentration in a coastal suburban site', *Atmospheric Research*, 213, pp. 136-148.
- Kumar, P., Morawska, L., Birmili, W., Paasonen, P., Hu, M., Kulmala, M., Harrison, R. M., Norford, L. and Britter, R. (2014) 'Ultrafine particles in cities', *Environment International*, 66, pp. 1-10.
- Lin, M.-Y., Guo, Y.-X., Chen, Y.-C., Chen, W.-T., Young, L.-H., Lee, K.-J., Wu, Z.-Y. and Tsai, P.-J. (2018) 'An instantaneous spatiotemporal model for predicting traffic-related ultrafine particle concentration through mobile noise measurements', *Science of The Total Environment*, 636, pp. 1139-1148.
- Masiol, M., Squizzato, S., Chalupa, D. C., Utell, M. J., Rich, D. Q. and Hopke, P. K. (2018) 'Long-term trends in submicron particle concentrations in a metropolitan area of the northeastern United States', *Science of The Total Environment*, 633, pp. 59-70.
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Putaud, J. P. and Van Dingenen, R. (2009) 'Source apportionment of urban fine and ultra-fine particle number concentration in a Western Mediterranean city', *Atmospheric Environment*, 43(29), pp. 4407-4415.
- Pey, J., Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Putaud, J. P. and Van Dingenen, R. (2008) 'Variations of urban aerosols in the western Mediterranean', *Atmospheric Environment*, 42(40), pp. 9052-9062.
- Piazzola, J., Sellegri, K., Bourcier, L., Mallet, M., Tedeschi, G. and Missamou, T. (2012) 'Physicochemical characteristics of aerosols measured in the spring time in the Mediterranean coastal zone', *Atmospheric Environment*, 54, pp. 545-556.
- Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Pey, J., Moreno, T., Rodríguez, S., González, Y., Fernández-Camacho, R., de la Rosa, J., Dall'Osto, M., Prévôt, A. S. H., Hueglin, C., Harrison, R. M. and Quincey, P. (2011) 'New considerations for PM, Black Carbon and particle number concentration for air quality monitoring across different European cities', *Atmos. Chem. Phys.*, 11(13), pp. 6207-6227.
- Rodríguez, S., Cuevas, E., González, Y., Ramos, R., Romero, P. M., Pérez, N., Querol, X. and Alastuey, A. (2008) 'Influence of sea breeze circulation and road traffic emissions on the relationship between particle number, black carbon, PM₁, PM_{2.5} and PM_{2.5-10} concentrations in a coastal city', *Atmospheric Environment*, 42(26), pp. 6523-6534.

- Saha, P. K., Zimmerman, N., Malings, C., Hauryliuk, A., Li, Z., Snell, L., Subramanian, R., Lipsky, E., Apte, J. S., Robinson, A. L. and Presto, A. A. (2019) 'Quantifying high-resolution spatial variations and local source impacts of urban ultrafine particle concentrations', *Science of The Total Environment*, 655, pp. 473-481.
- Salma, I., Borsós, T., Németh, Z., Weidinger, T., Aalto, P and Kulmala, M. (2014) 'Comparative study of ultrafine atmospheric aerosol within a city', *Atmospheric Environment*, 92, pp. 154-161.
- Schwarz, J., Cusack, M., Karban, J., Chalupníčková, E., Havránek, V., Smolík, J. and Ždímal, V. (2016) 'PM_{2.5} chemical composition at a rural background site in Central Europe, including correlation and air mass back trajectory analysis', *Atmospheric Research*, 176-177, pp. 108-120.
- Sorribas, M., de la Morena, B. A., Wehner, B., López, J. F., Prats, N., Mogo, S., Wiedensohler, A. and Cachorro, V. E. (2011) 'On the sub-micron aerosol size distribution in a coastal-rural site at El Arenosillo Station (SW – Spain)', *Atmos. Chem. Phys.*, 11(21), pp. 11185-11206.
- Sun, J., Birmili, W., Hermann, M., Tuch, T., Weinhold, K., Spindler, G., Schladitz, A., Bastian, S., Löschau, G., Cyrys, J., Gu, J., Flentje, H., Briel, B., Asbach, C., Kaminski, H., Ries, L., Sohmer, R., Gerwig, H., Wirtz, K., Meinhardt, F., Schwerin, A., Bath, O., Ma, N. and Wiedensohler, A. (2019) 'Variability of black carbon mass concentrations, sub-micrometer particle number concentrations and size distributions: results of the German Ultrafine Aerosol Network ranging from city street to High Alpine locations', *Atmospheric Environment*, 202, pp. 256-268.
- von Bismarck-Osten, C., Birmili, W., Ketzel, M., Massling, A., Petäjä, T. and Weber, S. (2013) 'Characterization of parameters influencing the spatio-temporal variability of urban particle number size distributions in four European cities', *Atmospheric Environment*, 77, pp. 415-429.

**Capítulo VI. IDENTIFICACIÓN DE EVENTOS DE LAS
PARTÍCULAS ULTRAFINAS**

PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES A CONGRESOS

Iglesias-Samitier, S., Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S. and Prada-Rodríguez, D. (2016) 'New particle formation events in a suburban area of Galicia during 2014', 4th Iberian Meeting on Aerosol Science and Technology, Elche (Spain) 29 June – 1 July, 2016, Póster.

ÍNDICE

VI.1. Introducción	153
VI.2. Identificación de eventos de las partículas ultrafinas	155
VI.2.1 Eventos de formación de nuevas partículas: Clase I	157
VI.2.2 Eventos de formación de nuevas partículas: Clase II	163
VI.2.3 Evento de evaporación o <i>shrinkage</i>	170
VI.2.4 Eventos de crecimiento.....	172
VI.2.5 Otros eventos	176
VI.3. Bibliografía	185

VI.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha visto en capítulos anteriores, los fenómenos que pueden tener lugar en la atmósfera en el ámbito de las partículas ultrafinas son variados, ya que se pueden dar diferentes tipos de eventos: nucleación o formación fotoquímica de nuevas partículas atmosféricas, el crecimiento de éstas hasta tamaños mayores o el fenómeno contrario, el evento de evaporación donde, debido a la evaporación de compuestos volátiles en la superficie de las partículas, éstas disminuyen de tamaño.

Así, ha realizado la evaluación de los fenómenos anteriores en el área bajo estudio, concretamente en el Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA), durante el año 2014 empleando el instrumento de medida SMPS que proporciona información de las partículas ultrafinas con tamaños comprendidos entre los 13 y 289 nm. Los datos fueron obtenidos cada 5 minutos con dos barridos por muestra y en horario UTC, como ya se ha comentado en el capítulo V.

La identificación de los eventos de formación de nuevas partículas o de crecimiento que hayan tenido lugar se han llevado a cabo visualmente, siguiendo una metodología basada en Dal Maso *et al.* (2005). De este modo, se analiza visualmente cada día del año 2014 en el que se muestrearon las UFP y éstos se clasifican en diferentes grupos o clases teniendo en cuenta que, para que tengan lugar los eventos de formación de nuevas partículas:

- Se debe observar la presencia de una nueva moda granulométrica.
- Dicha moda debe comenzar con tamaños de la moda nucleación (<30 nm).
- La moda observada debe permanecer durante cierto periodo de tiempo (al menos 1 hora).
- Se debe observar el crecimiento de las partículas de la moda identificada.

Siguiendo estos pasos se evita incluir los eventos de emisión directa, como son las emisiones por el tráfico rodado, ya que estas fuentes de emisión pueden proporcionar concentraciones de UFP con tamaños de la moda nucleación.

Además, los días en los que no se observan eventos de formación de nuevas partículas se clasificarán como días “sin evento”.

Por otro lado, hay días en los que se observa la presencia de partículas de las modas nucleación y Aitken, y que no siguen las condiciones descritas anteriormente. Estos días se clasifican como “indefinidos”.

El procedimiento, a modo esquemático, para la identificación de las nuevas partículas y los demás procesos se muestra en la siguiente Figura VI-1.

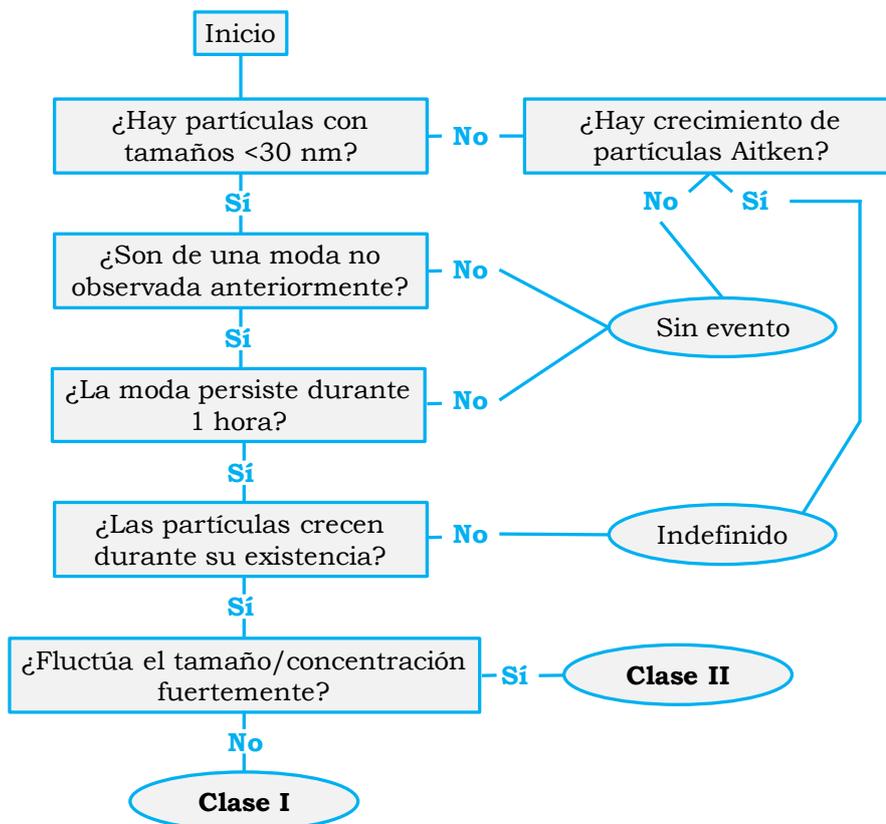


Figura VI-1. Esquema basado en (Dal Maso *et al.*, 2005) para la identificación de los eventos de formación de nuevas partículas

Identificación de eventos de las partículas ultrafinas

En la figura anterior se puede observar que los eventos de formación de nuevas partículas se clasifican en dos clases: “Clase I” y “Clase II”. La Clase I engloba a todas las nucleaciones que tienen la conocida forma “banana” caracterizados por presentar un claro crecimiento de las nuevas partículas de la moda nucleación. Por otro lado, la Clase II engloba aquellas nucleaciones o formaciones de nuevas partículas donde no se observa tan claramente un crecimiento de las mismas, y cuya concentración fluctúe.

Además, para entrar en más detalle, durante los días clasificados como “indefinidos” pueden haber tenido lugar eventos de crecimiento de las partículas o de evaporación o disminución del tamaño, también conocido como *shrinkage*, su término en inglés. De este modo, si se observan estos eventos se identificarán como “crecimiento” y “evaporación”, respectivamente.

Durante el resto de días clasificados como “indefinidos” se puede observar la presencia de partículas ultrafinas debido a fuentes de emisión antropogénicas como el tráfico rodado, pero no debido al fenómeno de nucleación y/o crecimiento.

VI.2. IDENTIFICACIÓN DE EVENTOS DE LAS PARTÍCULAS ULTRAFINAS

Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente se han podido clasificar los días muestreados durante el año 2014 según si han tenido lugar eventos de formación de nuevas partículas, eventos de evaporación, de crecimiento, o indefinidos si se han tratado de emisiones directas por diferentes fuentes antropogénicas.

Capítulo VI

En la Tabla VI-1 se muestra a modo resumen los resultados obtenidos tras el análisis día a día de los datos de partículas ultrafinas.

Tabla VI-1. Eventos identificados y clasificados durante el 2014

Tipo de evento	Número de días	% de días
Clase I	4	1,91
Clase II	6	2,87
Evaporación	1	0,48
Crecimiento	10	4,78
Indefinido	43	20,57
Sin evento	145	69,38
Total	209	-

A la vista de los resultados obtenidos se observa que el 69% de los días muestreados no se ha identificado ningún tipo de evento y los mayoritarios son los denominados como “indefinidos” con un 20,6% de frecuencia.

Tanto los eventos de formación de nuevas partículas como los de crecimiento o evaporación, no son frecuentes en la zona bajo estudio, representando los tres tipos de eventos menos del 10% de los días muestreados. En Bousiotis *et al.* (2019), donde llevaron a cabo un estudio en diferentes localizaciones en el Reino Unido para identificar los eventos de formación de nuevas partículas durante un periodo total de siete años, solamente en el 7% de los días totales tuvieron lugar tales eventos, independientemente del tipo de área bajo estudio (rural, urbana o de fondo urbano). Por tanto, este tipo de procesos no suelen ser muy habituales.

A continuación, se muestra en detalle un ejemplo de los eventos identificados más representativos del año 2014.

Identificación de eventos de las partículas ultrafinas

VI.2.1 Eventos de formación de nuevas partículas: Clase I

Se han identificado un total de 4 eventos de formación de nuevas partículas de Clase I, que tuvieron lugar durante los meses de mayo y septiembre. En las siguientes figuras se muestran los eventos mencionados, así como las variables meteorológicas y concentración de contaminantes que han tenido lugar simultáneamente.

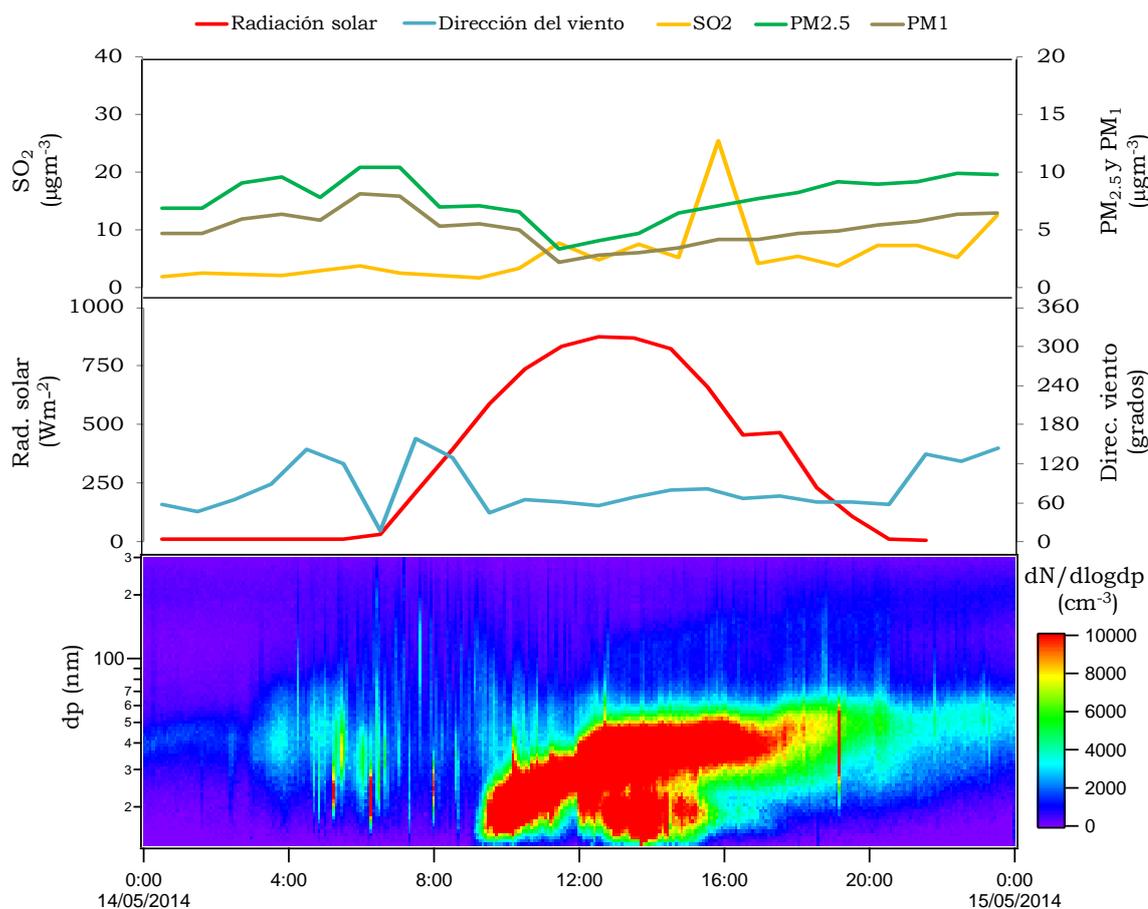


Figura VI-2. Evento de formación de nuevas partículas: Clase I - 14 de mayo de 2014

Capítulo VI

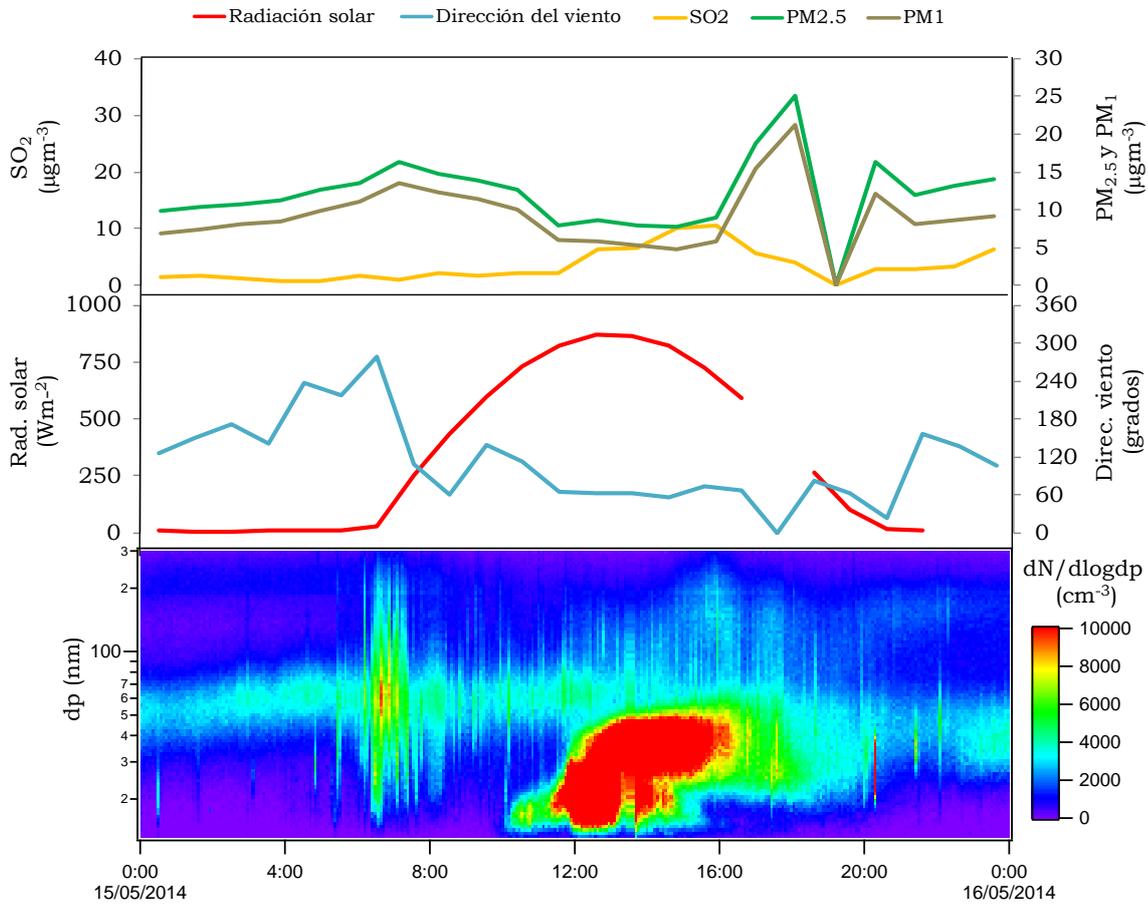


Figura VI-3. Evento de formación de nuevas partículas: Clase I - 15 de mayo de 2014

Identificación de eventos de las partículas ultrafinas

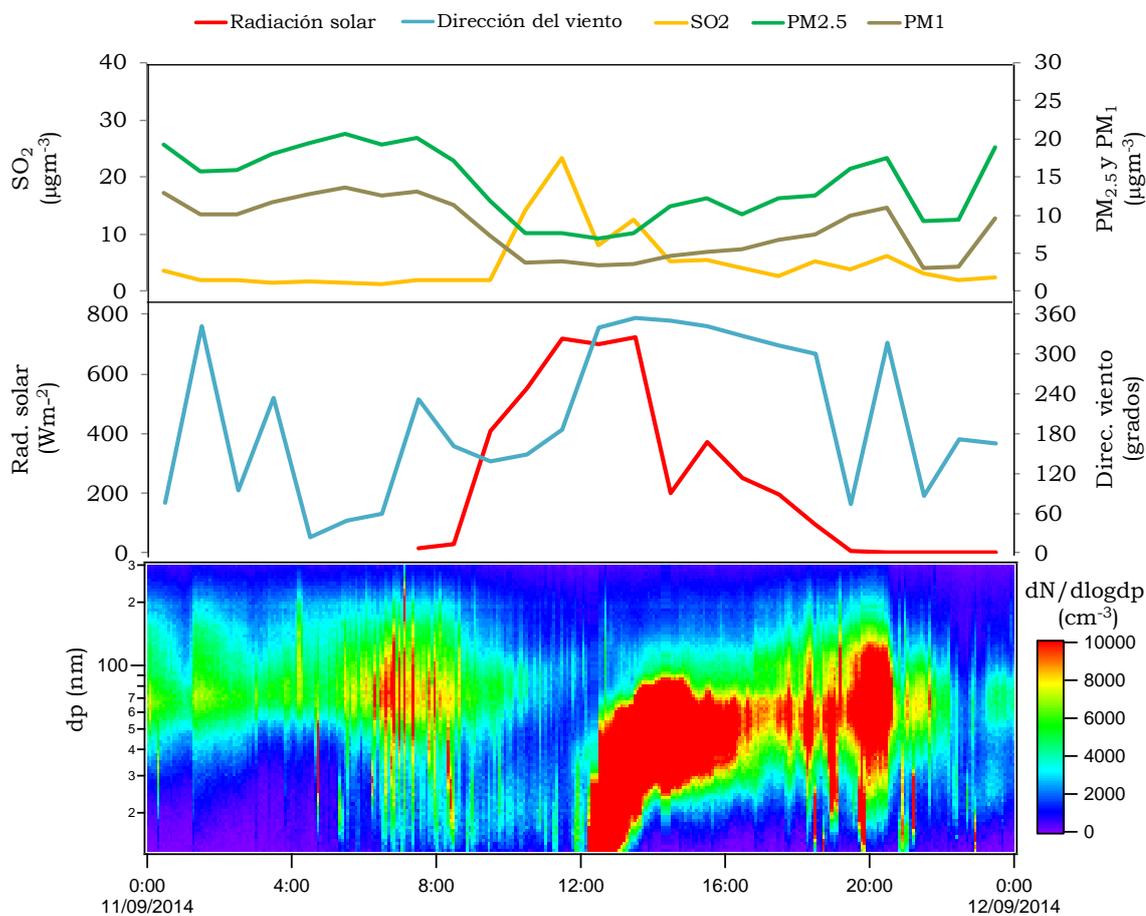


Figura VI-4. Evento de formación de nuevas partículas: Clase I - 11 de septiembre de 2014

Capítulo VI

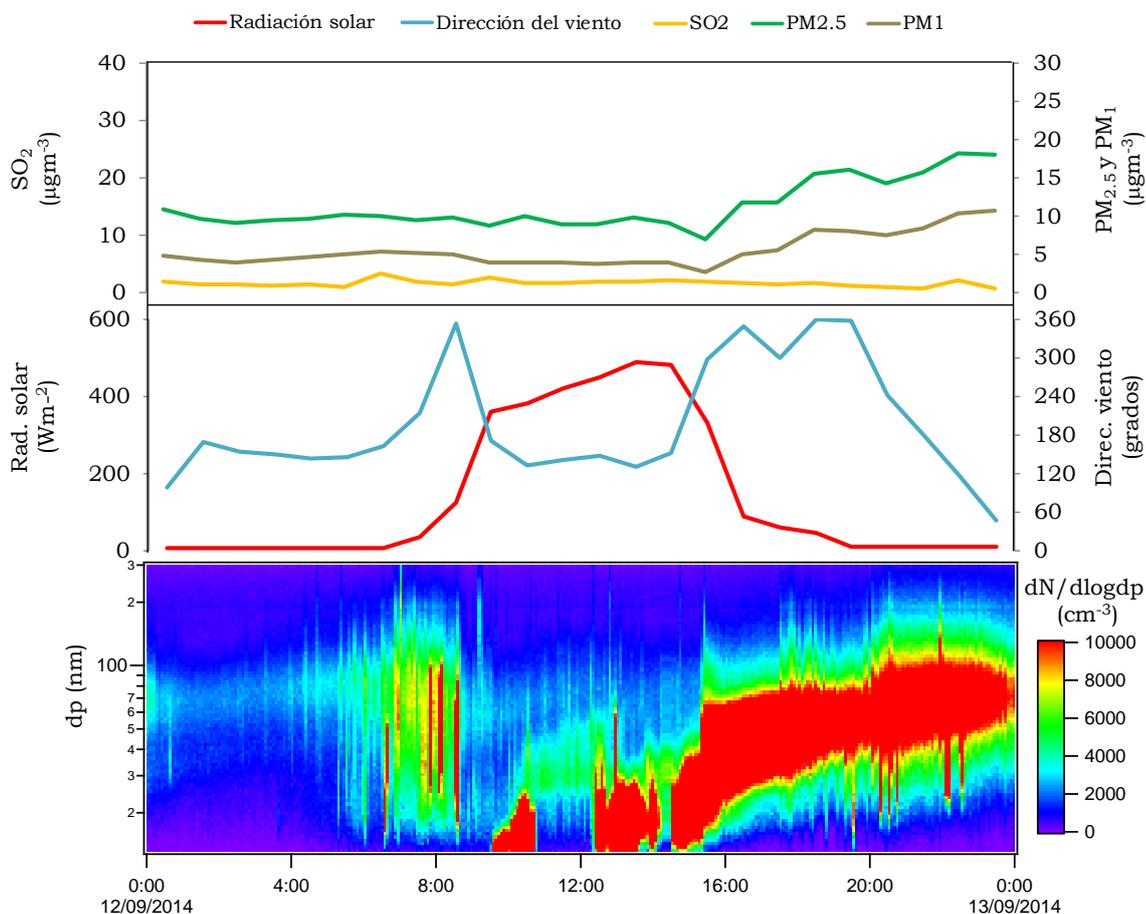


Figura VI-5. Evento de formación de nuevas partículas: Clase I - 12 de septiembre de 2014

En los cuatro eventos del tipo Clase I de formación de nuevas partículas se ha observado la aparición de una nueva moda granulométrica, la moda nucleación, en las horas centrales del día, con diámetros aerodinámicos inferiores a 30 nm. Además, dicha moda ha persistido en el tiempo al menos durante 1 hora y posteriormente las partículas han aumentado su tamaño hasta alcanzar tamaños entre los 50-100 nm, correspondientes a la moda Aitken.

Identificación de eventos de las partículas ultrafinas

A su vez se observan diferencias entre los dos eventos de mayo y los dos que se muestran de septiembre.

En mayo, los eventos de formación de nuevas partículas coincidieron cuando los vientos procedían del sector noroeste ($\sim 60^\circ$), correspondiendo a vientos con menor presencia marina. Sin embargo, la radiación solar fue elevada, alcanzando los 900 Wm^{-2} , y la concentración de SO_2 experimentó un ligero aumento durante las horas que tuvieron lugar los eventos de formación de nuevas partículas. Además, la concentración de particulado atmosférico ($\text{PM}_{2.5}$ y PM_1) durante los eventos fue la mínima del día, inferior a $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

De este modo, los eventos de mayo son un ejemplo de nucleación fotoquímica favorecida por la presencia de precursores, en este caso el SO_2 (Bzdek *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2015; Rahman *et al.*, 2017; Saha *et al.*, 2018 y Kim and Zhang, 2019). El SO_2 presente reacciona a H_2SO_4 para posteriormente condensar y formar nuevas partículas, todo ello favorecido por la elevada y fuerte radiación solar (von Bismarck-Osten *et al.*, 2013; Carnerero *et al.*, 2018 y Bousiotis *et al.*, 2019) y la baja concentración de partículas preexistentes (bajas concentraciones de $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1). Si, por el contrario, la concentración de PM fuera mayor se favorecería la aparición de los eventos de crecimiento ya que el H_2SO_4 tendería a condensar sobre la superficie de las partículas preexistentes, no teniendo lugar así los eventos de formación de nuevas partículas.

Por otro lado, los dos eventos de Clase I durante septiembre presentaron condiciones atmosféricas diferentes a las de mayo. En este caso, los dos eventos tuvieron lugar cuando el viento procedía del sector norte ($\sim 300\text{-}360^\circ$), por lo que eran vientos procedentes del mar, o lo que comúnmente se conoce como brisa marina. Esta brisa está caracterizada por presentar bajas concentraciones de partículas y presentar compuestos precursores de los eventos de formación de nuevas partículas (Alonso-Blanco *et al.*, 2018). En este caso, la radiación solar no presentó valores tan elevados como los eventos de mayo, alcanzando valores entre 500 y $750 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$, al inicio de los eventos.

Capítulo VI

Además, como se puede observar en las Figuras VI-4 y VI-5, los eventos de septiembre presentan la conocida forma “banana”, típica de los procesos de formación de nuevas partículas (Kerminen *et al.*, 2018; Agudelo-Castañeda *et al.*, 2019). En estos casos se observa un crecimiento de las partículas de la moda nucleación hasta tamaños mayores de la moda Aitken.

Además, en los eventos identificados se puede calcular la velocidad de crecimiento (GR, *Growth Rate*) como se describió en el “Capítulo III – Estado del arte”. Los resultados de dicho cálculo, así como los valores promedio de las variables meteorológicas y contaminantes atmosféricos durante las horas de los eventos, se muestran en la Tabla VI-2.

Tabla VI-2. Condiciones atmosféricas y GR durante las horas de los eventos identificados

Evento	Rad.solar (W·m⁻²)	Dir.viento (°)	SO₂ (µg·m⁻³)	PM_{2.5} (µg·m⁻³)	PM₁ (µg·m⁻³)	Duración (horas)	GR (nm·h⁻¹)
14 mayo	595	78,3	6,47	6,68	4,20	10,5	4,48
15 mayo	776	59,1	6,49	12,19	9,20	6	7,83
11 sept	674	300	14,5	7,48	4,88	3	29,0
12 sept	179	300	1,60	12,6	8,15	10	8,70

Las nucleaciones observadas en mayo, así como la del 12 de septiembre presentaron velocidades de crecimiento inferiores a 10 nm·h⁻¹, valores típicos de zonas con cierta influencia urbana como es el caso del IUMA.

Sin embargo, el evento del día 11 de septiembre presentó una velocidad de crecimiento mucho mayor, 29 nm·h⁻¹, llegando a alcanzar las partículas los 100 nm de diámetro aerodinámico en tan solo 3 horas.

En diversos estudios se ha observado que las velocidades de crecimiento varían entre valores de 2 a 10 nm·h⁻¹, dependiendo la zona bajo estudio. Así en zonas remotas como el Ártico se han registrado velocidades de crecimiento entre 0,2 y 15,3 nm·h⁻¹

(Collins *et al.*, 2017), en zonas rurales se han registrado eventos de formación de partículas con velocidades entre 1 y 6 nm·h⁻¹ (Bzdek *et al.*, 2012; Leena *et al.*, 2017), en zonas suburbanas con influencia antropogénica entre 1 y 9 nm·h⁻¹ (Bullard *et al.*, 2017; Kopanakis *et al.*, 2018; Qi *et al.*, 2018 y Kim and Zhang, 2019) y en áreas urbanas con velocidades registradas entre 1 y 11,2 nm·h⁻¹ (Bousiotis *et al.*, 2019; Wu *et al.*, 2007; Cheung, Morawska and Ristovski, 2011).

A la vista de la comparativa anterior, las velocidades de crecimiento de las partículas ultrafinas presentan una variación elevada aun perteneciendo a sitios de muestreo con características similares.

VI.2.2 Eventos de formación de nuevas partículas: Clase II

Por otro lado, son seis los eventos de formación de nuevas partículas de Clase II los que han tenido lugar durante el periodo de muestreo. La Clase II a diferencia de los anteriores, se caracteriza por no presentar un crecimiento continuo y claro de las partículas y por presentar picos de concentración. Además, el cálculo de la velocidad de crecimiento de las partículas identificadas no es posible llevarlo a cabo (Peng *et al.*, 2017).

A continuación, se muestran los seis eventos identificados en el año 2014.

Capítulo VI

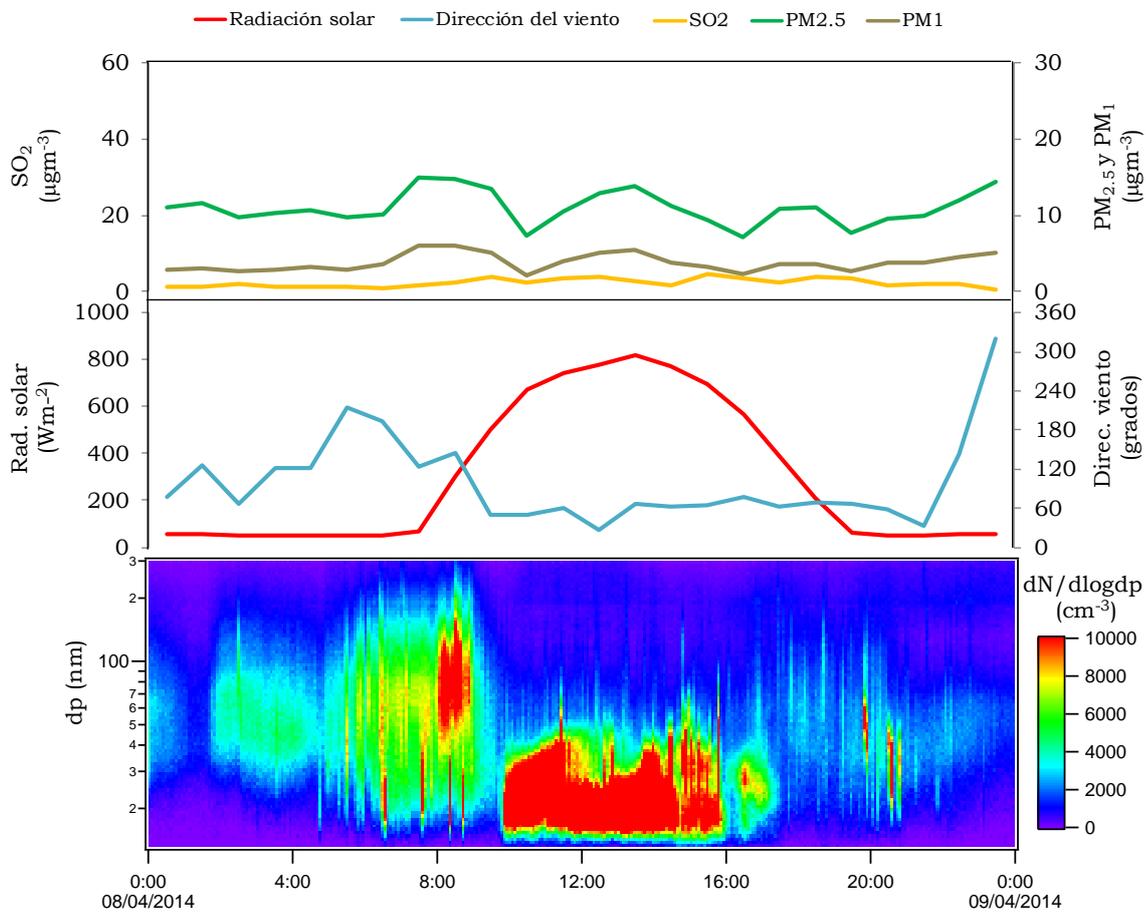


Figura VI-6. Evento de formación de nuevas partículas: Clase II – 8 de abril de 2014

Identificación de eventos de las partículas ultrafinas

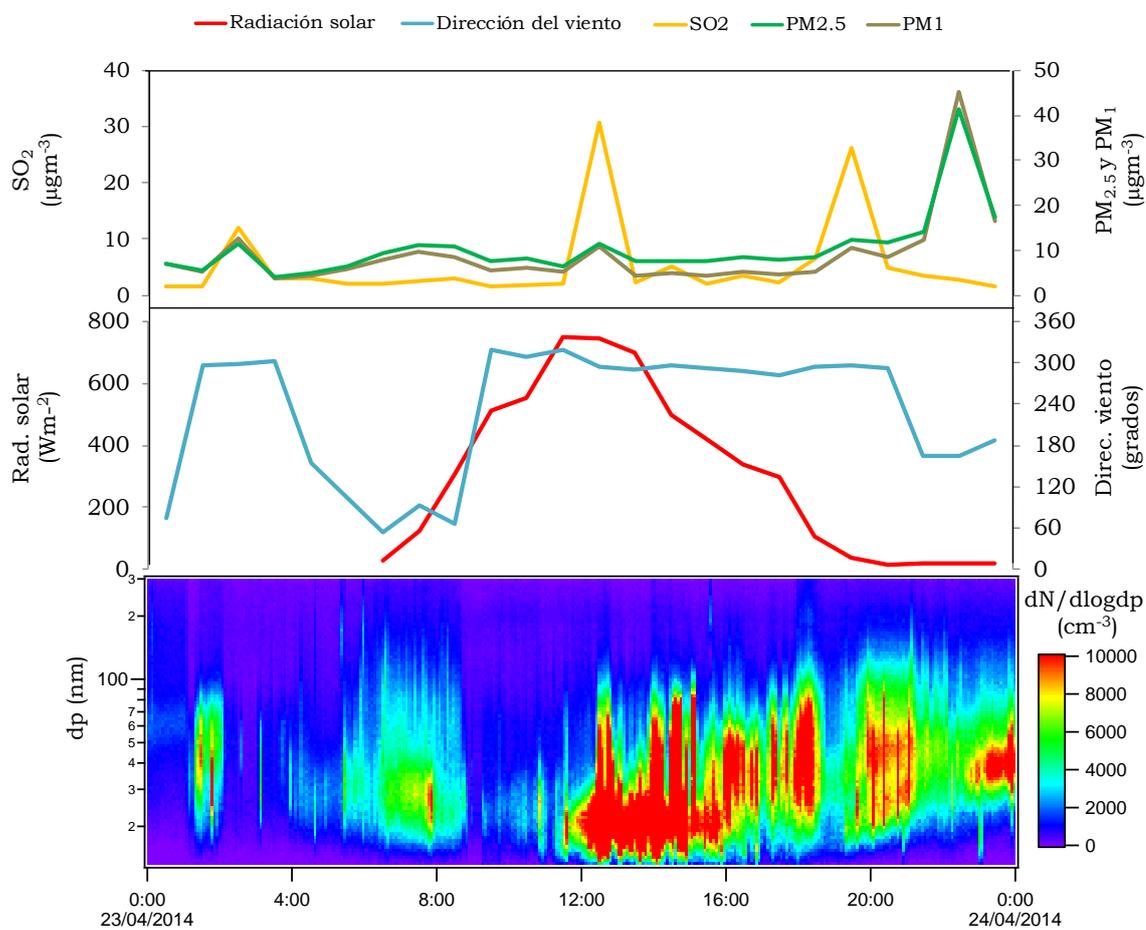


Figura VI-7. Evento de formación de nuevas partículas: Clase II – 23 de abril de 2014

Capítulo VI

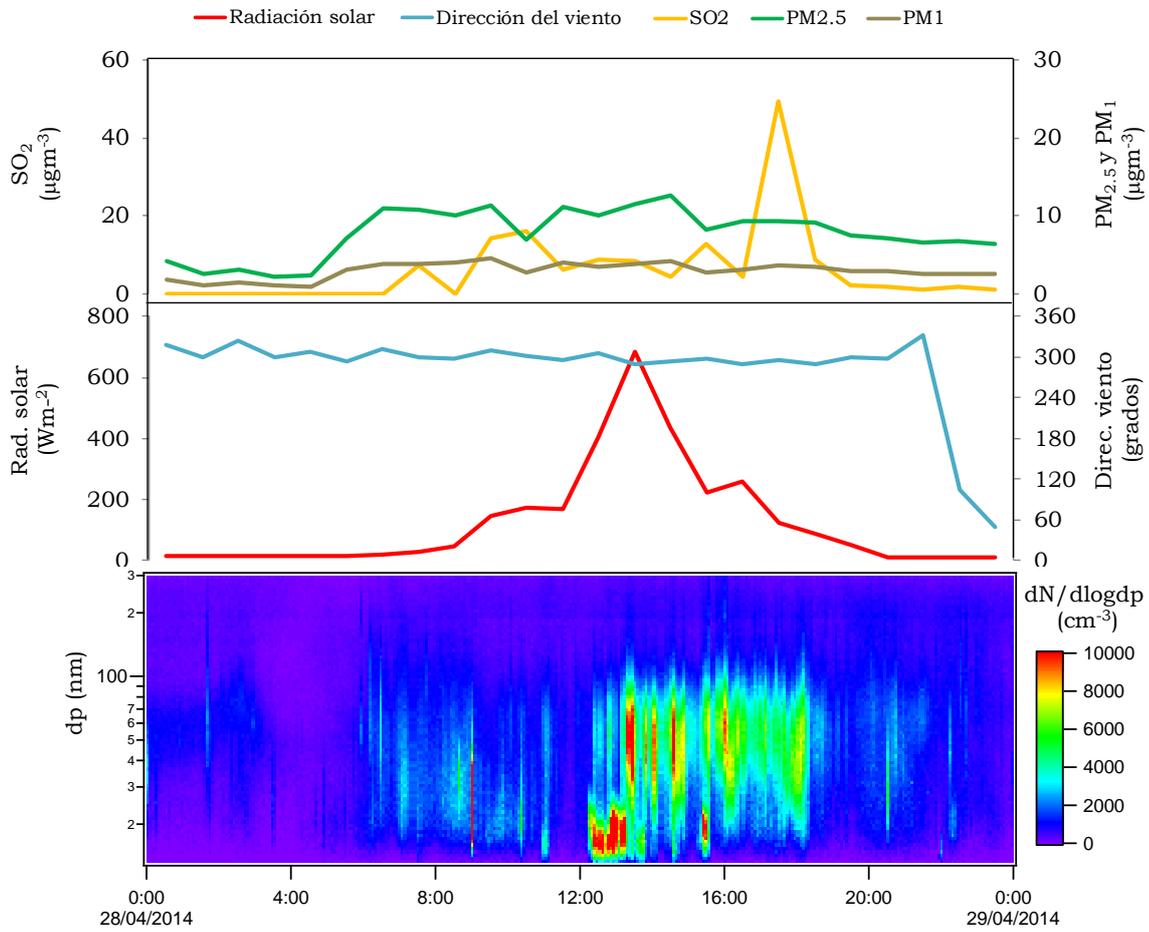


Figura VI-8. Evento de formación de nuevas partículas: Clase II – 28 de abril de 2014

Identificación de eventos de las partículas ultrafinas

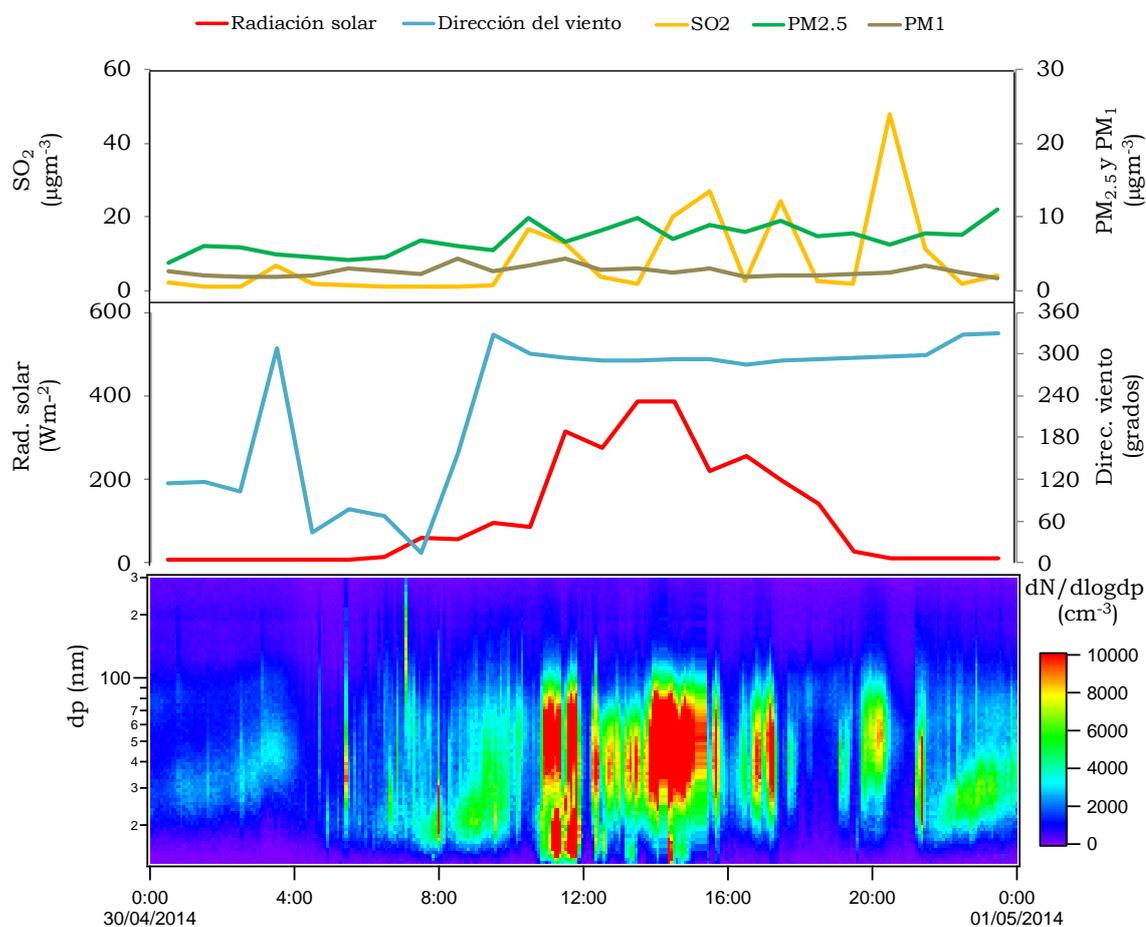


Figura VI-9. Evento de formación de nuevas partículas: Clase II – 30 de abril de 2014

Capítulo VI

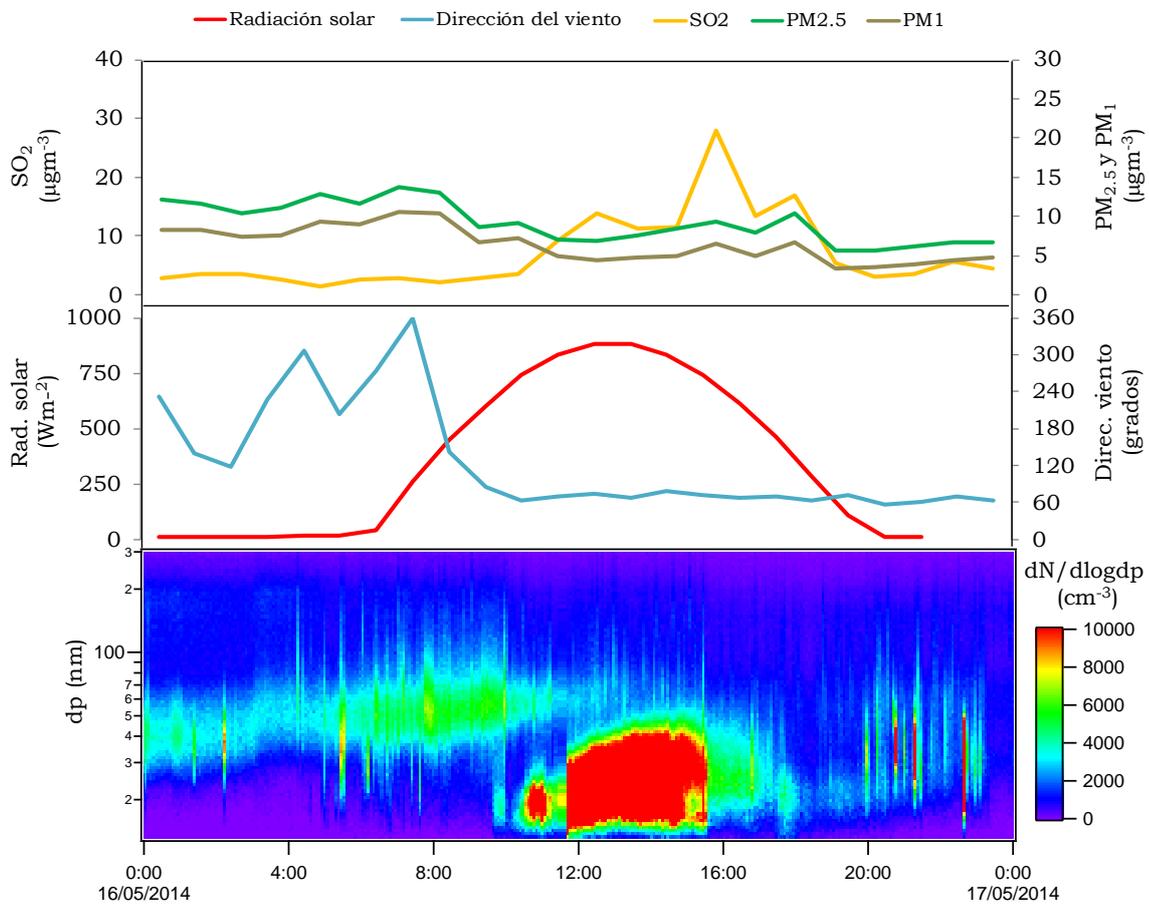


Figura VI-10. Evento de formación de nuevas partículas: Clase II – 16 de mayo de 2014

Identificación de eventos de las partículas ultrafinas

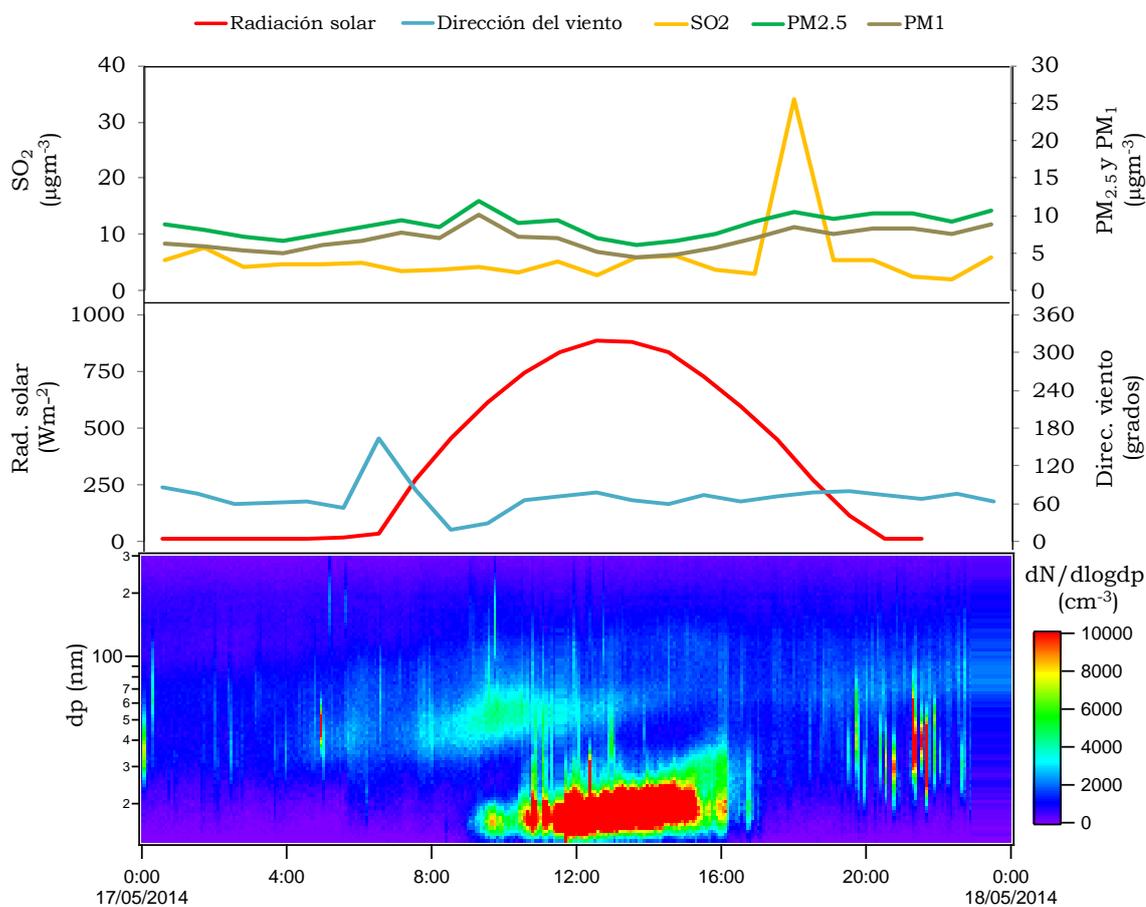


Figura VI-11. Evento de formación de nuevas partículas: Clase II - 17 de mayo de 2014

En los seis eventos identificados se ha observado la aparición de nuevas partículas con tamaños inferiores a 30 nm en las horas centrales del día, a partir de las 12:00 h (UTC). Sin embargo, en las horas posteriores no se ha observado un crecimiento claro de las nuevas partículas formadas como sucedió en el apartado anterior, hecho que determina que se traten de eventos de Clase II.

Además, los eventos identificados tuvieron lugar en condiciones atmosféricas similares: elevada radiación solar, con valores comprendidos entre 700 y 800 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$, y concentraciones de SO_2 entre 5 y 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a la hora de inicio de la formación de las nuevas partículas, a excepción del 23 de abril donde su concentración alcanzó los 40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Además, durante los seis eventos la concentración de $\text{PM}_{2.5}$ presentó valores en torno 5-15 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Respecto al origen de los vientos presentes existe un comportamiento distinto entre los eventos del mes de abril y los que ocurrieron en mayo. Durante los días de abril, a excepción del día 8, los vientos presentes procedieron del sector N, por lo que estuvo presente la brisa marina. No ocurrió así durante los días de mayo y durante el 8 de abril, ya que en estos casos los vientos procedieron del sector NE-E, vientos procedentes del interior.

Por lo tanto, la elevada radiación solar observada, así como la presencia de precursores gaseosos como el SO_2 y bajas concentraciones de particulado atmosférico, favorecieron los procesos de formación de nuevas partículas de Clase II.

VI.2.3 Evento de evaporación o *shrinkage*

El evento de evaporación o *shrinkage* viene definido en Young *et al.* (2013) como el proceso en el que se produce la disminución del tamaño de partícula mediante la conversión partícula-gas con la suficiente duración para ser observado, aproximadamente 2 horas.

En todo el periodo de muestreo solamente se ha identificado un único proceso de este tipo, el que tuvo lugar el 2 de mayo y se muestra en la siguiente Figura VI-12.

Identificación de eventos de las partículas ultrafinas

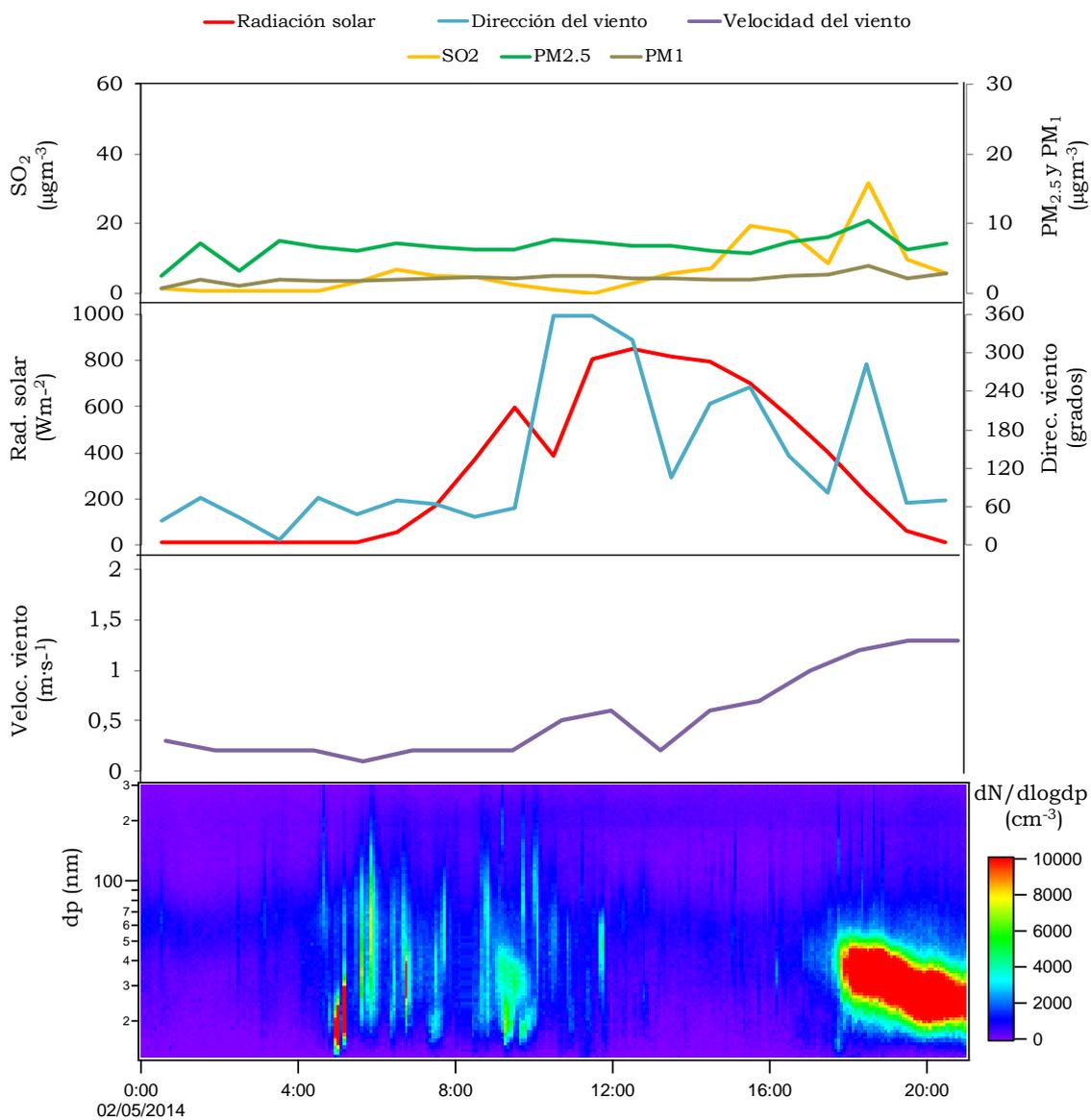


Figura VI-12. Evento de evaporación - 2 de mayo de 2014

En este tipo de eventos son dos las variables que juegan un papel clave para que tengan lugar los procesos de disminución de tamaño de partículas: la naturaleza del aerosol y las condiciones atmosféricas (velocidad del viento, temperatura y actividad fotoquímica) (Alonso-Blanco *et al.*, 2017).

En este caso, la variable determinante para que tuviera lugar la evaporación fue la velocidad del viento. En la figura anterior se puede observar cómo la velocidad del viento aumentó al inicio del evento. De este modo se vio favorecido el proceso de interconversión partícula-gas, dando lugar a una disminución del tamaño de las partículas presentes, desde diámetros aerodinámicos de la moda Aitken (50-30 nm) hasta diámetros de la moda nucleación (30-20 nm).

VI.2.4 Eventos de crecimiento

Otro de los eventos característicos que pueden experimentar las partículas ultrafinas son los procesos de crecimiento. En estos eventos las partículas, mediante procesos de coagulación o condensación, aumentan su tamaño. Nuevamente el ácido sulfúrico es un precursor de este tipo de evento (Kim and Zhang, 2019), así como los compuestos orgánicos volátiles presentes en la atmósfera, bien sean emitidos por fuentes naturales (emisiones biogénicas) o por fuentes antropogénicas (Huang *et al.*, 2019).

A continuación, se muestran tres días en los que tuvieron lugar este tipo de eventos.

Identificación de eventos de las partículas ultrafinas

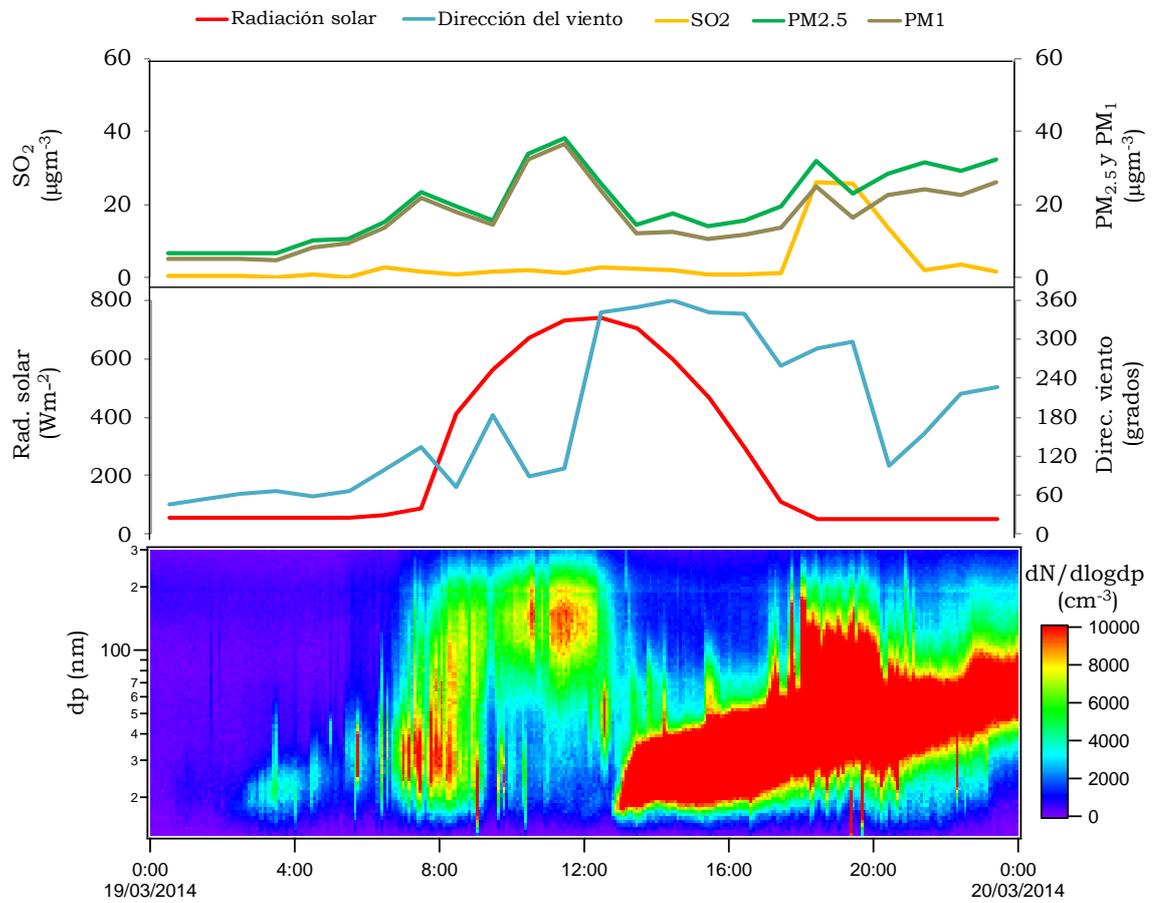


Figura VI-13. Evento de crecimiento - 19 de marzo de 2014

Capítulo VI

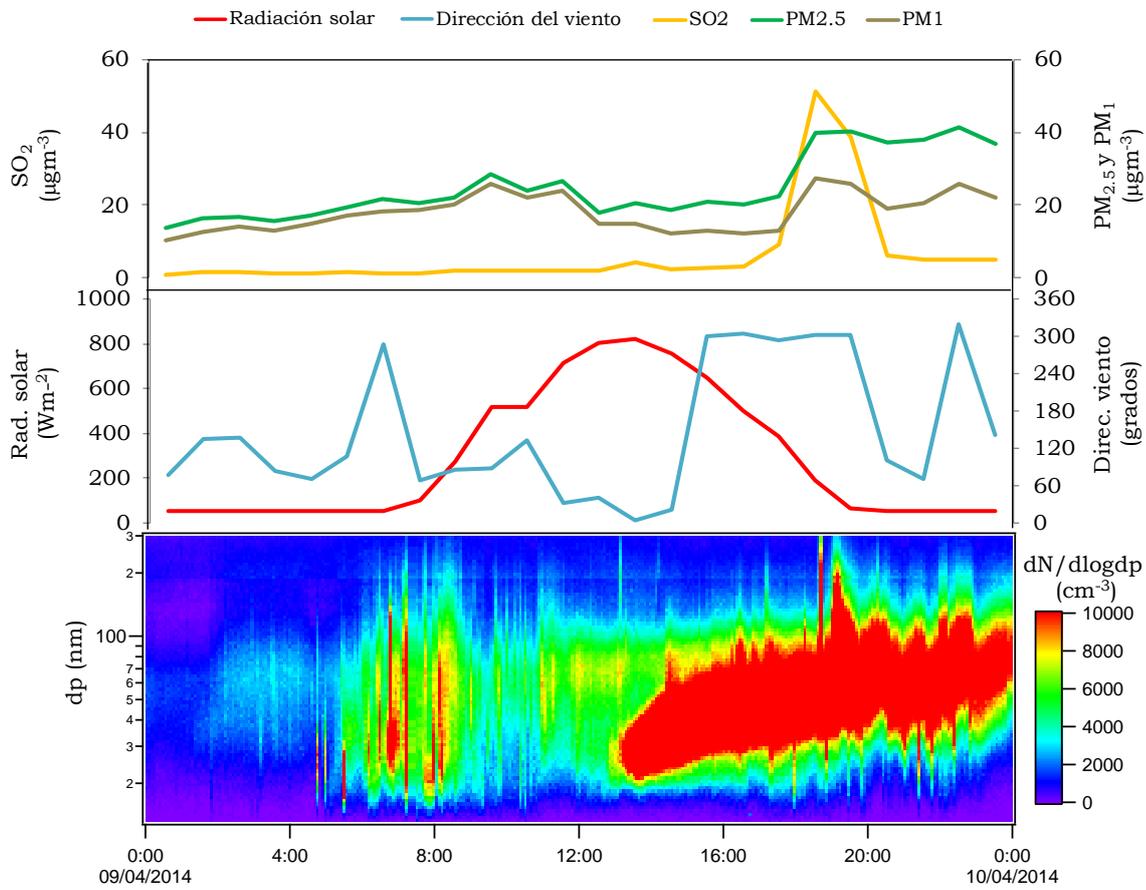


Figura VI-14. Evento de crecimiento - 9 de abril de 2014

Identificación de eventos de las partículas ultrafinas

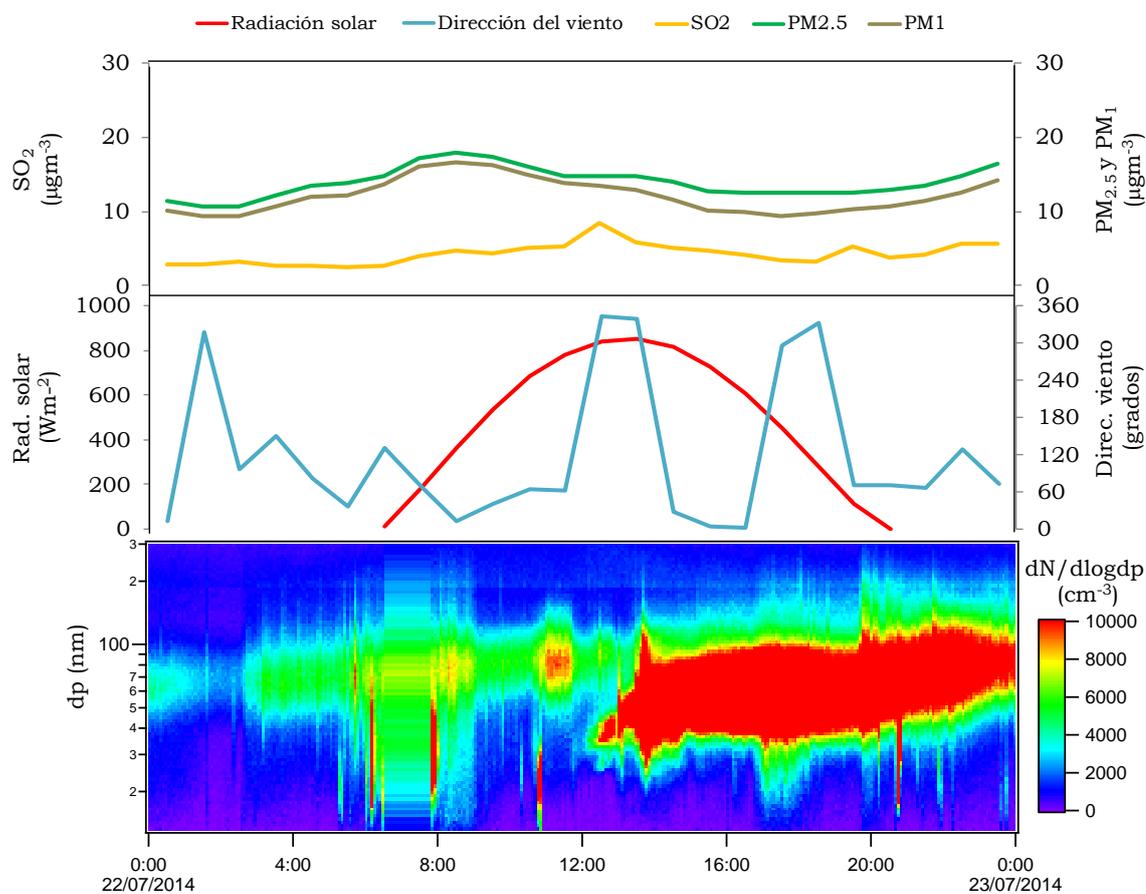


Figura VI-15. Evento de crecimiento - 22 de julio de 2014

Los eventos anteriores se han caracterizado por ser eventos de larga duración. En los tres casos mostrados los procesos de crecimiento comenzaron en torno a las 12:00 h (UTC) y terminaron en torno a las 00:00 h (UTC) del día siguiente.

Capítulo VI

Se puede observar cómo el tamaño inicial de las partículas se encuentra en torno a los 20-40 nm pero transcurrido el tiempo de duración del evento éstas aumentan su tamaño progresivamente hasta alcanzar diámetros aerodinámicos entre 80 y 120 nm correspondientes a la moda Aitken y acumulación, respectivamente.

A diferencia de los eventos de formación de nuevas partículas, la concentración del particulado atmosférico presente es superior, presentando concentraciones entre 15 y 40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante el proceso de crecimiento. La presencia de partículas en la atmósfera favorece la coagulación de éstas para dar lugar a partículas de tamaños superiores (Du *et al.*, 2018) o permiten actuar como núcleos de condensación para que especies gaseosas se depositen sobre su superficie para la formación de partículas de tamaños mayores (Kompalli *et al.*, 2018).

Además, se ha observado la presencia de la brisa marina durante los eventos mostrados. Como se ha comentado en apartados anteriores estos vientos del sector norte favorecen la llegada de precursores gaseosos para que tengan lugar los procesos de formación de nuevas partículas o los de crecimiento. En este caso, el crecimiento de las partículas se debe a la condensación de dichos precursores gaseosos sobre la superficie de las partículas preexistentes.

VI.2.5 Otros eventos

Hasta el momento se han mostrado dos tipos de eventos dentro de los denominados “indefinidos” en la Figura VI-1, un evento de evaporación y los eventos de crecimiento. Sin embargo, la presencia de partículas ultrafinas en la atmósfera puede ser también causada por la emisión directa por fuentes antropogénicas como, por ejemplo: las actividades industriales, el tráfico rodado, etc.

Algunos de los ejemplos observados durante el año 2014 de emisiones de partículas ultrafinas por actividades antropogénicas se muestran a continuación.

En la Figura VI-16, la correspondiente al día 29 de abril, las partículas ultrafinas mayoritarias correspondieron a las modas nucleación y Aitken, observando su presencia

Identificación de eventos de las partículas ultrafinas

a lo largo del día. Los vientos procedieron del sector norte, por lo que la brisa marina estuvo presente. Sin embargo, se ha descartado la nucleación fotoquímica como el proceso de formación de las partículas de la moda nucleación ya que la radiación solar registrada fue baja para que tuviera lugar dicho proceso. Además, se observó el aumento de las concentraciones de SO_2 a diferentes horas de la tarde, por lo que tanto el origen de las partículas ultrafinas como del SO_2 fueron las emisiones antropogénicas.

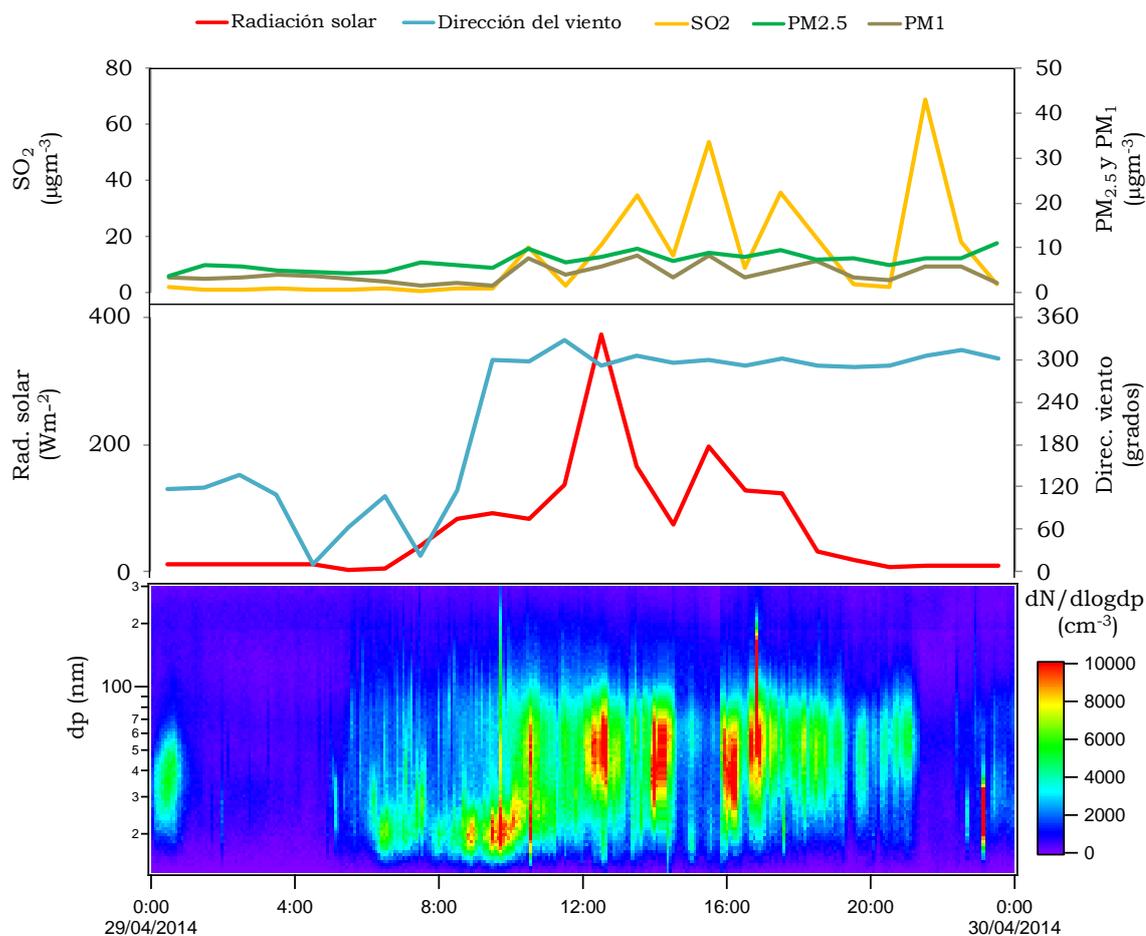


Figura VI-16. Emisiones antropogénicas – 30 de abril de 2014

Capítulo VI

En las tres figuras que se muestran a continuación (Figura V-17, V-18 y V-19) se observan casos similares al anterior. Nuevamente las partículas nucleación y Aitken fueron las mayoritarias y el aumento de la concentración de éstas coincidió con los aumentos también en las concentraciones de SO_2 y de $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1 . Por lo tanto, en este caso la presencia de partículas ultrafinas también se puede atribuir a emisiones antropogénicas.

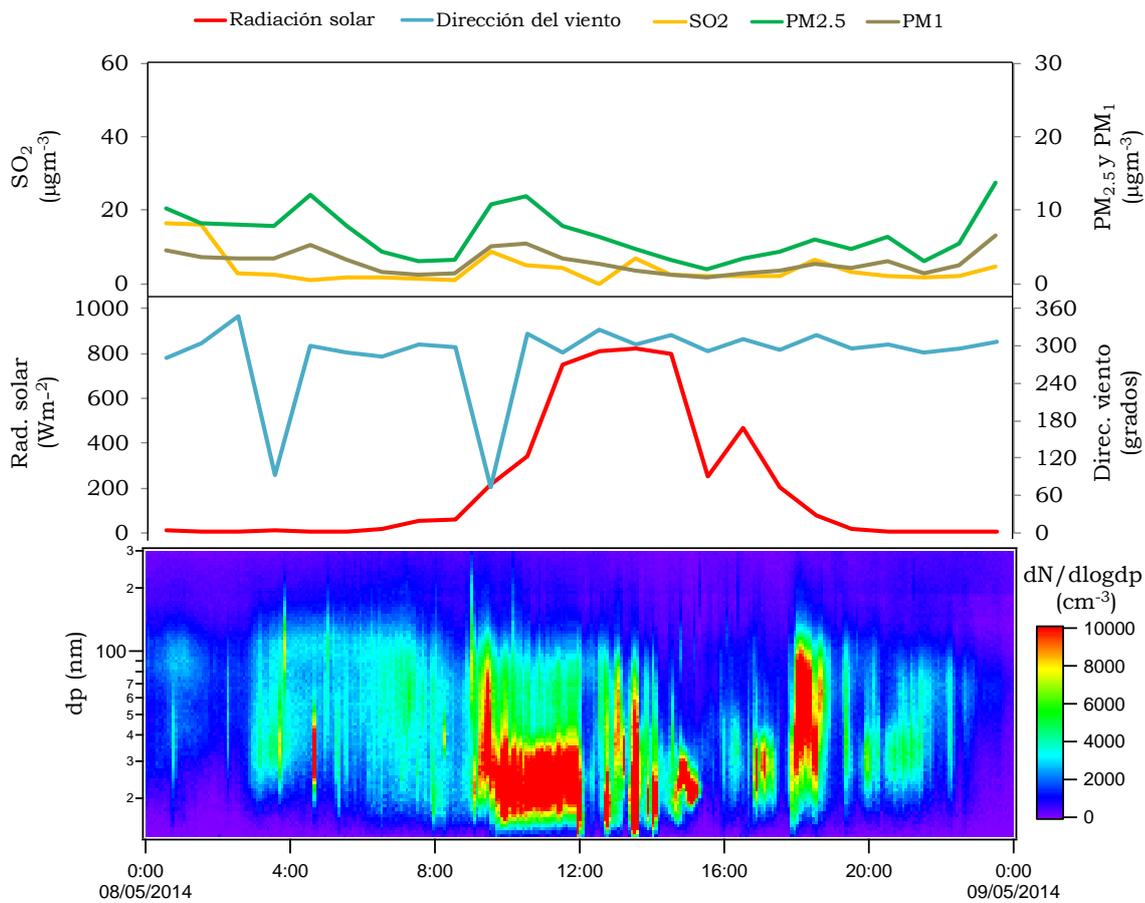


Figura VI-17. Emisiones antropogénicas – 9 de mayo de 2014

Identificación de eventos de las partículas ultrafinas

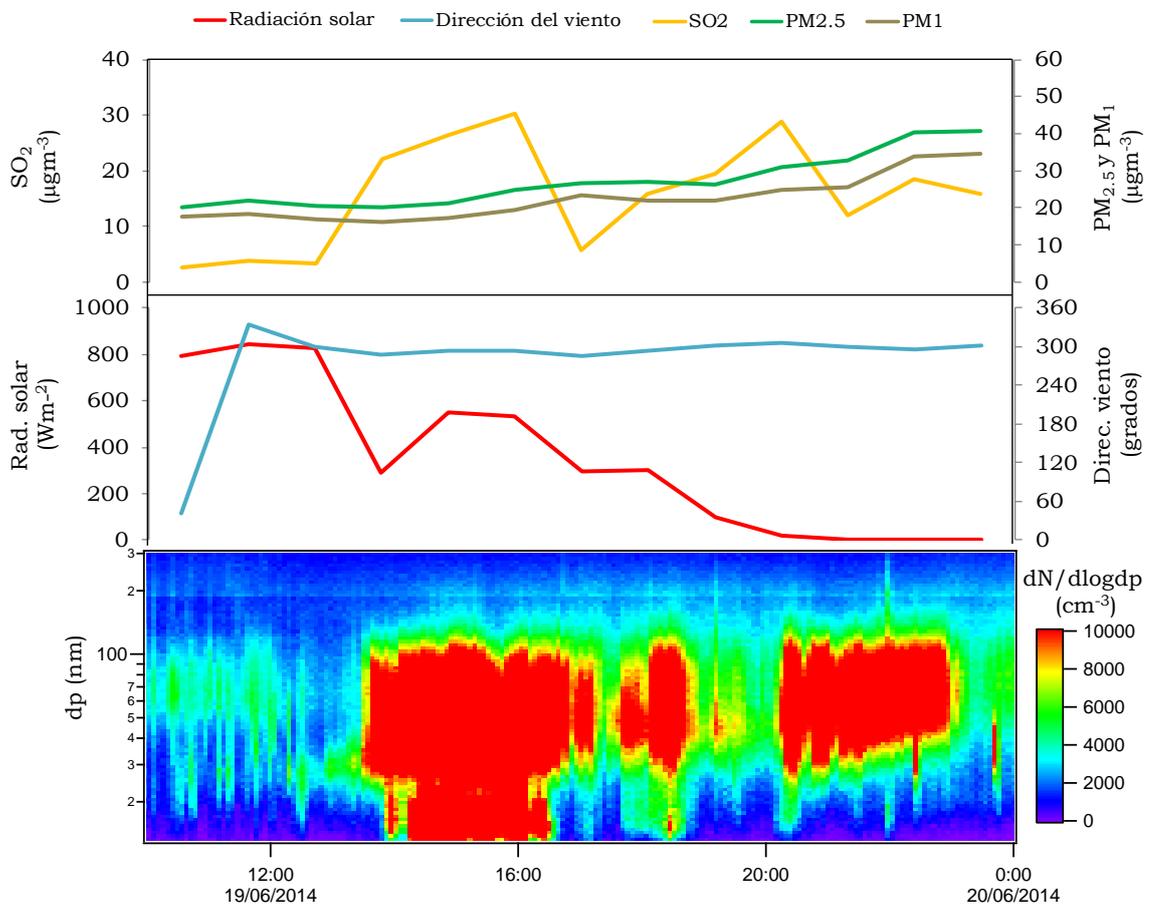


Figura VI-18. Emisiones antropogénicas – 20 de junio de 2014

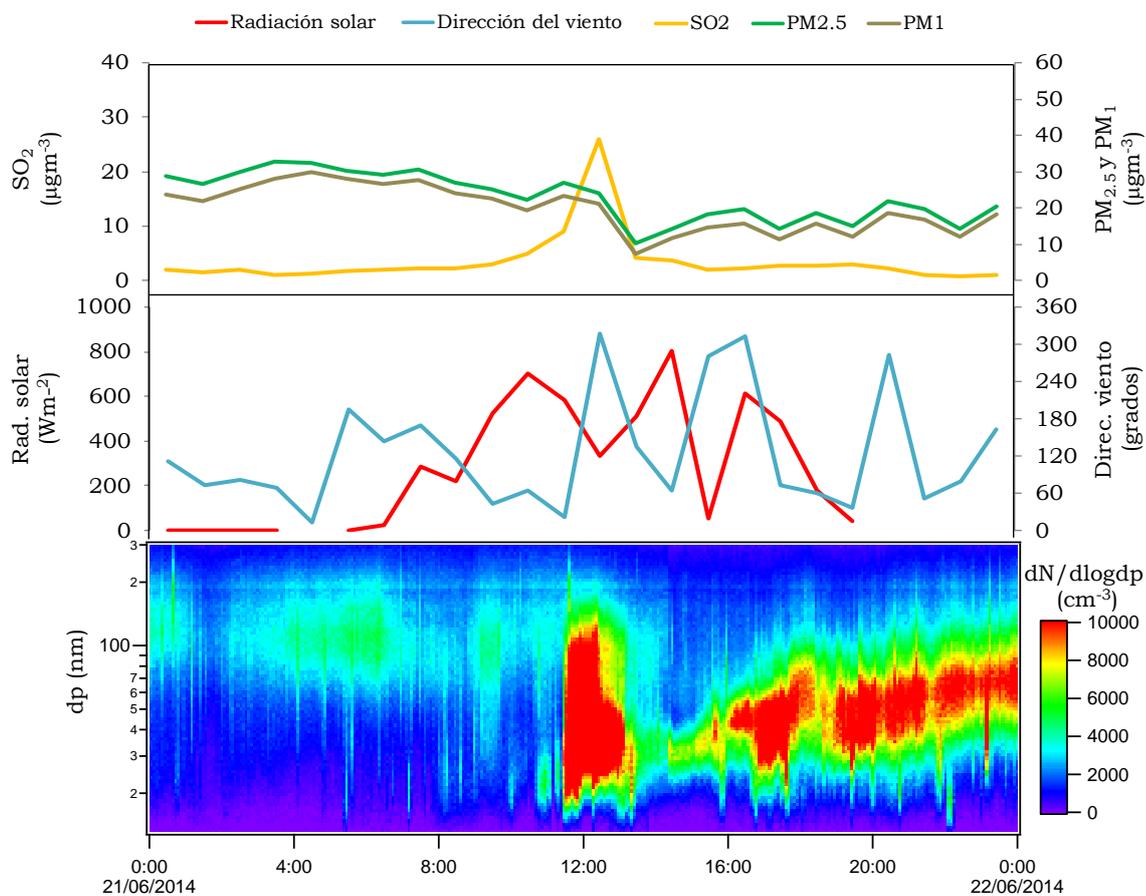


Figura VI-19. Emisiones antropogénicas – 22 de junio de 2014

En la siguiente figura se muestra un ejemplo de evento de quema de biomasa. Dicho evento tuvo lugar entre los días 23 y 24 de junio coincidiendo con la festividad de San Juan.

En estos procesos de quema de biomasa se emiten elevadas concentraciones de compuestos gaseosos y partículas, donde las mayoritarias son las que presentan diámetros aerodinámicos inferiores a 100 nm (Wu *et al.*, 2017).

Identificación de eventos de las partículas ultrafinas

Como se puede observar en la Figura VI-20, la quema de biomasa genera elevadas concentraciones de partículas de las modas Aitken y acumulación. Además, respecto a las concentraciones registradas del particulado atmosférico, tanto de $PM_{2.5}$ como de PM_{1} , se puede observar que se alcanzaron concentraciones máximas en torno a los $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y que las partículas emitidas mayoritarias son de tamaños inferiores a $1 \mu\text{m}$, debido a que la diferencia entre las concentraciones de las dos fracciones granulométricas es mínima.

Por otro lado, las concentraciones de SO_2 presentaron valores inferiores a $4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante todo el evento, registrando los máximos de concentración durante las horas previas al inicio de la celebración, debido a la afluencia del tráfico rodado en la zona.

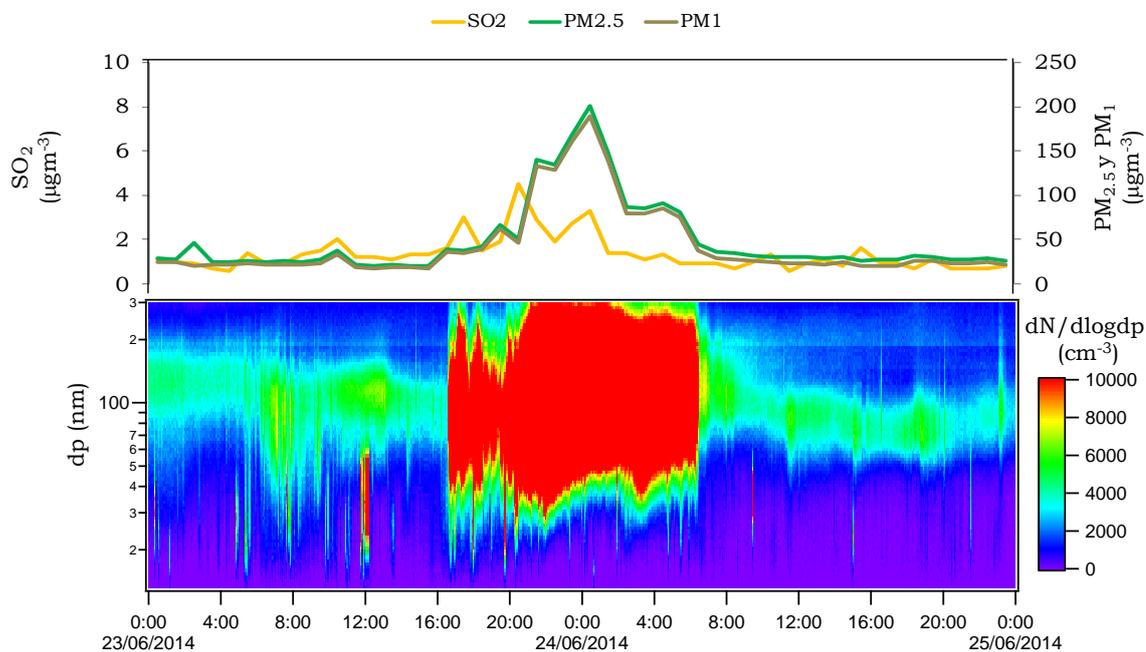


Figura VI-20. Emisiones antropogénicas – 23 y 24 de junio de 2014

Capítulo VI

Por último, se muestran dos días de noviembre que sirven de ejemplo de cómo el tráfico rodado influye en los niveles de partículas ultrafinas. En estos casos que se observa la presencia de las UFP a primera y últimas horas del día, debido a la influencia del tráfico matutino y vespertino en la zona, respectivamente.

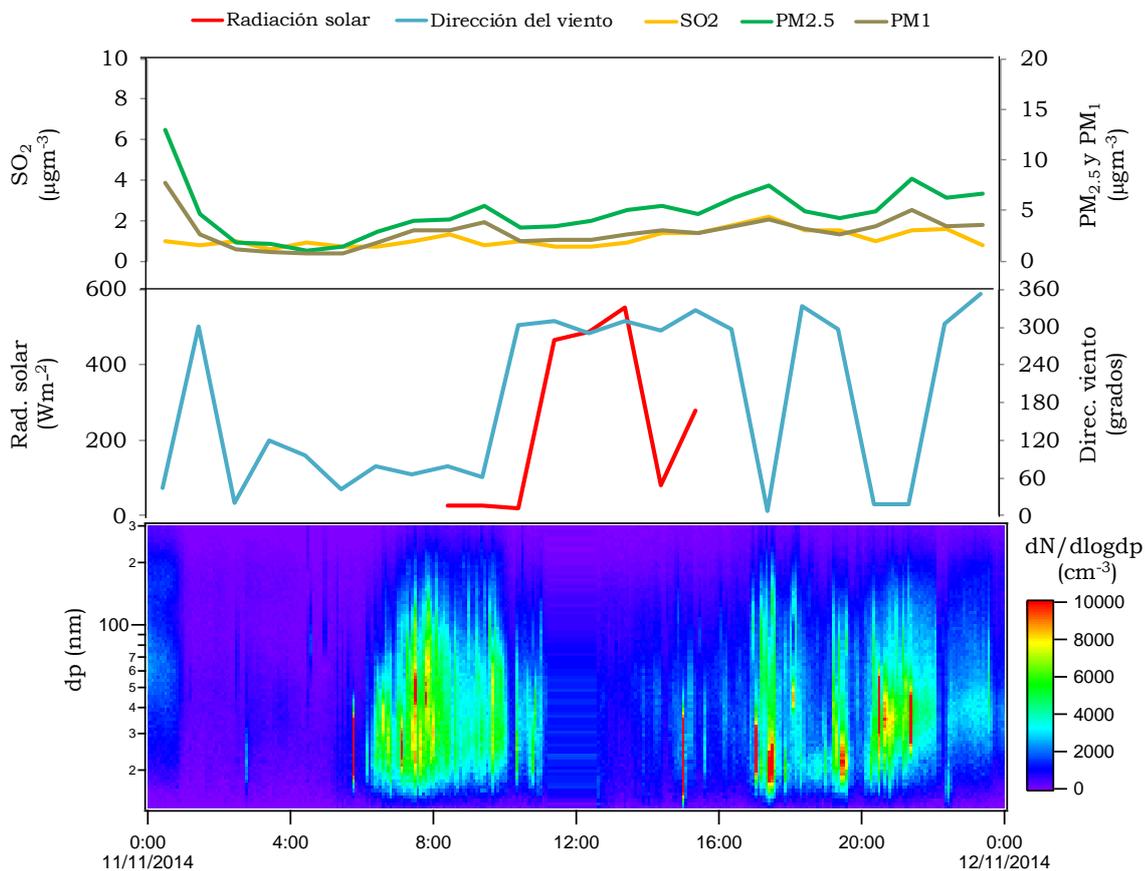


Figura VI-21. Emisiones antropogénicas – 11 de noviembre de 2014

Identificación de eventos de las partículas ultrafinas

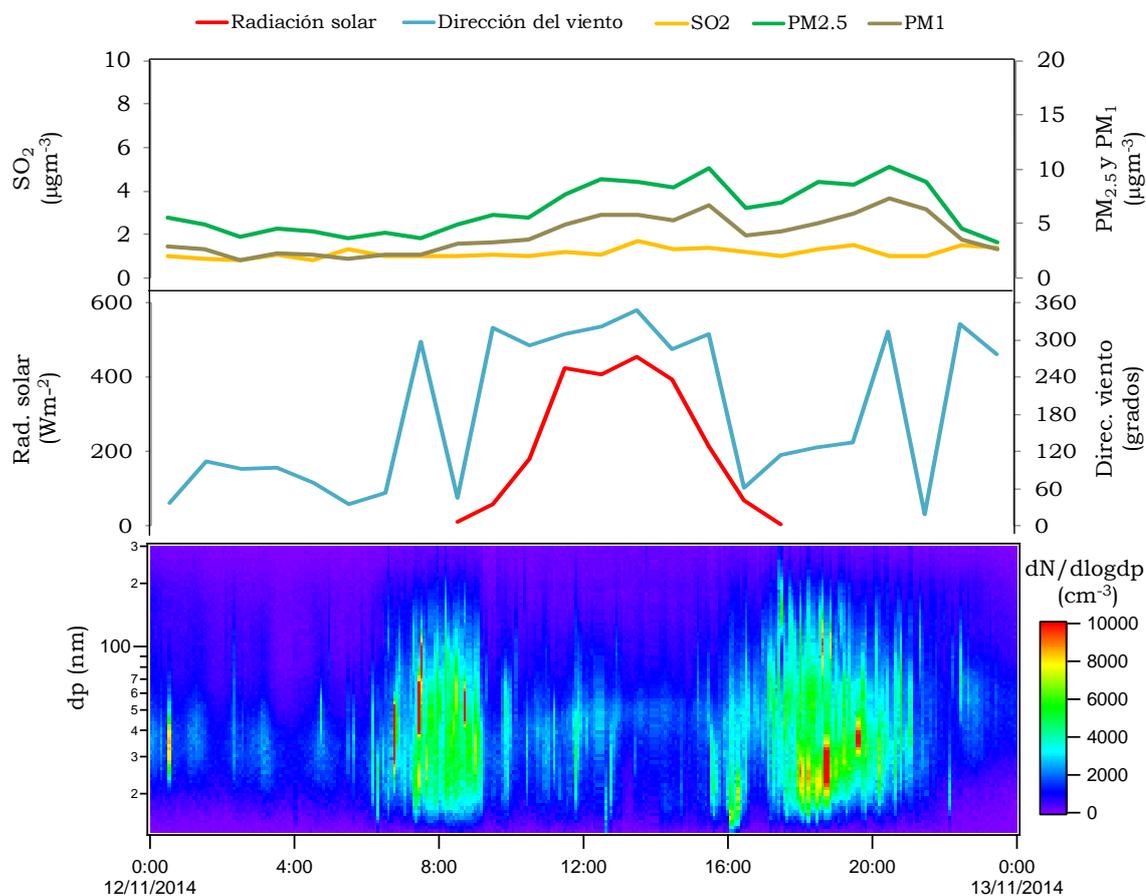


Figura VI-22. Emisiones antropogénicas – 12 de noviembre de 2014

Como se puede observar, las partículas presentan diámetros de partícula comprendidos entre los 20 y los 120 nm, siendo la moda Aitken la mayoritaria. En diversos estudios se ha podido comprobar que las partículas emitidas por los vehículos de motores a gasolina presentan diámetros aerodinámicos entre 30 y 80 nm (Hama *et al.*, 2017).

Un ejemplo similar a lo mostrado en las Figuras VI-21 y VI-22 se muestra en Németh *et al.* (2018) donde llevaron a cabo la identificación de eventos siguiendo nuevamente la metodología establecida por Dal Maso *et al.* (2005). En este estudio observaron la influencia del tráfico rodado por la aparición de partículas de $dp < 25$ nm a primeras y últimas horas del día, tal y como se acaba de describir en este capítulo.

Por otro lado, en Wang *et al.* (2018) se observó la influencia de los vehículos diésel en la formación de nuevas partículas de las modas nucleación y Aitken. En este caso comprobaron cómo tras la emisión de precursores gaseosos éstos son capaces de llevar a cabo el proceso de transformación gas-partícula al entrar en contacto con el aire ambiente a menor temperatura (Rahman *et al.*, 2017).

Así, han sido un total de cinco tipos de procesos identificados a lo largo del año 2014: eventos de nucleación de nuevas partículas (Clase I y Clase II), evaporación, crecimientos de partículas y emisiones antropogénicas dentro de los denominados como eventos “indefinidos”.

La presencia de SO_2 ha jugado un papel clave en los eventos anteriores, especialmente durante los eventos de formación de nuevas partículas ya que se ha identificado como el precursor de tales procesos junto con la elevada radiación solar y las bajas concentraciones de particulado atmosférico, favorecido por la presencia de la brisa marina en la zona.

VI.3. BIBLIOGRAFÍA

- Agudelo-Castañeda, D. M., Teixeira, E. C., Braga, M., Rolim, S. B. A., Silva, L. F. O., Beddows, D. C. S., Harrison, R. M. and Querol, X. (2019) 'Cluster analysis of urban ultrafine particles size distributions', *Atmospheric Pollution Research*, 10(1), pp. 45-52.
- Alonso-Blanco, E., Gómez-Moreno, F. J., Artíñano, B., Iglesias-Samitier, S., Juncal-Bello, V., Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., Pérez, N., Brines, M., Alastuey, A., García, M. I., Rodríguez, S., Sorribas, M., Águila, A. d., Titos, G., Lyamani, H. and Alados-Arboledas, L. (2018) 'Temporal and spatial variability of atmospheric particle number size distributions across Spain', *Atmospheric Environment*, 190, pp. 146-160.
- Alonso-Blanco, E., Gómez-Moreno, F. J., Núñez, L., Pujadas, M., Cusack, M. and Artíñano, B. (2017) 'Aerosol particle shrinkage event phenomenology in a South European suburban area during 2009–2015', *Atmospheric Environment*, 160, pp. 154-164.
- Bousiotis, D., Dall'Osto, M., Beddows, D. C. S., Pope, F. D. and Harrison, R. M. (2019) 'Analysis of new particle formation (NPF) events at nearby rural, urban background and urban roadside sites', *Atmos. Chem. Phys.*, 19(8), pp. 5679-5694.
- Bullard, R. L., Singh, A., Anderson, S. M., Lehmann, C. M. B. and Stanier, C. O. (2017) '10-Month characterization of the aerosol number size distribution and related air quality and meteorology at the Bondville, IL Midwestern background site', *Atmospheric Environment*, 154, pp. 348-361.
- Bzdek, B. R., Zordan, C. A., Pennington, M. R., Luther, G. W. and Johnston, M. V. (2012) 'Quantitative Assessment of the Sulfuric Acid Contribution to New Particle Growth', *Environmental Science & Technology*, 46(8), pp. 4365-4373.
- Carnerero, C., Pérez, N., Reche, C., Ealo, M., Titos, G., Lee, H. K., Eun, H. R., Park, Y. H., Dada, L., Paasonen, P., Kerminen, V. M., Mantilla, E., Escudero, M., Gómez-Moreno, F. J., Alonso-Blanco, E., Coz, E., Saiz-Lopez, A., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Beddows, D. C. S., Harrison, R. M., Petäjä, T., Kulmala, M., Ahn, K. H., Alastuey, A. and Querol, X. (2018) 'Vertical and horizontal distribution of regional new particle formation events in Madrid', *Atmos. Chem. Phys.*, 18(22), pp. 16601-16618.
- Cheung, H. C., Morawska, L. and Ristovski, Z. D. (2011) 'Observation of new particle formation in subtropical urban environment', *Atmos. Chem. Phys.*, 11(8), pp. 3823-3833.

- Collins, D. B., Burkart, J., Chang, R. Y. W., Lizotte, M., Boivin-Rioux, A., Blais, M., Mungall, E. L., Boyer, M., Irish, V. E., Massé, G., Kunkel, D., Tremblay, J. É., Papakyriakou, T., Bertram, A. K., Bozem, H., Gosselin, M., Lévasseur, M. and Abbatt, J. P. D. (2017) 'Frequent ultrafine particle formation and growth in Canadian Arctic marine and coastal environments', *Atmos. Chem. Phys.*, 17(21), pp. 13119-13138.
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P. P. and Lehtinen, K. E. J. (2005) 'Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: Eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland', *Boreal Environment Research*, 10(5), pp. 323-336.
- Du, P., Gui, H., Zhang, J., Liu, J., Yu, T., Wang, J., Cheng, Y. and Shi, Z. (2018) 'Number size distribution of atmospheric particles in a suburban Beijing in the summer and winter of 2015', *Atmospheric Environment*, 186, pp. 32-44.
- Hama, S. M. L., Cordell, R. L., Kos, G. P. A., Weijers, E. P. and Monks, P. S. (2017) 'Sub-micron particle number size distribution characteristics at two urban locations in Leicester', *Atmospheric Research*, 194, pp. 1-16.
- Huang, W., Saathoff, H., Shen, X., Ramisetty, R., Leisner, T. and Mohr, C. (2019) 'Chemical Characterization of Highly Functionalized Organonitrates Contributing to Night-Time Organic Aerosol Mass Loadings and Particle Growth', *Environmental Science & Technology*, 53(3), pp. 1165-1174.
- Kerminen, V.-M., Chen, X., Vakkari, V., Petäjä, T., Kulmala, M. and Bianchi, F. (2018) 'Atmospheric new particle formation and growth: review of field observations', *Environmental Research Letters*, 13(10), pp. 103003.
- Kim, H. and Zhang, Q. (2019) 'Chemistry of new particle growth during springtime in the Seoul metropolitan area, Korea', *Chemosphere*, 225, pp. 713-722.
- Kompalli, S. K., Babu, S. S., Udayasoorian, C. and Jayabalakrishnan, R. M. (2018) 'Role of anthropogenic emissions and meteorology on ultrafine particle bursts over a high altitude site in Western Ghats during pre-monsoon', *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 179, pp. 378-388.
- Kopanakis, I., Chatoutsidou, S. E., Glytsos, T. and Lazaridis, M. (2018) 'Impact from local sources and variability of fine particle number concentration in a coastal sub-urban site', *Atmospheric Research*, 213, pp. 136-148.
- Leena, P. P., Anil Kumar, V., Dani, K. K., Sombawne, S. M., Murugavel, P. and Pandithurai, G. (2017) 'Evidence of new particle formation during post monsoon season over a high-altitude site of the Western Ghats, India', *Toxicological & Environmental Chemistry*, 99(4), pp. 652-664.

- Németh, Z., Rosati, B., Žíková, N., Salma, I., Bozó, L., Dameto de España, C., Schwarz, J., Ždímal, V. and Wonaschütz, A. (2018) 'Comparison of atmospheric new particle formation events in three Central European cities', *Atmospheric Environment*, 178, pp. 191-197.
- Peng, Y., Liu, X., Dai, J., Wang, Z., Dong, Z., Dong, Y., Chen, C., Li, X., Zhao, N. and Fan, C. (2017) 'Aerosol size distribution and new particle formation events in the suburb of Xi'an, northwest China', *Atmospheric Environment*, 153, pp. 194-205.
- Qi, X., Ding, A., Roldin, P., Xu, Z., Zhou, P., Sarnela, N., Nie, W., Huang, X., Rusanen, A., Ehn, M., Rissanen, M. P., Petäjä, T., Kulmala, M. and Boy, M. (2018) 'Modelling studies of HOMs and their contributions to new particle formation and growth: comparison of boreal forest in Finland and a polluted environment in China', *Atmos. Chem. Phys.*, 18(16), pp. 11779-11791.
- Rahman, M. M., Mazaheri, M., Clifford, S. and Morawska, L. (2017) 'Estimate of main local sources to ambient ultrafine particle number concentrations in an urban area', *Atmospheric Research*, 194, pp. 178-189.
- Saha, P. K., Robinson, E. S., Shah, R. U., Zimmerman, N., Apte, J. S., Robinson, A. L. and Presto, A. A. (2018) 'Reduced Ultrafine Particle Concentration in Urban Air: Changes in Nucleation and Anthropogenic Emissions', *Environmental Science & Technology*, 52(12), pp. 6798-6806.
- von Bismarck-Osten, C., Birmili, W., Ketzel, M., Massling, A., Petäjä, T. and Weber, S. (2013) 'Characterization of parameters influencing the spatio-temporal variability of urban particle number size distributions in four European cities', *Atmospheric Environment*, 77, pp. 415-429.
- Wang, J. M., Jeong, C.-H., Zimmerman, N., Healy, R. M. and Evans, G. J. (2018) 'Real world vehicle fleet emission factors: Seasonal and diurnal variations in traffic related air pollutants', *Atmospheric Environment*, 184, pp. 77-86.
- Wang, Z. B., Hu, M., Pei, X. Y., Zhang, R. Y., Paasonen, P., Zheng, J., Yue, D. L., Wu, Z. J., Boy, M. and Wiedensohler, A. (2015) 'Connection of organics to atmospheric new particle formation and growth at an urban site of Beijing', *Atmospheric Environment*, 103, pp. 7-17.
- Wu, Z., Hu, M., Liu, S., Wehner, B., Bauer, S., Maßling, A., Wiedensohler, A., Petäjä, T., Dal Maso, M. and Kulmala, M. (2007) 'New particle formation in Beijing, China: Statistical analysis of a 1-year data set', *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D9).
- Wu, Z., Zheng, J., Wang, Y., Shang, D., Du, Z., Zhang, Y. and Hu, M. (2017) 'Chemical and physical properties of biomass burning aerosols and their CCN activity: A case study in Beijing, China', *Science of The Total Environment*, 579, pp. 1260-1268.

Capítulo VI

Young, L. H., Lee, S. H., Kanawade, V. P., Hsiao, T. C., Lee, Y. L., Hwang, B. F., Liou, Y. J., Hsu, H. T. and Tsai, P. J. (2013) 'New particle growth and shrinkage observed in subtropical environments', *Atmos. Chem. Phys.*, 13(2), pp. 547-564.

**Capítulo VII. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL PM₁₀ Y
SU CORRELACIÓN CON LAS PARTÍCULAS
ULTRAFINAS (UFP)**

PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES A CONGRESOS

Iglesias-Samitier, S., Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S. and Prada-Rodríguez, D. (2015) 'Ultrafine particles, ^{13}C , trace elements and ionic water soluble species in PM_{10} in a suburban area of Galicia, NW Spain', European Aerosol Conference, Milano (Italy), 6-11 September, 2015, Póster.

Fernández-Amado, M., Prieto-Blanco, M. C., López-Mahía, P., Piñeiro-Iglesias, M., Muniategui-Lorenzo, S., Iglesias-Samitier, S., Alves, C. A., Custódio, D., Esteves, V. and Nunes, T. (2018) 'Interrelationships between major components of PM_{10} and sub-micron particles: Influence of Atlantic air masses', *Atmospheric Research*, 212, pp. 64-76.

ÍNDICE

VII.1. Introducción	195
VII.2. Parte experimental	197
VII.3. Niveles de contaminantes y UFP en el área bajo estudio	199
VII.3.1. Concentraciones de PM ₁₀ , TC, EC, OC y WSOC	204
VII.3.2. Concentraciones de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$	207
VII.3.3. Concentraciones de Ba, Cu, Sb, Zn y elementos mayoritarios	208
VII.3.4. Concentraciones de UFP.....	211
VII.4. Influencia del origen de las masas de aire en la composición del aerosol atmosférico	212
VII.4.1. Composición del PM ₁₀ según el origen de las masas de aire	213
VII.4.2 Niveles de UFP según el origen de las masas de aire.....	218
VII.5. Correlaciones entre las UFP, las variables meteorológicas y los contaminantes atmosféricos	223
VII.6. Estudio de contribución de fuentes.....	231
VII.7. Bibliografía	241

VII.1. INTRODUCCIÓN

El aerosol atmosférico está compuesto por una amplia variedad de partículas tanto en tamaño como en composición. Hasta el momento se ha hablado y se han discutido resultados de las fracciones granulométricas más pequeñas, las UFP, sin embargo, existen otros métodos de muestreo, como se comentó en el Capítulo IV - Metodología, que permiten recoger el material particulado presente de mayor tamaño, como es el PM₁₀, que engloba a todas las partículas que presentan diámetros aerodinámicos de partícula inferiores a 10 µm. Su muestreo permite tanto su cuantificación en masa (µg·m⁻³) como su caracterización química al emplear diversos métodos analíticos para determinar su composición.

A pesar de que las partículas ultrafinas son las mayoritarias en número de partícula, en términos de calidad del aire en la legislación vigente (RD 102/2011 y RD 39/2017) no se recogen valores límite de ellas, pero sí de PM₁₀ y PM_{2,5}. Dichas fracciones granulométricas están reguladas en cuanto a valores límite expresados en µg·m⁻³ de aire muestreado tal y como se muestran en la siguiente Tabla VII-1.

Tabla VII-1. Valores límite para PM₁₀ y PM_{2,5} según el RD 102/2011

	Período de promedio	Valor límite PM₁₀	Valor límite PM_{2,5}
Valor límite diario	24 horas	50 µg·m ⁻³ , que no podrán superarse en más de 35 ocasiones por año	-
Valor límite anual	1 año civil	40 µg·m ⁻³	25 µg·m ³ 20 µg·m ³ (a 01/01/2020)

De este modo, el estudio de los niveles diarios de partículas ultrafinas correlacionados con las concentraciones de PM₁₀, así como con la caracterización química de éste, permitirá tener una base de datos que se podría emplear para futuros estudios sobre los criterios de evaluación de la calidad del aire y como consecuencia, para futuras legislaciones en términos de calidad del aire y protección de la salud y del medio ambiente.

Capítulo VII

Se llevó a cabo el muestreo diario de PM₁₀ en el Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) durante cuatro campañas entre abril de 2014 y enero de 2015:

- Campaña 1 (primavera):
23/04/2014 al 01/06/2014
- Campaña 2 (verano):
31/07/2014 al 07/09/2014
- Campaña 3 (otoño):
11/11/2014 al 18/12/2014
- Campaña 4 (invierno):
19/12/2014 al 29/01/2015

Se recogieron un total de 140 filtros de PM₁₀ para su determinación gravimétrica y caracterización química, que permitió conocer el contenido en: metales traza, TC (carbono total), EC (carbono elemental), OC (carbono orgánico), WSOC (carbono orgánico soluble en agua), C, H, N, S, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, aniones (Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-}) y cationes (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}). Con los resultados anteriores obtenidos se llevaron a cabo una serie de determinaciones indirectas (Amato *et al.*, 2016; Fernández-Amado *et al.*, 2018) que se indican a continuación:

Sea salt (ss) o Aerosol marino = $\text{ssNa} + \text{ssMg} + \text{ssK} + \text{ssCa} + \text{ssSO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$, donde:

$$\text{ssNa} = \text{Na} - (0,348 \cdot \text{Al})$$

$$\text{ssMg} = 0,119 \cdot \text{ssNa}$$

$$\text{ssK} = 0,037 \cdot \text{ssNa}$$

$$\text{ssCa} = 0,038 \cdot \text{ssNa}$$

$$\text{ssSO}_4^{2-} = 0,253 \cdot \text{ssNa}$$

Además, X no marino = $\text{nssX} = \text{X}_{\text{Total}} - \text{ssX}$, donde X= Na, Mg, K, Ca

Materia mineral = $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{nssCa} + \text{nssMg} + \text{CO}_3^{2-} + 1,42 \cdot \text{Fe} + 1,2 \cdot \text{nssK} + 1,94 \cdot \text{Ti}$,
donde:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Al} / 0,53$$

$$\text{SiO}_2 = 3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$\text{CO}_3^{2-} = 1,5 \cdot \text{Ca} + 2,5 \cdot \text{Mg}$$

CIS (Compuestos Inorgánicos Secundarios) = $\text{SO}_4^{2-} \text{ no marino} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$, donde:

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ no marino} = \text{nssSO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-} - \text{ssSO}_4^{2-}$$

Elementos traza = $\sum [\text{As}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ce}, \text{Cu}, \text{Hg}, \text{La}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Pb}, \text{Rb}, \text{Sb}, \text{Se}, \text{Sn}, \text{Sr}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Zn}]$

Los resultados obtenidos de la caracterización química se interrelacionarán con las concentraciones diarias de las UFP medidas en el punto de muestreo para establecer las posibles correlaciones que existan, así como gases contaminantes (SO₂ y NO_x) y variables meteorológicas (dirección del viento, humedad, temperatura y radiación solar), teniendo en cuenta tanto los periodos de muestreo como los orígenes de las masas de aire.

VII.2. PARTE EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el muestreo de la fracción PM₁₀ del particulado atmosférico se empleó un muestreador automático de alto volumen, el Digitel DHA-80 (Digitel Elektronik AG, Hegnau, Suiza) y filtros de fibra de cuarzo (diámetro = 150 mm, MK360 Munktell, Falun, Suecia). Se recogieron muestras diarias con un tiempo de muestreo de 24 h. Posteriormente, la determinación gravimétrica del PM₁₀ se llevó a cabo siguiendo la Norma UNE 12341 (2014) y las muestras se almacenaron bajo condiciones de humedad y temperatura controladas, 50 ± 5% y 20 ± 1°C respectivamente.

Para la caracterización química de las muestras de PM₁₀ se llevaron a cabo diferentes métodos analíticos en función de los analitos a cuantificar y que se indican a continuación.

La determinación analítica de los metales (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, La, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V y Zn) se llevó a cabo mediante el empleo del ICP-MS Thermo X-series 2 (Thermo, Waltham, MA, USA), previa digestión ácida de las muestras (Moreda-Piñeiro *et al.*, 2014). Para ello cada porción de filtro se introduce en una bomba de PFA (perfluoroalcóxido, Teflón™), a la que se adicionan 2,5 ml de HNO₃ al 65% (MERK, Darmstadt, Alemania) y 5 ml de HF al 48% (Baker, Phillipsburg, PA, USA). A continuación, se mantienen en la estufa a 90°C durante al menos 8 horas. Seguidamente, las bombas de PFA se enfrían y posteriormente el extracto ácido se lleva a sequedad en una placa calefactora a 230°C tras la adición de 2,5 ml de HClO₄ al 70% (MERCK, Darmstadt, Alemania) y 1 ml al HNO₃ 65%. El residuo sólido

obtenido se disuelve en 1,25 ml de HNO₃ al 65% completando hasta un volumen final de 25 ml con agua Milli-Q (resistividad específica=18 MΩ·cm⁻¹).

El análisis elemental (C, H, N y S) se llevó a cabo mediante la medida directa en los filtros al emplear el analizador ThermoQuest Flash EA 1112 y los isótopos ¹³C y ¹⁵N mediante espectrometría de masas de relaciones isotópicas (IRMS) Thermo Finnigan Delta Plus (Thermo, Waltham, MA, USA) (Duarte *et al.*, 2019).

Las determinaciones analíticas de las fracciones carbonosas, así como la fracción soluble del carbono orgánico se llevaron a cabo por los métodos descritos en Pio *et al.* (2011) y en Fernández-Amado *et al.* (2018).

El contenido en carbono orgánico y elemental (OC y EC) se determinó mediante un método térmico-óptico desarrollado por la Universidad de Aveiro. El sistema está compuesto por un tubo de cuarzo en el que se diferencian dos zonas de temperatura controlada, un láser pulsado y un analizador de CO₂ con sensor de infrarrojo no dispersivo (NDIR, *Non Dispersive Infrared Detector*). Una alícuota del filtro se coloca en posición vertical en el interior del tubo de cuarzo y en la primera etapa se produce un aumento de la temperatura hasta 600°C en atmósfera inerte (N₂), que permite liberar la fracción orgánica y por consecuencia la cuantificación del OC. A continuación, se incrementa la temperatura hasta 850°C en atmósfera de O₂ al 4% para la oxidación del carbono presente a CO₂ para cuantificarlo en el NDIR y obtener la concentración de EC (Pio *et al.* 2011; Alves *et al.*, 2018).

La determinación del WSOC se realiza sobre las porciones de filtro seleccionadas y se extraen con 10 ml de agua Milli-Q en ultrasonidos durante 20 minutos. Transcurrido este tiempo los extractos obtenidos se filtran a través de filtros PVDF (Polifluoruro de Vinilideno) de jeringa de 0,45 μm de diámetro de poro (Millipore, Darmstadt, Alemania) para llevar a cabo la determinación analítica en el analizador TOC 5000(A) (Shimadzu, Tokio, Japón) (Fernández-Amado *et al.*, 2018).

Por último, para la cuantificación de los aniones y cationes fue necesaria una extracción de las porciones de los filtros con 3 ml de agua Milli-Q durante 15 minutos en ultrasonidos, para a continuación, el sobrenadante obtenido ser analizado mediante electroforesis capilar con el HP ^{3D}CE (Agilent, Palo Alto, CA, USA) con detector de conductividad sin contacto (TraceDec, IST, Strasshof, Austria) (Blanco-Heras, G.A., 2009).

Las concentraciones de UFP se obtuvieron empleando el *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS 3936, TSI, Shoreview, MN, USA) y el cálculo de las retrotrayectorias de aire se ha realizado con el modelo NOAA's HYSPLIT como se ha descrito en el capítulo de metodología.

Los análisis estadísticos que se muestran a lo largo del presente capítulo han sido desarrollados con el programa IBM SPSS Statistics 23-25.

VII.3. NIVELES DE CONTAMINANTES Y UFP EN EL ÁREA BAJO ESTUDIO

En las siguientes tablas se muestran las concentraciones medias, máximas y mínimas para todos los parámetros determinados durante las cuatro campañas de muestreo. Debido a que las concentraciones de los metales fueron bajas, siendo también bajas por lo general las concentraciones de PM₁₀, se muestran los resultados de cuatro metales seleccionados (Ba, Cu, Sb y Zn), que actúan como trazadores del tráfico rodado.

Tabla VII-2. Concentraciones medias, máximas y mínimas de PM₁₀, gases contaminantes, fracciones carbonosas, metales y compuestos mayoritarios (I)

Campaña	PM ₁₀					OC/EC	TC	WSOC	δ ¹³ C	δ ¹⁵ N	
	Valor medio	Máximo	Mínimo	NO _x	OC						EC
1 (primavera)	Valor medio	9,20	2,68	45	2,07	0,30	7,81	2,37	0,33	-27,0	8,88
	Máximo	16,0	9,08	88	3,43	0,80	14,2	3,82	0,78	-26,1	16,6
	Mínimo	4,00	1,00	19	1,39	0,13	2,70	1,64	0,10	-34,3	2,80
2 (verano)	Valor medio	10,2	1,81	62	1,59	0,39	4,57	1,98	0,72	-26,4	7,49
	Máximo	35,0	7,10	115	3,51	0,94	8,75	4,45	2,12	-25,4	20,0
	Mínimo	5,00	1,00	27	0,66	0,17	1,34	0,96	0,25	-27,3	0,00
3 (otoño)	Valor medio	6,86	3,03	27	1,32	0,53	3,64	1,84	0,73	-26,5	1,23
	Máximo	14,0	19,0	72,7	2,81	1,90	12,4	4,54	1,54	-25,5	8,50
	Mínimo	2,00	1,00	6,75	0,38	0,06	1,01	0,73	0,24	-27,3	-4,70
4 (invierno)	Valor medio	9,39	4,18	81,4	2,57	0,70	4,19	3,19	1,05	-26,7	6,14
	Máximo	18,0	12,2	170	5,05	1,83	6,27	6,53	4,14	-25,9	19,40
	Mínimo	4,00	1,00	20,2	0,84	0,13	2,00	0,75	0,18	-27,3	-2,80

Tabla VII-3. Concentraciones medias, máximas y mínimas de PM₁₀, gases contaminantes, fracciones carbonosas, metales y compuestos mayoritarios (II)

Campaña		ng·m ⁻³					µg·m ⁻³				
		S	Ba	Cu	Sb	Zn	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
1 (primavera)	Valor medio	0,41	29,1	22,1	0,40	86,0	0,62	1,85	1,75	1,26	0,72
	Máximo	1,02	66,1	48,7	0,60	283	0,83	2,49	3,71	5,47	1,87
	Mínimo	0,07	9,00	8,10	0,20	31,1	0,36	1,07	0,79	0,19	0,24
2 (verano)	Valor medio	0,45	11,4	4,60	0,10	18,6	0,17	0,51	0,29	0,60	0,52
	Máximo	1,60	13,4	31,1	0,20	43,9	0,30	0,90	0,49	2,79	1,39
	Mínimo	0,15	9,80	1,30	0,10	11,0	0,13	0,40	0,18	0,11	0,05
3 (otoño)	Valor medio	0,08	9,20	5,40	0,40	21,7	0,08	0,23	0,34	0,90	0,64
	Máximo	0,25	20,0	18,1	0,70	126	0,31	0,91	1,66	2,95	1,19
	Mínimo	<0,01	0,10	0,40	0,20	0,20	0,01	0,02	0,01	0,13	0,15
4 (invierno)	Valor medio	0,19	11,9	4,90	0,40	17,6	0,09	0,28	0,48	1,52	0,57
	Máximo	0,47	68,4	28,5	1,00	54,2	0,74	2,21	1,97	9,05	1,39
	Mínimo	<0,01	0,3	0,10	0,20	1,40	0,001	0,004	0,04	0,01	0,05

Tabla VII-4. Concentraciones medias, máximas y mínimas de PM₁₀, gases contaminantes, fracciones carbonosas, metales y compuestos mayoritarios (III)

Campaña	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$										
	ssSO ₄ ²⁻	nssSO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CIS	Sea salt	Mineral	
1 (primavera)	Valor medio	0,28	1,50	0,24	0,14	1,13	0,37	0,10	2,46	2,85	5,44
	Máximo	0,87	3,36	0,63	1,87	3,47	4,36	0,39	4,69	10,1	9,49
	Mínimo	0,05	0,52	0,03	0,05	0,19	0,05	0,02	0,80	0,59	3,03
2 (verano)	Valor medio	0,28	1,62	0,34	0,09	1,10	0,15	0,09	2,47	1,16	1,19
	Máximo	0,81	5,05	1,05	0,28	3,23	0,46	0,31	6,89	4,12	2,09
	Mínimo	0,06	0,52	0,05	0,05	0,26	0,06	0,02	0,90	0,28	0,88
3 (otoño)	Valor medio	0,18	0,45	0,10	0,06	0,72	0,18	0,07	1,19	1,78	0,82
	Máximo	0,50	1,17	0,30	0,18	1,98	0,41	0,16	1,89	5,76	3,05
	Mínimo	0,03	0,16	0,02	0,02	0,12	0,06	0,02	0,37	0,25	0,16
4 (invierno)	Valor medio	0,26	0,81	0,18	0,13	1,05	0,32	0,11	1,55	2,66	1,10
	Máximo	1,29	2,45	0,55	0,27	5,14	0,88	0,40	3,90	14,9	7,03
	Mínimo	0,01	0,12	0,06	0,03	0,05	0,07	0,01	0,56	0,03	0,13

ssSO₄²⁻ = sulfato marino; nssSO₄²⁻ = sulfato no marino; CIS = compuestos inorgánicos secundarios; Sea Salt = contribución marina; Mineral = materia mineral

Tabla VII-5. Concentraciones medias, máximas y mínimas de las modas granulométricas (nucleación, Aitken y acumulación) y N_{total} y %abundancia

Campana	cm ⁻³						%	
	Nucleación	Aitken	Acumulación	N _{total}	Nucleación	Aitken		Acumulación
1 (primavera)	Valor medio	1507	2019	547	4074	33,8	50,9	15,3
	Máximo	4658	4791	1388	9370	53,8	61,5	36,1
	Mínimo	115	294	179	659	17,1	33,2	7,08
2 (verano)	Valor medio	2777	3792	1471	8040	32,9	47,8	19,3
	Máximo	6411	6308	2961	11658	55,0	57,9	35,4
	Mínimo	898	1925	731	4807	18,3	31,3	8,44
3 (otoño)	Valor medio	1883	3386	1622	6891	29,2	48,5	22,3
	Máximo	2783	5572	3422	11291	39,8	52,6	32,8
	Mínimo	1034	1539	368	3170	17,0	44,6	11,6
4 (invierno)	Valor medio	1526	2961	2205	6693	24,9	44,1	31,0
	Máximo	2993	5882	4158	12151	45,4	48,4	45,0
	Mínimo	959	1008	273	2347	12,7	40,1	11,6

VII.3.1. Concentraciones de PM₁₀, TC, EC, OC y WSOC

Se observa que la concentración media más alta de PM₁₀ se obtuvo en la campaña 2/verano (PM₁₀=10,2 µg·m⁻³), valor influenciado por la concentración máxima obtenida el día 2 de septiembre (PM₁₀=35,0 µg·m⁻³). La retrotrayectoria de las masas de aire durante el día 2 de septiembre describe vientos de origen regional, caracterizados por transportar contaminantes de otras áreas más cercanas hasta el punto de muestreo. Por el contrario, no favorecen la dispersión de los contaminantes, sino su acumulación. Son las masas de aire procedentes del sector atlántico las que favorecen el efecto de dilución de los contaminantes y por consiguiente la disminución de sus concentraciones. Si no se tuviera en cuenta este valor máximo la concentración media durante la campaña de verano sería similar a la obtenida en invierno (PM₁₀=9,39 µg·m⁻³).

Fue en invierno cuanto se obtuvieron los valores medios máximos de TC, EC, OC y WSOC debido posiblemente a la mayor influencia del uso de los combustibles fósiles en esta época del año. Además, se observa que las concentraciones medias más bajas de EC coincidieron con las estaciones del año cálidas (primavera y verano). En cambio, el OC sigue la tendencia del TC, obteniendo los valores más altos en primavera e invierno. La presencia de OC en primavera puede ser debida a una mayor actividad fotoquímica, así como a mayor presencia de agentes biogénicos precursores del aerosol orgánico secundario. Sin embargo, la concentración media obtenida de WSOC en primavera es inferior a las obtenidas en las demás campañas. Esto puede ser debido a que los compuestos biogénicos predominantes en primavera son hidrofóbicos y por tanto no contribuyen a esta fracción soluble pero sí al OC total.

La Figura VII-1 muestra las series temporales de TC, EC, OC y WSOC y en la Tabla VII-6 los valores de %TC/PM₁₀, OC/EC y %WSOC/OC. En la Figura VII-1 se puede observar claramente cómo las concentraciones de TC y OC siguen perfiles similares, siendo el carbono orgánico el mayoritario en dicha fracción carbonosa total (TC). Por otro lado, en la Tabla VII-4 se observa cómo la fracción carbonosa total (TC) representa en torno a un 30% de la masa del PM₁₀, siendo este valor ligeramente superior en invierno (TC/PM₁₀=37%) debido a la mayor demanda energética y por lo tanto mayor influencia del

Caracterización química del PM₁₀ y su correlación con las UFP

uso de los combustibles fósiles para calefacciones domésticas, tráfico rodado, quema de biomasa, etc.

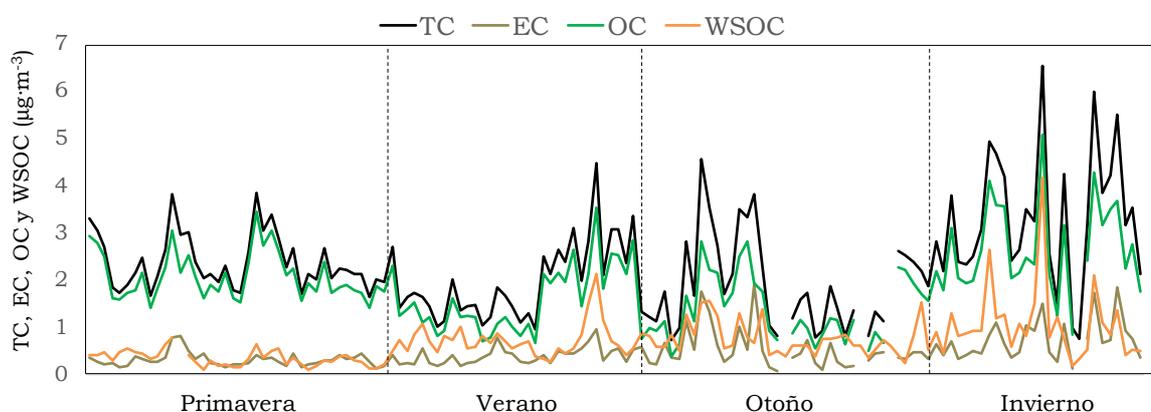


Figura VII-1. Concentraciones de TC, EC, OC y WSOC durante las cuatro campañas de muestreo

Tabla VII-6. Valores de %TC/PM₁₀, OC/EC y %WSOC/OC

Campaña		%TC/PM ₁₀	OC/EC	%WSOC/OC
1 (primavera)	Valor medio	29,2	7,81	16,0
	Máximo	65,0	14,2	32,0
	Mínimo	11,0	2,70	5,00
2 (verano)	Valor medio	21,5	4,57	52,4
	Máximo	44,0	8,75	118
	Mínimo	9,00	1,34	13,0
3 (otoño)	Valor medio	27,2	3,64	60,9
	Máximo	86,0	12,4	116
	Mínimo	6,00	1,01	11,0
4 (invierno)	Valor medio	37,5	4,19	41,3
	Máximo	61,0	6,27	98,0
	Mínimo	4,00	2,00	19,0

Capítulo VII

La relación OC/EC aporta información acerca de las fuentes de emisión de los compuestos carbonosos. Las ratios superiores a 2 determinan posible contribución del aerosol orgánico secundario (SOA, *Secondary Organic Aerosol*) (Pani *et al.*, 2019) e inferiores a dicho valor permiten identificar y cuantificar las contribuciones de las emisiones primarias como son el tráfico rodado, el empleo de combustibles fósiles en general (ratios OC/EC próximas a 1) (Achilleos *et al.*, 2016, Yan *et al.*, 2019;).

En la Figura VII-2 se representan las ratios OC/EC obtenidas a lo largo de toda la campaña de muestreo.

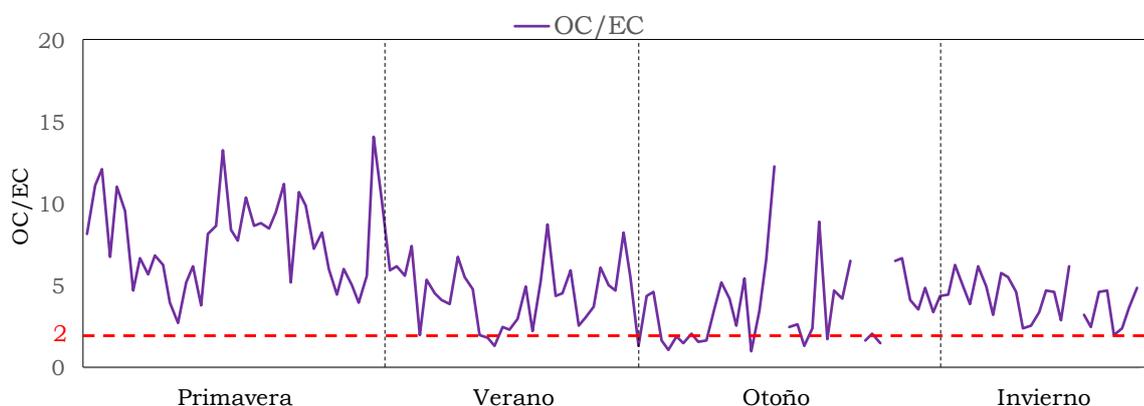


Figura VII-2. Relaciones OC/EC durante las cuatro campañas de muestreo

El 89% de las ratios OC/EC presentan valores superiores a 2 y el 75% superiores a 3, por lo tanto, la contribución de los combustibles fósiles a la fracción carbonosa es limitada, y la presencia de OC en la zona puede ser debida a otras fuentes de emisión, como son los la quema de biomasa o la contribución biogénica. En primavera es cuando se han observado los mayores valores para OC/EC. En zonas costeras y de carácter rural se han observado valores similares de la relación estudiada, como se observa en Siciliano *et al.* (2018), donde nuevamente las concentraciones de OC son superiores a las de EC y son atribuidas a combustiones incompletas o a emisiones biogénicas.

Por último, las concentraciones de WSOC fueron menores en primavera, obteniendo valores de %WSOC/OC también inferiores en dicha campaña. A pesar de que se obtuvieron valores altos de OC en primavera, estos pudieron ser emitidos por fuentes de emisión biogénicas que aportan compuestos hidrofóbicos y por tanto que no contribuyen al WSOC cuantificado (Fernández-Amado *et al.*, 2018).

Los resultados obtenidos en el punto de muestreo de TC, OC y EC son inferiores a los observados en otras ciudades europeas como Ámsterdam (estación urbana), Barcelona (estación suburbana) y Ghent (estación suburbana) (Viana *et al.*, 2007). Los valores de WSOC en los puntos de muestreo anteriores en invierno fueron superiores al verano, tal y como ocurre en este estudio. El IUMA es por tanto una zona con bajas concentraciones de PM₁₀, así como de compuestos carbonosos, tanto durante los meses cálidos como los fríos, donde la influencia del tráfico rodado y de fuentes de emisión que emplean combustibles fósiles en general es baja (valores obtenidos de OC/EC > 2). En cambio, el TC cuantificado está constituido mayoritariamente por carbono orgánico (OC) evidenciando la influencia en este caso de la emisión por quema de biomasa o por emisiones biogénicas.

VII.3.2. Concentraciones de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$

Para conocer el origen del material particulado en el aire objeto de estudio es interesante el determinar la concentración de los isótopos ^{13}C y ^{15}N . En la siguiente figura se representa $\delta^{13}\text{C}$ frente a $\delta^{15}\text{N}$ para la identificación de las posibles fuentes de emisión que contribuyen a los niveles del PM₁₀ en el área bajo estudio.

Dicha figura se muestra en Fernández-Amado *et al.* (2018) y es una adaptación de bibliografía consultada (Turekian *et al.*, 1998; Martinelli *et al.*, 2002; Widory *et al.*, 2004; Widory, 2007 y Górká *et al.*, 2012).

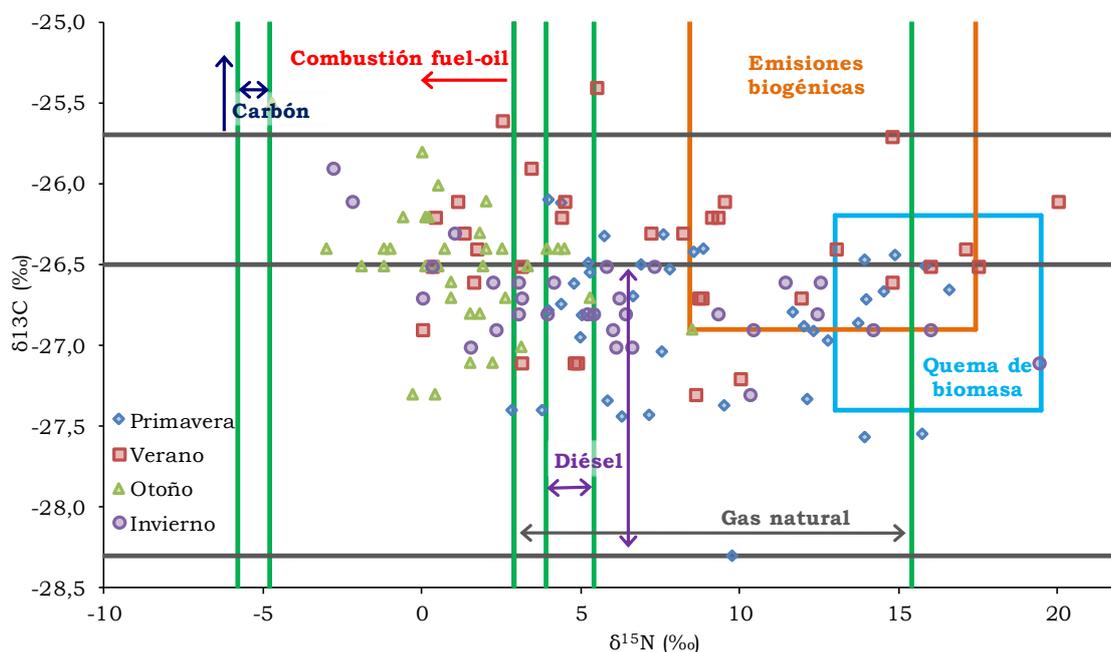


Figura VII-3. Identificación de fuentes de emisión del PM_{10} mediante la representación de $\delta^{13}\text{C}$ frente a $\delta^{15}\text{N}$ (Fernández-Amado *et al.*, 2018)

A la vista de los resultados anteriores se puede observar cómo durante los meses fríos las emisiones de partículas por combustiones de combustibles fósiles, diésel y gas natural tienen una mayor presencia, posiblemente por el empleo de dichos combustibles en las calefacciones domésticas. Sin embargo, durante los meses cálidos las fuentes mayoritarias son la quema de biomasa y las emisiones naturales por la vegetación, que corrobora lo comentado anteriormente, mayor presencia de emisiones biogénicas.

VII.3.3. Elementos traza y elementos mayoritarios

Como se ha comentado al inicio del capítulo, se han cuantificado los metales presentes en el PM_{10} . Las concentraciones obtenidas de los metales fueron bajas por lo que se ha realizado el sumatorio como se ha descrito al comienzo del capítulo. Los resultados se muestran en la Tabla VII-7.

Caracterización química del PM₁₀ y su correlación con las UFP

Tabla VII-7. Resultados de los elementos traza

Campaña	∑Elementos traza (ng·m⁻³)	
1 (primavera)	Valor medio	195
	Máximo	472
	Mínimo	51,9
2 (verano)	Valor medio	55,5
	Máximo	102
	Mínimo	22,9
3 (otoño)	Valor medio	41,0
	Máximo	152
	Mínimo	2,49
4 (invierno)	Valor medio	45,3
	Máximo	122
	Mínimo	3,95

Las concentraciones más elevadas se obtuvieron en primavera, siendo en términos generales las concentraciones bajas (promedio de las cuatro campañas 84,2 ng·m⁻³). Los metales mayoritarios fueron Zn, Ba, Cu, Ni y Pb con concentraciones medias anuales de 127 ng·m⁻³, 42,0 ng·m⁻³, 31,6 ng·m⁻³, 19,4 ng·m⁻³ y 13,2 ng·m⁻³, respectivamente, alcanzando las concentraciones más elevadas en las campañas de primavera e invierno.

Dado que el tráfico rodado es una de las posibles fuentes de emisión de partículas ultrafinas de los metales cuantificados se seleccionan cuatro como trazadores del mismo: Ba, Cu, Sb y Zn. En la Figura VII-4 se muestran las series temporales obtenidas.

Los vehículos a motor son una de las fuentes más importantes de particulado atmosférico y la emisión de las partículas se debe principalmente a tres factores: la combustión, el desgaste en los frenos y el rozamiento de las ruedas en las carreteras. En estos tres procesos existen ciertos elementos característicos que actúan como trazadores: el Ba está asociado al combustible empleado, el Sb y el Cu están presentes en los materiales de las pastillas de frenos y por lo tanto la presencia de estos elementos

evidencia el desgaste de los mismos, y por último, el Zn es un trazador característico del desgaste de los neumáticos, el 25% del Zn presente en el PM₁₀ proviene de dicho fenómeno (Weckwerth, 2001; Sternbeck, Sjödin and Andréasson, 2002 y Charron *et al.*, 2019).

Los cuatro metales siguen perfiles similares obteniéndose las concentraciones más elevadas durante la campaña 1 (primavera), siendo más notable la influencia del tráfico rodado durante esta época del año. Además, cabe destacar que los picos de concentraciones máximas coincidieron con masas de aire procedentes de los sectores atlántico norte, atlántico noroeste y atlántico oeste.

Las concentraciones obtenidas de Ba, Cu, Sb y Zn tanto en invierno como en verano son ligeramente inferiores a las observadas en otros estudios, tanto en zonas urbanas como suburbanas (Galindo *et al.*, 2018; Bozkurt *et al.*, 2018), indicando que aunque existe la influencia del tráfico rodado en la zona de estudio, ésta es baja.

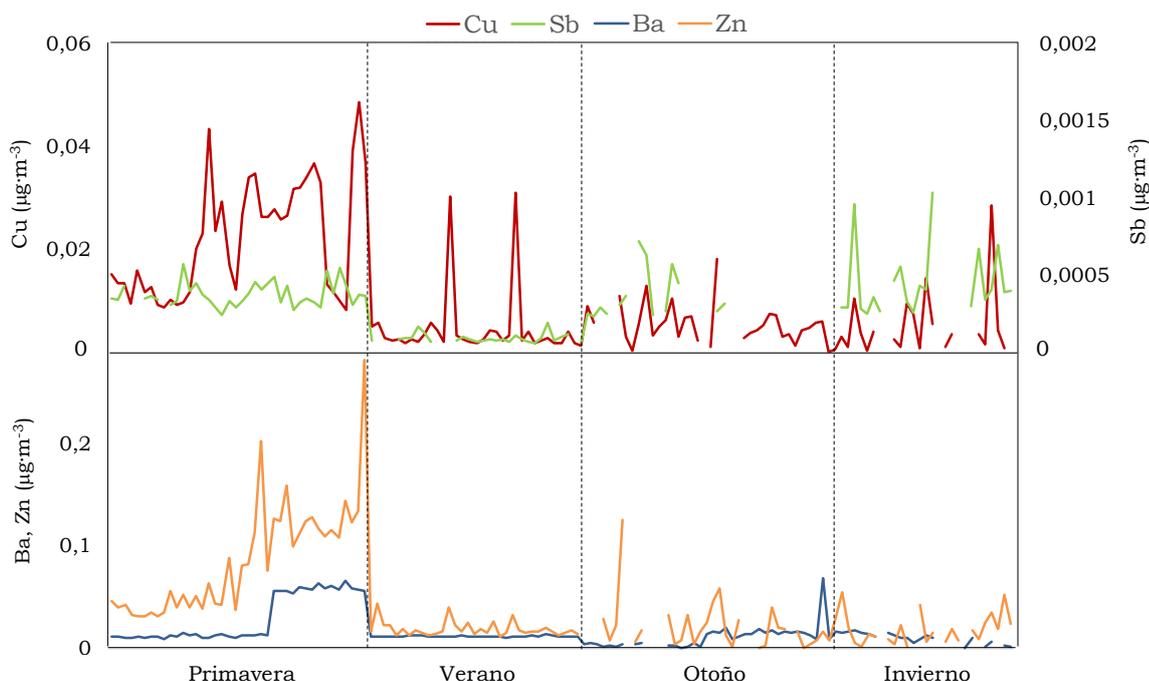


Figura VII-4. Concentraciones de Ba, Sb, Cu y Zn; trazadores del tráfico rodado

Caracterización química del PM₁₀ y su correlación con las UFP

Por otro lado, los elementos mayoritarios como son el Fe, K, Mg, y CO₃²⁻, SiO₂ o Al₂O₃ están asociados a la materia mineral y su principal fuente de emisión es nuevamente el tráfico por la resuspensión del polvo de rodadura, por la presencia del aerosol marino o del propio suelo (Galindo *et al.*, 2018). Nuevamente tanto la materia mineral como la sal marina presentaron mayores concentraciones medias en primavera, seguidas por la campaña de invierno (Tabla VII-2).

VII.3.4. Concentraciones de UFP

En capítulos anteriores se ha llevado a cabo el estudio de los niveles de las UFP en el punto de muestreo. En este apartado, las concentraciones medias diarias de cada una de las modas granulométricas de las UFP han sido calculadas para poder llevar a cabo las correlaciones con los resultados obtenidos de la caracterización química del PM₁₀.

Así, en los resultados de la Tabla VII-5 se observa cómo las mayores concentraciones medias de las modas nucleación y Aitken se obtuvieron en los meses cálidos, especialmente en verano (nucleación=2777 cm⁻³ y Aitken=3792 cm⁻³) posiblemente debido a la mayor actividad fotoquímica durante esta época del año. En cambio, la moda acumulación presentó mayores concentraciones en los meses fríos, donde las fuentes antropogénicas de emisión de UFP como la quema de combustibles fósiles o la quema de biomasa tienen una presencia mayor (Figura VII-5).

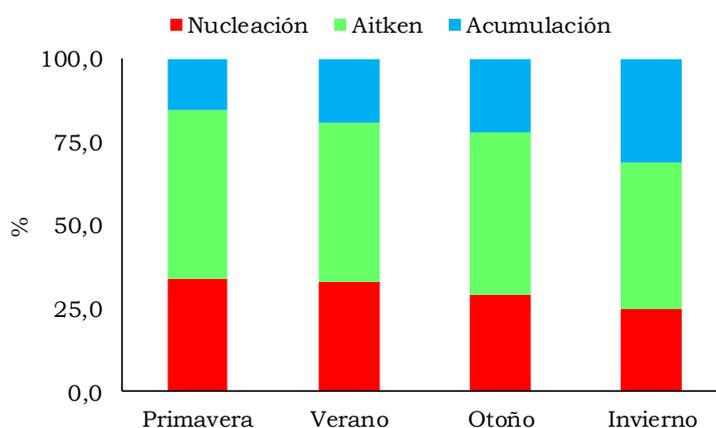


Figura VII-5. Composición granulométrica de las UFP durante las campañas de muestreo

VII.4. INFLUENCIA DEL ORIGEN DE LAS MASAS DE AIRE EN LA COMPOSICIÓN DEL AEROSOL ATMOSFÉRICO

Para completar el estudio de la composición del particulado atmosférico así como de los niveles de las partículas ultrafinas durante las cuatro campañas de muestreo, se calcularon las retrotrayectorias de las masas de aire para cada día muestreado mediante el modelo HYSPLIT (*Hybrid Single Particles Lagrangian Integrated Trajectories*, Draxler y Rolph, 2011) de la NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*, <http://ready.arl.noaa.gov/hysplit-bin/trajasrc.pl>). Así se puede conocer el recorrido previo realizado por las masas de aire antes de incidir sobre un área determinado, permitiendo discernir en el aporte externo y local.

En la siguiente figura se muestran los resultados obtenidos, en donde se pueden observar que las masas de aire de origen atlántico fueron las predominantes durante las cuatro campañas de muestreo. Estas masas de origen atlántico están caracterizadas por proporcionar un efecto de limpieza de la atmósfera, en cambio las regionales, europeas o mediterráneas aportan mayor cantidad de contaminantes.

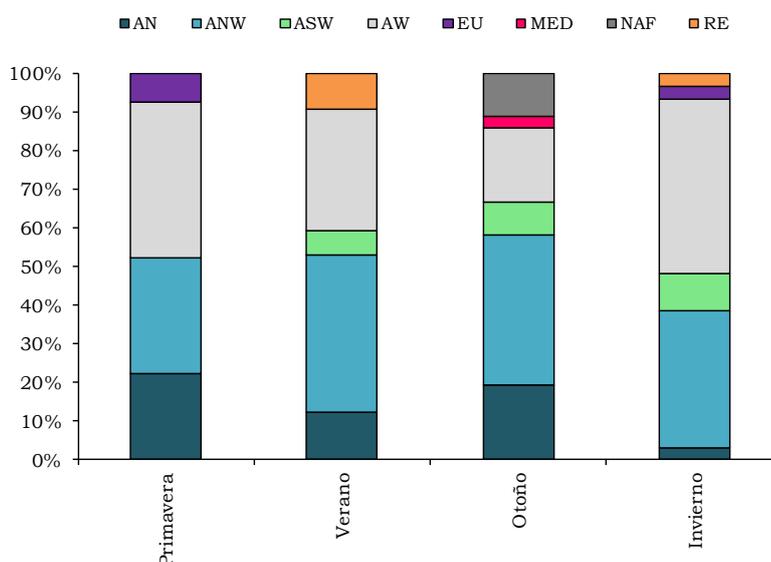


Figura VII-6. Origen de las masas de aire mensuales durante las campañas de muestreo

Caracterización química del PM₁₀ y su correlación con las UFP

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de la composición del PM₁₀ (material mineral, aerosol marino, compuestos inorgánicos secundarios, fracción carbonosa y metales traza) y de las modas granulométricas de las partículas ultrafinas en función del origen de las masas de aire.

VII.4.1. Composición del PM₁₀ según el origen de las masas de aire

En las dos siguientes figuras VII-7 y VII-8 se muestran los resultados de la composición del PM₁₀ en los meses cálidos dependiendo de la trayectoria.

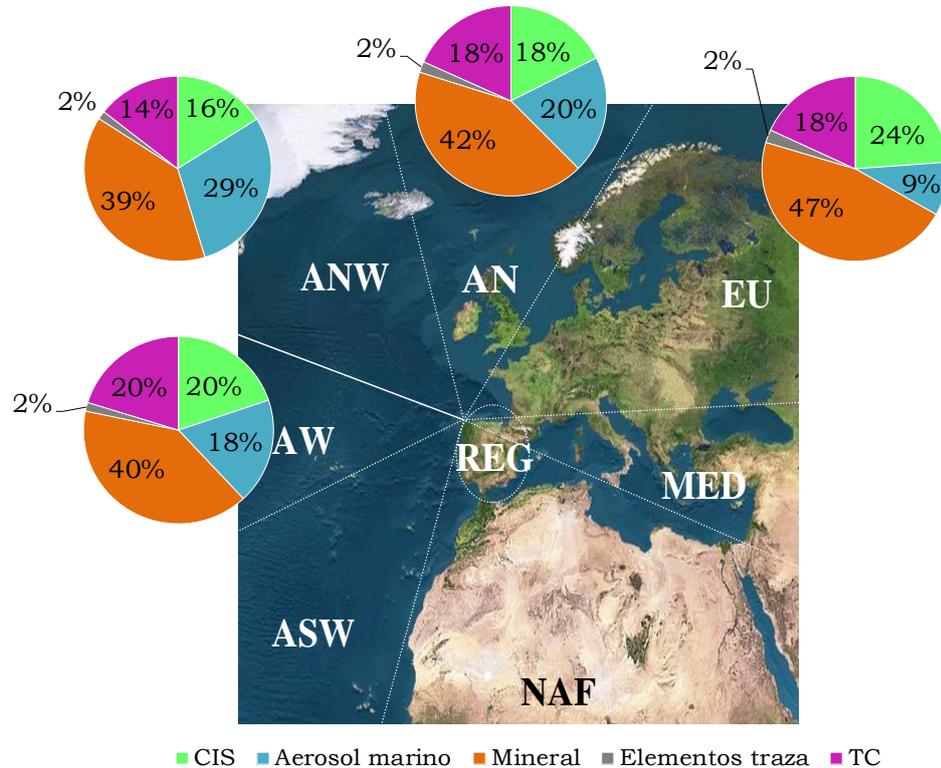


Figura VII-7. Composición del PM₁₀ según el origen de las masas de aire durante la campaña 1 (primavera)

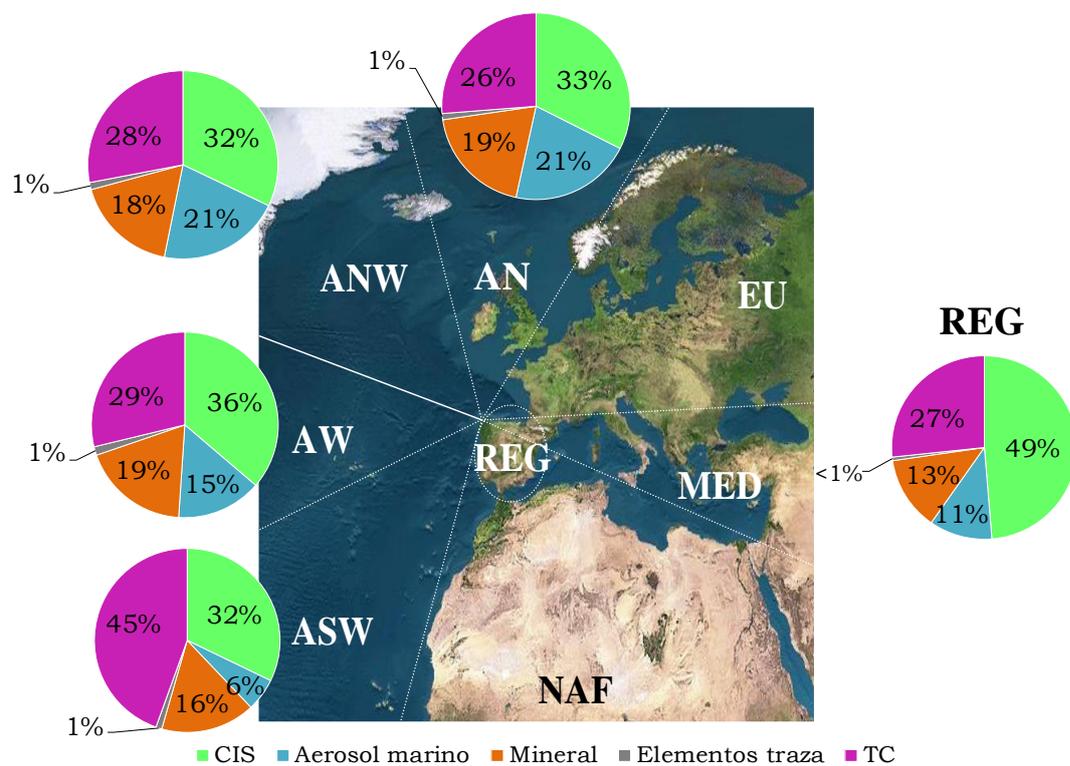


Figura VII-8. Composición del PM₁₀ según el origen de las masas de aire durante la campaña 2 (verano)

En la campaña 1 (primavera) las masas de aire procedieron de los cuatro sectores en los que se muestran las composiciones del PM₁₀ (AN, ANW, AW y EU). Dichas composiciones fueron similares cuando las masas procedieron del sector atlántico, donde la materia mineral fue la composición principal del material particulado representando en torno a un 40% del total cuantificado, el aerosol marino entre 18 y el 29%, la fracción carbonosa en torno al 18% y los CIS entre el 16 y 20% del total del particulado. En cambio, cuando las masas de aire procedieron del sector europeo se observa un aumento en la proporción que representa los CIS (24%) y menor presencia de los compuestos de origen marino (9%). Esto es debido a que estas masas están caracterizadas por presentar

Caracterización química del PM₁₀ y su correlación con las UFP

concentraciones de sulfatos de origen no marino procedentes del interior de Europa. Además, por corresponder a vientos de origen terrestre, la presencia del aerosol marino es menor y la materia mineral mayor.

Por otro lado, durante la campaña 2 las masas de aire además de proceder de todo el sector atlántico procedieron del sector regional. Este sector está caracterizado por transportar contaminantes de zonas a menor distancia y de las fuentes antropogénicas más adyacentes.

Los compuestos inorgánicos secundarios fueron los mayoritarios junto con la fracción carbonosa, representando entre el 32-49% y el 26-45%, respectivamente. En esta campaña la materia mineral y el aerosol marino presentaron una contribución menor al PM₁₀ cuantificado respecto a la campaña anterior, entre el 13-19% y 6-21%, respectivamente.

En esta campaña cabe destacar la presencia de las masas de aire regionales, que a pesar de representar solamente un 10% del total, la composición del particulado atmosférico durante estos días fue diferente a la obtenida en las muestras procedentes del sector atlántico. Destaca la elevada contribución de los compuestos inorgánicos secundarios (SO₄²⁻ no marino, NO₃⁻ y NH₄⁺), todos ellos de carácter antropogénico, emitidos en actividades industriales y formadas las partículas mediante conversiones heterogéneas y homogéneas en la atmósfera (Song *et al.*, 2019).

En ambas campañas (primavera y verano) los metales traza no superaron el 2% de contribución al PM₁₀.

A continuación, se presentan los resultados de la composición del PM₁₀ durante los meses fríos, los correspondientes a las campañas de muestreo 3 y 4.

En estas campañas nuevamente las masas de aire procedieron principalmente del sector atlántico, estando además presentes las de origen mediterráneo y del norte de África en otoño y europeo y regional en invierno.

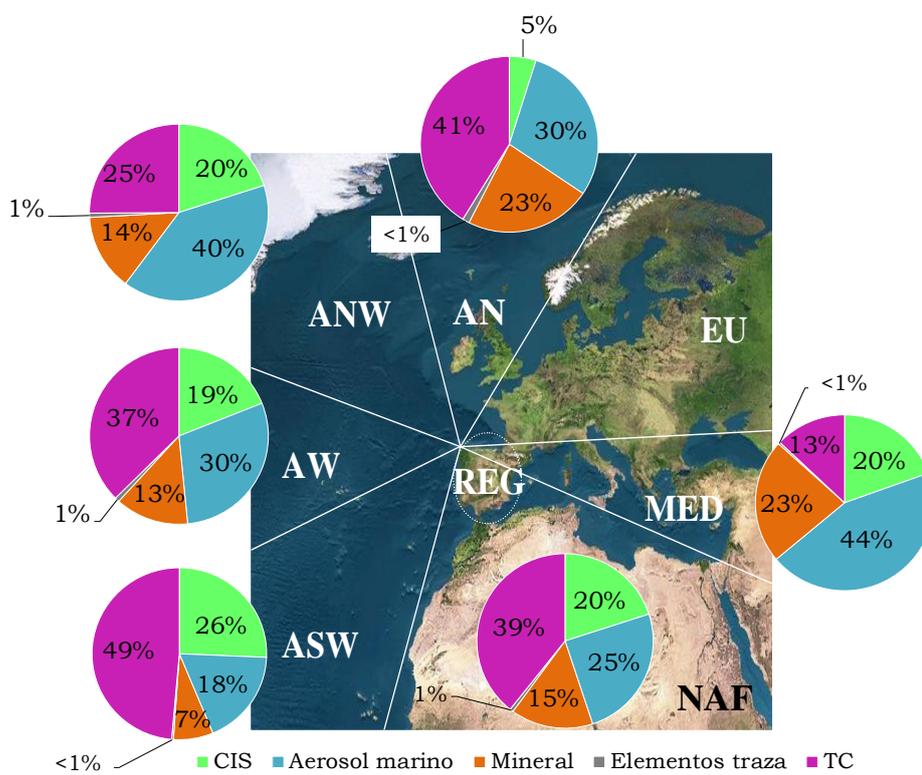


Figura VII-9. Composición del PM₁₀ según el origen de las masas de aire durante la campaña 3 (otoño)

Durante la campaña 3, la fracción carbonosa junto con el aerosol marino fueron los mayoritarios, representando entre 13-49% y 18-44% del total del PM₁₀ analizado, respectivamente. La fracción carbonosa presentó las mayores concentraciones cuando las masas de aire procedieron de la zona sur al punto de muestreo (ASW y NAF) y cuando las masas de aire procedieron del sector AN. Por otro lado, el aerosol marino presentó sus mayores concentraciones cuando las masas de aire procedieron del sector mediterráneo. Dichas masas de aire sólo estuvieron presentes en otoño y se caracterizaron por presentar elevada contribución marina y baja fracción carbonosa.

Caracterización química del PM₁₀ y su correlación con las UFP

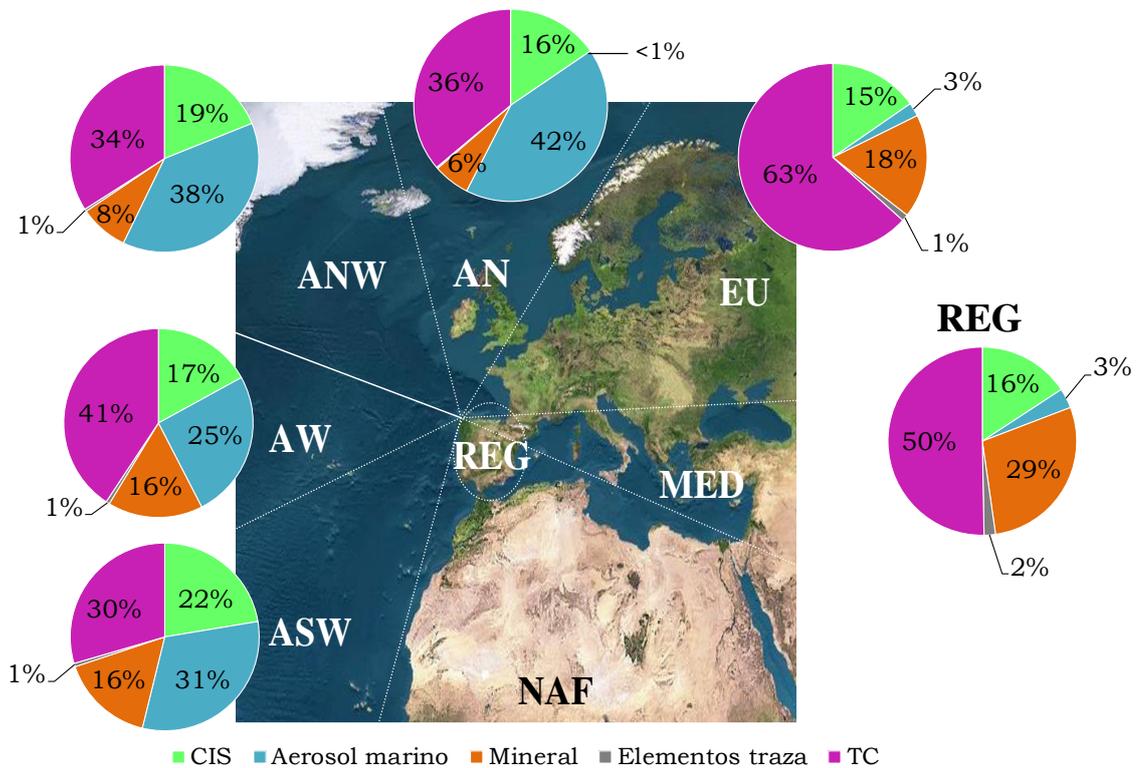


Figura VII-10. Composición del PM₁₀ según el origen de las masas de aire durante la campaña 4 (invierno)

Por último, en la campaña 4 (invierno) se obtuvo la concentración más elevada de la fracción carbonosa con un 63% del particulado atmosférico cunificado cuando las masas de aire procediero del sector europeo. Además, en esta campaña se observa claramente la influencia del sector atlántico en la contribución marina (25- 42%), ya que cuando predomina el sector regional y europeo la contribución es igual a 3%.

Así, se ha observado que existe una cierta variabilidad estacional en los niveles de los compuestos cuantificados.

Durante los meses fríos del año los compuestos carbonosos junto con el aerosol marino son los mayoritarios. Sin embargo, durante los meses cálidos del año los compuestos inorgánicos secundarios junto con la fracción carbonosa y la contribución mineral alcanzaron concentraciones mayores.

Respecto a la contribución marina se ha observado que está altamente influenciada por el origen de las masas de aire, siendo el sector atlántico el que aporta las mayores concentraciones, durante los meses fríos. Los fuertes vientos durante otoño y especialmente en invierno favorecen la formación del aerosol marino y por consecuencia su presencia en el PM_{10} .

La mayor presencia de la fracción carbonosa en los meses fríos es por la mayor demanda energética en esta época del año y una mayor emisión por el empleo de combustibles fósiles para calefacciones o quema de biomasa.

VII.4.2 Niveles de UFP según el origen de las masas de aire

Las partículas ultrafinas también se pueden estudiar en función del origen de las masas de aire. En este caso, los promedios diarios de las tres modas granulométricas (nucleación, Aitken y acumulación) se clasifican según las retrotrayectorias de las masas de aire como en el apartado anterior durante las cuatro campañas de muestreo. Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes figuras.

Caracterización química del PM₁₀ y su correlación con las UFP

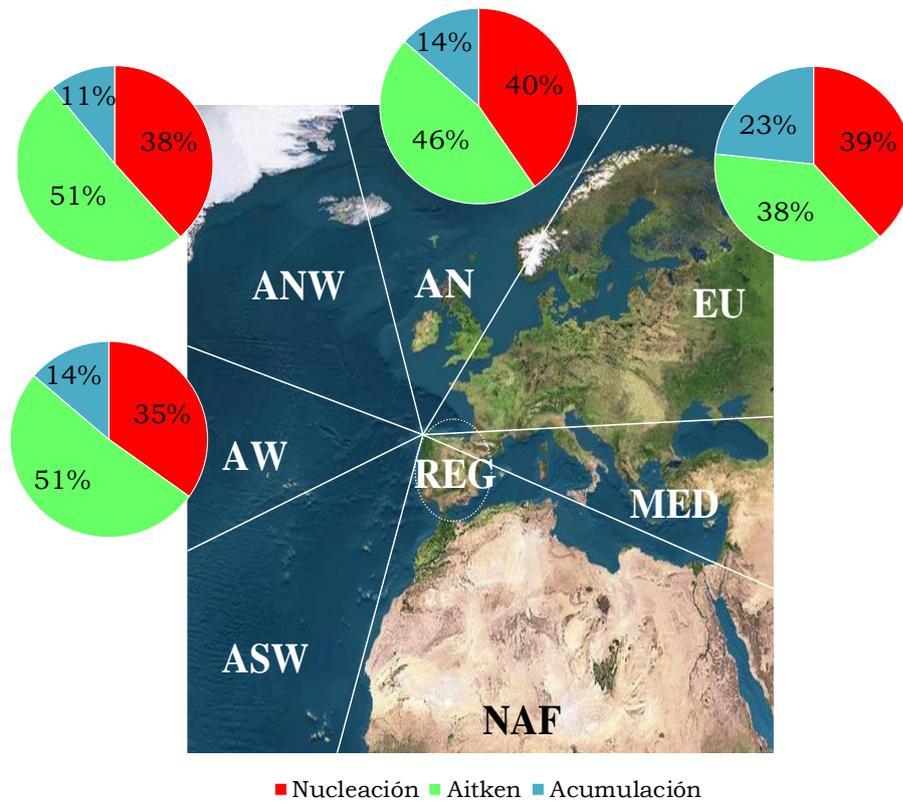


Figura VII-11. Niveles de UFP según el origen de las masas de aire durante la campaña 1 (primavera)

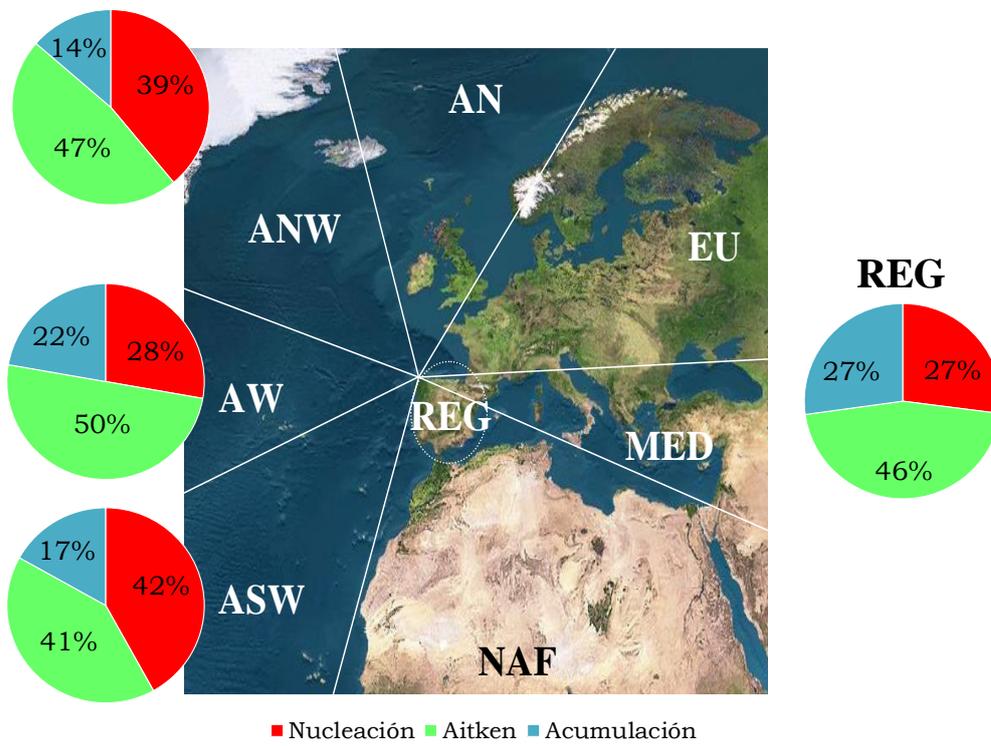


Figura VII-12. Niveles de UFP según el origen de las masas de aire durante la campaña 2 (verano)

Caracterización química del PM₁₀ y su correlación con las UFP

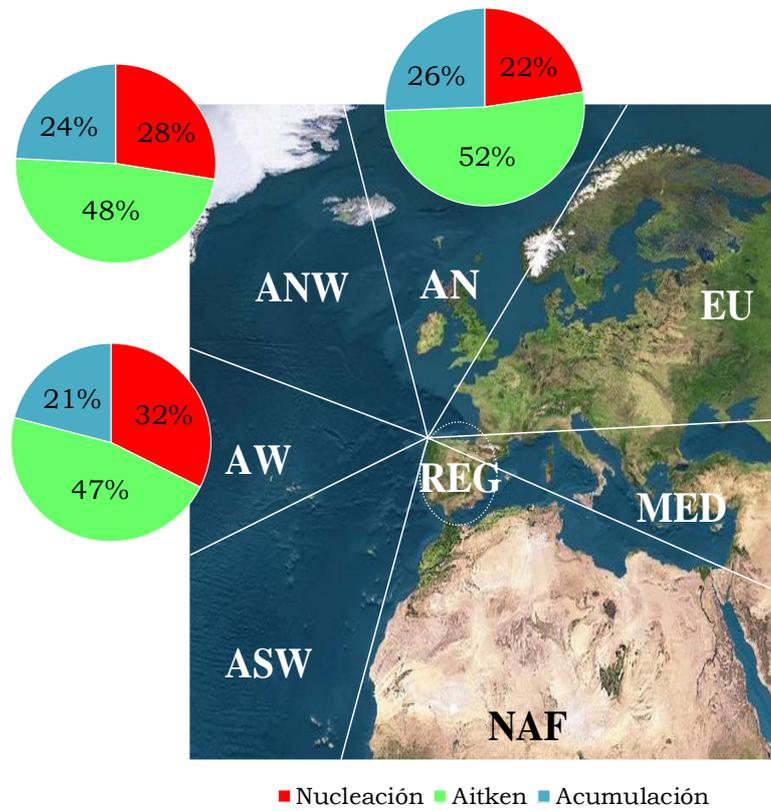


Figura VII-13. Niveles de UFP según el origen de las masas de aire durante la campaña 3 (otoño)

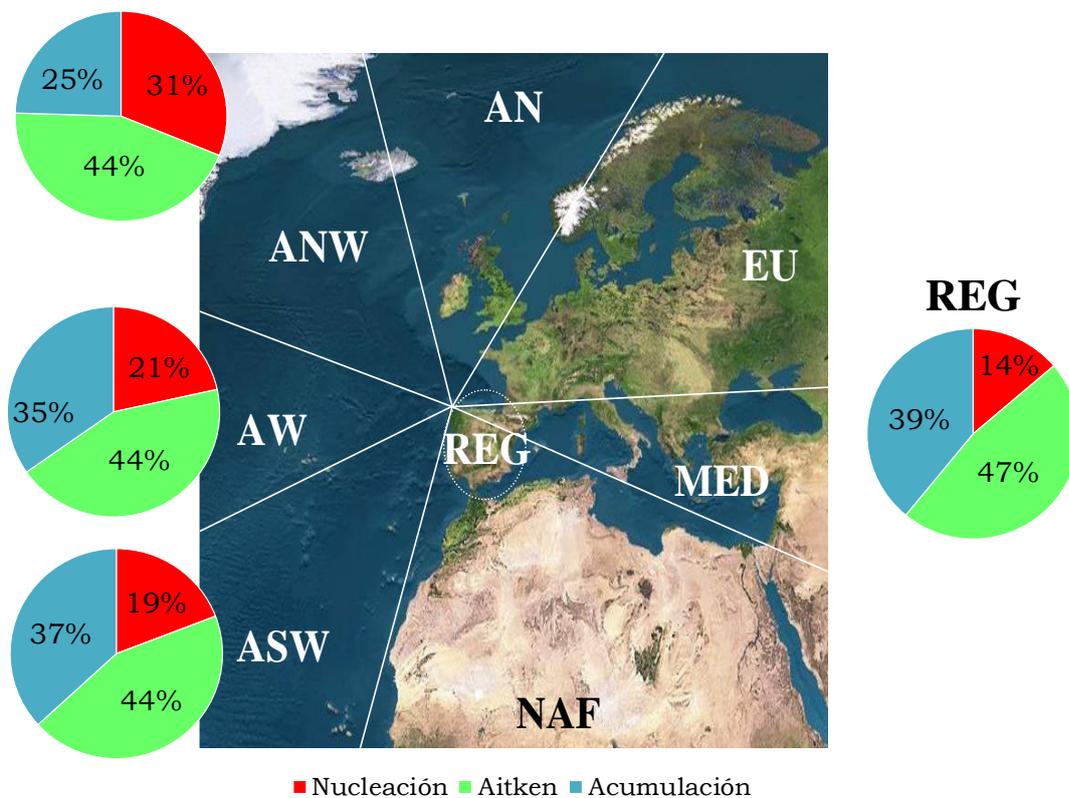


Figura VII-14. Niveles de UFP según el origen de las masas de aire durante la campaña 4 (invierno)

A la vista de los resultados obtenidos, la moda Aitken fue la mayoritaria independientemente de la campaña de muestreo y las retrotrayectorias de las masas de aire. Además, las mayores contribuciones de dicha moda al total de las UFP se obtuvieron para las masas de aire procedentes del sector atlántico. Las partículas Aitken son emitidas en la combustión de combustibles fósiles y emitidas por el tráfico rodado (Du *et al.*, 2018) y pueden ser transportadas a mayor distancia que las partículas de la moda nucleación, ya que éstas últimas tienden a crecer rápidamente.

Por otro lado, se observa que la moda nucleación presenta una mayor contribución durante los meses cálidos, como también se ha observado en la Figura VII-5. Aquí se evidencia la influencia de las condiciones atmosféricas, como se vio en capítulos anteriores, mayor temperatura y radiación solar, junto con menor humedad relativa favorecen la aparición de las partículas ultrafinas de la moda nucleación.

Por último, la moda acumulación fue la minoritaria durante los meses cálidos, independientemente de las retrotrayectorias de las masas de aire. Sin embargo, durante los meses fríos, la contribución de la moda acumulación al total de las UFP fue mayor, especialmente en la campaña 4 (invierno). En esta campaña cuando las masas de aire procedieron de los sectores AW, ASW y regional, la moda acumulación presentó una contribución promedio de 37%. En este mes la demanda energética fue mayor y la quema de biomasa y combustibles fósiles pudieron ser la causa de la mayor emisión de partículas de esta moda granulométrica.

VII.5. CORRELACIONES ENTRE LAS UFP, LAS VARIABLES METEOROLÓGICAS Y LOS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

Con los resultados de las especies cuantificadas en las muestras de PM₁₀ y los promedios diarios de tres modas granulométricas de las UFP se lleva a cabo el estudio de las correlaciones existentes entre ellos empleando el programa IBM SPSS Statistics 23, presentando los resultados obtenidos en las siguientes tablas.

Tabla VII-8. Correlaciones entre las partículas ultrafinas y las variables meteorológicas, compuestos carbonosos, especies isotópicas, S, metales y especies mayoritarias en la campaña I-primavera (I)

Nuc	Ait	Acu	Nt	Dir.	HT	RS	T	SO ₂	NO _x	OC	EC	TC	WSOC	δ ¹³ C	δ ¹⁵ N	S
Nuc	1	0,806**	0,933**	0,310	-0,435*	0,192	0,414*	-0,744**	-0,029	0,604**	0,368*	0,632**	0,392*	-0,610**	-0,009	0,146
Ait		1	0,834**	0,960**	0,290	-0,111	0,235	-0,561*	0,034	0,500**	0,537**	0,578**	0,524**	-0,427*	-0,036	0,138
Acu			1	0,800**	0,331	-0,152	0,401*	-0,585*	0,008	0,580**	0,542**	0,651**	0,650**	-0,218	0,182	0,363*
Nt				1	0,325	-0,280	0,359	-0,674**	0,003	0,599**	0,496*	0,658**	0,507**	-0,521**	0,003	0,182

Tabla VII-9. Correlaciones entre las partículas ultrafinas y las variables meteorológicas, compuestos carbonosos, especies isotópicas, S, metales y especies mayoritarias en la campaña I-primavera (II)

Ba	Cu	Sb	Zn	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	ssSO ₄ ²⁻	nssSO ₄ ²⁻	CIS	ssNa	ssMg	ssK	ssCa	Sea Salt	Mineral
Nuc	0,647**	-0,105	0,129	-0,307	-0,098	0,000	0,158	-0,064	0,113	0,158	0,173	0,224	0,098	0,097	0,097	0,091	-0,095
Ait	0,686**	-0,342*	0,165	-0,495**	0,021	0,035	0,075	0,040	0,099	0,075	0,209	0,279	0,036	0,036	0,034	0,028	-0,277
Acu	0,571**	-0,221	0,311	-0,309	0,340*	-0,028	-0,139	0,015	-0,067	-0,139	0,469**	-0,194	-0,194	-0,196	-0,196	-0,231	-0,168
Nt	0,705**	-0,237	0,178	-0,417*	0,006	0,013	0,094	-0,011	0,092	0,094	0,241	0,302	0,039	0,037	0,037	0,027	-0,196

**Correlación es significativa al nivel de significancia de 0.01 (bilateral), * Correlación es significativa al nivel de significancia de 0.05 (bilateral).

ssSO₄²⁻ = sulfato marino; nssSO₄²⁻ = sulfato no marino; CIS = compuestos inorgánicos secundarios; Sea Salt = contribución marina; Mineral = materia mineral

Tabla VII-10. Correlaciones entre las partículas ultrafinas y las variables meteorológicas, compuestos carbonosos, especies isotópicas, S, metales y especies mayoritarias en la campaña 2-verano (I)

	Nuc	Ait	Acu	Nt	Dir	HT	T	SO ₂	NO _x	OC	EC	TC	WSOC	δ ¹³ C	δ ¹⁵ N	S	Ba
Nuc	1	0,321	-0,203	0,784**	-0,066	-0,479	0,377	0,010	-0,157	0,006	0,086	0,025	-0,295	0,152	-0,102	-0,446	0,153
Ait	1	1	0,238	0,799**	-0,399	0,415	-0,293	-0,016	0,329	0,112	0,490	0,200	-0,125	0,393	-0,009	-0,036	0,108
Acu	1	1	1	0,236	-0,630	0,195	-0,346	-0,517	0,782**	0,485	0,601	0,532	0,379	0,173	0,738*	0,784**	0,339
Nt	1	1	1	1	-0,410	-0,048	0,009	-0,128	0,261	0,182	0,463	0,252	-0,169	0,351	0,108	-0,123	0,241

Tabla VII-11. Correlaciones entre las partículas ultrafinas y las variables meteorológicas, compuestos carbonosos, especies isotópicas, S, metales y especies mayoritarias en la campaña 2-verano (II)

	Cu	Sb	Zn	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	ssSO ₄ ²⁻	nssSO ₄ ²⁻	CIS	ssNa	ssMg	ssK	ssCa	SeaSalt	Mineral
Nuc	0,645*	0,359	0,098	-0,165	-0,263	-0,086	-0,356	-0,077	-0,086	-0,446	-0,307	-0,106	-0,099	-0,085	-0,096	-0,001	-0,120
Ait	0,049	0,166	-0,196	0,028	0,295	0,353	0,027	0,356	0,353	-0,126	0,045	0,227	0,233	0,236	0,240	0,379	-0,201
Acu	-0,285	0,648	-0,368	0,892**	0,437	-0,013	0,252	0,050	-0,013	0,838**	0,930**	-0,076	-0,082	-0,079	-0,076	-0,106	0,106
Nt	0,385	0,490	-0,129	0,123	0,088	0,126	-0,160	0,149	0,126	-0,158	0,047	0,031	0,038	0,049	0,044	0,173	-0,161

**Correlación es significativa al nivel de significancia de 0.01 (bilateral), * Correlación es significativa al nivel de significancia de 0.05 (bilateral).

ssSO₄²⁻ = sulfato marino; nssSO₄²⁻ = sulfato no marino; CIS = compuestos inorgánicos secundarios; Sea Salt = contribución marina; Mineral = materia mineral

Tabla VII-12. Correlaciones entre las partículas ultrafinas y las variables meteorológicas, compuestos carbonosos, especies isotópicas, S, metales y especies mayoritarias en la campaña 3-otoño (I)

Nuc	Ait	Acu	Nt	Dir	RS	SO ₂	NO _x	OC	EC	TC	WSOC	δ ¹³ C	δ ¹⁵ N	S	Ba	Cu
Nuc	1	0,641**	0,479*	0,720**	-0,418	0,109	0,330	0,421	-0,090	0,355	0,037	-0,077	0,228	-0,278	0,257	0,252
Ait		1	0,936**	0,987**	-0,312	-0,054	0,198	0,040	0,245	0,116	0,012	0,010	0,384	-0,246	0,443	-0,124
Acu			1	0,942**	-0,255	-0,024	0,116	-0,044	0,270	0,048	0,107	0,143	0,402	-0,142	0,353	-0,254
Nt				1	-0,342	-0,068	0,215	0,096	0,210	0,155	0,053	0,040	0,390	-0,236	0,409	-0,096

Tabla VII-13. Correlaciones entre las partículas ultrafinas y las variables meteorológicas, compuestos carbonosos, especies isotópicas, S, metales y especies mayoritarias en la campaña 3-otoño (II)

Sb	Zn	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	ssSO ₄ ²⁻	nssSO ₄ ²⁻	CIS	ssNa	ssMg	ssK	ssCa	SeaSalt	Mineral
Nuc	0,504	-0,088	0,046	0,153	-0,310	-0,193	-0,213	-0,310	-0,197	-0,202	-0,365	-0,357	-0,355	-0,368	0,076
Ait	0,423	0,099	0,028	-0,249	-0,434	-0,548*	-0,532*	-0,434	-0,130	-0,040	-0,553*	-0,554*	-0,544*	-0,552*	0,030
Acu	0,559	-0,028	-0,001	-0,248	-0,390	-0,476*	-0,546*	-0,390	-0,178	-0,062	-0,538*	-0,539*	-0,530*	-0,541*	-0,125
Nt	0,522	0,016	0,024	-0,181	-0,430	-0,492*	-0,514*	-0,430	-0,174	-0,088	-0,556*	-0,556*	-0,546*	-0,554*	-0,014

**Correlación es significativa al nivel de significancia de 0.01 (bilateral), * Correlación es significativa al nivel de significancia de 0.05 (bilateral).

ssSO₄²⁻ = sulfato marino; nssSO₄²⁻ = sulfato no marino; CIS = compuestos inorgánicos secundarios; Sea Salt = contribución marina; Mineral = materia mineral

Capítulo VII

Se ha estudiado la correlación de las partículas ultrafinas con el resto de elementos cuantificados en el PM_{10} .

Se puede observar que existe una fuerte correlación entre las tres modas granulométricas especialmente entre la moda nucleación y la moda Aitken. La mayor correlación se ha obtenido en la campaña 1 (primavera) ($r=0,81$) seguida de las campañas 3 (otoño), 4 (invierno) y 2 (verano) ($r=0,64$, $r=0,56$ y $r=0,32$, respectivamente). La fuerte correlación observada entre las modas Aitken y nucleación indica que la presencia de moda Aitken está más influenciada por la preexistencia de las partículas de la moda nucleación que por las emisiones primarias. Sin embargo, la correlación entre las modas nucleación y acumulación son menores que las anteriores durante las cuatro campañas (campaña 1 $r=0,59$; campaña 2 $r=-0,20$; campaña 3 $r=0,48$ y campaña 4 $r=0,18$), lo que indica una mayor contribución de las emisiones de fuentes primarias en la moda acumulación.

Respecto a los resultados obtenidos entre las modas Aitken y acumulación, existe una fuerte correlación entre ambas, exceptuando durante la campaña 2 (campaña 1 $r=0,83$; campaña 2 $r=0,24$; campaña 3 $r=0,94$ y campaña 4 $r=0,87$), lo que hace indicar que las Aitken evolucionan hasta tamaños de la moda acumulación, evidenciando los eventos de crecimiento.

Por otro lado, se han estudiado las correlaciones entre las UFP y las variables meteorológicas. La temperatura en los periodos cálidos (campañas 1 y 2) muestra una suave correlación con la moda nucleación (campaña 1 $r=0,41$ y campaña 2 $r=0,38$), sin embargo, en los periodos fríos no se observa. Respecto a la humedad relativa se observa nuevamente correlaciones, en este caso negativas, con la moda nucleación solamente en los meses cálidos (campaña 1 $r=-0,44$ y campaña 2 $r=-0,48$). Estos resultados corroboran cómo las partículas de la moda nucleación tienden a formarse al aumentar la temperatura y al disminuir la humedad relativa, conocidos como los procesos de formación de nuevas partículas por nucleación fotoquímica.

Caracterización química del PM₁₀ y su correlación con las UFP

Respecto a la concentración de SO₂, se ha observado una fuerte correlación negativa con todas las modas en la campaña 1 (primavera), con la moda acumulación en la campaña 2 (verano) y con las modas Aitken y acumulación en la campaña 4 (invierno).

La fuerte correlación negativa observada con las tres modas en primavera, especialmente con la moda nucleación (nucleación $r=-0,74$, Aitken $r=-0,56$ y acumulación $r=-0,59$) está relacionada con el hecho de que el SO₂ gaseoso se transforma en H₂SO₄ para formar nuevas partículas de la moda nucleación, disminuyendo de esta forma la concentración de SO₂ gaseoso y aumentando la concentración de las partículas nucleación. A su vez éstas coagularán y crecerán para formar partículas de tamaños mayores (Aitken y acumulación).

En las campañas 2 y 4 no se ha observado esta correlación negativa con la moda nucleación, pero sí con las otras dos modas granulométricas. En este caso la disminución del SO₂ se debe nuevamente por su transformación a H₂SO₄ para condensar en la superficie de partículas preexistentes.

Por otro lado, con la concentración de NO_x no se observa una clara correlación como en el caso del SO₂. Durante las campañas 2 y 4 se observa que las concentraciones de NO_x correlacionan con las concentraciones de las partículas Aitken y acumulación. En este caso, las emisiones del tráfico pueden ser las causantes de la existencia de las partículas de las citadas modas así como de la presencia de los NO_x.

En el estudio de las correlaciones con las fracciones carbonosas se observa que, de modo general, el carbono orgánico presenta una mayor correlación positiva con la moda nucleación y el carbono elemental con las otras dos modas (Aitken y acumulación).

Cabe destacar las correlaciones obtenidas en la campaña 1. Las tres modas presentan correlaciones similares con la concentración de TC ($r=0,63$, $r=0,58$ y $r=0,65$ para las modas nucleación, Aitken y acumulación, respectivamente). Sin embargo, cuando se correlacionan las UFP con la concentración de OC la correlación más fuerte se observa con la moda nucleación ($r=0,60$, $r=0,50$ y $r=0,58$ para las modas nucleación, Aitken y acumulación, respectivamente). En cambio, teniendo en cuenta la concentración

Capítulo VII

de EC las mayores correlaciones se observan con las modas Aitken y acumulación ($r=0,37$, $r=0,54$ y $r=0,54$ para las modas nucleación, Aitken y acumulación, respectivamente).

Esto evidencia lo visto anteriormente, los compuestos orgánicos volátiles favorecen la aparición de nuevas partículas de la moda nucleación. En cambio, las emisiones directas en procesos de combustión en los que se emiten carbono elemental favorecen la aparición de partículas de las modas Aitken y acumulación. A diferencia del carbono total, el carbono isotópico ($\delta^{13}\text{C}$) presenta una correlación negativa con la moda nucleación.

Por último, el carbono orgánico soluble en agua (WSOC) presenta mayores correlaciones con las modas Aitken y acumulación que con la nucleación en general y especialmente en la campaña 1 de primavera ($r=0,39$, $r=0,52$ y $r=0,65$ para las modas nucleación, Aitken y acumulación, respectivamente). Como se ha comentado anteriormente, los compuestos biogénicos que contribuyen a la formación de nuevas partículas de la moda nucleación son hidrofóbicos y no contribuyen al WSOC (Fernández-Amado *et al.*, 2018). Por este motivo las correlaciones con la moda nucleación son menores respecto a las otras dos modas.

Respecto a los resultados de correlacionar los metales cuantificados en el PM_{10} con las UFP se observa que aquellos asociados a procesos de desgaste de ruedas y frenos (Cu, Sb y Zn) no correlacionan o presentan bajas correlaciones con las modas bajo estudio. Esto es debido a que los metales están presentes en las partículas de la moda gruesa y por lo tanto no contribuyen a la concentración de la UFP. En cambio, el Ba sí presenta correlación con las modas de las partículas ultrafinas, ya que este elemento está asociado al combustible empleado en los procesos de combustión, procesos en los cuales se emiten partículas ultrafinas.

Por último, respecto a los compuestos mayoritarios se puede observar que no existe correlación de las modas bajo estudio ni con el aerosol marino ni con la materia mineral. Esto es debido a que esta fracción del aerosol atmosférico forma parte de la moda gruesa del particulado (Guevara, 2016) y no contribuye a la concentración de las partículas ultrafinas.

Sin embargo, cabe destacar que en los meses fríos (campañas 3 y 4) se han observado correlaciones negativas de los elementos mayoritarios cuantificados con las modas bajo estudio, especialmente con la moda Aitken y la moda acumulación. Esto puede ser debido a que las partículas de tamaños mayores actúan como núcleos para condensación de las partículas ultrafinas, disminuyendo por lo tanto su concentración en el aerosol atmosférico.

Estas correlaciones no se han observado en las campañas 1 y 2. En este caso destacan las correlaciones de la moda acumulación con los CIS ($r=0,49$ y $r=0,93$ en las campañas 1 y 2, respectivamente), debido a una fuerte correlación con el sulfato no marino ($r=0,47$ y $r=0,84$ en las campañas 1 y 2, respectivamente). Estos compuestos inorgánicos secundarios son emitidos a la atmósfera por actividades industriales, actividades en las que se emiten también partículas de la moda acumulación debido a la correlación obtenida.

VII.6. ESTUDIO DE CONTRIBUCIÓN DE FUENTES

Para el estudio estadístico de identificación de las fuentes de emisión se emplea nuevamente el programa IBM SPSS Statistics 25. En este caso se realizará el estudio de Análisis de Componentes Principales (PCA, *Principal Component Analysis*). Esta técnica estadística multivariante se basa en la reducción del total de las variables bajo estudio en un menor número, denominados factores. El PCA consta de cinco pasos: (1) estandarizar los datos para asegurar mismo peso durante el proceso de cálculo; (2) calcular la matriz de covarianza; (3) encontrar los valores propios y los vectores propios correspondientes; (4) eliminar los componentes con variaciones a pequeña escala; y (5) desarrollar la matriz de carga factorial y realizar la rotación Varimax (Chen *et al.*, 2019). La citada rotación Varimax se utiliza para conseguir que cada componente rotado presente correlaciones altas sólo con ciertas variables con el fin de detectar las fuentes de emisión características de los compuestos bajo estudio.

Capítulo VII

El PCA se aplica al conjunto de muestras, separando por las cuatro campañas de muestreo y empleando un total de 23 variables representativas de las posibles fuentes de emisión: las modas nucleación, Aitken y acumulación, N_{Total} de las UFP, OC, EC, WSOC, Al_2O_3 , SiO_2 , CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ , $ssSO_4^{2-}$, $nssSO_4^{2-}$, $ssNa$, $nssNa$, $ssMg$, $nssMg$, ssK , $nssK$, $ssCa$ y $nssCa$.

El PCA de las muestras de la campaña 1 (primavera) da lugar a 4 factores significativos (se han considerado significativos aquellos que presentan el autovalor superior a 1). Con los 4 factores obtenidos se justifica el 84% de la varianza de los datos originales (Tabla VII-16).

Tabla VII-16. Autovalores y % varianza y varianza acumulada de los factores obtenidos en el conjunto de las muestras de la campaña 1 (primavera)

Primavera			
Factor	Autovalor	%Varianza	%Varianza acumulada
1	7,56	32,9	32,9
2	5,40	23,5	56,3
3	4,79	20,8	77,2
4	1,64	7,15	84,3

En la Tabla VII-17 se muestra la matriz de factores rotados de la campaña 1.

Factor 1: Constituido mayoritariamente por los compuestos origen cristal (Al_2O_3 , SiO_2 , CO_3^{2-} y Na , Ca , Mg y K de origen no marino). **Contribución mineral.**

Factor 2: Este factor presenta nuevamente contribución mineral, pero además presenta como variables mayoritarias Cl^- , $ssSO_4^{2-}$, y Na , Mg , K y Ca de origen marino. **Contribución mineral y aerosol marino.**

Factor 3: las variables con mayor representación son las tres modas de las UFP, N_{Total} , EC, OC, WSOC, NO_3^- . Puede relacionarse con la **formación de nuevas partículas** a partir de la presencia de **aerosol orgánico secundario**.

Caracterización química del PM₁₀ y su correlación con las UFP

Factor 4: Constituido por sulfato amónico, componente principal del **aerosol inorgánico secundario**.

Tabla VII-17. Matriz de factores con rotación Varimax de las muestras de la campaña 1 (primavera)

Primavera				
Variable	F1	F2	F3	F4
Nucleación	-0,062	-0,100	0,878	-0,063
Aitken	-0,134	-0,323	0,869	-0,104
Acumulación	0,185	-0,377	0,793	0,187
N _{Total}	-0,068	-0,238	0,923	-0,055
OC	0,328	0,189	0,794	0,077
EC	0,308	-0,053	0,494	-0,449
WSOC	0,136	-0,229	0,667	0,010
Al ₂ O ₃	0,651	0,693	0,116	0,135
SiO ₂	0,651	0,694	0,116	0,136
CO ₃ ²⁻	0,376	0,835	0,011	-0,185
Cl ⁻	-0,877	0,425	0,094	-0,035
NO ₃ ⁻	-0,645	0,154	0,407	-0,076
NH ₄ ⁺	0,378	-0,241	-0,061	0,771
ssSO ₄ ²⁻	-0,786	0,514	0,203	0,148
nssSO ₄ ²⁻	0,283	-0,029	0,235	0,746
ssNa	-0,793	0,579	0,126	0,107
nssNa	0,652	0,693	0,113	0,135
ssMg	-0,793	0,579	0,125	0,108
nssMg	0,689	0,542	0,276	-0,094
ssK	-0,793	0,580	0,125	0,109
nssK	0,667	0,532	0,077	-0,081
ssCa	-0,792	0,581	0,124	0,109
nssCa	0,634	0,641	-0,046	-0,226

Capítulo VII

El PCA de las muestras de la campaña 2 (verano) produce 5 factores significativos que justifican el 92% de la varianza de los datos originales (Tabla VII-18).

Tabla VII-18. Autovalores y % varianza y varianza acumulada de los factores obtenidos en el conjunto de las muestras de la campaña 2 (verano)

Verano			
Factor	Autovalor	%Varianza	%Varianza acumulada
1	9,35	40,6	40,6
2	4,96	21,6	62,2
3	3,34	14,5	76,7
4	2,09	9,11	85,8
5	1,45	6,29	92,1

En la Tabla VII-19 se muestra la matriz de factores rotados de la campaña 2.

Factor 1: Constituido mayoritariamente por los compuestos origen marino, **aerosol marino**.

Factor 2: Este factor presenta nuevamente contribución marina, pero además presenta como variables mayoritarias OC, EC y la moda acumulación y compuestos de origen mineral (Al_2O_3 y SiO_2). Estas variables pueden indicar una nueva fuente de emisión, el tráfico rodado, por la quema de combustible (EC y OC) y la resuspensión del polvo de rodadura (Al_2O_3 y SiO_2). **Aerosol marino y tráfico**.

Factor 3: las variables con mayor representación son las modas nucleación y Aitken de las UFP, N_{Total} , EC, OC, y NO_3^- . Puede relacionarse con la presencia de UFP tras **procesos de combustión** a alta temperatura (**vehículos a motor**).

Factor 4: Constituido por partículas de la moda nucleación y Al_2O_3 y SiO_2 , procedentes de **emisiones locales**.

Factor 5: **Formación de nuevas partículas** a partir de la presencia de **aerosol orgánico secundario**.

Caracterización química del PM₁₀ y su correlación con las UFP

Tabla VII-19. Matriz de factores con rotación Varimax de las muestras de la campaña 2 (verano)

Verano					
Variable	F1	F2	F3	F4	F5
Nucleación	0,138	-0,225	0,556	0,559	0,361
Aitken	0,306	0,175	0,782	-0,018	0,232
Acumulación	-0,505	0,769	0,200	-0,071	0,130
N _{Total}	0,130	0,131	0,831	0,344	0,394
OC	-0,378	0,414	0,485	-0,335	-0,275
EC	-0,148	0,597	0,574	-0,391	0,167
WSOC	-0,192	0,238	-0,192	-0,616	0,504
Al ₂ O ₃	-0,540	0,659	-0,297	0,416	-0,041
SiO ₂	-0,540	0,658	-0,295	0,419	-0,041
CO ₃ ²⁻	0,813	0,277	-0,379	-0,067	0,268
Cl ⁻	0,868	0,382	0,119	0,078	-0,200
NO ₃ ⁻	0,666	0,185	0,449	0,262	-0,265
NH ₄ ⁺	-0,779	0,553	0,057	0,067	0,203
ssSO ₄ ²⁻	0,826	0,524	0,016	-0,014	-0,142
nssSO ₄ ²⁻	-0,595	0,669	-0,219	-0,169	0,197
ssNa	0,849	0,504	-0,115	-0,071	-0,064
nssNa	-0,518	0,677	-0,270	0,415	-0,026
ssMg	0,854	0,496	-0,109	-0,073	-0,059
nssMg	-0,953	0,164	-0,071	0,146	-0,142
ssK	0,850	0,507	-0,108	-0,047	-0,052
nssK	-0,604	0,100	0,296	-0,586	-0,269
ssCa	0,850	0,506	-0,105	-0,052	-0,067
nssCa	0,492	-0,159	-0,533	-0,044	0,583

El PCA de las muestras de la campaña 3 (otoño) produce 5 factores significativos que justifican el 98% de la varianza de los datos originales (Tabla VII-20).

Tabla VII-20. Autovalores y % varianza y varianza acumulada de los factores obtenidos en el conjunto de las muestras de la campaña 3 (otoño)

Otoño			
Factor	Autovalor	%Varianza	%Varianza acumulada
1	10,8	47,1	47,1
2	4,92	21,4	68,5
3	3,34	14,5	83,0
4	1,82	7,93	91,0
5	1,51	6,58	97,5

En la Tabla VII-21 se muestra la matriz de factores rotados de la campaña 3.

Factor 1: Las variables con mayor representación son las tres modas granulométricas de las UFP, N_{Total} , EC, OC, CO_3^{2-} , y Ca y Mg no marinos. Puede relacionarse con la presencia de UFP tras **procesos de combustión** a alta temperatura (**vehículos a motor o calefacciones domésticas**).

Factor 2: Este factor presenta como variables mayoritarias OC, EC y compuestos de origen mineral (Al_2O_3 y SiO_2). Estas variables pueden indicar como fuente de emisión el **tráfico rodado**, por la quema de combustible (EC y OC) y la resuspensión del polvo de rodadura (Al_2O_3 y SiO_2).

Factor 3: Formación de nuevas partículas (moda nucleación) a partir de la presencia de **aerosol orgánico secundario** (WSOC y OC).

Factor 4: Constituido mayoritariamente por compuestos carbonosos y K no marino, derivados de eventos de **quema de biomasa**.

Factor 5: Constituido por sulfato amónico, componente principal del **aerosol secundario inorgánico**.

Caracterización química del PM₁₀ y su correlación con las UFP

Tabla VII-21. Matriz de factores con rotación Varimax de las muestras de la campaña 3 (otoño)

Otoño					
Variable	F1	F2	F3	F4	F5
Nucleación	0,802	0,154	0,509	0,129	0,187
Aitken	0,964	0,012	-0,055	0,210	0,146
Acumulación	0,917	-0,017	-0,173	0,342	-0,022
N _{Total}	0,962	0,025	-0,007	0,252	0,100
OC	0,434	0,312	0,445	0,629	0,173
EC	0,712	0,408	-0,415	0,343	0,062
WSOC	-0,510	-0,455	0,453	0,409	-0,187
Al ₂ O ₃	0,144	0,950	-0,086	-0,034	-0,249
SiO ₂	0,144	0,950	-0,086	-0,034	-0,249
CO ₃ ²⁻	0,344	-0,134	0,897	-0,096	0,124
Cl ⁻	-0,849	0,480	0,211	0,006	0,053
NO ₃ ⁻	0,250	0,675	0,574	0,015	0,025
NH ₄ ⁺	-0,145	0,075	-0,463	-0,337	0,803
ssSO ₄ ²⁻	-0,869	0,441	0,135	0,027	0,133
nssSO ₄ ²⁻	-0,456	0,314	-0,235	0,510	0,615
ssNa	-0,957	0,180	0,173	0,132	0,066
nssNa	0,109	0,947	-0,080	-0,055	-0,273
ssMg	-0,943	0,273	0,157	0,069	0,077
nssMg	0,721	0,615	-0,077	-0,243	0,124
ssK	-0,955	0,184	0,179	0,135	0,062
nssK	-0,356	-0,314	-0,553	0,617	-0,294
ssCa	-0,935	0,149	0,264	0,152	0,014
nssCa	0,610	-0,274	0,715	-0,093	0,069

Capítulo VII

Por último, se muestra el PCA de las muestras de la campaña 4 (invierno), donde se obtienen 6 factores significativos que justifican el 96% de la varianza de los datos originales (Tabla VII-22).

Tabla VII-22. Autovalores y % varianza y varianza acumulada de los factores obtenidos en el conjunto de las muestras de la campaña 4 (invierno)

Invierno			
Factor	Autovalor	%Varianza	%Varianza acumulada
1	9,42	41,0	41,0
2	5,38	23,4	64,4
3	3,02	13,1	77,5
4	1,79	7,77	85,3
5	1,38	6,01	91,3
6	1,01	4,38	95,7

En la Tabla VII-23 se muestra la matriz de factores rotados de la campaña 4.

Factor 1: Las variables con mayor representación son las de origen marino (Cl^- , ssSO_4^{2-} , ssNa , ssK , ssMg y ssCa), lo que determina como fuente principal el **aerosol marino**.

Factor 2: Este factor presenta como variables mayoritarias los compuestos de origen mineral (Al_2O_3 , SiO_2 , CO_3^{2-} , ssSO_4^{2-} , nssNa , nssMg , nssK y nssCa). **Contribución mineral**.

Factor 3: Este factor engloba varias posibles fuentes de emisión: procesos de **combustión** (debido a la presencia de EC y partículas de la moda nucleación), **resuspensión de polvo de rodadura** (por la presencia de Al_2O_3 y SiO_2) y la **quema de biomasa** (OC y nssK).

Factor 4: Formación de nuevas partículas UFP a partir de la presencia de sulfato no marino derivado del SO_2 atmosférico.

Caracterización química del PM₁₀ y su correlación con las UFP

Factor 5: Nuevamente puede ser atribuido al **tráfico**, por emisiones primarias de partículas Aitken y acumulación, EC y CaCO₃ de la resuspensión del polvo de rodadura.

Factor 6: las variables mayoritarias son la moda acumulación, OC, NO₃⁻ y el nssSO₄²⁻, que pueden ser atribuidas a **emisiones industriales**.

Tabla VII-23. Matriz de factores con rotación Varimax de las muestras de la campaña 4 (invierno)

Invierno						
Variable	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Nucleación	-0,379	-0,339	0,574	0,423	-0,255	-0,343
Aitken	-0,720	-0,265	-0,061	0,523	0,309	-0,120
Acumulación	-0,719	-0,081	-0,228	0,389	0,388	0,330
N _{Total}	-0,762	-0,249	0,013	0,531	0,258	0,001
OC	-0,022	-0,413	0,769	-0,118	0,002	0,340
EC	0,412	-0,490	0,558	-0,147	0,428	0,023
WSOC	0,503	0,244	0,709	-0,185	-0,015	-0,128
Al ₂ O ₃	-0,130	0,918	0,340	0,122	0,056	-0,053
SiO ₂	-0,130	0,918	0,340	0,122	0,056	-0,053
CO ₃ ²⁻	0,766	0,468	-0,143	0,046	0,352	-0,156
Cl ⁻	0,928	-0,123	-0,029	0,323	0,044	-0,113
NO ₃ ⁻	0,681	0,237	-0,276	0,170	-0,245	0,528
NH ₄ ⁺	-0,549	0,165	0,631	0,218	-0,291	-0,032
ssSO ₄ ²⁻	0,933	-0,149	0,060	0,264	0,156	-0,021
nssSO ₄ ²⁻	0,543	0,324	0,210	0,562	-0,131	0,403
ssNa	0,970	-0,146	0,045	0,115	0,056	-0,062
nssNa	-0,103	0,929	0,318	0,124	0,035	-0,022
ssMg	0,970	-0,146	0,044	0,115	0,055	-0,063
nssMg	-0,001	0,929	0,044	-0,189	0,032	0,184
ssK	0,969	-0,146	0,050	0,118	0,057	-0,052
nssK	-0,230	-0,327	0,517	-0,355	0,529	0,261
ssCa	0,970	-0,139	0,047	0,116	0,051	-0,060
nssCa	-0,037	0,781	-0,278	-0,053	0,457	-0,174

VII.7. BIBLIOGRAFÍA

- Achilleos, S., Wolfson, J. M., Ferguson, S. T., Kang, C.-M., Hadjimitsis, D. G., Hadjicharalambous, M., Achilleos, C., Christodoulou, A., Nisanzi, A., Papoutsas, C., Themistocleous, K., Athanasatos, S., Perdikou, S. and Koutrakis, P. (2016) 'Spatial variability of fine and coarse particle composition and sources in Cyprus', *Atmospheric Research*, 169, pp. 255-270.
- Alves, C. A., Evtyugina, M., Vicente, A. M. P., Vicente, E. D., Nunes, T. V., Silva, P. M. A., Duarte, M. A. C., Pio, C. A., Amato, F. and Querol, X. (2018) 'Chemical profiling of PM₁₀ from urban road dust', *Science of The Total Environment*, 634, pp. 41-51.
- Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Severi, M., Becagli, S., Gianelle, V. L., Colombi, C., Alves, C., Custódio, D., Nunes, T., Cerqueira, M., Pio, C., Eleftheriadis, K., Diapouli, E., Reche, C., Minguillón, M. C., Manousakas, M. I., Maggos, T., Vratolis, S., Harrison, R. M. and Querol, X. (2016) 'AIRUSE-LIFE+: a harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities', *Atmos. Chem. Phys.*, 16(5), pp. 3289-3309.
- Blanco-Heras, G.A. (2009) 'Determinación de aniones, cationes y ácidos orgánicos en material particulado atmosférico mediante electroforesis capilar', Departamento de Química Analítica, Universidade da Coruña, Tesis Doctoral.
- Bozkurt, Z., O. Gaga, E., Taşpınar, F., Arı, A., Pekey, B., Pekey, H., Döğeroğlu, T. and Özden Üzmez, Ö. (2018) 'Atmospheric ambient trace element concentrations of PM₁₀ at urban and sub-urban sites: source apportionment and health risk estimation', *Environmental Monitoring and Assessment*, 190(3), pp. 168.
- Charron, A., Polo-Rehn, L., Besombes, J. L., Golly, B., Buisson, C., Chanut, H., Marchand, N., Guillaud, G. and Jaffrezo, J. L. (2019) 'Identification and quantification of particulate tracers of exhaust and non-exhaust vehicle emissions', *Atmos. Chem. Phys.*, 19(7), pp. 5187-5207.
- Chen, R., Teng, Y., Chen, H., Hu, B. and Yue, W. (2019) 'Groundwater pollution and risk assessment based on source apportionment in a typical cold agricultural region in Northeastern China', *Science of The Total Environment*, 696, pp. 133972.
- Draxler, R. R. and Rolph, G. D. (2011) 'HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model,' NOAA, Air Resources Laboratory, *Silver Spring*. <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.htm>
- Du, P., Gui, H., Zhang, J., Liu, J., Yu, T., Wang, J., Cheng, Y. and Shi, Z. (2018) 'Number size distribution of atmospheric particles in a suburban Beijing in the summer and winter of 2015', *Atmospheric Environment*, 186, pp. 32-44.

Capítulo VII

- Duarte, R. M. B. O., Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Moreda-Piñeiro, J., Silva, A. M. S. and Duarte, A. C. (2019) 'Comparative study of atmospheric water-soluble organic aerosols composition in contrasting suburban environments in the Iberian Peninsula Coast', *Science of The Total Environment*, 648, pp. 430-441.
- Fernández-Amado, M., Prieto-Blanco, M. C., López-Mahía, P., Piñeiro-Iglesias, M., Muniategui-Lorenzo, S., Iglesias-Samitier, S., Alves, C. A., Custódio, D., Esteves, V. and Nunes, T. (2018) 'Interrelationships between major components of PM10 and sub-micron particles: Influence of Atlantic air masses', *Atmospheric Research*, 212, pp. 64-76.
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J. F., Varea, M. and Crespo, J. (2018) 'Characterization of metals in PM1 and PM10 and health risk evaluation at an urban site in the western Mediterranean', *Chemosphere*, 201, pp. 243-250.
- Guevara, M. (2016) 'Emissions of Primary Particulate Matter', Airborne Particulate Matter: Sources, Atmospheric Processes and Health: *The Royal Society of Chemistry*, pp. 1-34.
- Górka, M., Zwolińska, E., Malkiewicz, M., Lewicka-Szczebak, D. and Jędrysek, M. O. (2012) 'Carbon and nitrogen isotope analyses coupled with palynological data of PM10 in Wrocław city (SW Poland) – assessment of anthropogenic impact', *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 48(2), pp. 327-344.
- Martinelli, L. A., Camargo, P. B., Lara, L. B. L. S., Victoria, R. L. and Artaxo, P. (2002) 'Stable carbon and nitrogen isotopic composition of bulk aerosol particles in a C4 plant landscape of southeast Brazil', *Atmospheric Environment*, 36(14), pp. 2427-2432.
- Moreda-Piñeiro, J., Alonso-Rodríguez, E., Moscoso-Pérez, C., Blanco-Heras, G., Turnes-Carou, I., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S. and Prada-Rodríguez, D. (2014) 'Influence of marine, terrestrial and anthropogenic sources on ionic and metallic composition of rainwater at a suburban site (northwest coast of Spain)', *Atmospheric Environment*, 88, pp. 30-38.
- Pani, S. K., Chantara, S., Khamkaew, C., Lee, C.-T. and Lin, N.-H. (2019) 'Biomass burning in the northern peninsular Southeast Asia: Aerosol chemical profile and potential exposure', *Atmospheric Research*, 224, pp. 180-195.
- Pio, C., Cerqueira, M., Harrison, R. M., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C., Oliveira, C., Sanchez de la Campa, A., Artíñano, B. and Matos, M. (2011) 'OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon', *Atmospheric Environment*, 45(34), pp. 6121-6132.
- Real Decreto 102/2011 de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. Boletín Oficial del Estado, 25 (2011) 9574-9626.

- Real Decreto 37/2017 de 27 de enero, por el que se modifica el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. Boletín Oficial del Estado, 24 (2017) 6918-6930.
- Siciliano, T., Siciliano, M., Malitesta, C., Proto, A., Cucciniello, R., Giove, A., Iacobellis, S. and Genga, A. (2018) 'Carbonaceous PM₁₀ and PM_{2.5} and secondary organic aerosol in a coastal rural site near Brindisi (Southern Italy)', *Environmental Science and Pollution Research*, 25(24), pp. 23929-23945.
- Song, X., Li, J., Shao, L., Zheng, Q. and Zhang, D. (2019) 'Inorganic ion chemistry of local particulate matter in a populated city of North China at light, medium, and severe pollution levels', *Science of The Total Environment*, 650, pp. 566-574.
- Sternbeck, J., Sjödin, Å. and Andréasson, K. (2002) 'Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies', *Atmospheric Environment*, 36(30), pp. 4735-4744.
- Turekian, V. C., Macko, S., Ballentine, D., Swap, R. J. and Garstang, M. (1998) 'Causes of bulk carbon and nitrogen isotopic fractionations in the products of vegetation burns: laboratory studies', *Chemical Geology*, 152(1), pp. 181-192.
- Viana, M., Maenhaut, W., ten Brink, H. M., Chi, X., Weijers, E., Querol, X., Alastuey, A., Mikuška, P. and Večeřa, Z. (2007) 'Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities', *Atmospheric Environment*, 41(28), pp. 5972-5983.
- Weckwerth, G. (2001) 'Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany)', *Atmospheric Environment*, 35(32), pp. 5525-5536.
- Widory, D. (2007) 'Nitrogen isotopes: Tracers of origin and processes affecting PM₁₀ in the atmosphere of Paris', *Atmospheric Environment*, 41(11), pp. 2382-2390.
- Widory, D., Roy, S., Le Moullec, Y., Goupil, G., Cocherie, A. and Guerrot, C. (2004) 'The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes', *Atmospheric Environment*, 38(7), pp. 953-961.
- Yan, C., Zheng, M., Shen, G., Cheng, Y., Ma, S., Sun, J., Cui, M., Zhang, F., Han, Y. and Chen, Y. (2019) 'Characterization of carbon fractions in carbonaceous aerosols from typical fossil fuel combustion sources', *Fuel*, 254, pp. 115620.

Capítulo VIII. CONCLUSIONES

- 1.** En esta Tesis Doctoral se ha realizado un estudio pionero en Galicia, acerca de los niveles y evolución de partículas atmosféricas ultrafinas. El punto de muestreo se encuentra en las instalaciones del Instituto Universitario de Medio Ambiente de la UDC (Oleiros, A Coruña). El área es una zona residencial costera próxima a la ciudad de A Coruña con una actividad industrial reducida.
- 2.** Para la medida de las partículas ultrafinas se empleó el espectrómetro SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*). Para la verificación de la calidad de los resultados se participó en un ejercicio de intercomparación de la REDMAAs (Red Española de DMAs Ambientales) en el año 2014 con resultados satisfactorios.
- 3.** Se han utilizado datos de variables meteorológicas (radiación solar, dirección y velocidad del viento, temperatura, humedad relativa, precipitaciones), gases contaminantes (SO₂ y NO_x) y particulado atmosférico (PM_{2,5} y PM₁₀) para relacionarlos con la formación de las partículas ultrafinas. Además, se ha completado el estudio con cuatro campañas de muestreo de PM₁₀ para su caracterización química con el fin de investigar la posible correlación con las partículas ultrafinas.
- 4.** En relación a los niveles y evolución de partículas atmosféricas ultrafinas durante los años 2013, 2014 y 2015, se comprueba que:
 - Las concentraciones medias de las partículas ultrafinas durante 2013, 2014 y 2015 fueron 2741, 1946 y 1822 cm⁻³, respectivamente.
 - En las distribuciones granulométricas se observó un único máximo por año (43, 66 y 57 nm) correspondiente a la moda Aitken. En base a las concentraciones medias obtenidas y a los tamaños de partículas mayoritarios, la zona de muestreo se podría clasificar intermedia entre las estaciones de fondo rural y las de fondo urbano.
 - La moda granulométrica mayoritaria durante los 3 años evaluados es la moda Aitken, independientemente de la estación del año, seguida de la moda nucleación en primavera, verano y otoño. La presencia de esta moda nucleación, especialmente en los meses cálidos del año, se debe a la actividad fotoquímica que favorece los procesos de formación de nuevas partículas. En invierno la moda acumulación es

la segunda mayoritaria, influenciada por el empleo de la quema de biomasa en las calefacciones domésticas.

- El tráfico parece ser una fuente de emisión de UFP (principalmente de la moda Aitken), con máximos a las 6:00h y 18:00h de lunes a viernes, coincidiendo con los desplazamientos en coche que se producen los días laborables, principalmente en invierno. Además se observa un tercer pico, todos los días de la semana, en las horas centrales del día (moda nucleación y Aitken) que se corresponde con la radiación solar alta que favorece los procesos fotoquímicos de formación de nuevas partículas.
- La relación entre la brisa marina y las partículas UFP ha sido evaluada con los datos obtenidos del año 2013 (mayo, junio, julio y octubre). La brisa marina se caracterizó por vientos procedentes del sector N-NO, con mayor presencia en los meses cálidos y con el inicio de su presencia en horas centrales del día. En mayo, las concentraciones más elevadas de UFP se observaron con vientos procedentes del sector S-SE, vientos tierra-mar, caracterizados por aportar UFP de origen antropogénico local. En el resto de meses, las mayores concentraciones de UFP han sido en dirección N-NO, con brisas procedentes del mar, siendo la moda Aitken la mayoritaria. En el mes de junio, la moda nucleación estuvo presente cuando los vientos procedían del sector N-S, por lo que tanto las nucleaciones fotoquímicas como las emisiones antropogénicas podrían haber sido fuentes potenciales de emisión.

5. Se ha realizado el estudio de la identificación de eventos de formación de nuevas partículas (Clase I y II), durante el año 2014, siguiendo una metodología visual que no incluye los eventos de emisión directa. También se han clasificado días que incluyen “crecimiento” o de disminución (“evaporación”) del tamaño de partícula o incluso “indefinidos” que engloban las emisiones directas, por ejemplo, del tráfico rodado.

- A la vista de los resultados obtenidos el 69,4% de los días muestreados no se ha identificado ningún evento y son los eventos “indefinidos” los que se producen

mayoritariamente, con un 20,6% de frecuencia. Solamente en un 10% de los días tiene lugar algún evento: 10% para eventos de crecimiento, 4,8% para eventos de formación (Clase I + Clase II) y 1% para evaporación o *shrinkage*. La presencia de SO₂, ha sido clave en los procesos de formación de nuevas partículas ya que ha sido identificado como el precursor de tales procesos, junto con la elevada radiación solar y las bajas concentraciones de particulado atmosférico, favorecidos dichos procesos por la presencia de la brisa marina en la zona.

6. Se han realizado 4 campañas de muestreo de recogida de material particulado PM₁₀ entre abril 2014 y enero 2015 para su posterior caracterización química y relación con las partículas ultrafinas. El área bajo estudio se caracterizó por ser una zona con bajas concentraciones de PM₁₀, con un valor medio de 9 µg·m⁻³.

- El estudio de las retrotrayectorias indica que en los aportes de larga distancia predominan las masas de aire procedentes del sector atlántico durante todo el período, con influencias del sector europeo en primavera, del regional en verano, de los africanos y mediterráneo en otoño y europeo y regional en invierno.
- Durante los meses fríos del año los compuestos carbonosos junto con el aerosol marino son los mayoritarios, 42% y 31% del total de PM₁₀, respectivamente. Sin embargo, durante los meses cálidos del año son los compuestos inorgánicos secundarios (CIS), la fracción carbonosa y la fracción mineral los predominantes con valores del 28%, 25% y 30% del total de PM₁₀, respectivamente.
- La concentración de compuestos carbonosos incluidos en las fracciones TC, EC, OC y WSOC, es baja: 2,35; 0,48; 1,89 y 0,71 µg·m⁻³, respectivamente. En invierno los valores medios son máximos debido a la mayor influencia del uso de combustibles fósiles en esta época del año. Las concentraciones medias más bajas de EC coinciden con la primavera y verano, al contrario que para el OC. La concentración media obtenida para WSOC en primavera es inferior al resto de campañas, lo que puede ser debido a que los compuestos biogénicos predominantes sean de origen hidrofóbico. El TC representa entre un 30-37% del PM₁₀ y está constituido

mayoritariamente por carbono orgánico (OC) evidenciando la influencia de la emisión por quema de biomasa o por emisiones biogénicas.

- Independientemente de la estación del año, la influencia del tráfico rodado y de fuentes de emisión que emplean combustibles fósiles en general es baja (valores obtenidos de OC/EC>2). El análisis isotópico ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$) permitió identificar como fuentes de emisión los combustibles fósiles, diésel y gas natural de las calefacciones domésticas durante los meses fríos del año y durante los meses cálidos las fuentes mayoritarias fueron la quema de biomasa y las emisiones naturales por la vegetación.
- La concentración de metales traza es baja representando entre el <1-5% del PM_{10} , los elementos traza mayoritarios son: Zn, Ba, Cu, Ni y Pb con concentraciones medias anuales de 127; 42,0; 31,6; 19,4 y 13,2 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente. Las concentraciones de Ba, Cu, Sb y Zn (seleccionados como trazadores de tráfico) son inferiores a las observadas en diversos estudios para zonas urbanas y suburbanas, al igual que sucede con la concentración de PM_{10} .
- En verano se obtuvieron las concentraciones medias de las modas nucleación y Aitken más elevadas (2777 cm^{-3} y 3792 cm^{-3} , respectivamente) posiblemente debido a la mayor actividad fotoquímica. Por el contrario, la moda acumulación es mayor en los meses fríos (1914 cm^{-3}).
- Existe una fuerte correlación entre las tres modas granulométricas, con la excepción del verano. En la primavera, se observó una alta correlación ($r=0,81$) entre las modas nucleación y Aitken, lo que corrobora que esta última moda está más influenciada por la preexistencia de las partículas de la moda nucleación que por las emisiones primarias. Además, la elevada correlación entre Aitken y acumulación ($r=0,83$) evidencia que también ocurren procesos de crecimiento de partículas. Por el contrario, en otoño e invierno, se observan las correlaciones más elevadas entre las modas Aitken y acumulación ($r=0,94$ y $0,87$, respectivamente), lo que indica que los eventos de crecimiento están presentes.

- El estudio de correlaciones demostró que las partículas de la moda nucleación tienden a formarse al aumentar la temperatura y al disminuir la humedad relativa y al estar presentes en la atmósfera precursores gaseosos como el SO_2 y los compuestos orgánicos (OC), ya que favorecieron que tuvieran lugar los procesos de formación de nuevas partículas por nucleación fotoquímica.
- La presencia de SO_2 y de EC también favorecen la aparición de partículas de las modas Aitken y acumulación por procesos de condensación y por emisiones directas en procesos de combustión, respectivamente.

7. El estudio de contribución de fuentes permitió identificar como fuentes principales de las UFP y del particulado atmosférico en el área bajo estudio: el aerosol marino, la contribución mineral, las combustiones (vehículos a motor y calefacciones domésticas), la quema de biomasa. El aerosol orgánico secundario se ha identificado como precursor de la formación de las nuevas UFP.

