



Documentos guía para mediciones y modelización de nuevos contaminantes en calidad del aire

# Especiación de PM en tiempo real y en laboratorio



Autores: Andrés Alastuey (CSIC), Xiansheng Liu (CSIC), Barend L. Van Drooge (CSIC), Clara Jaén (CSIC), Marta Via (CSIC), Benjamin Chazeau (AMU/PSI), Anja Tremper (ICL), Manos Manousakas (PSI), André S.H. Prevot (PSI), Jean-Eudes Petit (CNRS), Jean-Philippe Putaud (EC-JRC), Olivier Favez (INERIS), Xavier Querol (CSIC)

Reviewers: Hilikka Timonen (FMI), Katriina Kyllönen (FMI), Elli Suhonen (FMI), Falk Mothes (TROPOS), Anja Tremper (ICL), Gang Chen (ICL), Hasna Chebaicheb (INERIS)

Traducción al español: Oriol Font e Inés González-de Castro (CSIC)



*Imagen de portada creada con IA mediante RECREAF*

## Research Infrastructures Services Reinforcing Air Quality Monitoring Capacities in European Urban & Industrial Areas (RI-URBANS)

RI-URBANS (<http://www.RIURBANS.eu>) cuenta con el apoyo de la Comisión Europea en el marco del Programa Marco de Investigación e Innovación Horizonte 2020, H2020-GD-2020, número de acuerdo de subvención: 10103624



# Índice

ABREVIATURAS.....	I
SÍMBOLOS QUÍMICOS.....	III
<b>1. PREÁMBULO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. DEFINICIÓN DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO, COMPONENTES Y TAMAÑOS DE PARTÍCULA 2</b>	
<b>3. MÉTODOS DE MEDICIÓN Y CONTROL DE CALIDAD PARA LA ESPECIACIÓN DE PM.....</b>	<b>7</b>
3.1. ESPECIACIÓN DE PM EN LABORATORIO.....	7
3.1.1. <i>Estado de armonización dentro de la actual Directiva de calidad del aire</i> .....	7
3.1.2. <i>Medición de los componentes de PM</i> .....	9
3.2. ESPECIACIÓN DE PM EN TIEMPO REAL.....	23
3.2.1. <i>Estado de la armonización en la actual Directiva de calidad del aire</i> .....	23
3.2.2. <i>Mediciones de los componentes no-refractarios de PM</i> .....	24
3.2.3. <i>Determinación de elementos traza y metales</i> .....	38
3.3. GESTIÓN DE DATOS.....	49
<b>4. VISIÓN PAN-EUROPEA DE LA ESPECIACIÓN DE PM EN ENTORNOS URBANOS.....</b>	<b>51</b>
4.1. ESPECIACIÓN DE PM EN LABORATORIO.....	51
4.1.1. <i>Elementos traza</i> .....	51
4.1.2. <i>Componentes mayoritarios de PM<sub>10</sub></i> .....	60
4.2. ESPECIACIÓN DE PM EN TIEMPO REAL: COMPUESTOS NO REFRACTARIOS.....	64
4.2.1. <i>Introducción</i> .....	64
4.2.2. <i>Metodología</i> .....	65
4.2.3. <i>Niveles de las concentraciones de componentes NR- PM<sub>1</sub></i> .....	68
4.3. ESPECIACIÓN DE PM EN TIEMPO REAL DE ELEMENTOS TRAZA Y METALES.....	72
<b>5. RECOMENDACIONES Y CONCLUSIONES.....</b>	<b>72</b>
5.1. RECOMENDACIONES PARA LAS MEDICIONES, CONTROL DE CALIDAD Y GESTIÓN DE DATOS.....	72
5.1.1. <i>Especiación de PM en laboratorio</i> .....	72
5.1.2. <i>Especiación de PM en tiempo real</i> .....	75
5.1.3. <i>Gestión de datos</i> .....	77
5.2. PRINCIPALES OBSERVACIONES SOBRE LA ESPECIACIÓN DE PM EN ESTACIONES EUROPEAS SITUADAS EN ENTORNOS URBANOS. .....	78
5.2.1. <i>Especiación de PM en laboratorio</i> .....	78
5.2.2. <i>Especiación en tiempo real</i> .....	78
<b>6. REFERENCIAS.....</b>	<b>80</b>

## Abreviaturas

<b>ACSM</b>	Monitor de especiación química de aerosoles
<b>ACTRIS</b>	Infraestructura de investigación de Aerosoles, Nubes y Gases traza
<b>AMS</b>	Espectrómetro de masas de aerosoles
<b>CA</b>	Calidad del Aire
<b>BC</b>	Carbono negro
<b>BrC</b>	Carbono marrón
<b>BSTFA</b>	N, O-Bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida, un eficaz donante de trimetilsililo para la derivación de compuestos polares para facilitar su análisis mediante cromatografía de gases
<b>CAIS</b>	ACTRIS Centro para medidas <i>in situ</i> de aerosoles
<b>CEN</b>	Comité Europeo para la Normalización
<b>COV</b>	Compuestos orgánicos volátiles
<b>D</b>	Entregable
<b>DCA</b>	Ácidos dicarboxílicos
<b>EAQP</b>	Portal Europeo de calidad del aire de la EEA
<b>EBAS</b>	Infraestructura de base datos de desarrollada y operada por el NILU (Norwegian Institute for Air Research, con conjuntos de datos de EMEP, ACTRIS, VAG, entre otros
<b>EC</b>	Carbono elemental
<b>ECAC</b>	ACTRIS Centro Europeo para la Calibración y Caracterización de Aerosoles
<b>EEA</b>	Agencia Medioambiental Europea
<b>EMEP</b>	Programa europeo de seguimiento y evaluación
<b>EN</b>	Norma europea
<b>UE</b>	Unión Europea
<b>GC-FID</b>	Cromatografía de gases con detección por ionización de llama
<b>GC-MS</b>	Cromatografía de gases - Espectrometría de masas
<b>HEPA</b>	Filtro de partículas del aire de alta resolución
<b>HPLC-FID</b>	Cromatografía líquida de alta resolución con detección por ionización de llama
<b>HPLC-PAD</b>	Cromatografía líquida de alta resolución con detección amperométrica pulsada
<b>HV</b>	Alto volumen
<b>IC-PAD</b>	Cromatografía iónica con detección amperométrica pulsada
<b>ICP-MS</b>	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente
<b>ICP-AES</b>	Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente
<b>IN</b>	Industria
<b>ISO</b>	Organización Internacional para la normalización
<b>LC-MS</b>	Cromatografía líquida - Espectrometría de masas
<b>LOD</b>	Límite de detección
<b>LOQ</b>	Límite de cuantificación
<b>LV</b>	Bajo Volumen
<b>M</b>	Objetivo
<b>m/z</b>	Masa atómica / Carga atómica
<b>MBTCA</b>	Ácido 1,2,3-butanotriocarboxílico
<b>MSA</b>	Ácido metanosulfónico

<b>NDECA</b>	Nueva Directiva Europea de Calidad del Aire (adoptada formalmente el 14/10/2024)
<b>NF</b>	Instalación Nacional de ACTRIS
<b>NR</b>	No-refractario
<b>NRT</b>	Casi en tiempo real
<b>OA</b>	Aerosoles orgánicos
<b>OC</b>	Carbono orgánico
<b>OGTAC-CC</b>	ACTRIS Centro de calibración de trazadores orgánicos y constituyentes de aerosoles
<b>OM</b>	Materia orgánica
<b>PAH</b>	Hidrocarburo poliaromático
<b>PIXE</b>	Emisión de rayos X inducida por partículas
<b>PM</b>	Material Particulado
<b>PM<sub>1</sub></b>	Concentración de partículas <1 µm
<b>PM<sub>10</sub></b>	Concentración de partículas <10 µm
<b>PM<sub>2.5</sub></b>	Concentración de partículas <2.5 µm
<b>PM<sub>x</sub></b>	PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>1</sub> , indistintamente
<b>PMF</b>	Factorización Matricial Positiva, modelo receptor para la contribución de fuentes
<b>PNC</b>	Concentración del número de partículas
<b>PNSD</b>	Distribución del tamaño del número de partículas
<b>POA</b>	Aerosol orgánico primario
<b>Q-ACSM</b>	Monitor de especiación química de aerosoles con cuadrupolo
<b>GC / CC</b>	Garantía de la calidad y control de calidad
<b>RB</b>	Fondo regional
<b>RI-URBANS</b>	<i>Research Infrastructures Services Reinforcing Air Quality Monitoring Capacities in European Urban &amp; Industrial Areas EU-project</i>
<b>RIT</b>	Corrección de la transmisión iónica relativa
<b>RVCAs</b>	Redes de Vigilancia de la Calidad del Aire
<b>SEM</b>	Multiplicador de Electrones Secundarios.
<b>SIA</b>	Aerosoles inorgánicos secundarios
<b>SOA</b>	Aerosoles orgánicos secundarios
<b>SOP</b>	Procedimiento de operación estándar
<b>SUB</b>	Fondo suburbano
<b>TE</b>	Elementos traza
<b>ToF-ACSM</b>	Monitor de especiación química de aerosoles por tiempo de vuelo
<b>TR</b>	Tráfico
<b>TS</b>	Especificaciones Técnicas
<b>UB</b>	Fondo urbano
<b>UI</b>	Fondo urbano industrial
<b>UFP</b>	Partículas ultrafinas (equivalente a nanopartículas en este documento)
<b>VLV</b>	Muy bajo volumen
<b>WHO</b>	Organización Mundial de la Salud
<b>XRF</b>	Fluorescencia de Rayos-X

## Símbolos Químicos

<b>Al</b>	Aluminio
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido de aluminio
<b>As</b>	Arsénico
<b>Ba</b>	Bario
<b>BaP</b>	Benzo(a)pireno
<b>Be</b>	Berilio
<b>Bi</b>	Bismuto
<b>Br</b>	Bromo
<b>Ca</b>	Calcio
<b>CaO</b>	Óxido de calcio / Cal viva
<b>CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	Yeso
<b>Cd</b>	Cadmio
<b>Cl</b>	Cloro
<b>Co</b>	Cobalto
<b>CO</b>	Monóxido de carbono
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>Cr</b>	Cromo
<b>Cs</b>	Cesio
<b>Cu</b>	Cobre
<b>Fe</b>	Hierro
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido de Hierro
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Peróxido de Hidrógeno
<b>HCl</b>	Ácido clorhídrico
<b>HClO<sub>4</sub></b>	Ácido perclórico
<b>Hf</b>	Hafnio
<b>HF</b>	Ácido fluorhídrico
<b>Hg</b>	Mercurio
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Ácido Nítrico
<b>K</b>	Potasio
<b>K<sub>2</sub>O</b>	Óxido de potasio
<b>La</b>	Lantano
<b>Li</b>	Litio
<b>Mg</b>	Magnesio
<b>MgO</b>	Óxido de magnesio
<b>Mn</b>	Manganeso
<b>Mo</b>	Molibdeno
<b>N</b>	Nitrógeno
<b>Na</b>	Sodio
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	Óxido de sodio
<b>NaCl</b>	Cloruro de sodio
<b>NH<sub>3</sub></b>	Amoníaco
<b>NH<sub>4</sub></b>	Amonio
<b>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b>	Nitrato de amonio
<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Sulfato amónico
<b>NH<sub>4</sub>Cl</b>	Cloruro de amonio

<b>Ni</b>	Níquel
<b>NO<sub>3</sub></b>	Nitrato
<b>NO<sub>x</sub></b>	Óxidos de nitrógeno (NO+NO <sub>2</sub> )
<b>O<sub>3</sub></b>	Ozono
<b>OH</b>	Radical hidroxilo
<b>P</b>	Fósforo
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Pentóxido de fósforo
<b>Pb</b>	Plomo
<b>Rb</b>	Rubidio
<b>S</b>	Azufre
<b>Sb</b>	Antimonio
<b>Sc</b>	Escandio
<b>Se</b>	Selenio
<b>Si</b>	Silíceo
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de silíceo
<b>Sn</b>	Estaño
<b>SO<sub>2</sub></b>	Dióxido de azufre
<b>SO<sub>4</sub></b>	Sulfato
<b>Sr</b>	Estroncio
<b>Th</b>	Torio
<b>Ti</b>	Titanio
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de titanio
<b>Tl</b>	Talio
<b>U</b>	Uranio
<b>V</b>	Vanadio
<b>Y</b>	Itrio
<b>Zn</b>	Zinc
<b>Zr</b>	Zirconio

# 1. PREÁMBULO

Este documento se ha traducido al español con el apoyo del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD). El documento está vinculado con las necesidades de la Nueva Directiva Europea de Calidad del Aire (NDECA, 2024/2881). Resume la guía para la especiación de material particulado (PM) elaborada dentro de proyecto europeo "*Research Infrastructures Services Reinforcing Air Quality Monitoring Capacities in European Urban & Industrial Areas*" (RI-URBANS) EU-project que enlaza la experiencia en observación atmosférica de "Aerosols, Clouds and Trace gases Research InfraStructure Consortium", ACTRIS-ERIC con las capacidades de observación de la calidad del aire (CA) urbano de las redes de vigilancia de la CA (RVCAAs).

La NDECA requiere o recomienda el análisis de componentes específicos de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, como metales y semimetales (As, Cd, Ni y Pb), hidrocarburos poliaromáticos (PAH), levoglucosano (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>), carbono elemental (EC) y orgánico (OC) así como iones inorgánicos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>; Mg<sup>2+</sup>; y Na<sup>+</sup>).

Además, la NDECA incluye protocolos para muestreos específicos y métodos analíticos de referencia. Además, los métodos en los cuales la equivalencia con el método de referencia se haya demostrado, pueden ser igualmente utilizados. De todas formas, y como complemento adicional, para una evaluación avanzada de la CA que incluya la contribución de fuentes se requiere del análisis de otros componentes adicionales tanto de PM como orgánicos (ver siguiente sección).

La especiación de PM puede realizarse mediante muestreo (generalmente de 24 h) y el posterior análisis en el laboratorio. Actualmente la instrumentación más moderna permite la especiación de PM en tiempo real con una resolución de <1 h que puede ser de gran interés, para la determinación de los compuestos mencionados anteriormente, pero también para generar información que respalde las decisiones políticas a corto plazo, es decir, durante episodios de contaminación. Ambos tipos de métodos de especiación de PM son de interés y pueden combinarse para conseguir evaluaciones de la CA avanzadas. Ambos métodos se incluyen y comentan en esta guía.

Para garantizar que la información recopilada sobre la especiación de PM sea comparable y suficientemente representativa en toda la Unión Europea (UE), es importante que se utilicen técnicas de medición normalizadas y criterios comunes para su evaluación. El objetivo de este documento es facilitar la ampliación de las técnicas de medición para una especiación avanzada de PM dentro de las RVCAAs. En este documento se facilita un resumen actualizado de las metodologías

armonizadas relacionadas con la especiación de PM, una síntesis de los resultados de las observaciones paneuropeas y finalmente se proponen recomendaciones concisas sobre la determinación de la especiación de PM en entornos urbanos.

Esta es una guía de RI-URBANS / ACTRIS para el protocolo / método específico que forma parte del entregable D46 (D6.1) de RI-URBANS, el cual, con el apoyo para la publicación de AXA *Research Fund*, conforma la difusión final D55 (D7.6). Cualquier diseminación de estos resultados debe indicar que el documento solo refleja las opiniones de los autores y que ni la Comisión Europea ni el MITERD son responsables de ningún uso que se haga de la información que contiene.

## 2. DEFINICIÓN DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO, COMPONENTES Y TAMAÑOS DE PARTÍCULA

El PM atmosférico en suspensión se define como una mezcla compleja de partículas sólidas y líquidas suspendidas en el aire (Mészáros, 1993). El término "partículas de aerosol" se utiliza como sinónimo de PM. La complejidad surge de i) la mezcla de orígenes, tamaños y composiciones de las partículas sólidas y líquidas; ii) los cambios que las partículas pueden experimentar tras su emisión; y iii) los posibles artefactos de muestreo.

El PM puede clasificarse como primario y secundario, si se emite directamente a la atmósfera o se forma en ella a partir de precursores gaseosos, respectivamente. El PM también puede clasificarse como natural o antropogénico según sus fuentes de emisión.

El tamaño de las partículas de PM varía entre aproximadamente 1 nm y unas 100  $\mu\text{m}$ . La fracción submicrónica puede dividirse en los modos de nucleación (1-20 nm), Aitken (20-100 nm) y acumulación (100-1000 nm). Estos se determinan típicamente mediante mediciones de distribución del tamaño del número de partículas (PNSD) utilizando el número de partículas/ $\text{cm}^3$  (Seinfeld y Pandis, 2016). Históricamente, las partículas más grandes se han dividido en fracciones finas (<2.5  $\mu\text{m}$ ) y gruesas (2.5-10  $\mu\text{m}$ ). Las normas actuales de calidad del aire establecen valores límite en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$ , correspondiente a la concentración (en masa) de partículas con diámetros aerodinámicos inferiores a 10  $\mu\text{m}$  y 2.5  $\mu\text{m}$  (límite del 50 %), respectivamente. En estudios científicos, también se suele medir y analizar  $\text{PM}_1$  (diámetro <1  $\mu\text{m}$ ).

Los principales componentes de PM clásicamente se han diferenciado de la siguiente manera (véanse Querol et al., 2001 y Alier et al., 2013, entre muchos otros):

- **Materia mineral:** contiene básicamente todos los componentes inorgánicos de la corteza terrestre, incluyendo Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, Ti, P, Mn, etc., principalmente óxidos y sulfuros, derivados de la producción eólica de partículas suspendidas del suelo (polvo del desierto, erosión del pavimento), obras de construcción y demolición, además de algunas emisiones industriales (como la industria cerámica y cementera). El máximo de emisiones de materia mineral suele encontrarse en la fracción gruesa.
- **Sal marina:** se compone principalmente de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$ , junto con una fracción de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . Estos tienen un modo dominante en la fracción gruesa.
- **Materia orgánica (OM)** es una mezcla muy compleja de compuestos orgánicos que surgen de fuentes de combustión primaria como, por ejemplo, el carbón. Hidrocarburos provenientes de emisiones de escape de vehículos, levoglucosano e hidrocarburos poliaromáticos (PAH) procedentes de la quema de biomasa, y muchos otros compuestos como la nicotina procedente del tabaco, el ácido azelaico generado durante el cocinado, etc. Además, la OM incluye compuestos secundarios como los ácidos carboxílicos, formados por la oxidación de precursores gaseosos en la atmósfera, y sus polímeros. La OM se encuentra principalmente en la fracción fina.
- **Carbono elemental (EC):** es carbono gráfico o amorfo producido por la combustión incompleta de combustibles provenientes de vehículos, biomasa y carbón. El modo dominante de EC se encuentra en la fracción fina.
- **Iones inorgánicos  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NH}_4^+$ :** constituyen los aerosoles inorgánicos secundarios (SIA, por sus siglas en inglés) procedente de la oxidación atmosférica de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$  gaseosos, respectivamente, seguida de una reacción con  $\text{NH}_3$  gaseoso. Estos se presentan como  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  y/o  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en las fracciones finas de PM. Los dos primeros precursores surgen de la emisión de procesos de combustión, mientras que el  $\text{NH}_3$  se emite principalmente en la agricultura y ganadería (EEA, 2023a). Parte del  $\text{Cl}^-$  puede contribuir a los SIA en forma de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en zonas donde las emisiones antropogénicas de HCl son relevantes. Estas tienen un modo dominante en la fracción fina. Los SIA puede presentarse en la fracción gruesa, donde el  $\text{NaNO}_3$  se forma a partir de ácido nítrico y sal marina.
- **Elementos traza:** comprenden una amplia variedad de elementos (como As, Cd, Ni, Pb, V, Zn) con diferente origen, toxicidad y distribución de tamaño, estando presentes en bajas concentraciones

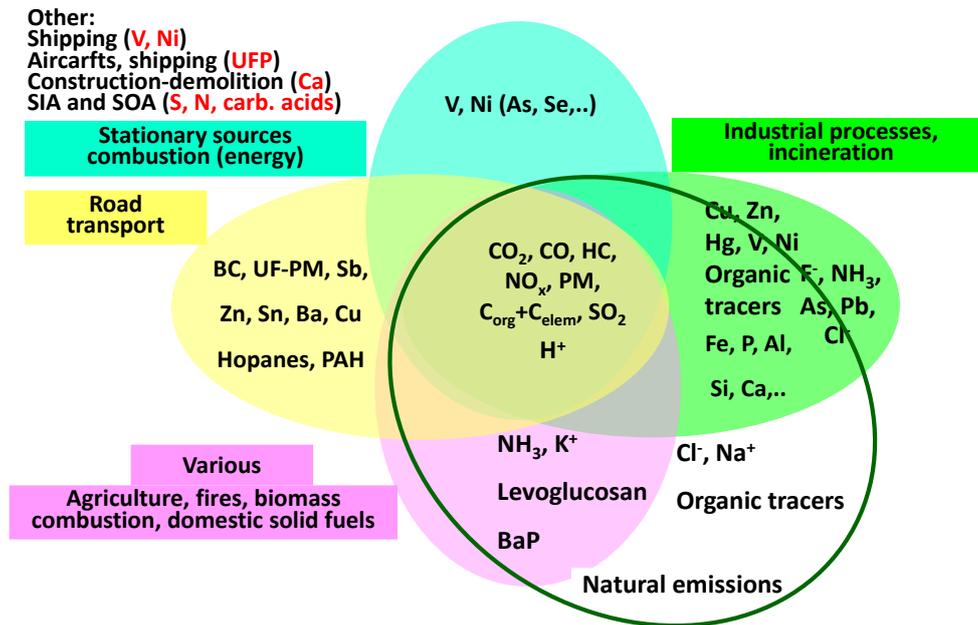
(en el rango de  $\text{ng}/\text{m}^3$ ). Las fuentes de estos elementos incluyen, por ejemplo, la combustión, las emisiones no derivadas del escape (polvo de los neumáticos, polvo de los frenos), las emisiones de escape y las emisiones industriales. Estos suelen tener un papel predominante en la fracción fina, pero los procedentes del tráfico tienen una alta carga en la fracción gruesa. Estos, junto con algunos compuestos orgánicos, como los PAH, son componentes clave en la especiación de PM, ya que algunos son cancerígenos y otros tienen efectos tóxicos relevantes; además, son trazadores clave para estudios avanzados de distribución de fuentes mediante modelado de receptores.

- **Fracción indeterminada:** es la masa de PM determinada por gravimetría que no se contabiliza mediante la suma de las concentraciones de todos los componentes de PM mencionados, debido a la presencia de átomos ligeros (típicamente H, N, O) cuyas contribuciones no se han determinado correctamente. Por ejemplo, el agua de cristalización representa el 21 % de la masa molecular del yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). El agua ligada al PM puede contribuir significativamente a la masa gravimétrica si hay componentes higroscópicos presentes. Además, podría haber heteroátomos que no se cuantifiquen correctamente, por ejemplo, en la materia mineral.

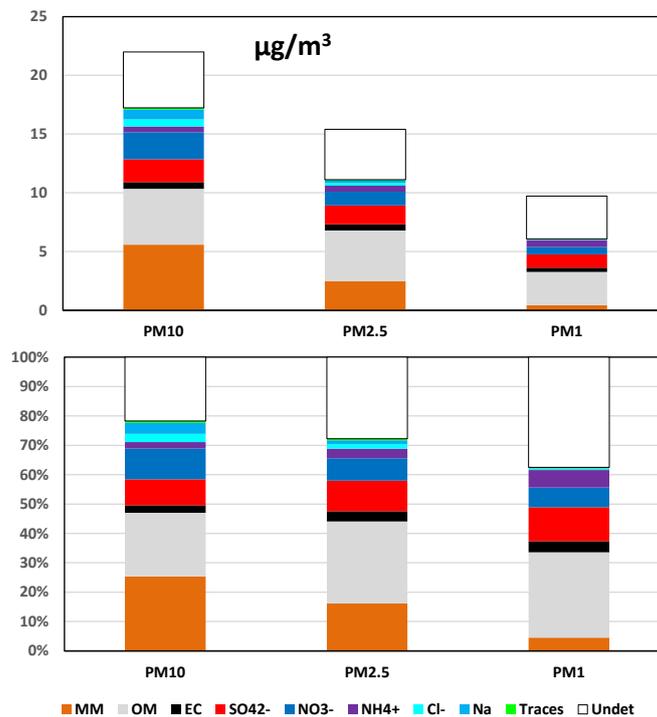
Un análisis de especiación de PM completo permite la determinación de un gran número de trazadores de PM de fuentes de emisión específicas (Figura 2.1). Entre los ejemplos de fuentes relevantes que pueden rastrearse mediante **trazadores inorgánicos** se incluyen los procesos de combustión (EC), las emisiones de PM de vehículos no procedentes del escape (pastillas de freno, discos de freno, neumáticos, pavimento, así como Ba, Cu, Fe, Mn, Sb, Sn, Zn, Zr; Harrison et al., 2021), la resuspensión de polvo del suelo (incluido el polvo de rodadura y el polvo del desierto) (Al, Si, Ti, Ca; Querol et al., 2001), la combustión de fueloil, incluyendo plantas navieras y petroquímicas (V, Ni, La; Amato et al., 2016), la quema de biomasa (K; Amato et al., 2016) y diversas fuentes industriales (As, Bi, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, P, Se, Tl; Amato et al., 2016), entre otras. Ejemplos de fuentes relevantes que pueden rastrearse mediante **trazadores orgánicos** son (van Drooge et al., 2022, y referencias en él): fuentes de combustión (diversos PAH), quema de biomasa (los isómeros galactosano, manosano y levoglucosano), aceites lubricantes (hopanos,  $\text{C}_{30}\text{H}_{52}$ ; fórmula del compuesto base), humo de cigarrillo (nicotina,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ ), polvo del suelo (glucosa,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), hongos (manitol,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ ), plásticos (ésteres de ftalato), cocción (ácido azelaico,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ ), aerosoles orgánicos secundarios (diversos ácidos carboxílicos según el COV precursor), entre otros.

Como se muestra en la Figura 2.2, la composición de  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_1$  difiere debido a que diferentes fuentes contribuyen a distintos tamaños de partícula. Así, la contribución de la materia

mineral y los componentes de la sal marina tiende a ser mayor en PM<sub>10</sub> y menor en PM<sub>1</sub>. Por el contrario, las proporciones relativas de OC, EC y SIA son generalmente mayores en PM<sub>1</sub> que en PM<sub>10</sub>.



**Figure 2.1.** Trazadores de fuentes de emisión específicas de PM ampliamente usados para determinar la contribución de fuentes en modelización de receptores.



**Figure 2.2.** Distribución de los componentes del PM (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub>) en la estación de fondo urbano (UB) de Barcelona en 2022, en µg/m<sup>3</sup> (arriba) and % (abajo) para su respectiva concentración (en masa). MM, materia; OM materia orgánica; EC, carbono elemental; Trazas, suma de los elementos traza; Undet, Masa indeterminada.

La exposición a altas concentraciones de  $PM_x$  ( $PM_1$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ ) se asocia con un aumento de la morbilidad respiratoria y cardiovascular, así como de la mortalidad cardiovascular prematura (WHO, 2021). Los costes derivados de estos impactos en la salud alcanzan el 4.5 % del PIB mundial (World Bank, 2016). Además, las PM también pueden tener impactos ambientales (en los ecosistemas y el clima, IPCC, 2021). La reducción de  $PM_x$  supone un reto debido a (i) su origen mixto, procedente de diferentes fuentes antropogénicas y naturales, y a (ii) la elevada proporción de PM secundario (Amato et al., 2016), lo que requiere también el control de las emisiones de los precursores gaseosos del PM.

En las últimas décadas, se ha observado una clara disminución de las concentraciones de  $PM_x$  en la Europa urbana como consecuencia de las políticas europeas, nacionales, regionales y locales de CA implementadas (EEA, 2023a). Estas incluyen, por ejemplo, las Directivas sobre Emisiones Industriales, las normas EURO para vehículos, la normativa sobre plantas de combustión grandes y medianas, así como la implementación de Zonas de Bajas Emisiones (ZBE), las tasas de acceso y el aumento de vehículos eléctricos, entre muchas otras (EEA, 2022; Sicard et al., 2021; Turnock et al., 2016). A pesar de ello, la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA, 2023a) informa que el 97 % de la población urbana de los países de la UE-27 aún sigue expuesta a concentraciones ambientales de  $PM_{2.5}$  superiores a la directriz respectiva de la OMS ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; WHO, 2021).

Dado que la reducción significativa de PM mencionada anteriormente se ha logrado mediante la reducción de las emisiones de PM primarias y de los precursores inorgánicos secundarios (como  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_2$ ), actualmente, una gran proporción de PM está formada por aerosoles orgánicos secundarios (SOA) (in 't Veld et al., 2021), cuya concentración es más difícil de reducir que la del PM primario.

En este escenario, una especiación avanzada de PM y la posterior determinación de la contribución de fuentes son herramientas clave para i) validar los inventarios de emisiones y evaluar posteriormente los efectos potenciales de diferentes escenarios de reducción de emisiones, y ii) evaluar la rentabilidad de las medidas de CA para reducir los niveles de PM.

Para un mayor desarrollo de las Directrices de la OMS y las normas de la UE, ambas sobre la CA, se necesitan series temporales a largo plazo de especiación de PM, además de análisis toxicológicos, para permitir estudios epidemiológicos destinados a identificar los componentes de PM con mayor impacto en la salud. A modo de ejemplo, se han encontrado asociaciones significativas de Mn, Zn y Ni con hospitalizaciones cardiovasculares y/o respiratorias en cinco ciudades del sur de Europa (lapso de tiempo de 0-1 días) después de normalizar a niveles totales de PM (Basagaña et al., 2015).

# 3. MÉTODOS DE MEDICIÓN Y CONTROL DE CALIDAD PARA LA ESPECIACIÓN DE PM

## 3.1. Especiación de PM en laboratorio

### 3.1.1. Estado de armonización dentro de la actual Directiva de calidad del aire

La NDECA establece valores límite para la concentración de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y de Pb en PM<sub>10</sub>. Además, establece **valores objetivo** para las concentraciones anuales de As, Cd, Ni y benzo[a]pireno hasta finales de 2029, que se aplicarán como valores límite en 2030. En el contexto de esta NDECA, el Comité Europeo de Normalización (CEN) ha publicado las siguientes normas europeas:

- EN12341:2023 *“Aire ambiente - Método normalizado de medición gravimétrica para la determinación de la concentración másica de partículas en suspensión PM<sub>10</sub> o PM<sub>2.5</sub>”*.
- EN14902:2005 *“Calidad del aire ambiente. Método normalizado para la medición de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM<sub>10</sub> de las partículas en suspensión”*
- EN15549:2008 *“Calidad del aire. Método normalizado para la medición de la concentración de benzo[a]pireno en el aire ambiente”*.

En ausencia de un método estándar EN para otros compuestos de PAH, se pueden utilizar la norma internacional ISO 12884, la especificación técnica europea CEN/TS 16645:2014 o normas nacionales.

La norma EN 15980:2011 especifica un método para la determinación de la **deposición total (no de la concentración)** de benzo[a]antraceno (BaA), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[j]fluoranteno (BjF), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), dibenzo[a,h]antraceno (DBahA) e indeno[1,2,3-cd]pireno (INP), que pueden utilizarse en el marco de la Directiva 2004/107/CE.

La NDECA (CEU, 2024) incluye el requisito de medir la especiación química de PM<sub>2.5</sub> en superestaciones urbanas y rurales. La caracterización química de PM<sub>2.5</sub> debe incluir al menos: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, OC y EC. Estos elementos y compuestos no tienen valores límite ni valores objetivo. Los métodos de referencia son:

- EN16913:2017 *“Aire ambiente - Método de referencia para la medición de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> en PM<sub>2.5</sub> depositadas en filtros”*.
- EN16909:2017 *“Aire ambiente - Medición del carbono elemental (EC) y del carbono orgánico (OC) recogidos en filtros”*.

- CEN/TS 18044:2024. “Aire ambiente - Determinación de la concentración de levoglucosano - Método cromatográfico”.

Además de las normas CEN mencionadas, ACTRIS – CAIS-ECAC (Centro ACTRIS para medidas *in situ* de aerosoles - Centro Europeo de Calibración y Caracterización de Aerosoles) ofrece recomendaciones para la determinación de OC y EC en PM<sub>2.5</sub> (<https://www.actris-ecac.eu/actris-gaw-recommendation-documents.html>) y el análisis de metales en PM (<https://www.actris-ecac.eu/pmc-elements.html>). En cuanto a los iones hidrosolubles en PM, el Centro de Coordinación Química (CCC) del Programa europeo de vigilancia y evaluación (EMEP, por sus siglas en inglés) elaboró el “Manual EMEP de muestreo y análisis químico” (EMEP/CCC-Report 1/95 Revision 1/2001; <https://projects.nilu.no/ccc/manual>), que describe los métodos recomendados para el muestreo y el análisis químico de la red de medición de la EMEP, incluyendo el análisis de los componentes químicos del PM.

Como se indica en la NDECA (CEU, 2024), los principales objetivos de las mediciones de concentración y composición química de PM<sub>2.5</sub> son “garantizar que se disponga de información adecuada sobre los niveles en ubicaciones de fondo urbano y rural. Esta información es esencial para evaluar el aumento de los niveles en las zonas más contaminadas (como ubicaciones de fondo urbano, puntos críticos de contaminación atmosférica, ubicaciones relacionadas con la industria y ubicaciones relacionadas con el tráfico), evaluar la posible contribución del transporte de contaminantes a larga distancia, respaldar el análisis de contribución de fuentes y para la comprensión de contaminantes específicos como el material particulado. También es esencial para aumentar el uso de aplicaciones de modelización en zonas urbanas”. Debe considerarse que las sustancias enumeradas como “obligatorias” no permiten realizar estudios adecuados de distribución de fuentes. Como se concluye en Amato et al. (2024), en el marco de RI-URBANS, los estudios de contribución de fuentes requieren el análisis de trazadores de fuentes específicas. Por lo tanto, recomendaron determinar las concentraciones en aire ambiente de EC, OC, iones mayoritarios, principales elementos traza (incluidos trazadores de polvo y diversas fuentes industriales, de tráfico y de combustión, como Al, Ca, Fe, Ni, V, Sb, Sn, Zn, entre otros) y trazadores de la combustión de biomasa (p. ej., PAH, azúcares, ácidos carboxílicos, etc.). Esto permite identificar la mayoría de los principales contribuyentes al PM en Europa. Para fuentes específicas, también se recomienda medir el ácido metasulfónico (MSA), el oxalato y los alcoholes de azúcar, entre otros.

En definitiva, actualmente no existen metodologías de referencia/armonizadas para una caracterización química completa de PM<sub>10</sub> o PM<sub>2.5</sub> que también permitan realizar estudios exhaustivos de contribución de fuentes. En la siguiente subsección (3.1.2) se resumen las recomendaciones existentes para el muestreo y análisis de componentes específicos de PM.

### 3.1.2. Medición de los componentes de PM

#### 3.1.2.1. Medios de muestreo y obtención de PM

El PM se puede captar mediante filtración, impactación y procesos electrostáticos. En este estudio, nos centramos únicamente en los procesos de filtración utilizados en los estándares de CA. Se excluyen captadores, impactadores, precipitadores electrostáticos, borboteadores y otros métodos de muestreo utilizados para fines científicos.

La determinación de PM en laboratorio se fundamenta en la recolección de una fracción determinada de PM atmosférico en un sustrato y su posterior análisis en el laboratorio. La determinación gravimétrica de la concentración de una fracción dada de tamaño de PM se realiza antes de los análisis químicos.

Los análisis en laboratorio requieren la recolección de PM en sustratos específicos (principalmente filtros) mediante una bomba a un caudal fijo durante un período predeterminado (generalmente 24 h). Los muestreadores suelen estar equipados con una toma de muestras que permite la segregación aerodinámica de la fracción de tamaño de PM deseada (es decir, PM<sub>10</sub> o PM<sub>2.5</sub>).

La versión anterior de EN12341 (2014) especificaba un período de muestreo de 24 h mediante el uso de muestreadores de alto (flujo de 30 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>) o bajo volumen (1-2.3 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>). El uso de muestreadores de alto volumen permite la recolección de suficiente masa de PM para la determinación de la mayoría de los componentes del mismo a partir de una sola muestra de filtro. Sin embargo, la versión actual de EN12341 (2023) que describe el método de referencia para el muestreo de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> especifica el uso de muestreadores solo de bajo volumen incluso para períodos de muestreo de 24 h. Esto puede ser una limitación dado que la masa de PM recolectada podría ser insuficiente para realizar una caracterización química completa del mismo cuando se utilizan muestreadores de bajo volumen. En este caso, generalmente es necesario realizar un muestreo simultáneo utilizando 2 o más muestreadores de bajo volumen equipados con diferentes tipos de filtros, dependiendo de los análisis químicos posteriores.

La selección del sustrato de muestreo, generalmente filtros, es clave para un correcto análisis de los diferentes componentes de PM (Tabla 3.1.1). Los filtros de fibra de cuarzo se pueden utilizar tanto con muestreadores de alto como de bajo volumen. Estos filtros se utilizan típicamente para el análisis de OC, EC y compuestos orgánicos. También se pueden utilizar para el muestreo de iones y elementos traza, si los niveles del blanco son suficientemente bajos, y su posterior análisis mediante cromatografía iónica (IC) y análisis espectrométricos con plasma acoplado inductivamente (ICP, por sus siglas en inglés). Cuando se utilizan filtros de fibra de cuarzo y muestreadores de alto volumen, los filtros una vez muestreados se dividen en varias fracciones destinadas a diferentes análisis químicos. Los otros tipos de filtros no son adecuados para el muestreo de alto volumen ni para el análisis de OC/EC.

Sin embargo, los filtros de fibra de cuarzo no son apropiados para el análisis elemental mediante fluorescencia de rayos X (XRF) o emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE). Los filtros de PTFE (Teflon®), utilizados con muestreadores de bajo volumen, se suelen emplear para el análisis de elementos mayores y traza, e iones. De todas formas, hay que tener en cuenta que los filtros de PTFE pueden obstruirse en condiciones concretas, especialmente cuando se presentan altas concentraciones o humedades relativas elevadas. Los filtros de Nylon® también son recomendables para el análisis de iones, ya que muestran un bajo artefacto negativo en comparación con el que se produce para el  $\text{NO}_3^-$  con filtros de cuarzo a  $T > 25^\circ\text{C}$  (Schaap et al., 2004). De todas formas, es preferible utilizar filtros de teflón que de Nylon® ya que los primeros permiten determinar las concentraciones de iones en los lixiviados del filtro de después del análisis no destructivo mediante XRF. Por lo tanto, los filtros de Nylon® solo se recomiendan para estudios específicos de  $\text{NO}_3^-$  en PM, especialmente en climas cálidos. Los filtros de fibra de vidrio también han sido utilizados para el muestreo de PM y los correspondientes análisis químicos, pero las altas concentraciones de metales que a menudo contienen no permiten obtener un análisis fiable para muchos de ellos.

**Tabla 3.1.1. Comparación de tipos de filtro (modificado de Bergmans et al., 2022).**

Tipo de filtro	Flujo*	Pesada			Caracterización química			
		Higros.	Carga El	Masa	Elementos	OC/EC	Orgánicos	Iones
Fibra de vidrio	HV, LV, VLV	(Baja)	Baja	Alta	No	(Si)	Si	Si
Cuarzo	HV, LV, VLV	Baja	Baja	Alta	Si*	Si	Si	Si
Teflón, PTFE	LV, VLV	Baja	Baja	Variable	No	No	Si	Si
Polycarbonato	VLV	Baja	(Alta)	Baja	No	No	No	Si
Ésteres Celulosa	LV, VLV	Alta	(Alta)	(Baja)	No	No	No	No
PVC	LV, VLV	Baja	Alta	Baja	No	No	No	Si
Nylon	LV, VLV	Baja	(Alta)	Baja	Artefactos	No	No	HNO <sub>3</sub>

\* HV (alto vol., 30 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>), LV (bajo vol. 1–2.3 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>), VLV (muy bajo vol. <10 L min<sup>-1</sup>). Higros.: higroscopicidad; carga El: carga electrostática

### 3.1.2.2. Carbono orgánico y elemental

Las concentraciones de OC y EC en el PM atmosférico muestreado sobre filtros de fibra de cuarzo se miden habitualmente en laboratorio mediante la técnica analítica termo-óptica con corrección óptica de carbonización. Los protocolos más empleados para análisis térmicos de OC y EC en PM son IMPROVE, similar al de NIOSH, y los protocolos EUSAAR-2, que reducen el posible sesgo positivo en la determinación de EC debido a la evolución incompleta del OC (Cavalli et al., 2010). La corrección óptica de carbonización se realiza generalmente mediante la monitorización de la transmisión de luz (TOT) del filtro.

Para ayudar a los Estados Miembros de la UE a cumplir los requisitos de la Directiva 2008/50/CE sobre la CA, la Comisión Europea emitió el Mandato M/503 para el desarrollo de «normas relativas a las mediciones automatizadas de PM en aire ambiente y la medición de su composición química (OC y EC, iones inorgánicos)». El Grupo de Trabajo 35 del Comité Europeo de Normalización (CEN WG35) elaboró una norma europea (EN16909:2017) para la medición de EC y OC en suspensión para PM<sub>2.5</sub> (Karanasiou et al., 2015; Brown et al., 2017). El protocolo para el análisis térmico EUSAAR-2 (Cavalli et al., 2010) se adoptó como metodología de referencia para la determinación del EC y OC en PM<sub>2.5</sub> ambiente en la norma EN16909. El CEN WG35 está evaluando la posibilidad de extender esta norma a la determinación de OC y EC para PM<sub>10</sub> ambiente y ha propuesto una guía para evaluar la equivalencia de los métodos automatizados (casi) en tiempo real utilizados para medir OC y EC como indicadores según la norma europea EN 16909.

La recomendación de ACTRIS para el análisis de OC y EC es seguir la norma EN16909:2017. Las directrices de ACTRIS destacan los siguientes puntos de la norma EN16909, que son particularmente importantes (<https://www.actris-ecac.eu/actris-gaw-recommendation-documents.html>):

- Para los análisis en laboratorio: se debe recolectar al menos un blanco de campo cada 14 muestras.

- Las muestras deben almacenarse a una temperatura inferior a 5 °C, si no se analizan en los 28 días posteriores al muestreo.
- Los instrumentos deben calibrarse periódicamente y se debe realizar una calibración multipunto de carbono total (TC) al menos una vez cada 12 meses y después de cualquier mantenimiento o modificación importante.
- La calibración debe comprobarse al menos cada día de medición, por ejemplo, mediante el análisis de un filtro con sacarosa. Para ello, se debe utilizar una solución de sacarosa certificada.
- Para verificar la estabilidad a largo plazo del instrumento, se debe analizar al menos una muestra de un filtro de control grande cada día de medición o para cada lote de muestra. Los filtros de control se pueden obtener del ECAC previa solicitud.
- La calibración de la sonda de temperatura se debe comprobar al menos cada 12 meses y después de cualquier mantenimiento o modificación importante.
- El ruido y la deriva de la señal láser se debe comprobar durante el análisis del blanco del instrumento cada día de medición o para cada lote de muestra.

También se recomienda a las super-estaciones de fondo urbano y regional que sigan las recomendaciones de las Instalaciones Nacionales (NF) de ACTRIS, que incluyen:

- La participación en la comparación inter-laboratorio anual de ACTRIS para la determinación de la carga de OC y EC ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) en las muestras de filtros de prueba es obligatoria para los sitios ACTRIS.
- Salvo que no sea técnicamente viable (véase el siguiente punto), se instalará un *denuder* monolítico de carbono aguas abajo del cabezal de muestreo y aguas arriba del portafiltros. Las dimensiones del *denuder* deben ser tales que el tiempo de residencia en él sea de aproximadamente 1 s. El *denuder* debe regenerarse al menos cada 3 meses o cada 2000 m<sup>3</sup>. El uso del *denuder* es particularmente importante en estaciones de fondo remotas o de fondo rural donde la contribución relativa de los artefactos de muestreo positivos es mayor.
- En observatorios donde no es posible utilizar un *denuder* (p. ej., condiciones climáticas extremas, muestreo de alta volatilidad y falta de soluciones técnicas para tener varios *denuders* en paralelo), se deben evaluar los artefactos positivos a lo largo de un año utilizando una de las técnicas descritas, por ejemplo, en Watson et al. (2009).
- Los blancos de campo deben muestrearse durante aproximadamente 30 a 60 s (lo cual no está especificado en la norma EN16909).

- La respuesta del instrumento en los modos analíticos helio y helio / oxígeno deben comprobarse cada día de medición (o por cada lote de muestra) inyectando una cantidad fija de gas de calibración en ambos modos analíticos y no deberá diferir en más del 5 %.
- El coeficiente de corrección debe ser  $\leq 1$  pero  $\geq 0.9$ .
- El tiempo de tránsito debe verificarse periódicamente.
- Deben seleccionarse las opciones de integración disponibles (como la determinación del valor inicial de la señal láser, la línea base, las correcciones de la pendiente del láser y del detector) que permitan obtener determinaciones óptimas de las áreas de pico y el punto de división. Hay que asegurarse de registrar las opciones que se usaron en los metadatos.

ACTRIS-ECAC también ofrece recomendaciones sobre el análisis termo-óptico en tiempo real de OC y EC mediante un analizador de campo semicontinuo en “Medición semicontinua de carbono elemental (EC) y carbono orgánico (CO)”, disponible en [www.actris-ecac.eu/pmc-oc-ec.html](http://www.actris-ecac.eu/pmc-oc-ec.html).

### 3.1.2.3. Iones, extracción y análisis

Los iones presentes en los SIA representan una gran fracción de PM. La determinación de la concentración de los SIA en agua (principalmente  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$ ) en PM se realiza generalmente mediante análisis IC de un lixiviado acuoso de un filtro, o de una fracción del filtro.

Tal y como lo solicitaba el Mandato M/503 de la Comisión Europea, se elaboró la norma europea EN16913:2017 “Aire ambiente - Método normalizado para la medición de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  en  $\text{PM}_{2.5}$  depositado en filtros”.

El método se basa en la extracción con agua de PM del filtro, seguida del análisis de los iones en el lixiviado mediante IC acoplada a un detector de conductividad. Alternativamente, los cationes pueden analizarse mediante ICP-OES, excepto el  $\text{NH}_4^+$ , que puede analizarse mediante fotometría o conductividad. Este procedimiento se diseñó inicialmente para emplazamientos rurales de fondo, pero también puede utilizarse en otros tipos de entornos.

ACTRIS no proporciona ninguna directriz para el análisis de iones solubles en agua en PM. El Manual EMEP (2001) ofrece algunas recomendaciones para el muestreo y análisis de iones en PM atmosférico. Pero habría que preguntarse si está adaptado principalmente a las estaciones de fondo regional.

#### 3.1.2.4. Elementos mayoritarios y traza

El análisis de elementos mayoritarios y traza en PM es de gran interés para identificar las fuentes de emisión. Los elementos traza suelen presentarse en concentraciones muy bajas (del orden de  $\text{ng m}^{-3}$  o inferiores), lo que requiere técnicas analíticas robustas con un bajo límite de detección (LD). Las técnicas más utilizadas se pueden agrupar en tres tipos principales: técnicas espectrométricas atómicas, métodos de rayos-X y análisis de activación (Duarte et al., 2021). En los últimos años, el uso del análisis instrumental de activación neutrónica (INAA) se ha reducido considerablemente, por lo que no se considerará en esta sección.

Las técnicas basadas en espectrometría atómica más utilizadas para la caracterización química de PM son la espectrometría de masas ICP (ICP-MS) y la espectrometría de emisión óptica ICP (ICP-OES). La combinación de ICP-MS e ICP-OES garantiza límites de detección y cuantificación muy bajos (LODs y LOQs, por sus siglas en inglés), del orden de ppb y ppt, en las soluciones resultantes de la digestión de muestras de PM, y permite determinar rápidamente la concentración de una amplia gama de elementos con precisión y exactitud. De estas dos, el ICP-MS suele ser la técnica preferida debido a sus LODs / LOQs más bajos y a ser uno de los métodos estándar de la legislación de la UE (EN 14902:2005). El segundo método descrito en la EN 14902:2005, la espectrometría de absorción atómica en horno de grafito (GFAAS, por sus siglas en inglés), ya no se utiliza habitualmente, ya que es mucho más lenta y presenta más interferencias que el ICP-MS. Todos estos métodos requieren la disolución completa de la muestra, lo que implica procedimientos costosos, que requieren mucho tiempo además del uso de ácidos fuertes. Generalmente, las muestras se digieren con ácidos a alta temperatura o presión. En las normas CEN y NIOSH, la digestión se realiza mediante digestión ácida asistida por microondas debido al menor número de reactivos químicos necesarios, la disolución más rápida y la menor pérdida de elementos volátiles. Sin embargo, se han propuesto diversas metodologías en la literatura que utilizan diferentes programas de calentamiento, tiempos de digestión y mezclas de ácidos (Duarte et al., 2021 y referencias citadas). La digestión ácida siempre conlleva una incertidumbre asociada, ya que el porcentaje de recuperación de los elementos es diferente del 100 %. La norma EN 14902:2005 especifica un requisito de recuperación de entre el 90 % y el 110 % para Pb y Cd, y del 85 % al 115 % para As y Ni. La selección de la mezcla de ácidos es fundamental, ya que se debe lograr la disolución completa de la muestra de PM, manteniendo la estabilidad de los elementos en la solución final. El ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) o el agua regia convencional ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ) se utilizan con frecuencia en análisis rutinarios, a menudo en combinación con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Por lo tanto, según la norma EN14902 (2005), las concentraciones de

Pb, Cd, As y Ni se deben determinar mediante ICP-MS (o GFAAS) de una solución obtenida mediante digestión por microondas en recipiente cerrado con  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sin embargo, esta mezcla de ácidos no permite la digestión completa de compuestos de Si (mayoritariamente silicatos y aluminosilicatos) ni de otros minerales concretos (p. ej.,  $\text{TiO}_2$ ), para los cuales es necesaria una digestión combinada con ácido fluorhídrico (HF) y  $\text{HNO}_3$ . Por lo tanto, el uso de HF es necesario para una digestión completa, pero al ser un ácido más agresivo que, por ejemplo, el  $\text{HNO}_3$ , puede ser peligroso y afectar al equipo analítico si no se evapora por completo. Además, provoca la pérdida de B y Si durante la evaporación del HF. En consecuencia, al utilizar HF, se deben implementar procedimientos de seguridad especiales. En Querol et al. (2001) se describe un protocolo para la digestión de PM utilizando  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ , el cual es ampliamente utilizado. Para los análisis de contribución de fuentes en los que se incluyan materiales como polvo de rodadura, PM de vehículos no derivada del escape, polvo de demolición/construcción o polvo del desierto, se requiere este tipo de digestión. De lo contrario, el uso de métodos de rayos X puede ser una alternativa.

El uso de técnicas basadas en rayos X ha aumentado constantemente desde principios de la década del 2000. Los métodos basados en rayos X, como PIXE y XRF por dispersión de energía, son técnicas no destructivas que implican una mínima manipulación de la muestra y, por lo tanto, ofrecen un análisis rápido que omite el paso de digestión química. Si bien la XRF tiene LODs más altos que PIXE, requiere instrumentación menos compleja, lo que la hace más asequible y fácil de usar.

Las directrices de ACTRIS ofrecen algunas recomendaciones para el análisis multielemental de filtros de PM, principalmente basadas en técnicas de XRF y/o PIXE (<https://www.actris-ecac.eu/pmc-elements.html>):

- Los filtros utilizados deben tener bajas concentraciones de los elementos de interés. Deben estar limpios, con baja contaminación y ser delgados para reducir el fondo en los espectros PIXE y la contribución de contaminantes residuales.
- El muestreo debe producir un depósito de aerosol lo más homogéneo posible en el filtro.
- Tras el muestreo, los filtros deben almacenarse en portaobjetos de Petri para evitar que la superficie del filtro con el depósito de aerosol entre en contacto con materiales que puedan provocar la pérdida del depósito de aerosol o su contaminación.
- Se debe evitar el uso de pequeñas bolsas de plástico con cierre hermético o papel de aluminio envuelto.

Las técnicas de XRF solo se pueden aplicar cuando las muestras de PM se recogen en filtros de teflón, lo que requiere el uso de muestreadores de bajo volumen. Esta técnica, a diferencia de los métodos basados en ICP, permite la determinación directa de Si. Sin embargo, los LODs de algunos trazadores de interés para la contribución de fuentes, como As, Cd, Sb, Se y Sn, entre otros, pueden considerarse (demasiado) altos. En cambio, tal y como se ha comentado anteriormente, los análisis por ICP-MS e ICP-OES requieren digestión ácida, son más largos y costosos, pero los LODs son muy buenos para más de 50 elementos.

### 3.1.2.5 Marcadores orgánicos, extracción y análisis

El aerosol orgánico (OA) es una mezcla heterogénea, altamente dinámica y compleja, de compuestos orgánicos, que suele representar entre el 20 y el 80 % del total de PM atmosférico (Putaud et al., 2004; Jiménez et al., 2009; Kanakidou et al., 2005). Dada su asociación con fuentes de emisión muy concretas, algunos compuestos orgánicos primarios se utilizan como marcadores moleculares para identificar la presencia y la contribución de las diferentes fuentes en el PM (Schauer et al., 2007). Por el contrario, el aerosol orgánico secundario (SOA, por sus siglas en inglés) se origina principalmente por la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en presencia de oxidantes atmosféricos como el  $\text{NO}_3^-$ , el ozono ( $\text{O}_3$ ) o los radicales hidroxilo (OH) (Atkinson et al., 2000, Palm et al., 2018; Robinson et al., 2007; Srivastava et al., 2022).

En esta sección se revisan las técnicas analíticas para el análisis de marcadores orgánicos moleculares en muestras de filtros de PM en aire ambiente, recolectadas generalmente durante 24 h con el uso de muestreadores de bajo y alto volumen y con corte de partículas de  $10\ \mu\text{m}$ ,  $2.5\ \mu\text{m}$  o  $< 1\ \mu\text{m}$  (diámetro aerodinámico). Algunos de estos marcadores, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs, por sus siglas en inglés), son contaminantes atmosféricos que causan efectos adversos en la salud humana y el medio ambiente, mientras que muchos otros son menos tóxicos, pero están directamente relacionados con una fuente de emisión, como los anhidromonosacáridos emitidos en la quema de biomasa (Medeiros y Simoneit, 2007). Por otro lado, los aerosoles orgánicos secundarios (SOA, por sus siglas en inglés) se forman a partir de reacciones de COVs antropogénicos y biogénicos, y están compuestos principalmente de compuestos orgánicos oxigenados (Hallquist et al., 2009). En general, el conocimiento sobre las fuentes, el destino y la interacción mutua de los compuestos orgánicos en fase gaseosa y aerosoles (se estiman que existen entre 10 000 y 100 000 compuestos diferentes) ha mejorado en las últimas décadas gracias a la investigación científica. Por ejemplo, compuestos orgánicos secundarios utilizados como trazadores

moleculares, como los 2-metiltetroles, están siendo actualmente reconocidos e identificados como marcadores de SOA derivados de la oxidación del isopreno (Claeys y Maenhaut, 2021). Estos compuestos, y muchos otros compuestos de los SOA, no cumplen la definición estricta de compuestos "trazadores", ya que los compuestos de los SOA no se mueven a través de la atmósfera desde una fuente conocida, sino que se forman a través de reacciones fotoquímicas en fase gaseosa. De hecho, aunque muchos de los compuestos de aerosoles orgánicos primarios (POA) resisten cierto grado de degradación, todos son vulnerables a la transición a través de reacciones. Por lo tanto, el término compuesto "marcador" es más apropiado que "trazador".

La contribución de fuentes de OA es una tarea compleja debido a la gran variedad de fuentes de emisión de COVs y de aerosoles orgánicos primarios (POA, por sus siglas en inglés), así como a la gran cantidad de compuestos orgánicos y la gran cantidad de variables que influyen en el destino de estos compuestos durante el transporte atmosférico, como, por ejemplo, las condiciones meteorológicas. Las fuentes de emisión más importantes incluyen la combustión (incluidos los gases de escape de los vehículos y la quema de biomasa), las actividades culinarias, las industrias y la agricultura, así como la resuspensión de polvo del suelo y detritos vegetales, con mayor o menor influencia de origen antropogénico o biogénico, según el uso del suelo (Schauer et al., 2007; van Drooge y Grimalt, 2015).

En las últimas décadas, la investigación sobre marcadores orgánicos moleculares mediante técnicas de filtrado en laboratorio, en combinación con técnicas de detección como la cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS, por sus siglas en inglés) y la cromatografía líquida-espectrometría de masas (LC-MS, por sus siglas en inglés) ha permitido la identificación y cuantificación de una amplia gama de compuestos orgánicos, a pesar de que estas técnicas generalmente cubren una fracción muy pequeña (a menudo <5 %) de la masa total de aerosoles orgánicos. No obstante, este número relativamente pequeño de compuestos marcadores identificados puede utilizarse como trazadores para métodos quimiométricos, como la factorización matricial positiva (PMF, por sus siglas en inglés), con el objetivo de reconstruir las contribuciones de diferentes fuentes o procesos (Amato, 2024).

Para el análisis de los componentes orgánicos del PM, se carece de una metodología estandarizada general, y solo existe para los PAHs, y en particular para el benzo[a]pireno. El muestreo, la detección y la cuantificación de compuestos PAH en el PM se realiza mediante el paso de volúmenes de aire a través de un filtro durante varias horas (normalmente 24 h), la posterior extracción de estos filtros

con disolventes orgánicos, la limpieza del sistema entre muestras y la determinación de PAH mediante GC-MS y LC-MS, o sistemas de detección de fluorescencia (EN15549:2008, CEN/TS 16645:2014, ISO 12884:2000, USEPA TO-13A, ISO 16362:2005).

La concentración másica de trazadores orgánicos en el PM es una variable química adicional dentro del marco de trabajo de ACTRIS para aerosoles *in situ*, respaldada y gestionada por el Centro de Calibración de Trazadores Orgánicos y Constituyentes de Aerosoles (OGTAC-CC, por sus siglas en inglés) como una unidad dentro del consorcio CAIS-ECAC (*Centre for Aerosol In-Situ – European Centre for Aerosol Calibration and Characterization*). El OGTAC-CC se estableció originalmente en el marco del antiguo proyecto *Eurochamp* y se encuentra actualmente en su fase de implementación (financiado por ACTRIS-D) como centro de calibración para la determinación en laboratorio de compuestos marcadores orgánicos particulados recogidos en filtros. Además de la formación de operadores y científicos en buenas prácticas relacionadas con el muestreo de filtros de partículas de aerosoles, el transporte y almacenamiento de muestras, y la preparación de las muestras hasta el análisis de datos, el objetivo actual en esta fase de implementación es establecer requisitos técnicos y directrices de medición como base para desarrollar procedimientos operativos estándar (SOP, por sus siglas en inglés) para diferentes grupos de compuestos de interés como, por ejemplo, un módulo de combustión de biomasa que contenga levoglucosano, manosano y galactosano. La evaluación de métodos y el control de calidad (GC/CC) se realizan mediante comparaciones interlaboratorio. El OGTAC-CC ha establecido reuniones comunitarias periódicas para fomentar la armonización de las técnicas analíticas para el análisis de marcadores orgánicos.

Es importante destacar que se debe seguir la norma CEN/TS 18044:2024 para las mediciones de levoglucosano.

A pesar de la variedad de técnicas analíticas existentes, los resultados obtenidos deben cumplir con la equivalencia dentro de un rango bajo de incertidumbre, al igual que ocurre con los PAH. Para estos contaminantes atmosféricos clásicos, o aquellos compuestos directamente relacionados con las emisiones de la fuente de emisión (como los marcadores de los POA), existen estándares analíticos disponibles comercialmente, lo que facilita la optimización de los métodos analíticos y los estudios de equivalencia entre las metodologías. El estudio de los marcadores de los SOA presenta un mayor desafío, ya que estos estándares analíticos a menudo no están disponibles, y su determinación y cuantificación se realiza indirectamente mediante el análisis de otros compuestos. Además, la determinación de compuestos específicos puede comprometer el análisis de

compuestos con diferentes propiedades fisicoquímicas, como la volatilidad o la polaridad. Idealmente, las metodologías estandarizadas para marcadores orgánicos moleculares deberían cubrir una amplia gama de estas propiedades (Fontal et al., 2015). La selección de disolventes para extraer los compuestos de interés de los filtros es un primer paso en esta metodología. Los pasos posteriores del procedimiento, como la extracción, la purificación y la derivatización de compuestos, así como las técnicas de detección analítica, añaden condiciones que afectan a la fiabilidad de la cuantificación y a la lista final de los posibles marcadores orgánicos moleculares en el PM que deben cuantificarse.

En esta sección se revisan las metodologías existentes y se proponen estrategias para aquellos marcadores orgánicos que carecen de metodologías equivalentes. Esta lista no es definitiva, ya que se identificarán muchos más marcadores en el futuro.

Los marcadores POA que se analizan son los siguientes:

- **Hidrocarburos aromáticos policíclicos:** los PAH son componentes tóxicos y productos primarios de la combustión incompleta de combustibles fósiles y biomasa (Galarneau, 2008; van Drooge et al., 2023). El benzo[a]pireno es el único compuesto orgánico presente en el PM atmosférico cuyo valor umbral anual es de  $1 \text{ ng/m}^3$  (valor límite de  $1.0 \text{ ng/m}^3$  después de 2029) según la NDECA (EU, 2024 y EU, 2008).
- **Anhidromonosacáridos:** levoglucosano, galactosano y manosano. Son anhídridos de monosacáridos generados por la alteración térmica de la celulosa y la hemicelulosa, y se emiten en grandes cantidades (hasta un 10 % de la masa) durante la quema de biomasa (Medeiros y Simoneit, 2007; Fine et al., 2004). En zonas con una alta contribución de emisiones de la quema de biomasa, estos anhidromonosacáridos presentan una alta correlación con los PAH (Jaén et al., 2021). En la NDECA se recomienda la medición de levoglucosano en las superestaciones.
- **Sacáridos:** los alfa- y beta-glucosa son monosacáridos primarios abundantes en la vegetación y el suelo, y a menudo relacionados con la resuspensión del polvo del suelo o la desintegración térmica de la vegetación durante la quema de biomasa (Medeiros y Simoneit, 2007), por lo que suelen aparecer en la fracción gruesa de los aerosoles (van Drooge y Grimalt, 2015). Por otro lado, el manitol, el sorbitol y el arabitól son polialcoholes que suelen asociarse con esporas de hongos, además de restos vegetales y polen, y que contribuyen a varios procesos naturales y antropogénicos (Samaké et al., 2019a, 2019b).

Los marcadores SOA que se analizan son los siguientes:

- **Ácidos dicarboxílicos (DCA):** el hidrox-DCA y el aromático-DCA, así como el ácido succínico, el ácido azelaico, el ácido málico y el ácido ftálico, pueden emitirse desde diversas fuentes primarias (cocción de carne, entre otras etc), aunque la formación fotoquímica atmosférica es su principal fuente (Alier et al., 2013; Heald et al., 2010; Paulot et al., 2011).
- **Ácido cis-pinónico, ácido 3-hidroxiglutarico y ácido 3-metil-1,2,3-butanotricarboxílico (MBTCA):** se han identificado en aerosoles y se han relacionado con la oxidación fotoquímica de compuestos volátiles biogénicos como el  $\alpha$ -pineno (Claeys et al., 2007). El 3-MBTCA se forma por la oxidación iniciada por OH del ácido cis-pinónico (Kubatova et al., 2000).
- **Ácido 2-metilglucérico y polialcoholes, como trioles de alqueno C5 y 2-metiltetroles:** se han relacionado con la oxidación del isopreno (Claeys et al., 2004; Claeys y Maenhaut, 2023; Hallquist et al., 2009; Szmigielski et al., 2007), un importante COV emitido por la vegetación terrestre.

Las fuentes de emisión y el procesamiento de los SOA, así como sus procedimientos analíticos y referencias se muestran en la Tabla 3.1.2.

### 3.1.2.6 Determinaciones indirectas y balance de masa

La combinación de las técnicas previamente mencionadas permite determinar tanto la concentración como la contribución de todos los componentes del PM. Para estimar las concentraciones de masa de PM y comprobar el balance de masa, se puede estimar la contribución de los principales componentes de PM definidos del siguiente modo:

- **Materia mineral:** la concentración de polvo o materia mineral puede estimarse a partir de los elementos típicos del polvo, como Si, Al, Ti, P, Ca, Fe, Mg, Mn y fracciones de Na y K. La concentración total de polvo mineral puede determinarse mediante la suma de las concentraciones de todos los elementos relacionados con los minerales, expresados como óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ). Parte de estos elementos puede ser de origen marino (Na, K, Ca, Mg) o estar asociada a otras fuentes naturales o antropogénicas, como la combustión de biomasa (K).

**Tabla 3.1.2.** Marcadores orgánicos moleculares de aerosoles en el PM para fuentes de emisión y procesamiento de SOA, y sus procedimientos analíticos y referencias.

	GRUPO	FUENTE/PRECURSOR	MARCADORES	SOLVENTE	SEPARACIÓN/DETECCIÓN	REFERENCIAS
POA	*PAH	Emisiones de tráfico Quema de biomasa Combustión	benz[a]antraceno benzo[b]fluoroteno benzo[k]fluoroteno <b>benzo[a]pireno</b> benzo[ghi]perileno criseno Inden[123cd]pireno reteno	Diclorometano Hexano Acetona Tolueno	GC-MS GC-MS/MS GC-FID HPLC-FID HPLC-FLD LC-MS GCxGC-TOFMS TD-GC-GC-MS	CEN/ TS 16645:2014; EN 15549:2008; EPA TO-13A, 1999; Fontal et al., 2015; ISO 12884:2000; ISO 16362:2005; Schauer et al., 2007; van Drooge et al., 2023; Van Drooge & Grimalt, 2015)
	Hopanos	Tráfico	17a(H)21β(H)-30- norhopano 17a(H)21β(H)-hopano		GC-MS GC-FID	(Alier et al., 2013; Schauer et al., 2007; Van Drooge and Grimalt, 2015)
	n-alcanos	Combustión	nC20 – nC25		GC-MS GC-FID	(Alier et al., 2013; Schauer et al., 2007; Van Drooge and Grimalt, 2015)
		Detritus de vegetación Polvo del suelo	nC27, nC29, nC31			
Sacáridos	Quema de Biomasa	levoglucosano, manosano, galactosano	Diclorometano Metanol Agua	GC-MS (BSTFA) GC-MS/MS (BSTFA) LC-MS HPLC-PAD IC-PAD TD-GC-GC-MS	(CEN/TS 18044:2024; Fine et al., 2004; Fontal et al., 2015; Medeiros & Simoneit, 2007; Samaké, Jaffrezo, Favez, Weber, Jacob, Albinet, et al., 2019; Van Drooge & Grimalt, 2015)	
	Polvo del suelo Detritus vegetales Esporas de hongos	glucosa, arabitol, manitol, sorbitol				
SOA	Ácidos y polialcoholes	COVs biogénicos y antropogénicos	Ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico	Diclorometano Metanol Agua Acetona	GC-MS (BSTFA) GC-MS/MS (BSTFA) LC-MS HPLC-PAD IC-PAD	(Alier et al., 2013; Claeys et al., 2007, 2004; Claeys and Maenhaut, 2021; Fine et al., 2004; Heald et al., 2010; Kubátová et al., 2000; Medeiros and Simoneit, 2007; Palm et al., 2018; Paulot et al., 2011)
		Naftaleno (combustión)	Ácido ftálico			
		Ácido oleico (cocción de alimentos)	Ácido azelaico			
		Isopreno (plantas vasculares)	Ácido 2-metilglucérico, Trioles C5, 2- metiltreitol, 2- metileritritol			
		Alfa-pineno (bosques de pinos)	Ácido cis-pinónico, Ácido 3-hidroxi- glutárico **MBTCA			

\*PAH: hidrocarburos aromáticos policíclicos; \*\*MBTCA: ácido 3-metil-1,2,3-butanotricarboxílico.

Otra forma de estimar la fracción mineral de estos elementos es a partir de las concentraciones de elementos minerales específicos, como el Al o el Ti, considerando las proporciones habituales de los mismos en la corteza terrestre (Lide, 2005) o en el polvo del desierto (Moreno et al., 2006; Alastuey et al., 2016). La fracción de polvo también puede estimarse descontando la fracción marina (véase a continuación) de la concentración global (Alastuey et al., 2016).

• **Sal marina:** Los principales componentes de la sal marina son Cl, Na, Mg, Ca, K y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Sus concentraciones en agua de mar son bien conocidas (Lide, 2005), por lo que es posible estimar la contribución marina a sus concentraciones en el PM una vez que se conoce la concentración de uno de estos elementos procedente exclusivamente de la pulverización marina. En zonas de influencia marina y de fondo, el  $\text{Cl}^-$  tiene, mayoritariamente, un origen marino, por lo que la fracción marina de cada elemento podría estimarse a partir de las concentraciones de  $\text{Cl}^-$ . De todas formas, hay que tener precaución al usar este método ya que puede subestimar el aerosol marino debido a la interacción del NaCl con especies ácidas, lo que resulta en la formación de compuestos volátiles como HCl o  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Harrison y Pio, 1983). La contribución de la sal marina al Cl, Na, Mg, Ca, K y  $\text{SO}_4^{2-}$  puede estimarse para cada uno de ellos previa a la estimación de la carga mineral.

• **Materia orgánica:** La concentración de OM puede estimarse aproximadamente a partir del OC o calcularse mediante espectrometría de masas de aerosoles (AMS, por sus siglas en inglés). La AMS determina la concentración másica de los iones producidos mediante la ionización electrotérmica de especies orgánicas. Esta masa representa no solo el CO, sino también el O y el H. Al obtener la suma de todas las concentraciones másicas de iones orgánicos, se pueden determinar los aerosoles orgánicos totales, equivalentes a la OM. Si se mide el OC (mediante una técnica termo-óptica) simultáneamente, se puede obtener la relación OM/CO. Posteriormente, la OM puede estimarse a partir del OC en filtros aplicando esta relación local de OM/OC. Si esto no es posible, se puede utilizar la bibliografía sobre la relación OM/OC, que varía de 1.3 a 2.4 (Malm et al., 2020 y referencias en el interior). Generalmente, se encuentran relaciones OM/OC más bajas para aerosoles menos envejecidos, generalmente más abundantes en zonas urbanas y en invierno, en comparación con zonas rurales y en verano (Malm et al., 2011). Las relaciones OM/OC que suelen aplicarse en zonas urbanas y rurales son de 1.3-1.8 y de 1.8-2.4, respectivamente. Estudios recientes evidencian una tendencia al alza en las relaciones OM/OC (Malm et al., 2020).

La concentración total de masa de PM determinada por especiación química será la suma de las concentraciones de polvo mineral, aerosol marino, EC, OM y SIA (como la suma de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$ ). La fracción indeterminada es la diferencia entre la masa de PM determinada por gravimetría y la masa total determinada por especiación química. Como ya se ha comentado con anterioridad, esta masa indeterminada puede estar relacionada con el agua ligada al PM (de higroscopicidad, cristalización y formación) que no se puede determinar adecuadamente y con una posible subestimación de la OM.

## 3.2. Especiación de PM en tiempo real

En esta sección se revisan los métodos de medición para la especiación de PM en tiempo real con una resolución <1 h. Estos métodos pueden ser de gran interés para la obtención de información que respalde y evalúe las decisiones en gestión de la CA a corto plazo. Existe una variedad de equipos disponibles para la determinación en tiempo real de diferentes componentes del PM. Aquí nos centramos en los dos más utilizados actualmente. El Monitor de Especiación Química de Aerosoles (ACSM, *Aerodyne Research Inc.*, por sus siglas en inglés) es el instrumento más utilizado para medir componentes de PM<sub>1</sub> no refractarios (NR-PM<sub>1</sub>), incluyendo varios tipos de OA. El principal equipo disponible comercialmente que proporciona análisis en tiempo real de elementos traza y metales es el Monitor de Metales Ambientales Xact 625i, desarrollado por Cooper Environmental Services (Sailbri Cooper Inc., Tigard, OR, EE. UU.).

También existen algunos instrumentos disponibles para la determinación en tiempo real de concentraciones de aerosoles carbonosos en PM. Esto adquiere cada vez mayor importancia dado que la materia carbonosa (OC + EC) suele ser la que más contribuye a la masa de PM<sub>2.5</sub>. Como se mencionó anteriormente (sección 3.1), las mediciones termo-ópticas en tiempo real de OC y EC pueden realizarse utilizando el analizador semicontinuo OCEC Sunset (Sunset Inc.). Otro equipo que permite la determinación de OC y EC en tiempo real es el del Laboratorio de Investigación del Desierto.

### 3.2.1. Estado de la armonización en la actual Directiva de calidad del aire

Actualmente no existen normas CEN para las mediciones en tiempo real de aerosoles. Iniciativas, como la Acción COST-COLOSSAL, ha elaborado directrices (<https://www.cost.eu/actions/CA16109/>) para las mediciones en tiempo real de NR-PM<sub>1</sub> con ACSM. Los documentos de los SOP para Especiación Química de Aerosoles Cuadrupolo (Q-ACSM) y el ACSM de Tiempo de Vuelo (ToF-ACSM), elaborados durante la Acción COST-COLOSSAL, incluyen indicaciones para la configuración de la instalación, el servicio, las comprobaciones, el mantenimiento, la GC/CC y el diagnóstico (COST-COLOSSAL,2021; COST-COLOSSAL/ACTRIS, 2022). Estas directrices han sido adoptadas por ACTRIS. Asimismo, en la página web mencionada arriba se pueden encontrar publicaciones que describen esta instrumentación y realizan intercomparaciones. Si bien las guías de usuario están disponibles en [support.aerodyne.com](http://support.aerodyne.com), se pueden encontrar recomendaciones adicionales sobre el funcionamiento y el procesamiento de datos en la web de ACTRIS-ECAC (<https://www.actris-ecac.eu/pmc-non-refractory-organics-and-inorganics.html>).

En cuanto al análisis en tiempo real de elementos traza y metales, hasta la fecha no se han elaborado directrices. Sin embargo, existe un creciente interés científico en la instrumentación XRF de alta resolución temporal para la medición de aerosoles atmosféricos en Europa. Actualmente hay tres instrumentos XRF en tiempo real disponibles y se recomienda a los usuarios consultar las guías de usuario y los manuales para obtener información detallada sobre su funcionamiento. Estos los proporcionan los siguientes fabricantes: i) *Cooper Environmental*, en <https://cooperenvironmental.freshdesk.com> para el *Xact 625i*; ii) *Skyray Instrument Ltd.* (China) para el analizador en tiempo real de metales pesados atmosféricos *EHM-X100 y*; iii) *Horiba Ltd.* (Japón) para el monitor de partículas con fluorescencia de rayos X *PX-375*.

El *Imperial College London* (ICL) y el Instituto Paul Scherrer (PSI), pioneros en el uso de esta instrumentación, establecieron en 2022 el Grupo de Trabajo «ROXI» (Instrumentos XRF *Online* en Tiempo Real). «ROXI» cuenta actualmente con más de 70 usuarios de 14 países europeos. Desde junio de 2023, el grupo se ha constituido como Grupo de Trabajo ACTRIS sobre Análisis de Metales *Online* por iniciativa del Comité de Programa del Foro NF (<https://www.actris.eu/facilities/national-facilities/forum>). El objetivo del Grupo de Trabajo «ROXI» es elaborar recomendaciones operativas (SOP, tratamiento de datos, GC/CC y generación de informes sobre datos e incertidumbres) y sobre la asignación y contribución de fuentes. Actualmente, el grupo de trabajo solo cuenta con usuarios del *Xact 625i*, ya que es el único modelo de instrumentación en tiempo real utilizado habitualmente. Hay que resaltar que el grupo cuenta con el apoyo del fabricante del *Xact*.

### 3.2.2. Mediciones de los componentes no-refractarios de PM

En ciencia de aerosoles, un aerosol no refractario (NR) comprende todos los compuestos que se vaporizan instantáneamente a 600°C, ya que esta es la temperatura típica a la que la mayoría de los espectrómetros de masas de aerosoles los vaporizan. Entre los componentes mencionados, solo los SIA ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$  y OA) se incluyen en esta definición de NR.

Actualmente, el instrumento más utilizado para mediciones en tiempo real de especiación de NR- $\text{PM}_1$  es fabricado por *Aerodyne Inc.*, *Billerica*, MA, EE. UU. Sin embargo, nuevos desarrollos, como el *Fusion System* de *Ionicon*, podrían ser la primera alternativa. El instrumento más utilizado para la monitorización a largo plazo es el ACSM, basado en la adquisición continua de los espectros de masas de las principales especies químicas de NR dentro de la fracción submicrónica de  $\text{PM}_1$  en aire. El ACSM es una versión más robusta y simplificada del AMS, por lo que es más adecuado para despliegues automáticos a largo plazo y aplicaciones de monitorización rutinaria. Este instrumento

proporciona la concentración ambiental de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  y OA. Se pueden identificar diferentes fuentes de OA aplicando el modelo de receptor de PMF a los espectros de masas orgánicos.

La empresa *Aerodyne* ofrece el Q-ACSM y el ToF-ACSM. El Q-ACSM suele ser el más utilizado por su menor coste y facilidad de uso. El ToF-ACSM, al alcanzar límites de detección más bajos, es más adecuado para entornos con muy baja contaminación. Recientemente, se lanzó una nueva versión del ToF-ACSM, el ToF-ACSM X, con un análisis elemental mejorado en comparación con el Q y el ToF, que permite el cálculo de las relaciones O/C y H/C. El ACSM puede configurarse con lentes aerodinámicas  $\text{PM}_{10}$  o  $\text{PM}_{2.5}$ . No obstante, esta última opción requiere un vaporizador de captura para evitar la pérdida de partículas.

También es posible realizar mediciones continuas de especies inorgánicas mediante IC aguas abajo de los sistemas de muestreadores de partículas en líquido (PILS, por sus siglas en inglés) o de los colectores de aerosoles por chorro de vapor (SJAC, por sus siglas en inglés). Estos sistemas están diseñados para recolectar partículas en una corriente de aire mediante la condensación de vapor de agua sobre ellas, formando gotitas que pueden recogerse por impacto. La solución puede analizarse para detectar iones inorgánicos, ácidos orgánicos de pequeño tamaño y OC soluble en agua (WSOC, por sus siglas en inglés). En ambos casos, es necesario eliminar o sustraer las especies inorgánicas gaseosas para obtener mediciones adecuadas de la fase particulada. Existen instrumentos casi en tiempo real (NRT, por sus siglas en inglés) que permiten la determinación de iones solubles del PM y algunas especies gaseosas. Entre estos, el Monitor de Aerosoles y Gases en Aire Ambiente (MARGA, *Metrohm AG*) y el Muestreador de Especiación Masiva de Aerosoles (MASS, por sus siglas en inglés) URG, desarrollado por la *University Research Glassware*, constan de un *denuder* húmedo, un colector de aerosoles por chorro de vapor y un IC, y pueden utilizarse para determinar compuestos inorgánicos gaseosos y particulados en aire ambiente. Estos instrumentos permiten determinar casi en tiempo real las concentraciones de aniones y cationes solubles, así como especies gaseosas como el  $\text{NH}_3$ , entre otras. Sin embargo, a diferencia del ACSM, estos instrumentos no permiten medir simultáneamente todas las especies de  $\text{NR-PM}_{10}$ .

### 3.2.2.1. Muestreo y acondicionamiento

#### *Muestreo*

El ACSM tiene un caudal de muestreo interno de aproximadamente  $0.1 \text{ L min}^{-1}$ , determinado por un orificio crítico en la entrada de la cámara de vacío. Este caudal es demasiado bajo para garantizar

un muestreo preciso de partículas de aerosoles a través de una línea de muestreo de varios metros de longitud. Para solucionar este inconveniente, el ACSM debe muestrear desde un flujo primario, cuyo caudal es mayor, para reducir el tiempo de residencia del aire en la línea de muestreo y, en consecuencia, la pérdida de partículas por difusión. Se recomienda utilizar una línea de muestreo de material conductor para reducir la pérdida de partículas. Se prefiere el acero inoxidable debido a la posible oxidación del cobre a largo plazo (varios años). Se debe minimizar la longitud de las líneas de muestreo. Se debe utilizar una bomba de muestreo externa para que el flujo en el sistema de muestreo alcance el caudal recomendado de  $3 \text{ L min}^{-1}$ . Las directrices COLOSSAL indican que "la separación entre la línea de muestreo de 1.27 cm (1/2 pulgada) y el tubo de entrada de 0.32 cm (1/8 pulgadas) en la entrada del ACSM está diseñada para ser isocinética a  $3 \text{ L min}^{-1}$ ", por lo tanto, el flujo de aire y el diámetro de la línea de muestreo son fijos. El flujo de muestra debe registrarse continuamente para monitorear su estabilidad. Se recomienda aislar las partículas gruesas del flujo de aire primario mediante un ciclón. El diámetro de corte del 50 % del ciclón debe ser de aproximadamente  $2.5 \mu\text{m}$  y  $4 \mu\text{m}$  para los ACSM que miden las fracciones de tamaño  $\text{PM}_1$  y  $\text{PM}_{2.5}$ , respectivamente. El ciclón de  $\text{PM}_{2.5}$  recomendado por el fabricante (URG-2000-30ED) es compatible con un caudal de muestra primario del ACSM  $\text{PM}_1$  de  $3 \text{ L min}^{-1}$ .

### Secado

El sistema de línea de muestreo ACSM debe mantenerse periódicamente a una humedad relativa de entre el 20 % y el 60 %. La principal razón para la necesidad de un sistema de drenaje es el impacto del contenido de agua en los aerosoles sobre la precisión de la determinación de la eficiencia de recolección (CE, por sus siglas en inglés). Se recomiendan los secadores de membrana Nafion® en lugar de los secadores con perlas de sílice, ya que requieren menos mantenimiento. El secador debe tener una carcasa metálica para reducir la pérdida de partículas cargadas.

El fabricante ofrece un secador Nafion® que permite registrar todas sus variables (humedad relativa, temperatura, presión de entrada, presión diferencial de entrada/salida y presión de la funda del secador). Funciona con una bomba que también controla el flujo de muestra (ver sección 3.1.3), así como el flujo inverso en el secador. Se recomienda comparar anualmente los sensores de humedad de este secador con un sensor de referencia.

Para evitar la condensación en la línea de muestreo antes del secador, especialmente cuando entra aire caliente o húmedo en una habitación con aire acondicionado, se debe minimizar o aislar adecuadamente la distancia entre el secador y el exterior. Finalmente, es importante garantizar la

ausencia de fugas en el sistema de muestreo. Esto se puede comprobar colocando un filtro HEPA en la entrada de la línea de muestreo o verificando la correspondencia del flujo medido a ambos lados de la línea.

### *Pérdida de partículas*

Al igual que con otros instrumentos que miden las características de los aerosoles, se deben evaluar las pérdidas en el sistema de muestreo, considerando parámetros como la longitud y el diámetro de la línea, el flujo de muestra, la presencia de curvas, un secador, etc. Estas pérdidas se pueden modelar con *Wavemetrics IGOR Pro* mediante la herramienta PLC (descarga gratuita disponible en: <https://www.mpic.de/4230607/particle-loss-calculator-plc>). Sin embargo, las pérdidas en las líneas se minimizan siguiendo las recomendaciones descritas anteriormente, específicamente evitando curvas en la línea de muestreo, asegurando un flujo laminar recto en la línea y utilizando tubería metálica.

### *Frecuencia de muestreo*

Normalmente, el Q-ACSM opera en aire ambiente con una resolución temporal de aproximadamente 30 min (correspondiente a 28 series de un escaneo de medición abierto seguido de uno cerrado, a 200 ms/u (u: unidad de masa atómica)). Esta resolución temporal puede ajustarse a aproximadamente 1 h en estaciones remotas con concentraciones muy bajas. Por el contrario, una resolución temporal de 15 min (o superior) puede ser más adecuada cuando se prevén emisiones sustanciales de fuentes locales. Para las Redes de Vigilancia de la calidad del aire (RVCAs) es fundamental saber que la base temporal/periodo de medición no puede ser estrictamente la misma de una muestra a otra. Por lo tanto, en última instancia, los datos deben ponderarse por su duración real de medición (y no simplemente promediarse) para obtener su base temporal habitual.

En el ToF-ACSM, gracias a su detector más potente, la resolución temporal y espectral se han mejorado con respecto a su predecesor, el Q-ACSM. Los datos se adquieren cada 40 s, con 20 s en modo filtro y 20 s en modo muestra. Se promedian varios conjuntos de 40 s para mejorar la estabilidad de las mediciones y reducir el tamaño de los archivos de datos. Esta compilación de datos genera mediciones de NR-PM<sub>1</sub> cada 10 minutos en la configuración estándar, que, como se mencionó anteriormente, puede modificarse para aumentar o disminuir la resolución del tiempo de medición.

## Criterios de operación y procedimiento para las mediciones y el de acondicionamiento

También deben especificarse los criterios de operación del sistema de toma de muestras que deben cumplirse durante las mediciones. El instrumento debe permitir el registro de las siguientes variables con la mayor resolución temporal posible para posteriores comprobaciones de control de calidad.

- Fecha y hora de finalización de cada concentración analizada, recomendándose el uso del tiempo universal coordinado (UTC, por sus siglas en inglés). Es importante mantener el sistema del PC/portátil también en UTC en este caso. Posteriormente, la hora local se corregirá manualmente según el UTC.
- Presión de entrada, caudal de entrada, intensidad de la señal del flujo de aire, temperatura del vaporizador, voltajes del instrumento y otros metadatos esenciales para el análisis posterior.
- Intensidad de los recuentos del detector por cada especie.
- Temperatura, potencia, frecuencia, estado y potencia del MD1 de las turbobombas. Obtenidos por el software de la bomba para el Q-ACSM y por el software *Acquility* para el ToF-ACSM.
- Humedad relativa de entrada y salida del aire muestreado antes y después de pasar por el secador. Obtenida por el software del secador cada cinco minutos.

Además, los requisitos para una adecuada implementación y mantenimiento del ACSM son:

- El ACSM debe instalarse en un entorno con aire acondicionado para evitar que las turbobombas o el detector Prisma fallen por sobrecalentamiento (debe mantenerse por debajo de 25 °C).
- Evitar el flujo directo del sistema de aire acondicionado sobre el instrumento o la línea de muestreo.
- El ACSM debe estar conectado a Internet para permitir el control remoto del instrumento (por ejemplo, mediante *TeamViewer/Anydesk*) y para recopilar datos.
- El Q-ACSM requiere 300 W de potencia y funciona a 85-264 V en corriente alterna a 47-63 Hz, mientras que el ToF-ACSM requiere 350 W de potencia y funciona a 90-260 V en corriente alterna a 50-60 Hz.
- Se recomienda un inversor (por ejemplo, un sistema de alimentación ininterrumpida [SAI] de 2000 kV) para proteger el instrumento de interrupciones eléctricas inesperadas. Si se produce un corte de alimentación en el instrumento, se puede evitar la ventilación mediante un dispositivo de apagado automático. Este sistema monitorea la alimentación de aire acondicionado mediante un convertidor Corriente Alterna/Corriente Continua conectado al mismo circuito que el SAI (pero no

al propio SAI) y activa un temporizador para apagar el sistema si no se restablece la alimentación en un plazo determinado (configurable por el usuario).

- La configuración correcta del software *Acquility* es necesaria para garantizar el correcto funcionamiento del instrumento. Todos los valores de calibración se leen automáticamente en el software tras la calibración. Sin embargo, estos valores se pueden verificar o editar en el editor del espacio de trabajo.

### *3.2.2.2. Determinación de la composición de NR-PM<sub>1</sub>*

Los documentos SOP de COLOSSAL/ACTRIS (COST-COLOSSAL, 2021 y COST-COLOSSAL/ACTRIS, 2022) describen un método normalizado para determinar las concentraciones de compuestos NR-PM<sub>1</sub> y especies de OA en aire ambiente mediante Q-ACSM y ToF-ACSM, respectivamente. Remitimos al lector a las normas originales. A continuación, resumimos los temas más importantes.

#### *Método de operación para la determinación de NR-PM<sub>1</sub>*

El funcionamiento del ACSM se basa en el muestreo diferencial de fragmentos moleculares ionizados, que pueden diferenciarse según su masa.

El proceso comienza con un muestreo isocinético de las partículas. A continuación, el aerosol entra en el sistema de entrada del equipo (con un ciclón de corte de diámetro determinado) con un caudal específico y atraviesa un orificio crítico y las lentes aerodinámicas que limitan el tamaño máximo de las partículas y enfocan el haz de partículas. A continuación, el aerosol entra en la cámara del vaporizador, donde, en condiciones de alto vacío, las partículas se vaporizan instantáneamente y los fragmentos moleculares se ionizan posteriormente mediante impacto electrónico (70 eV) para ser conducidos al detector. El detector puede ser un cuadrupolo o un ToF para Q-ACSM y ToF-ACSM, respectivamente. El cuadrupolo puede cuantificar las concentraciones de fragmentos moleculares por cada relación masa/carga ( $m/z$ ), que van desde 12 Th hasta aproximadamente 120 Th para Q-ACSM y hasta 250 Th para ToF-ACSM. Los recuentos del detector se transforman de intensidad a concentraciones (en masa) mediante diversas operaciones de conversión y parámetros resultantes de los procedimientos de calibración. De este modo, el ACSM proporciona las series temporales de cada uno de los canales  $m/z$ . Un diagrama de fragmentación cuantifica la fragmentación de los constituyentes de NR-PM<sub>1</sub> en las diferentes relaciones  $m/z$  según los experimentos de laboratorio. Mediante procedimientos de deconvolución, se obtienen las concentraciones de los constituyentes de NR-PM<sub>1</sub>.

Para eliminar las señales provenientes de la fase gaseosa que podrían interferir con la determinación de la composición de PM, el instrumento utiliza un mecanismo de válvula de conmutación para alternar las mediciones de aire filtrado y no filtrado. De esta manera, la concentración y composición de la masa de partículas se puede obtener restando las concentraciones del aire filtrado (solo compuestos gaseosos) de las concentraciones ambientales (aire cargado de partículas).

Con estos procesos, el ACSM proporciona las series temporales de concentraciones de los compuestos NR-PM<sub>1</sub>. Sin embargo, la evolución temporal de las concentraciones de los OA especiados según su m/z y la incertidumbre de cada medición también se almacenan en forma de matriz para aplicaciones posteriores de contribución de fuentes de OA.

### *Crterios de operación y procedimientos de muestreo para el ACSM*

El cumplimiento de la periodicidad de las comprobaciones y las medidas a tomar cuando proceda (ver Tabla 3.2.1) permite optimizar la tasa de operación y maximizar la calidad de los datos disponibles.

**Tabla 3.2.1. Resumen de comprobaciones y operaciones de mantenimiento para Q-ACSM y ToF-ACSM (COST-COLOSSAL/ACTRIS, 2022). RIE: eficiencias de ionización relativas.**

Puntos de comprobación y/o de mantenimiento	Frecuencia	Requerimientos	Acciones correctivas
<i>Adquisición de respuesta del software</i>	Diaria	La barra de escaneo debe estar en movimiento y los gráficos de <i>Igor</i> deben actualizarse.	Reiniciar <i>Prisma</i> , PC y el software, en este orden.
<i>Presión aerodinámica de la lente en el DAQ.</i>	Diaria	Las presiones de la válvula abierta deben ser de $1.3 \pm 15\%$ Torr y 1.6-2.0 mbar (Q-ACSM y ToF-ACSM, respectivamente) para lentes PM <sub>1</sub> y de $3.3 \pm 15\%$ Torr, 4-4.8 mbar (Q-ACSM y ToF-ACSM, respectivamente) para lentes PM <sub>2.5</sub> .	Limpiar el orificio crítico. Verificar que las bombas funcionan correctamente.
<i>Voltaje del vaporizador</i>	Diaria	Punto de ajuste inicial	Se recomienda ajustar la temperatura del vaporizador a 550 °C para la captura de vapor. Si la lectura no alcanza los 600 °C, se puede modificar ligeramente el voltaje del vaporizador para que se ajuste a esta temperatura y así evitar la fragmentación. Sin embargo, una variación significativa en la temperatura del vaporizador suele indicar que el termopar podría haberse movido y su lectura se ha desviado; por lo tanto, se recomienda mantener el voltaje de fábrica del detector.
<i>Línea de aire</i>	Diaria	Estable a $10^{-7}$ A ( $\pm 15\%$ ) para Q-ACSM y a $1-5 \times 10^5$ iones/s para ToF-ACSM.	Verificar que el voltaje del SEM esté activado. Ajustar el voltaje del SEM si el haz de aire se desvía significativamente de $10^{-7}$ A (ver las secciones 4.2.3 y 4.2.4 del documento COLOSSAL SOP).
<i>Voltaje SEM</i>	Diaria	Activada (ON)	Encender y ajustar (Sección 4.2.4 del documento SOP de COLOSSAL).
<i>Emisión del filamento</i>	Diaria	1 mA $\pm 5\%$	Encender el filamento o cambiarlo si está roto.
<i>Concentraciones de las especies NR-PM<sub>1</sub></i>	Diaria	Principalmente positivas (> $\pm$ límites de detección)	Si la concentración es cero, verificar la válvula, el filamento, los voltajes, el giro del filtro y la adquisición. Si la concentración es negativa sistemáticamente, verificar si la válvula del filtro de partículas está invertida o atascada (ver la sección 4.2.5 del documento SOP de COLOSSAL).

**Tabla 3.2.1. Continuación**

Puntos de comprobación y/o de mantenimiento	Frecuencia	Requerimientos	Acciones correctivas
<i>Bombas turbo y MD1</i>	Diaria	Corregir la potencia y la temperatura.	Investigación (fugas, funcionamiento del ventilador, daños en los diafragmas, etc.).
<i>Secador</i>	Diaria	20-60 %	Verificación del caudal, la integridad de la membrana Nafion® y la bomba.
<i>MD1 presión de respaldo de la bomba.</i>	3-6 meses	±10 % de la última comprobación	Cambiar el diafragma o la bomba.
<i>Caudal del Sistema de muestreo</i>	Cada visita	Estable e igual a $(3 \pm 0.3) \text{ L min}^{-1}$ ( $\text{PM}_{10}$ ) y a $(2 \pm 0.3) \text{ L min}^{-1}$ ( $\text{PM}_{2.5}$ ).	Verificación de la integridad de la bomba y la línea de muestreo.
<i>Calibración de flujo</i>	6 meses	Verificar $(3 \pm 0.3) \text{ L min}^{-1}$ ( $\text{PM}_{10}$ ) y $(2 \pm 0.3) \text{ L min}^{-1}$ ( $\text{PM}_{2.5}$ ) con un caudalímetro independiente.	Investigación de fugas y del rendimiento de la bomba.
<i>Comprobación de fugas/blanco del equipo</i>	6 meses o cuando haya cambios en las líneas de muestreo	Instalar un filtro HEPA en la entrada del instrumento. Las concentraciones deben estar cerca de los límites de detección del instrumento. ( $< \pm 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).	Las concentraciones deben estar cerca de los límites de detección del instrumento (fuga, Nafion®, problema de vacío, filtro obstruido, etc.).
<i>Restablecer línea base PrismaPlus</i>	6 meses o después del cambio de SEM	Restablecer la línea base para evitar una matriz de error negativa.	Ejecutar las compensaciones del amplificador de forma rutinaria (ver la sección 4.2.9 del documento SOP de COLOSSAL).
<i>Limpieza del orificio crítico</i>	6 meses o cuando esté obstruido	Si el caudal disminuye un 5 % con respecto al valor inicial.	
<i>Calibración m/z</i>	6 meses, antes de calibración RIE o después de cambio de filamento	Verificar la resolución del <i>Prisma</i> y la calibración de la relación masa-carga (m/z).	Comprobar m/z 28 y m/z 128 (ver la sección 4.2.10 del documento SOP de COLOSSAL).
<i>Voltaje de polarización del calefactor</i>	6 meses, cuando calibración RIE o después de cambio de filamento	Si se verifica, dentro de 1 V del valor anterior. Después del cambio de filamento, hay que ajustar.	Después del cambio de filamento, verificar diariamente durante una semana y volver a verificar cuando se estabilice.
<i>Limpieza del ciclón</i>	6 meses o más a menudo en estaciones sucias	Limpiar de forma similar a otros sistemas automáticos de medición de PM con agua desionizada y detergente si es necesario.	
<i>Limpieza de la línea de muestreo (del cabezal a las lentes)</i>	1 año	Con aire comprimido y, si es necesario, con ultrasonidos en un baño de agua y alcohol.	

**Tabla 3.2.1. Continuación.**

Puntos de comprobación y/o de mantenimiento	Frecuencia	Requerimientos	Acciones correctivas
Limpieza de ventiladores	1 año	Estos incluyen la caja electrónica, la bomba 1, debajo del <i>Prisma</i> , los ventiladores internos del prisma y del detector (Q-ACSM) y los ventiladores del panel TPS (ToF-ACSM).	
Cambio del filtro de partículas	1 año	Reemplazo preventivo: la diferencia de presión debe ser inferior a 0.01 Torr entre abierto y cerrado.	
Cambio de la válvula de 3 vías	2 años	Reemplazo preventivo	
Cambio del depósito de lubricante de la turbobomba	4 años	<a href="https://support.aerodyne.com/knowledgebase/articles/KA-01144/en-us">https://support.aerodyne.com/knowledgebase/articles/KA-01144/en-us</a>	

### Calibración del ACSM

#### Calibración de la eficiencia de ionización relativa (RIE)

El factor de respuesta (RF, por sus siglas en inglés) y eficiencia de ionización (IE, por sus siglas en inglés) para ToF-ACSM de  $\text{NO}_3^-$  y las eficiencias de ionización relativas (RIE, por sus siglas en inglés) de  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  se determinan a partir de la medición de partículas de 300 nm de diámetro de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , respectivamente. La determinación de las RIE para Cl y MSA puede ser necesaria en algunos entornos (véanse las secciones 5.5 y 5.6). A continuación, se presenta un resumen del procedimiento. El lector debe consultar la documentación mencionada para obtener explicaciones más detalladas.

Primero, se generan partículas a partir de soluciones nebulizadas de  $\text{NH}_4\text{NO}_3^-$  o  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ . Las partículas se secan antes de la selección por tamaño, alcanzando una humedad relativa entre el 20 % y el 40 %. Posteriormente, un diluidor de aerosoles permite al usuario modificar dinámicamente la concentración del aerosol para obtener un rango de concentración durante la calibración. Solo las partículas de 300 nm se seleccionan por tamaño mediante un analizador de movilidad diferencial (DMA, por sus siglas en inglés). Un diluidor de aerosoles permite al usuario modificar dinámicamente la concentración del aerosol para obtener un rango de concentración durante la calibración. Es necesario usar un tubo mezclador aguas abajo del diluidor de aerosoles para garantizar que los aerosoles y el aire de dilución se mezclen completamente antes de que lleguen a la entrada del ACSM y del CPC. La salida del sistema de generación se puede conectar al tubo de muestreo de 1.27 cm (½ pulgada) ubicado aguas abajo del secador para imitar la configuración de muestreo. Se utiliza un contador de partículas por condensación (CPC, por sus siglas en inglés) para

medir la concentración numérica de partículas de 300 nm. Debe conectarse al conector de la bomba de muestreo del ACSM. La longitud del tubo debe minimizarse para evitar la pérdida de partículas.

La calibración se realiza punto por punto, generando un número conocido de partículas (medidas con un CPC) y asociando su masa calculada con la señal de intensidad detectada por el ACSM. Se recomienda que cada curva de calibración incluya al menos 7 puntos de datos, distribuidos equitativamente en el rango de concentración esperado en el aire ambiente en estudio y comenzando desde cero. Después de toda la exploración del rango dinámico, el RF o la IE se determina por la señal de iones de especies de  $\text{NO}_3^-$  (30 y 46 m/z) a partir de partículas de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ . A partir de este valor, se calcula la señal de intensidad de la pendiente de calibración frente a la masa de entrada y se asocia con el factor de RIE para  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  para calibraciones de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  respectivamente. Este método no está sesgado por el rebote de partículas. De hecho, las proporciones de  $\text{NH}_4^+$  a partir del  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  se utilizan para estimar la eficiencia de medición de  $\text{SO}_4^{2-}$  durante la calibración. Para la calibración con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , se debe comenzar con pequeñas concentraciones y aumentar lentamente debido a los efectos de histéresis de la evaporación parcialmente lenta del  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , que pueden influir en la calibración si se realiza de otra forma.

Los valores de RF y RIE obtenidos deben introducirse en el software de tratamiento de datos para aplicar estos parámetros a la determinación final de la concentración másica. Además, otros parámetros registrados durante la calibración del RIE se almacenan y serán útiles para cálculos posteriores (presión de entrada de referencia, caudal de referencia, señal de  $\text{N}_2$  de referencia, temperatura de referencia, etc.).

### Calibración m/z (Q-ACSM)

Para el Q-ACSM, la calibración de la relación masa/carga (m/z) del cuadrupolo se basa en picos de agua, aire y naftaleno. Los iones de la molécula de naftaleno fragmentada, con un pico principal en m/z 128, provienen de un estándar interno que se utiliza para corregir la pérdida de transmisión iónica a altas relaciones m/z en el cuadrupolo, así como para calibrar la escala de m/z.

En la práctica, este es un procedimiento de calibración de dos puntos que utiliza picos en m/z 28 ( $\text{N}_2^+$ ) y picos de naftaleno en m/z 128 para calibrar “electrónicamente” el analizador en el rango de 10 a 150  $\mu$ . Estos fragmentos proporcionan mediciones *in situ* de la transmisión iónica y, por lo tanto, pueden afectar la corrección de la transmisión ionización relativa (RIT, por sus siglas en inglés).

Las masas nominales en  $m/z$  28 y 128 pueden compararse con los valores centrados obtenidos ajustando la señal como gaussianas. Si la diferencia de la  $u$  es superior a  $\pm 0.05$  (umbral de aceptabilidad de la varianza con respecto a la calibración  $m/z$  perfectamente ajustada), los ajustes de la desviación  $m/z$  y la pendiente deben ajustarse hasta que los picos de  $N_2^+$  y naftaleno se centren en sus valores de masa nominal (el valor predeterminado es 1.000 para la pendiente y 0.00 para la desviación). Ambos son bastante sensibles y deben ajustarse con precaución en incrementos de 0.001.

Aunque se supone que la calibración  $m/z$  no cambia con el tiempo, es importante comprobar la calibración de la  $u$  una vez cada seis meses y después de cada mantenimiento en la cámara de vacío. La señal de naftaleno varía de un instrumento a otro, pero debe ser lo suficientemente intensa como para ser detectada en cada MS y así reducir las incertidumbres de la medición al corregir la transmisión de iones.

### Correcciones

#### Corrección de la RIT

La corrección de la RIT se aplica en el procesamiento de datos ajustando la desintegración de varios iones de naftaleno y señales de aire a través de los espectros. La sensibilidad del detector a estas señales se ajusta previamente, en la calibración  $m/z$ . Los parámetros de ajuste de desintegración obtenidos se transfieren al software para ajustar la sensibilidad de cada detector  $m/z$  a las mediciones reales.

#### Corrección del haz de aire

El haz de aire es la señal medida en amperios (A) de  $m/z$  28 en el espectro de masas mientras la válvula de conmutación está en posición de filtro. Proviene principalmente del  $N_2^+$  formado a partir del  $N_2$  atmosférico. Este valor se toma como referencia para corregir las variaciones en el caudal del ACSM, así como los cambios en la sensibilidad del instrumento, generalmente debidos a una disminución de la eficiencia del detector.

El valor de referencia del haz de aire para el Q-ACSM es de  $10^{-7}$  A y de  $10^5$  iones/s para el ToF-ACSM. Este valor se controla ajustando el voltaje del Multiplicador de Electrones Secundarios (SEM, por sus siglas en inglés) del detector *Prisma* y siguiendo el procedimiento de ajuste descrito en el manual del usuario del Q-ACSM, aumentando el voltaje del detector para el ToF-ACSM. Este ajuste/aumento del voltaje debe realizarse antes de la calibración y cuando el valor haya disminuido en más del 15 % con respecto al valor de referencia.

Durante el procesamiento de datos, las concentraciones medidas por el ACSM se corrigen linealmente a partir de las variaciones del haz de aire en torno a su valor de referencia. Si el haz de aire se desvía más del 30 % de su valor de referencia, la corrección podría perder su validez y se deben evaluar los datos para garantizar una respuesta consistente. Un valor del haz de aire bajo también puede deberse a una válvula de entrada cerrada, un orificio crítico bloqueado o a que el detector SEM o el filamento estén apagados.

### Corrección de la eficiencia de recolección (CE)

Un parámetro importante a considerar es la CE, que refleja la eficiencia con la que las partículas muestreadas atraviesan la entrada, la lente y la cámara de vacío, e impactan en el vaporizador. Para la adquisición de datos ACSM en línea y para instrumentos equipados con un vaporizador estándar, se suele establecer una CE predeterminada de 0.5 ( $CE=0.5$ ) en el software del instrumento. Para ACSM equipados con el denominado vaporizador de captura, se debe utilizar un valor constante de CE de 1, ya que la geometría especial del vaporizador evita la pérdida de partículas. Esta CE debe ajustarse posteriormente para considerar su variación a lo largo del tiempo, especialmente en función de la composición química de los aerosoles muestreados.

Middlebrook et al. (2012) propusieron un procedimiento para estimar con precisión la CE en diferentes condiciones. Para vaporizadores estándar, los valores de CE dependientes del tiempo fluctúan principalmente con la fracción másica de nitrato amónico (ANMF, por sus siglas en inglés) la acidez del aerosol y la humedad relativa.

A diferencia de las correcciones mencionadas anteriormente, el software de adquisición no tiene en cuenta las variaciones relacionadas con la CE. Se puede utilizar un software de cálculo de la CE para el cálculo de la CE dependiente del tiempo, que posteriormente se utilizará para corregir las concentraciones de NR-PM<sub>1</sub> y los datos de la matriz orgánica.

### Determinación de los límites de detección

Es necesario determinar los límites de detección (DL, por sus siglas en inglés). Los valores obtenidos representan los umbrales por debajo de los cuales el ruido del instrumento sería tan alto como la medición real, por lo que se utilizan para el cálculo de errores, la validación de datos, etc. Los ACSM, ordenados de menor a mayor DL, son: ToF-ACSM-X, ToF-ACSM y Q-ACSM.

El procedimiento para determinar los DL consiste en colocar un filtro HEPA en la entrada de muestra y medir en modo de adquisición durante al menos 3 horas.

### Procedimiento de medición

Los documentos antes mencionados ofrecen recomendaciones detalladas para la planificación, instalación y comprobaciones iniciales de la medición *in situ*. Para obtener más información sobre el mantenimiento del instrumento, puede consultar la base de conocimientos de mantenimiento del ACSM de *Aerodyne* (Aerodyne, 2024), disponible al iniciar sesión.

### Otras recomendaciones instrumentales

Para validar los datos de las mediciones, el lector debe seguir los pasos de las secciones 6.1 y 6.2 de COST-COLOSSAL 2021 y COST-COLOSSAL/ACTRIS 2022 para Q-ACSM y ToF-ACSM, respectivamente, y verificar el correcto estado del instrumento durante la medición, según los valores establecidos en la Tabla 3.2.1 de secciones anteriores. Esto incluye el cálculo del DL de cada especie (procedimiento detallado en la sección "Correcciones") y la evaluación de las mediciones con respecto a estos umbrales.

Asimismo, es recomendable comprobar la intercomparabilidad de los resultados del ACSM con mediciones independientes realizadas con instrumentación ubicada en el mismo sitio. La instrumentación recomendada para estas intercomparaciones también se puede encontrar en el sitio web del ECAC, así como en las directrices *Guidelines for comparison of ACSM measurements with co-located external data*, citadas en adelante en este documento como COST-COLOSSAL (2019). Esta práctica permite validar los resultados del ACSM comparándolos con mediciones de referencia fiables e incluye dos pasos principales, que se resumen a continuación:

- **Verificaciones del balance de masa:** Es posible reconstruir las concentraciones de PM como la suma de las principales especies químicas, incluidas las especies NR medidas por el ACSM. Para ello, se recomienda encarecidamente tener en cuenta también el material refractario, como el *black carbon* equivalente (eBC) o el carbono elemental (EC), obtenido mediante instrumentación óptica o termo-óptica. El uso de los datos del aetalómetro no es tan sencillo. Los datos de BC en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  producidos por instrumentos ópticos pueden diferir considerablemente de las concentraciones reales. Por ello, se utiliza el eBC. Para obtener concentraciones (en masa) a partir de mediciones de absorción de luz, se deben determinar valores específicos de MAC mediante regresiones entre mediciones de absorción y EC (en la misma fracción de tamaño de partícula). Se remite al lector al ST2 de RI-URBANS sobre BC. Por lo tanto, en el caso más común de mediciones submicrónicas y utilizando un fotómetro de absorción, se debe aplicar la siguiente ecuación:  $\text{PM}_{1, \text{chem.}} = \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- + \text{OA} + \text{eBC}$ . La suma de los constituyentes de  $\text{PM}_{1, \text{chem.}}$  debe compararse con las

concentraciones de  $PM_1$  determinadas independientemente, medidas mediante análisis gravimétricos en laboratorio, una microbalanza oscilante de elementos cónicos equipada con un sistema de medición dinámica de filtros (TEOM-FDMS), o estimadas a partir de los datos obtenidos mediante espectrómetros de tamaño de partículas por movilidad (MPSS), dispositivos ópticos, etc. Cuando no se disponga de mediciones de concentración másica de PM para la fracción de tamaño utilizada en las mediciones del ACSM, se pueden comparar fracciones de diferentes tamaños, teniendo en cuenta que esta diferencia puede influir sustancialmente en el coeficiente de correlación de la regresión, la pendiente y la ordenada en el origen.

• **Especies químicas individuales:** es preferible comparar la concentración de especies químicas del ACSM con el conjunto de datos correspondiente obtenido a partir de mediciones en tiempo real (de AMS, otros ACSM, de datos cromatográficos mediante PILS, sistemas de colector de aerosoles de chorro de vapor (SJAC), analizadores de carbono total (TCA), etc), en lugar de la especiación química basada en filtros en laboratorio para limitar el riesgo de posibles artefactos de muestreo. Si no se dispone de las concentraciones de la composición química en tiempo real, se pueden realizar comparaciones con datos de la química de los filtros analizados en laboratorio, centrándose en las especies con baja propensión a artefactos de muestreo (p. ej., sulfato).

Se recomienda realizar estas comparaciones compilando series temporales en un solo gráfico y utilizando diagramas de dispersión. Los primeros gráficos pueden ayudar a identificar de forma fácil y precisa cuándo se producen valores atípicos o períodos sospechosos. Los segundos permiten un análisis más sencillo de la correlación o las desviaciones entre los conjuntos de datos comparados. Es muy recomendable utilizar regresiones ortogonales, ya que, generalmente, ninguno de los conjuntos de datos comparados puede considerarse libre de errores.

### 3.2.3. Determinación de elementos traza y metales

Las partículas atmosféricas en suspensión incluyen metales (p. ej., Ca, Fe, Pb), no metales (p. ej., S, Cl) y metaloides (p. ej., Si, As). Por definición, un metal es un elemento químico buen conductor de la electricidad y del calor, y que pierde electrones fácilmente para formar cationes y enlaces iónicos con no metales. Estos también tienen puntos de fusión y ebullición elevados y generalmente se encuentran en estado sólido a temperatura ambiente. Por el contrario, los no metales son malos conductores del calor y de la electricidad, y generalmente tienen puntos de fusión y ebullición bajos. Los metaloides, a menudo llamados semiconductores, tienen una conductividad eléctrica intermedia entre los metales y los no metales. Las partículas en suspensión son especies

persistentes que suelen encontrarse en concentraciones bajas (traza) en la atmósfera. Su medición es importante debido a sus posibles impactos adversos en la salud humana y el medio ambiente, y a su posible uso como trazadores de fuentes.

Como se mencionó anteriormente, existen tres instrumentos disponibles comercialmente que ofrecen análisis en tiempo real de elementos traza y metales: el *Xact 625i* (*Cooper Environmental*), el Analizador Atmosférico de Metales Pesados en Línea EHM-X100 (*Skyray Instrument Ltd.*, China) y el Monitor de Partículas con Fluorescencia de Rayos X PX-375 (*Horiba Ltd.*, Japón). El *Xact 625i* es actualmente el único instrumento de uso regular en Europa y, debido a los conocimientos y la experiencia disponibles, las siguientes guías se centrarán en este equipo. El *Xact 625i* mide simultáneamente hasta 67 elementos con un número atómico entre el aluminio (Al) y el uranio (U). La medición se realiza mediante el muestreo automático con una cinta portafiltros de avance carrete a carrete, seguido de un análisis no destructivo por fluorescencia de rayos X (XRF), que permite identificar los elementos presentes en el PM depositado. El sistema automatizado está diseñado para proporcionar a los usuarios concentraciones de metales y elementos traza continuas y casi en tiempo real.

El presente documento no proporciona normas ni recomendaciones específicas como se ha realizado para otras técnicas avanzadas de medición de la CA. Para información detallada sobre el funcionamiento del *Xact 625i* consultar <https://cooperenvironmental.freshdesk.com> o la proporcionada por el fabricante, *Cooper Environmental*. La descripción del equipo también puede encontrarse en Furger et al. (2017), Furger et al. (2020), Manousakas et al. (2022), Tremper et al. (2018) y referencias en el interior de los mismos.

### 3.2.3.1 Muestreo y acondicionamiento

#### *Muestreo*

El *Xact 625i* aspira aire ambiente a un caudal de  $16.7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  a través de una entrada selectiva para PM y una línea de muestreo de 31.75 mm (1.25") de diámetro (línea estándar del fabricante) con una bomba de diafragma externa. Según las directrices 2.12 de la EPA (Agencia de Protección Ambiental de EE.UU., 2016) la entrada debe instalarse al menos 1 m por encima de su estructura de soporte y a una altura de 2 a 15 m del suelo, con un mínimo de 2 m de flujo de aire sin obstrucciones en todas las direcciones horizontales. La línea de muestreo no debe superar los 5 m de longitud, y se deben instalar soportes en el techo de la cabina de muestreo si existe la posibilidad de que se produzcan oscilaciones debido a vientos fuertes. El *Xact* es compatible con varias entradas,

incluyendo el total de partículas en suspensión (TSP, por sus siglas en inglés) de bajo volumen, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>. También puede equiparse con un sistema automatizado de conmutación de entrada que permite la recolección alternada de muestras de dos tamaños (p. ej., PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub>). En el caso de la asociación PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>, el método consiste en un sistema dividido con una línea directa entre el cabezal PM<sub>10</sub> y el *Xact*, y una línea de derivación que se separa de la línea directa para un cabezal de PM<sub>10</sub>, que contiene el ciclón PM<sub>2.5</sub> (Furger et al., 2020; Manousakas et al., 2022). Actualmente, también se utiliza otro sistema con cabezales PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> y una sola válvula de conmutación entre ellos. En este último caso la línea de PM<sub>10</sub> es directa, mientras que la línea de PM<sub>2.5</sub> se sitúa a un lado. La conmutación se controla mediante dos válvulas de bola motorizadas, controladas por una señal de voltaje proporcionada por el *Xact*. El aire ambiente es aspirado a través de un filtro-cinta de teflón de carrete a carrete para recoger las partículas. Después de cada intervalo de muestreo, la cinta se mueve hacia el área de análisis.

El instrumento también incorpora un sensor meteorológico externo (temperatura, presión, humedad relativa, dirección y velocidad del viento), que debe instalarse al menos 1 m por encima de la cabina, de la entrada de muestreo *Xact* o de cualquier otra obstrucción (como árboles o edificios). Se utilizan las lecturas de temperatura y presión ambiental, junto con un control de caudal másico, para mantener la tasa de muestreo volumétrica constante de 16.7 L min<sup>-1</sup>, necesaria para obtener los cortes de tamaño de partículas correctos.

### *Secado*

La línea de muestreo generalmente está equipada con un calentador de tubo de entrada que lo calienta a 45 °C por encima del punto de rocío antes de muestrear a través del filtro para evitar que el agua se deposite en el filtro-cinta. Esta temperatura de secado no representa un problema de posibles pérdidas por volatilización ya que los elementos analizados son de baja volatilidad.

### *Pérdida de partículas*

De forma similar a la instrumentación ACSM, las pérdidas de partículas en el sistema de muestreo pueden evaluarse mediante la herramienta PLC del software *Igor Pro* (<https://www.mpic.de/4230607/particle-loss-calculator-plc>). Sin embargo, el uso del sistema de muestreo estándar de la EPA descrito anteriormente debería evitar cualquier pérdida, o incluso obtener una pérdida inferior al 2 % de la masa de partículas en el caso particular del sistema de conmutación (Furger et al., 2020).

### *Frecuencia de muestreo*

El *Xact 625i* realiza mediciones continuas durante el tiempo de muestreo seleccionado por el usuario (entre 15 y 240 minutos), que debe ser tal que las cantidades de analitos recolectados superen los límites de detección de los elementos de interés. El filtro-cinta de carrete a carrete permite que el *Xact* realice muestreos y análisis de manera continua y simultánea, excepto durante el avance de la cinta (aproximadamente 20 segundos) y los controles de calidad automatizados una vez al día (30 minutos).

### *Criterios de operación y procedimientos para el muestreo y el sistema de acondicionamiento*

Para una implementación eficaz del *Xact* se deben cumplir los siguientes requisitos estándar:

- El *Xact* debe instalarse en un entorno protegido con aire acondicionado y condiciones termorreguladas (alrededor de  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ ). Cualquier variación repentina de temperatura podría afectar gravemente a los resultados.
- El *Xact* funciona a 110-230 V corriente alterna, 50-60 Hz, 10 A.
- El programa de control del *Xact* y el *software* ADAPT (*Automated Data Analysis and Plotting Toolset*) se proporcionan y utilizan para la adquisición con *Xact*. Las herramientas se ejecutan en un entorno Windows y deben actualizarse periódicamente.
- El equipo debe estar conectado a Internet para permitir el control remoto e inspeccionar los datos adquiridos en curso.
- Se recomienda un inversor (por ejemplo, un sistema de alimentación ininterrumpida [SAI]) para proteger el instrumento de interrupciones eléctricas inesperadas.
- Debido a la presencia de equipos que producen rayos X, se deben seguir estrictamente las precauciones de seguridad. Es necesario tener los permisos necesarios para operar equipos radiológicos que se pueden obtener contactando con los departamentos de seguridad radiológica para ello. El usuario debe evitar energizar el tubo de rayos X, o incluso operar el *Xact*, si las características de seguridad del instrumento están dañadas, anuladas o si el equipo no funciona correctamente.

Para el correcto funcionamiento del sistema de muestreo y acondicionamiento, son necesarios seguir los procedimientos de muestreo y realizar las comprobaciones pertinentes de operación y funcionamiento del equipo. **Tenga en cuenta que los procedimientos detallados se proporcionan en el manual del fabricante** y se detallarán en los futuros SOP que están desarrollando ROXI y ACTRIS. A continuación, se resumen los puntos clave:

• **Sustitución del filtro-cinta:** el filtro-cinta usado contiene muestra depositada cada 5.10 cm (2'') en la cinta. El usuario debe instalar manualmente nuevos rollos de filtro-cinta del *Xact*. El cambio del filtro-cinta tiene una duración aproximada de 15 minutos y debe realizarse según la frecuencia de muestreo que se muestra en la Tabla 3.2.2. Si el filtro-cinta se rompe, el *Xact* pasará automáticamente al modo de parada y emitirá una alarma en la pantalla de inicio de *Xact Control*. La rotura del filtro-cinta se puede reparar uniendo los extremos rotos con cinta adhesiva.

**Tabla 3.2.2.** Periodos para el cambio del filtro-cinta del *Xact* según la resolución temporal.

Tiempo de muestreo	Frecuencia de cambio del filtro-cinta
15 min	Una vez cada 6 días
60 min	Una vez cada 25 días
240 min	Una vez cada 3 meses

• **Comprobación de fugas:** Esta prueba debe realizarse después de cada reinstalación del *Xact* o siempre que se produzca una rotura de conexión en el sistema de flujo. Se puede realizar retirando la entrada de PM e instalando un comprobador de fugas (válvula de bola de entrada de muestra) sobre la línea de muestreo. Al cerrar lentamente la válvula del comprobador de fugas, la bomba generará vacío en el sistema de flujo del *Xact*. La lectura de la presión de la muestra caerá por debajo de 130 mmHg (de lo contrario, el sistema podría tener una fuga) y el software del *Xact* apagará la bomba. Los resultados de esta comprobación de fugas se obtienen después de 90 segundos. Una vez finalizada, es necesario abrir la válvula del comprobador de fugas muy lentamente para evitar una liberación repentina de la presión de vacío y, por lo tanto, dañar el sensor de flujo del *Xact 625i*. Si la tasa de fuga es superior a 150 mmHg/min, será indicativo de posibles pérdidas por fuga en el *Xact*, y el usuario debe examinar el tubo de muestra y las paletas antes de repetir el proceso. Si el equipo sigue fallando la prueba de forma persistente, es necesario ponerse en contacto con el fabricante o el servicio técnico para que investiguen el estado del equipo.

• **Comprobación de caudal:** Esta prueba debe realizarse tras la reinstalación del *Xact* y puede realizarse inmediatamente después de una comprobación de fugas. Con el comprobador de fugas instalado sobre la línea de muestreo, se debe conectar un caudalímetro de referencia y certificado a la válvula de bola situada en la entrada de muestra. Una vez que el caudalímetro se haya estabilizado a la temperatura atmosférica y presión barométrica adecuadas (después de ~60 s), se deben probar tres caudales (15.0, 16.7 y 18.4 L·min<sup>-1</sup>) ajustando el caudal de la bomba en el software *Xact*. La comprobación de caudal se considera válida si la diferencia entre los valores de referencia del caudalímetro y las lecturas del caudal del software *Xact* es inferior al 1 %, y la temperatura y la

presión se encuentran dentro del 10 % de los valores de referencia. De lo contrario, es necesario realizar una calibración de caudal.

- **Calibración de caudal:** el caudal debe calibrarse si la comprobación de caudal falla, y siempre que el *Xact* haya superado la comprobación de fugas. La calibración se realiza usando la misma configuración que la utilizada para la comprobación de caudal. Este procedimiento implica proporcionar un valor de caudal de referencia desde el caudalímetro al software *Xact*, que calibra automáticamente el sistema de flujo del *Xact*.

- **Mantenimiento regular:** la línea de muestreo, la entrada de PM y los sensores meteorológicos externos deben limpiarse anualmente, como cualquier otro analizador. Además, el kit de bomba de diafragma debe cambiarse anualmente para garantizar una depresión suficiente en el sistema.

### 3.2.3.2. Determinación de la concentración de elementos traza en el PM atmosférico

#### *Determinación de las concentraciones*

El *Xact* determina las concentraciones de los elementos midiendo el volumen de aire muestreado y la masa depositada de cada elemento durante el tiempo de muestreo (véase la sección 3.2.3.1.). Para determinar la masa de cada elemento en el depósito, el *Xact* utiliza el método de espectroscopia de fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (ED-XRF, por sus siglas en inglés).

El método de análisis se puede resumir de la siguiente manera: los átomos del depósito se excitan mediante un haz de rayos X producido por un ánodo de rodio (Rh) (50 kV, 50 W) y los fotones fluorescentes se cuentan con un detector de estado sólido. La energía de rayos X fluorescentes emitidos es característica para cada elemento en particular. Este análisis se realiza en tres condiciones energéticas sucesivas, que se dirigen a tres conjuntos diferentes de elementos. Los espectros de rayos X fluorescentes se analizan mediante el programa de cuantificación «XRS-FP». Aquí, la intensidad de la radiación característica (clasificada por energía) es directamente proporcional a la masa de cada elemento en la muestra. Finalmente, el equipo proporciona la serie temporal de las concentraciones atmosféricas de los elementos detectados en el PM.

Se deben realizar comprobaciones diarias automatizadas de control de calidad a medianoche. En primer lugar, se realiza una alineación de energía (00:00-00:15), que consiste en una calibración de energía mediante una varilla dinámica recubierta de niobio (Nb) y cromo (Cr) insertada en el área de análisis para garantizar que los picos espectrales de cada elemento se encuentren en los niveles de energía correctos. A continuación, inmediatamente después del ajuste de energía (00:15-00:30),

se realiza una medición automática de escala superior utilizando cromo (Cr), plomo (Pb) y cadmio (Cd), para supervisar la estabilidad de la respuesta del equipo.

Cabe destacar que los elementos más ligeros, como el Al (y el Si), pueden verse afectados por el ruido y las interferencias en los análisis de XRF con *Xact 625i*. Estos elementos emiten rayos X de baja energía sujetos a dispersión y absorción, y su señal puede verse más afectada por la fluorescencia secundaria de elementos más pesados o por las interacciones con la compleja matriz de aire. Por lo tanto, estos datos deben tomarse con cautela.

El rendimiento del *Xact 625i* se ha evaluado frente al equipo PX-375 en un estudio reciente realizado en la estación de fondo regional de Kosecice, República Checa (Windell et al., pendiente de publicación). Las mediciones de ambos instrumentos se compararon con análisis mediante ICP-MS basados en filtros de referencia mostrando buenas correlaciones con valores promedio de  $R^2$  para todos los elementos de 0.89 para el *Xact 625i* y de 0.79 para el PX-375. Sin embargo, los elementos con concentraciones cercanas a sus LD (Al, Si, As, Cu, Ni y Cd) muestran ciertas discrepancias en las pendientes entre ambos equipos.

#### *Criterios de operación y procedimientos de muestreo para el Xact*

Se deben realizar comprobaciones y operaciones de mantenimiento para la garantía y el control de calidad (GC/CC) para garantizar el buen funcionamiento del *Xact*. Los procedimientos y los resultados relacionados se detallan a continuación:

- **Seguimiento de la mejora de la calidad:** los datos de ajuste de calidad (es decir, las variables consideradas) deben examinarse periódicamente para detectar desviaciones con respecto a los valores de referencia (establecidos después de cada calibración del tubo de rayos X en el programa de control de *Xact*) a lo largo del tiempo. Se espera una disminución gradual del valor de escalado de GC durante un largo período de uso del *Xact 625* (1-3 años) debido a la disminución de la excitación del tubo de rayos X. Si las concentraciones de metales del escalado de GC continúan desviándose en más del 10 % de los valores de referencia con el tiempo, se debe realizar una comprobación de calibración XRF. Si el *Xact* no supera la comprobación, se recomienda contactar al fabricante o al representante de servicio técnico. Si se observa una desviación de estos valores después de reinstalar un nuevo tubo de rayos X, puede deberse a un problema con el posicionamiento dinámico de la varilla, que deberá ajustarse posteriormente.

• **Comprobación del blanco de CC:** esta comprobación consiste en analizar las zonas limpias de la cinta filtrante en las tres condiciones energéticas en las que se realizan las mediciones. El procedimiento debe realizarse en el programa de control *Xact* y con una parte del filtro-cinta limpia y situada a distancia suficiente del último punto de muestreo. La monitorización periódica de los blancos permite detectar cualquier desviación en las mediciones a lo largo del tiempo debida a una posible contaminación.

• **Comprobación de la calibración XRF:** este procedimiento evalúa el rendimiento del sistema XRF examinando los espectros del conjunto de patrones de elementos proporcionado con *Xact*. El número y el tipo de patrones de elementos utilizados para esta comprobación son específicos de cada *Xact* calibrado a medida. Los patrones de elementos son patrones de elementos puros y están libres de cualquier elemento interferente. Estos patrones contienen una cantidad conocida de cada elemento en un sustrato de *Nucleopore*® montado en el soporte de patrones proporcionado por el fabricante. La comprobación debe realizarse con cinco patrones recomendados (todos analitos y sin elementos interferentes), dos para cada condición energética 1 y 2 (EC1 y EC2) y uno para la condición energética 3 (EC3). Los patrones deben manipularse con guantes de nitrilo y su análisis debe basarse en la guía de calibración *Xact*, que indica las condiciones energéticas y el tiempo de adquisición que se utilizará para cada elemento estándar. El procedimiento está más detallado en el manual de *Cooper Environmental*. La calibración se considera correcta si la diferencia entre la masa del elemento estándar medida con *Xact* y la masa indicada en la guía se encuentra dentro del  $\pm 10\%$ . Un fallo en la calibración podría deberse a varias razones (como estándares degradados o contaminados, o una colocación incorrecta en el soporte) y requerirá asistencia del fabricante o del servicio técnico. Tenga en cuenta que se recomienda realizar comprobaciones de calibración del blanco de control de calidad y XRF cada 3-6 meses.

El programa *Xact Control* también proporciona alarmas de estado de advertencia automatizadas para ayudar a los usuarios a solucionar problemas. La lista completa de alarmas disponibles se encuentra en el manual del fabricante.

### *Recalibración del Xact*

Dado que un tubo de rayos X nuevo comienza a deteriorarse y a perder potencial de excitación inmediatamente después de su fabricación, su vida útil estimada puede limitarse a un máximo de 1 a 3.5 años, según la experiencia del fabricante y los usuarios. Transcurrido este período, el tubo se rompe y debe reemplazarse. Hasta la fecha, no existe ningún método para monitorizar la vida útil y

el rendimiento del tubo de rayos X. Realizar un seguimiento de la corriente del filamento o de los valores del patrón interno de Nb sería recomendable ya que podrían ser posibles indicios del deterioro del tubo. También se recomienda ajustar la corriente de EC1 para aumentar la vida útil del tubo de rayos X y reducir costes. Sin embargo, este procedimiento solo debe aplicarse en lugares donde abundan los elementos de EC1, ya que conlleva LD más altos.

La recalibración del *Xact* se realiza cuando se instala un nuevo tubo de rayos X o si el usuario desea monitorizar un grupo de elementos diferente al de la calibración de fábrica del equipo. Dado que el *Xact* es un instrumento calibrado con precisión para los elementos de interés solicitados por el usuario, es necesario recalibrar todo el equipo. Para la recalibración del *Xact* se deben seguir los pasos siguientes: primero es necesario calentar el tubo recién instalado y retirar la varilla de Nb para completar el procedimiento. Se deben procesar los blancos de cinta y todos los patrones de los elementos (de la lista personalizada), siguiendo los procedimientos de control de calidad del blanco y de calibración XRF, respectivamente. El personal de *Cooper Environmental* debe realizar la recalibración utilizando los espectros generados durante los dos procedimientos anteriores. Una vez realizado esto, se debe reinstalar la varilla de Nb y reajustar su posición. Tenga en cuenta que el nivel del patrón interno de Nb cambiará y deberá ajustarse. Se debe calcular un nuevo valor de referencia promedio de Nb promediando los datos durante 5 horas de mediciones.

Cabe destacar que los patrones de los elementos pueden deteriorarse con el tiempo, lo que podría provocar una calibración inexacta de los elementos de interés. Es importante controlar regularmente el estado de los mismos y reemplazarlos si es necesario para garantizar una calibración fiable. El uso de patrones individuales para cada elemento que carecen de una matriz realmente compleja también puede introducir incertidumbres en la calibración de los elementos.

### Correcciones

Una de las ventajas de los equipos *Xact* es la automatización de los cálculos de concentración de los elementos, que no requieren una corrección posterior. El software aplica automáticamente la deconvolución de los espectros de rayos X utilizando múltiples espectros de referencia almacenados en una biblioteca electrónica, ajustando el espectro desconocido mediante un método de ajuste por mínimos cuadrados. Las concentraciones finales y las incertidumbres se obtienen prácticamente en tiempo real para cada periodo de medición.

Los usuarios pueden integrar elementos adicionales en la lista personalizada de *Xact*. Siguiendo el procedimiento de recalibración (véase la subsección anterior) solo para estos elementos

específicos, se pueden añadir nuevos espectros a los de referencia. Posteriormente, el personal de *Cooper Environmental* puede recalcular las concentraciones de estos elementos en el posprocesamiento a partir de la última instalación del tubo de rayos X.

### *Procedimiento de medición*

Furger et al. (2017), Furger et al. (2020), Manousakas et al. (2022), Tremper et al. (2018) ofrecen recomendaciones detalladas para la planificación de la medición, la instalación, las comprobaciones iniciales y el mantenimiento *in situ*. Para obtener más instrucciones e información sobre el *Xact*, se puede consultar la documentación de *Cooper Environmental* con todos los procedimientos a través del siguiente enlace del servicio *Freshdesk* SCI: <https://cooperenvironmental.freshdesk.com/support/login> (disponible al iniciar sesión).

### *Control y garantía de calidad e incertidumbre de la medición*

El uso de los equipos *Xact* siguiendo las mejores prácticas descritas anteriormente garantizará la generación de datos de medición de buena calidad. Sin embargo, se pueden implementar varias recomendaciones para controlar y garantizar la validez de los datos *Xact* durante el postratamiento:

- Es necesario comparar los datos de concentraciones bajas con los LD de cada elemento, que corresponden al umbral mínimo para el cual las concentraciones no superan la señal de fondo del instrumento. Estos valores son proporcionados por el fabricante y se describen a continuación:

$$\sigma_0 = \frac{\sqrt{R \times t \times I}}{S \times t \times I}$$

Donde,  $\sigma_0$  es el límite de detección con un nivel de confianza del 68 %,  $R$  es la tasa de conteo de fondo,  $t$  es el tiempo de vida del elemento,  $I$  es la intensidad de la corriente y  $S$  es la sensibilidad. Entonces,

$$DL_{\sigma_0} = A \times \frac{\sigma_0}{V}$$

Siendo:

$A$  el área muestra depositada y  $V$  el volumen de aire recolectado durante el muestreo.

Para datos medidos inferiores a los LD o iguales a 0 (Manousakas et al., 2022), se sugiere reemplazar el valor por  $DL/2$  (Polissar et al., 1998). También se recomienda a los usuarios calcular sus propios LD para cada elemento mediante la realización de blancos de campo. Para ello, se debe instalar un filtro HEPA en la entrada de la muestra mientras se ejecuta el *Xact* durante un mínimo de 12 horas.

Las mediciones se utilizan para calcular los LD, que corresponden a tres veces la desviación estándar de las concentraciones medidas (estadística de Poisson). Puede ser útil realizar blancos de campo dos veces al año para fines de control de calidad.

Tenga en cuenta que la incertidumbre analítica para cada elemento y punto temporal se calcula mediante el software *Xact* e incluye las siguientes incertidumbres:

$$u_T = A_c \times \sqrt{u_{dm}^2 + u_f^2 + u_v^2 + u_a^2 + u_{sm}^2}$$

Siendo,  $u_T$  la incertidumbre total de la medición del analito,  $A_c$  la concentración medida del analito,  $u_{dm}$  la incertidumbre de la masa de deconvolución,  $u_f$  la incertidumbre del sensor de flujo,  $u_v$  la incertidumbre de la suma del volumen,  $u_a$  la incertidumbre del área de depósito de la muestra y,  $u_{sm}$  la incertidumbre de calibración del estándar del elemento puro.

- Las mediciones individuales de cada elemento mediante *Xact* pueden compararse con las mediciones correspondientes obtenidas mediante otros métodos. Según lo recomendado por Furger et al. (2017) y Tremper et al. (2018), las comparaciones pueden realizarse utilizando muestras de filtros (p. ej., filtros de cuarzo o de éster de celulosa mixto) recolectadas con un muestreador de partículas. Estos filtros pueden analizarse mediante ICP-MS o ICP-OES para comparar una amplia gama de metales. Se pueden realizar otros análisis en laboratorio, como la IC, para Ca, Cl, K o S, asumiendo que estos elementos se presentan principalmente como especies solubles en agua (p. ej., sulfato para el S). Sin embargo, se debe evaluar el impacto del calentamiento a 45 °C al analizar el contenido de iones específicos. Este subconjunto de componentes también puede determinarse con enfoques de IC en tiempo real, como el monitor de iones ambiental PILS o MARGA. Además, el S y Cl medidos con *Xact* se pueden comparar con datos de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$  de ACSM o AMS con alta resolución temporal, teniendo en cuenta que, si se han considerado fracción(es) de tamaño de partícula diferentes esto puede influir sustancialmente en la comparación. Las comparaciones entre *Xact* y estas técnicas deben mostrar una buena concordancia, con valores  $R^2$  significativos ( $>0.7$ ) y pendientes cercanas a 1 ( $\pm 15\%$ ). Tenga en cuenta que los umbrales mencionados pueden revisarse en futuros SOP para su aprobación por la comunidad ROXI.

Las series temporales de datos *Xact* pueden verse afectadas por varios valores atípicos o picos sospechosos. Estos puntos de datos se consideran picos electrónicos, contaminación local o altas concentraciones erróneas derivadas de errores entre el control y la deconvolución de los espectros, y deben invalidarse. Para facilitar la detección de valores atípicos, se recomienda aplicar técnicas

estadísticas como la estimación de la desviación absoluta de la mediana/media, el método de la media más tres desviaciones estándar o el límite superior de un diagrama de caja. La detección de valores atípicos también debe basarse en el conocimiento del usuario de su propio conjunto de datos. El monitoreo de la desviación del valor de Nb con respecto al de referencia (véase la subsección sobre recalibración de *Xact*) también es relevante para fines de GC/CC y para la posible invalidación de datos.

### 3.3. Gestión de datos

La base de datos EBAS, un importante archivo de datos sobre los componentes atmosféricos a nivel mundial, alberga datos de diferentes programas e infraestructuras de investigación, como EMEP o el programa de Vigilancia Atmosférica Global de la Organización Meteorológica Mundial (WMO-GAW, por sus siglas en inglés), entre otros. La base de datos EBAS tiene como objetivo documentar datos con calidad garantizada, asegurar su almacenamiento a largo plazo y facilitar a los usuarios el acceso a los datos de composición atmosférica generados por marcos y proyectos de investigación internacionales y nacionales. Las plantillas y herramientas para enviar datos a EBAS sobre las diferentes variables y parámetros atmosféricos están disponibles en <https://ebas-data.nilu.no/>.

Para las mediciones oficiales de la CA en Europa, se espera que la base de datos de la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA, por sus siglas en inglés) recopile los datos producidos por las superestaciones asociadas a la Nueva Directiva Europea para la Calidad del Aire (NDECA).

#### 3.3.1. Especiación en laboratorio

Las plantillas para enviar datos de especiación química realizada en laboratorio de línea son:

<https://ebas-submit.nilu.no/templates/EC-OC/all>

<https://ebas-submit.nilu.no/templates/Inorganic-air-aerosol-chemistry-filter-based/lev2>

<https://ebas-submit.nilu.no/templates/Heavy-metals-in-aerosol-particle-phase/lev2>

#### 3.3.2. ACSM

La base de datos EBAS recibe los datos ACSM generados por las plataformas ACTRIS. Las RVCAs generalmente utilizan sus propios Planes de Gestión de Datos, que se ajustan a los requisitos internos/nacionales y a los paquetes de software utilizados históricamente.

Se ha desarrollado una herramienta integral de envío de datos llamada ACMCC *Export* (Jean-Eudes Petit, del CEA / LSCE), compatible tanto con Q-ACSM como con ToF-ACSM. Este software también incluye un panel de indicadores que permite filtrar los datos según ciertos criterios de metadatos.

El ACMCC ofrece formación para el uso de esta herramienta mediante talleres de carga de datos impartidos en sus instalaciones. Además, se está implementando una herramienta de envío de datos EBAS prácticamente en tiempo real en varias ubicaciones de Europa.

### 3.3.3. Composición elemental

Los instrumentos de XRF en tiempo real son relativamente nuevos, aunque su uso es cada vez mayor en toda Europa. EBAS ya recopila datos sobre la especiación de PM, por lo que se deben seguir estos protocolos de envío y formato de datos. Se ha diseñado un protocolo local para el envío de datos a la base de datos del Departamento de Medio Ambiente, Alimentación y Asuntos Rurales (DEFRA, por sus siglas en inglés) del Reino Unido. Cabe destacar que la reciente integración del grupo de usuarios de ROXI a la red ACTRIS podría impulsar el desarrollo futuro de una herramienta de exportación para la difusión de las concentraciones elementales de partículas y las incertidumbres en el formato solicitado por EBAS.

## 4. VISIÓN PAN-EUROPEA DE LA ESPECIACIÓN DE PM EN ENTORNOS URBANOS

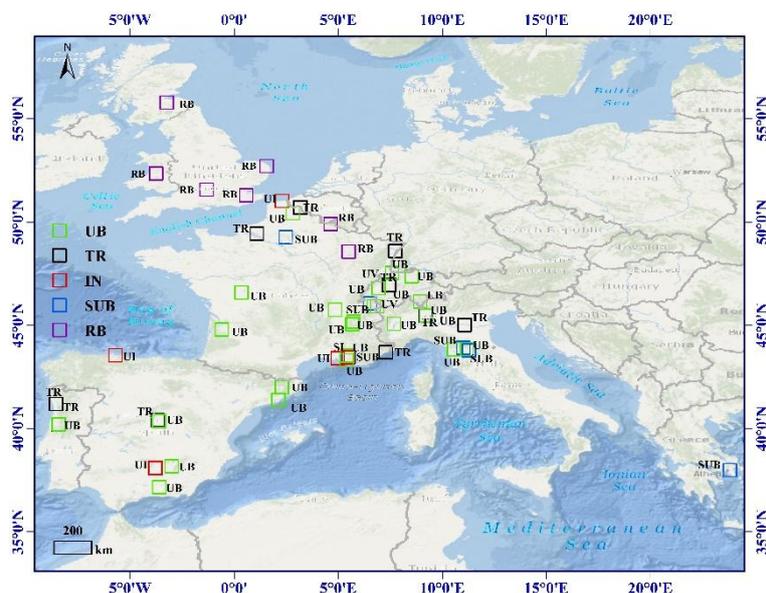
### 4.1. Especiación de PM en laboratorio

#### 4.1.1. Elementos traza

El proyecto RI-URBANS ha recopilado conjuntos de datos de elementos traza de 55 estaciones proporcionados por las RVCAs, proyectos de investigación y superestaciones de investigación (Liu et al., 2024). El conjunto de datos abarca una década, desde 2013 hasta 2022, con series de datos para cada estación que abarcan al menos un año. Los datos provienen principalmente de 7 países: Francia (24 estaciones), Italia (9), España (8), Suiza (5), Reino Unido (5), Portugal (3) y Grecia (1) (Figura 4.1.1). La base de datos total representa 16864 muestras diarias. Según el tipo de entorno las estaciones de seguimiento de la CA son las siguientes (Figura 4.1.1):

- **Veintiséis estaciones de fondo urbano (UB) que cubren la mayor parte de Europa occidental:** Basilea (BAS\_UB), Barcelona (BCN\_UB), Florencia Capannori (CA\_UB), Florencia Calenzano (CAL\_UB), Coímbra (COIM\_UB), Granada (GRA\_UB), Grenoble CB (GRE-cb\_UB), Grenoble FR (GRE-fr\_UB), Grenoble VIF (GRE-vif\_UB), Lens (LEN\_UB), Lyon (LYN\_UB), Madrid E. Vallecas (MAD-EV\_UB), Magadino (MAG\_UB), Manlleu (MAN\_UB), Milán (MIL-air\_UB), Milán Pascal (MIL-pas\_UB), Marsella Longchamp (MRS-LCP\_UB), Aix-en-Provence (MRS-AIX\_UB), Payerne (PAY\_UB), Poitiers (POI\_UB), Talence (TAL\_UB), Turín (TUR\_UB), Villanueva Arzú (VIL\_UB), Zúrich (ZUR\_UB), Chamonix (CHAM\_UV, donde UV se refiere a emplazamientos de UB en valles intramontañosos) y Passy (PAS\_UV).
- **Diez emplazamientos de tráfico (TR):** Berna (BER\_TR), Coímbra (COIM\_TR), Madrid Esc. Aguirre (MAD-EA\_TR), Milán Senado (MIL-sen\_TR), Milán Schivenoglia (MIL-shi\_TR), Niza (NIC\_TR), Oporto (PORT\_TR), Roubaix (RBX\_TR), Ruán (ROU\_TR) y Estrasburgo (STG\_TR).
- **Cinco emplazamientos industriales (IN):** Bailén (BAI\_UI, donde UI se refiere a entornos UB-IN), Dunkerque-Grande Synthe (DKI\_UI), Gijón/Avilés (GIJ\_UI), Port de Bouc (PdB\_UI) y Gardanne (GAR\_SI, donde SI se refiere a entornos industriales de fondo suburbano).
- **Siete emplazamientos suburbanos (SUB):** Malet (MAL\_SUB), Meyreuil (MEY\_SUB), Nogent sur Oise (NGT\_SUB), Marnaz (MNZ\_SUB), Athens Demokritos (DEM\_SUB), Florence (FLO\_SUB) y Florence Montale (MON\_SUB).

- **Siete estaciones de fondo rural (RB):** Auchencorth Moss (ACTH\_RB), Harwell (HAR\_UB), Cwmystwyth (CWM\_RB), Detling (DET\_RB), Heigham Holmes (HAM\_RB), Andra OPE (OPE\_RB), Revin (REV\_RB).



**Figura 4.1.1.** Ubicación de las estaciones que suministran datos de concentración de elementos traza para el presente resumen y el tipo de estación. UB/UV: entorno urbano y valle urbano; TR: tráfico; SUB: entorno suburbano; IN: industria (UI, UB: industrial, SI, SUB: industria); RB: entorno rural. Adaptado de Liu et al. (2024).

#### 4.1.1.1. Determinación de elementos traza

Se han realizado mediciones de elementos traza en las diferentes estaciones mediante varios métodos, incluyendo (i) ICP-MS (39/55 estaciones), (ii) PIXE (13/55) y (iii) XRF (4/55). Para los análisis ICP-MS, las muestras de PM deben digerirse mediante una combinación de ácidos. Si bien para los elementos traza regulados por las Directivas de CA de la UE no se requiere HF para la digestión de la muestra, para elementos traza específicos, como el Al y el Ti, este ácido es necesario para lograr la disolución completa (Querol et al., 2001). Además, al analizar V, Ni y Cr, entre otros, en muestras de PM con alto contenido de polvo, solo se determina una parte del contenido total de estos elementos mediante el método de digestión descrito en la norma europea EN14902:2005, porque la fracción de estos presentes en las estructuras de silicato de aluminio no se disuelve con los ácidos propuestos en dicha norma.

Para este análisis, se han seleccionado 20 elementos traza en PM<sub>10</sub>, (As, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Ti, V, Y, Zn y Zr). Entre estos, Cd, As, Cr y Ni se clasifican como elementos carcinógenos (WHO, 2007; Dimitriou y Kassomenos, 2017). Cabe mencionar que Sn y Sb no han sido



indican que las concentraciones de elementos traza eran extremadamente altas a menos de 1 km de las zonas industriales, disminuyendo gradualmente con la distancia (Parviainen et al., 2019). De igual manera, Wang et al. (2013) observaron que las concentraciones atmosféricas de elementos traza en Shanghái eran mayores en zonas industriales que en las residenciales. Obviamente, la contribución industrial a las concentraciones de elementos traza depende del tipo de industria (Querol et al., 2007).

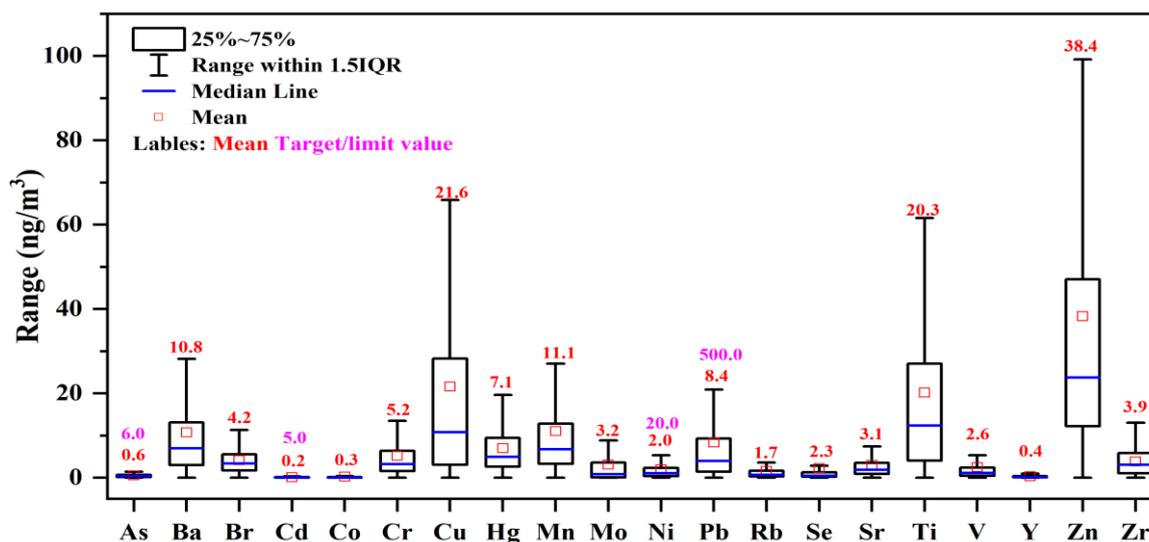
Cabe destacar que las concentraciones de elementos traza en los valles intramontañosos de CHAM\_UV y MNZ\_SUB son relativamente más bajas, y cabe atribuirlos a la ausencia de actividades industriales y de incineración de residuos. Para el caso concreto de CHAM\_UV, hay que atribuirlos también a una densidad de tráfico relativamente baja. En esta estación las emisiones antropogénicas provienen principalmente del tráfico rodado, la calefacción residencial y las actividades agrícolas (Brulfert et al., 2006; Weber et al., 2019; Quimbayo-Duarte et al., 2021). Por el contrario, en MNZ\_SUB, aguas abajo del río Passy, se forma una zona de ventilación debido a una estructura en chorro a la salida del valle (Quimbayo-Duarte et al., 2022), lo que reduce significativamente los niveles de elementos traza y PM<sub>10</sub>, mientras que las emisiones se concentran dentro de esta zona.

Los datos recopilados en estaciones de UB indican niveles elevados de elementos traza en Italia, España y Portugal, con concentraciones promedio de la suma de los elementos traza en PM<sub>10</sub> entre 155-165 ng/m<sup>3</sup>. La Figura 4.1.2. muestra que en 5 estaciones de UB (PAS\_UB, VIL\_UB, TUR\_UB, LYN\_UB y TAL\_UB) así como en estaciones muy concretas de TR, UI y SUB (MIL-shi\_TR, NIC\_TR, PdB\_UI y MEY\_SUB), registraron concentraciones relativamente altas de PM<sub>10</sub>, pero las concentraciones de elementos traza eran relativamente bajas. Por el contrario, en otras estaciones de UB, TR y SUB (MAN\_UB, MIL-air\_UB, PORT\_TR, RBX\_TR, FLO\_SUB y MAL\_SUB), con concentraciones relativamente bajas de PM<sub>10</sub> mostraron concentraciones relativamente altas de elementos traza. Estos resultados indican claramente que, fuentes como las emisiones marinas o la quema de biomasa doméstica, contribuyen de manera muy importante a la masa de PM, pero no así a las concentraciones de elementos traza.

#### 4.1.1.3. Concentraciones de elementos traza

Las Directivas europeas de CA 2008/50/CE y 2004/107/CE, establecen valores límite/objetivo únicamente para As (6 ng/m<sup>3</sup>), Pb (500 ng/m<sup>3</sup>), Cd (5 ng/m<sup>3</sup>) y Ni (20 ng/m<sup>3</sup>). La Figura 4.1.3. muestra los rangos de concentración para cada uno de los 20 elementos traza estudiados en el presente

estudio. Las concentraciones promedio de As, Pb, Cd y Ni cumplen con los valores límite establecidos en las mencionada Directivas.



**Figura 4.1.3.** Rango de concentraciones de 20 elementos traza en la fracción PM<sub>10</sub> en las 55 estaciones europeas, considerando el promedio de cada estación. Adaptado de Liu et al. (2024).

Zinc, Cu y Ti son los elementos traza con las concentraciones más elevadas (40, 23 y 20 ng/m<sup>3</sup>, respectivamente), seguidas de Mn y Ba (12 y 11 ng/m<sup>3</sup>, respectivamente). Todas ellas se atribuyen convencionalmente al desgaste de frenos y neumáticos, y a la resuspensión de polvo de rodadura en entornos urbanos (Amato et al., 2016; Charron et al., 2019). La inhalación de estos elementos traza supone importantes riesgos para la salud. Por ejemplo, As, Cd y Ni son conocidos carcinógenos y su exposición se relaciona con cánceres de pulmón y vejiga (Wu et al., 2022; Wang et al., 2023). El Zn, el Cu y el Mn, aunque esenciales en pequeñas cantidades, pueden causar toxicidad en concentraciones más elevadas, provocando problemas respiratorios y cardiovasculares (Wu et al., 2019). EN general, la presencia de estos metales tóxicos en la fracción de PM manifiesta la necesidad de medidas regulatorias más estrictas y de un seguimiento continuo en zonas urbanas para mitigar los efectos adversos para la salud.

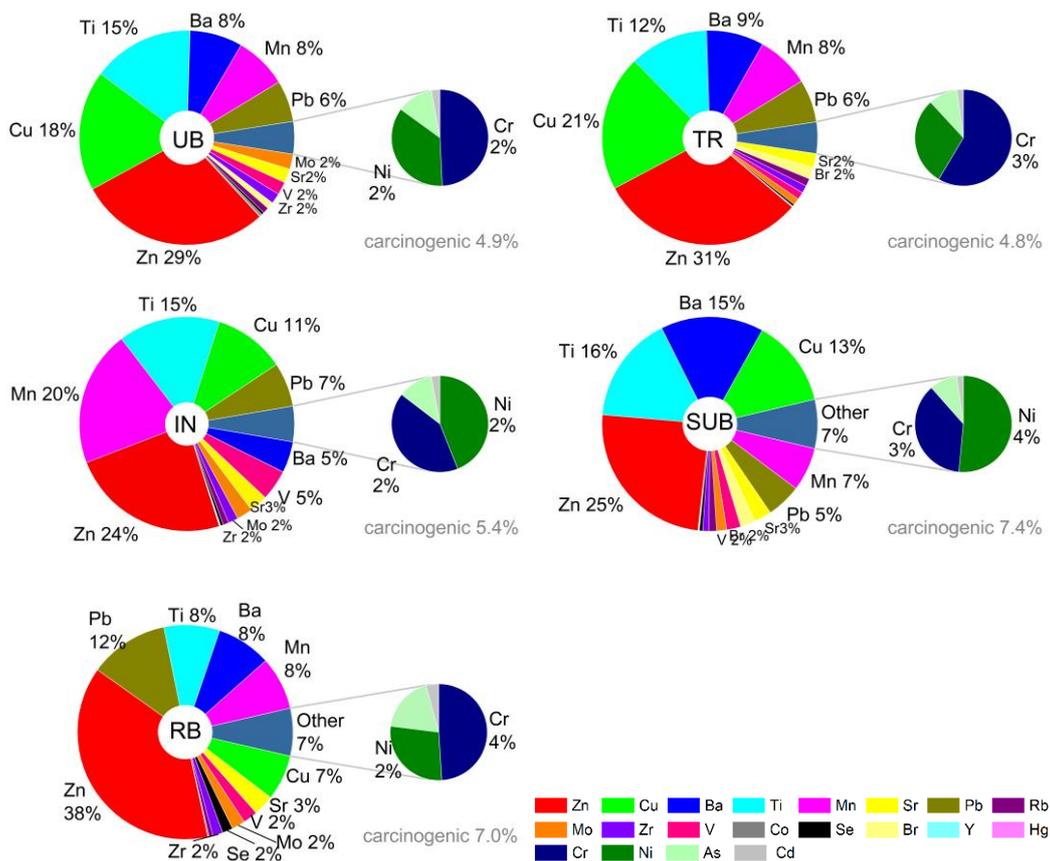
La Tabla 4.1.1 muestra el rango de concentración promedio de elementos trazas, considerando el promedio de cada tipo de estación (IN, TR, UB, SUB y RB) para PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>. Los rangos de los dos tamaños de PM no son directamente comparables porque no son muchas las estaciones que comunican datos de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>. Sin embargo, la tabla puede usarse como referencia para las concentraciones habituales encontradas en los diferentes entornos mencionados.

**Tabla 4.1.1.** Rango de concentración promedio de elementos traza, considerando el promedio de cada estación, en entornos industriales (IN), de tráfico (TR), de fondo urbano (UB), de fondo suburbano (SUB) y de fondo rural (RB), en  $\text{ng m}^{-3}$ , para  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$ . Datos de Liu et al. (2024). ND, no determinado.

	$\text{PM}_{10}$					$\text{PM}_{2.5}$				
	IN	TR	UB	SUB	RB	IN	TR	UB	SUB	RB
As	<0.1-10	<0.1-9.2	<0.1-7.9	<0.1-28	<0.1-4.1		0.2-0.7	<0.1-1.6	<0.1-0.4	
Ba	<0.1-61	<0.1-133	<0.1-416	<0.1-344	0.1-20		<0.1-6.7	<0.1-24.7	4.0-7.9	
Br	<0.1-2.3	<0.1-734	<0.1-160	<0.1-23	<0.1-3.0		ND	ND	ND	
Cd	<0.1-6.6	<0.1-5.2	<0.1-9.3	<0.1-7.0	<0.1-0.7		<0.1-0.2	<0.1-0.1	3.2-3.7	
Co	<0.1-2.7	<0.1-2.2	<0.1-47	<0.1-110	<0.1-0.2		<0.1-0.1	<0.1-0.1	<0.1-0.1	
Cr	<0.1-32	<0.1-51	<0.1-200	<0.1-122	<0.1-34		0.5-2.3	<0.1-2.9	0.8-1.3	
Cu	<0.1-349	<0.1-215	<0.1-1087	<0.1-117	<0.1-1.5		7.9-15	0.7-16.2	2.4-5.1	
Hg	<0.1-55	<0.1-216	<0.1-50	0.5-56	01-35.2		ND	ND	ND	
Mn	<0.1-118	<0.1-149	<0.1-185	<0.1-91	<0.1-28		2.1-7.8	0.1-3.8	2.0-3.3	
Mo	<0.1-46	<0.1-177	<0.1-57	<0.1-5.0	<0.1-0.1		<0.1-3.2	<0.1-16	<0.1-22	
Ni	<0.1-95	<0.1-261	<0.1-64	<0.1-318	<0.1-0.1		<0.1-0.9	<0.1-2.5	1.6-4.9	
Pb	<0.1-967	<0.1-312	<0.1-306	<0.1-149	<0.1-3.6		0.8-5.2	0.5-4.9	2.6-4.4	
Rb	0.1-15	<0.1-45	<0.1-35	<0.1-18	<0.1-8.1		0.2-1.3	0.1-1.3	0.5-0.9	
Se	<0.1-62	<0.1-32	<0.1-211	<0.1-57	0.1-119		<0.1-0.1	<0.1-0.1	0.4-0.5	
Sr	<0.1-92	<0.1-130	<0.1-147	<0.1-100	<0.1-1.8		<0.1-5.2	<0.1-16	0.7-1.5	
Ti	<0.1-516	<0.1-620	<0.1-345	0.1-521	<0.1-1.6		0.7-6.1	<0.1-0.1	3.3-10	
V	0.1-118	<0.1-34	<0.1-64	<0.1-23	0.2-4.7		0.1-0.3	<0.1-0.5	1.5-2.9	
Y	<0.1-2.8	<0.1-11	<0.1-7.6	<0.1-3.0	ND		<0.1-0.3	<0.1-0.3	ND	
Zn	<0.1-1034	0.1-575	<0.1-1983	<0.1-356	1.8-56		7.0-26	3.5-30	9.2-11	
Zr	<0.1-23	<0.1-23	<0.1-18	<0.1-10	ND		<0.1-5.2	<0.1-8.1	<0.1-11	

El análisis de las concentraciones de los 20 elementos traza en  $\text{PM}_{10}$  revela también la variabilidad entre entornos de las proporciones de metales carcinogénicos y no cancerígenos (Figura 4.1.4). Los elementos traza carcinogénicos se sitúan en un rango de entre el 1 % y el 16 % para todas las estaciones. Entre los elementos traza cancerígenos, el Cr ( $3 \pm 1$  % del total de elementos traza) y el Ni ( $2 \pm 2$  %) son los que contribuyen en mayor medida. Por otro lado, entre los elementos traza no carcinogénicos el Zn ( $29 \pm 9$  %), Cu ( $16 \pm 7$  %) y Ti ( $14 \pm 8$  %) son los dominantes en la suma de la concentración total de los 20 elementos traza, seguidos de Ba ( $9 \pm 6$  %), Mn ( $9 \pm 6$  %), Pb ( $6 \pm 3$  %) y Mo ( $2 \pm 3$  %). Estas clasificaciones se mantienen en todos los entornos medioambientales y países. Más concretamente, las concentraciones medias más elevadas se observaron para Zn en estaciones de TR ( $45 \pm 46 \text{ ng/m}^3$ ) e IN ( $41 \pm 64 \text{ ng/m}^3$ ); Cu ( $39 \pm 25 \text{ ng/m}^3$ ), Ti ( $26 \pm 30 \text{ ng/m}^3$ ), Ba ( $17 \pm 16 \text{ ng/m}^3$ ) y Pb ( $13 \pm 19 \text{ ng/m}^3$ ) en estaciones de TR, y Mn ( $27 \pm 78 \text{ ng/m}^3$ ) y Cr ( $6 \pm 4 \text{ ng/m}^3$ ) en estaciones IN. Por lo que respecta a los distintos países, las concentraciones medias máximas según el país se distribuyen de la siguiente manera: Zn ( $54 \pm 40 \text{ ng/m}^3$ ) en Portugal, Ti ( $33 \pm 11 \text{ ng/m}^3$ ), Cu ( $28 \pm 29 \text{ ng/m}^3$ ) y Pb ( $10 \pm 10 \text{ ng/m}^3$ ) en España y Cr ( $5 \pm 2 \text{ ng/m}^3$ ) y Ni ( $4 \pm 5 \text{ ng/m}^3$ ) en Italia. Cabe destacar que, en cinco estaciones de RB en el Reino Unido donde la proporción total de elementos traza es moderadamente baja, la proporción de elementos carcinogénicos alcanza valores relativamente altos (8-15 % del total de los elementos traza analizados).

No obstante, estas concentraciones en general son inferiores a las alcanzadas en China (Wang et al., 2013; Cheng et al., 2018; Jiang et al., 2019), Corea del Sur (Roy et al., 2019) e India (Jena y Singh, 2017). Cabe destacar que las concentraciones de los 20 elementos traza considerados en el presente estudio registradas en estaciones de España (UB, IN, TR, RB), han disminuido aproximadamente un orden de magnitud en comparación con el estudio de Querol et al. (2007) sobre concentraciones de elementos traza en PM<sub>10</sub> durante el período 1995-2006. Esta disminución puede atribuirse principalmente a la implementación de directivas sobre emisiones industriales y a la eliminación del Pb de la gasolina. Según la EEA (2023b), las emisiones de Cu aumentaron un 4 % en la UE-27 entre 1990 y 2021, incremento que se atribuye al desgaste de neumáticos y frenos de automóviles, así como a las emisiones industriales (EEA, 2018). En cualquier caso, los inventarios de emisiones de contaminantes del tráfico rodado tienden a mostrar proporciones menores que cuando se evalúan las contribuciones a la exposición urbana, debido a la proximidad de las emisiones del tráfico rodado a las estaciones de seguimiento de la CA urbano y a los ciudadanos. Existe un gran número de estudios previos que describen las contribuciones de varias fuentes de emisión a las concentraciones atmosféricas de elementos traza. Así, los procesos industriales contribuyen de manera importante a los niveles de As, Cd, Cu, Pb, Mn y Zn (Allen et al., 2001; Marcazzan et al., 2001; Querol et al., 2007; Fernández-Camacho et al., 2012; Rodríguez-Espinosa et al., 2017). EL Ni y V se asocian predominantemente con la combustión de petróleo (Nriagu y Pacyna, 1988; Querol et al., 2007; Fernández-Camacho et al., 2012), mientras que el Cr lo hace principalmente con la combustión de carbón y la producción de acero inoxidable (Pyle et al., 2001; Gao et al., 2002; Querol et al., 2007). La industria metalúrgica es una fuente importante de Mn, Zn, As, Pb, Co y Cr (Querol et al., 2007; Fernández-Camacho et al., 2012; Pokorná et al., 2016). Los suelos y la resuspensión de polvo desempeñan un papel significativo en las emisiones de Mn, Ni, V, Cu y Ti (Querol et al., 2007; Amato et al., 2009; Pant y Harrison, 2013; Amato et al., 2016; Squizzato et al., 2017). Las incineradoras de residuos sólidos urbanos contribuyen de manera notable a los niveles de As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Mn, Ni y V (Font et al., 2015; Ziegler et al., 2021). Los gases de escape de los vehículos también son una fuente principal de elementos traza, concretamente de Cu, Zn, Cd, Sn, Sb y Ba (Sternbeck et al., 2002; Schauer et al., 2006; Querol et al., 2007; Squizzato et al., 2017; Charron et al., 2019; Koc et al., 2024).

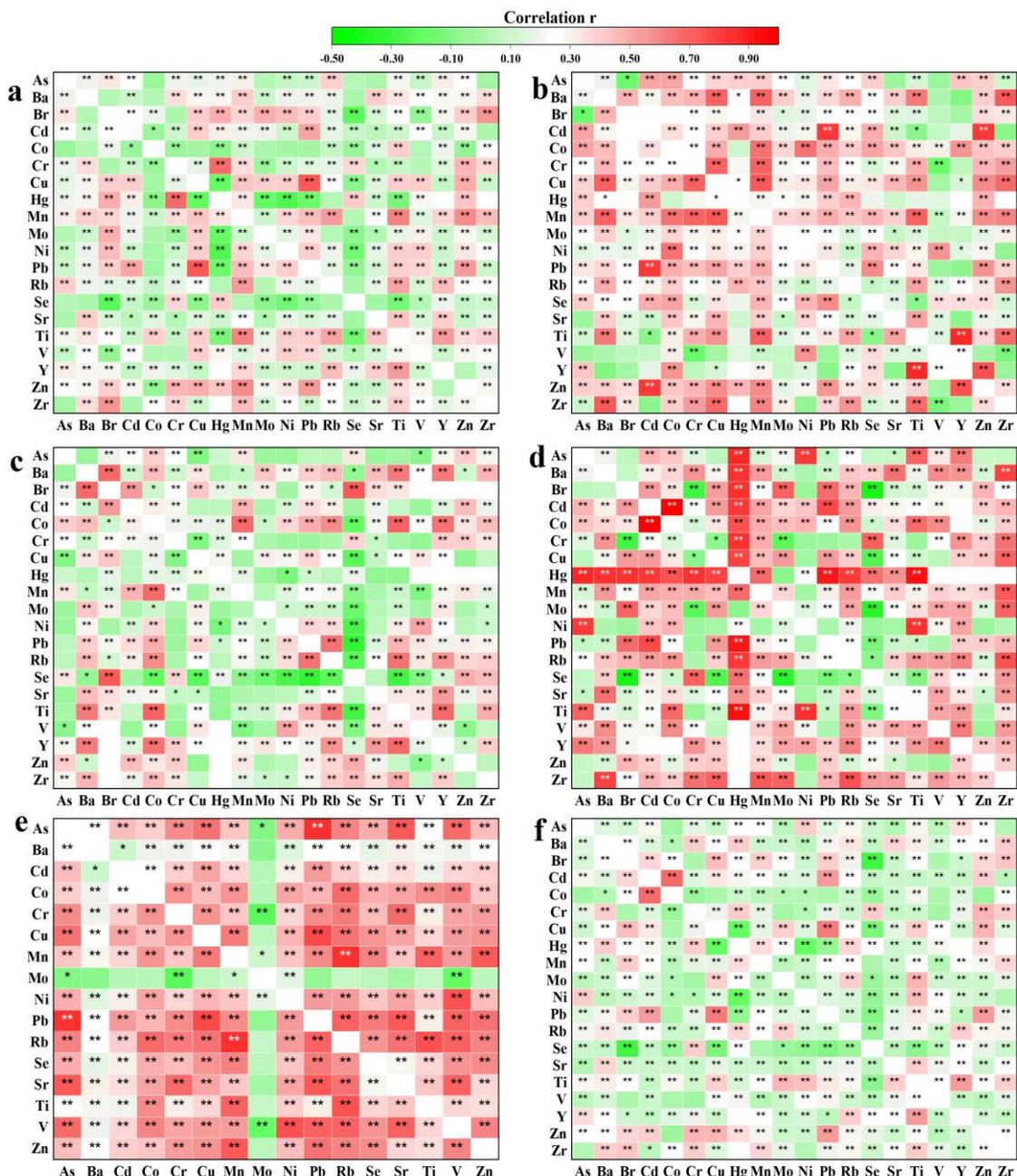


**Figura 4.1.4.** Proporciones de elementos traza analizados en el presente estudio entre diferentes entornos (UB, TR, IN, SUB, RB). Los elementos con proporciones inferiores al 1.5 % no se muestran. Las fracciones de los elementos carcinogénicos (Cr, Ni, As y Cd) se representan en los gráficos circulares más pequeños. Adaptado de Liu et al. (2024).

Por lo tanto, determinar las emisiones de elementos traza en PM procedentes de diversas fuentes es esencial para desarrollar estrategias eficaces de gestión ambiental. Sin embargo, el hecho de que para determinadas áreas existan elementos traza específicos, puede enfatizar la necesidad de implementar medidas de mitigación concretas y adaptadas a los perfiles de contaminación específicos de estas áreas. Por ejemplo, en la estación DKI\_UI, el Mn y Zn representan más del 70 % del total de elementos traza, lo que indica la necesidad de priorizar las medidas de control para las emisiones industriales cercanas. El estudio de contribución de fuentes específicas se aborda en la siguiente sección, donde se exponen los análisis e investigaciones detalladas sobre el origen de estos elementos traza. En cualquier caso, se puede concluir que hay tipos de fuentes de emisión que son relevantes en la mayoría de las ciudades (como las de tráfico), pero obviamente, otros tipos de fuentes de emisión (fundiciones de metales, fábricas de cemento o incineradoras de residuos urbanos cercanas) no existen en todas las ciudades.

#### 4.1.1.4. Análisis de correlación

Los resultados de los análisis de correlación (Figura 4.1.5) muestran que muchos elementos (10) se correlacionan con las estaciones de tráfico, probablemente debido a que la intensidad del tráfico es la que principalmente domina las concentraciones sobre otras posibles fuentes. En entornos de fondo suburbano y regional es la meteorología (advección, dispersión) la que principalmente controla todas las concentraciones de contaminantes.



**Figura 4.1.5.** Correlaciones entre elementos traza en diferentes entornos, incluyendo a: fondo urbano; b: tráfico; c: industria; d: suburbano; e: fondo rural; y f: datos totales. (Debido a la falta de datos de monitoreo para Br, Hg, Y y Sr en las estaciones de RB, estos han sido excluidos del análisis de correlación en e). Adaptado de Liu et al. (2024).

#### 4.1.2. Componentes mayoritarios de PM<sub>10</sub>

Dentro del proyecto RI-URBANS se han recopilado conjuntos de datos de los componentes principales de PM<sub>10</sub>, (incluyendo OC, EC, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) de 6 países: Francia (24 estaciones), Italia (9), España (8), Suiza (5), Portugal (3) y Grecia (1) (Figura 4.1.1). Los iones solubles en agua (Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) se han cuantificado mediante IC. El Al y Fe se han analizado simultáneamente con los elementos traza. OC y EC se analizaron mediante un método termo-óptico utilizando el protocolo EUSAAR\_2 (Cavalli et al., 2010).

##### 4.1.2.1. Concentraciones de componentes mayoritarios de PM<sub>10</sub>

La Figura 4.1.6. muestra las concentraciones de los principales componentes de PM<sub>10</sub> (OC, EC, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) en diferentes tipos de entorno (UB, TR, IN, SUB y RB).

En las estaciones de UB, las concentraciones promedio de los componentes mayoritarios obtenidas a partir de los promedios de cada estación fueron las siguientes: OC (6.0 ±5.4 µg/m<sup>3</sup>), EC (1.3 ±1.3 µg/m<sup>3</sup>), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (2.2 ±3.0 µg/m<sup>3</sup>), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (1.8 ±1.4 µg/m<sup>3</sup>) y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (0.82 ±1.1 µg/m<sup>3</sup>). Las concentraciones medianas del Cl<sup>-</sup> e iones metálicos mayoritarios fueron: Cl<sup>-</sup> (0.30 ±0.70 µg/m<sup>3</sup>), Ca<sup>2+</sup> (0.40 ±0.44 µg/m<sup>3</sup>), Fe (0.40 ±0.40 µg/m<sup>3</sup>), Na<sup>+</sup> (0.33 ±0.49 µg/m<sup>3</sup>), Al (0.25 ±0.38 µg/m<sup>3</sup>), K<sup>+</sup> (0.18 ±0.24 µg/m<sup>3</sup>) y Mg<sup>2+</sup> (0.04 ±0.05 µg/m<sup>3</sup>).

En general, la concentración de los componentes principales de PM<sub>10</sub> varía según los diferentes tipos de entorno (Tabla 4.1.2), lo que refleja la influencia de actividades humanas y procesos naturales específicos (Querol et al., 2004; Liu et al., 2023). Concretamente, se observaron que las concentraciones de OC y EC eran mayores en entornos de UB, TR, UI y SUB en comparación con las áreas RB (Figura 4.1.6), como resultado de mayores emisiones procedentes de fuentes de combustión (p. ej., tráfico, industrias y calefacción residencial) en los primeros (Flores et al., 2020; Tian et al., 2021). En las estaciones de RB, la relación OC/EC es significativamente mayor que en otras estaciones, lo que refleja la mayor contribución al OC de los SOA antropogénico y biogénico. Por lo tanto, una alta proporción de OC tiene un origen regional, mientras que el EC es más local (tráfico y quema de biomasa).

Para los iones y elementos metálicos, las concentraciones de Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al y Fe fueron mayores en los entornos UI y TR debido a las emisiones industriales y de vehículos (Srimuruganandam y Nagendra, 2012; Jandacka et al., 2017). Estos iones y metales presentaron concentraciones intermedias en estaciones de UB y SUB debido a la influencia del tráfico y las actividades de construcción (Wu et al., 2020). Por el contrario, las estaciones de RB presentaron concentraciones

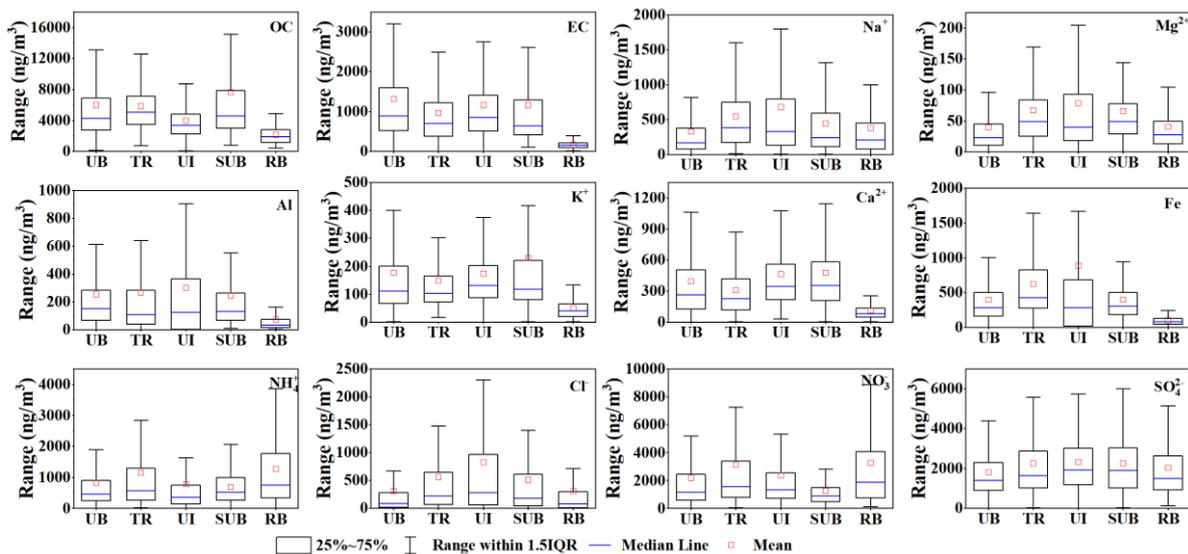
más bajas de los iones metálicos y elementos, debido a una menor actividad industrial y una menor densidad de tráfico. Las concentraciones de  $K^+$  y  $Ca^{2+}$  fueron más elevadas en estaciones SUB, UB y UI debido al aumento de actividades de quema de biomasa y de construcción, en comparación con las áreas rurales.

Las concentraciones de  $Cl^-$  alcanzaron máximos en estaciones UI debido a ciertos procesos industriales. En estaciones de TR y SUB, el  $Cl^-$  presentó niveles intermedios mientras que los más bajos se registran en entornos de RB.

En cuanto a los SIA, las concentraciones de  $SO_4^{2-}$  no mostraron diferencias significativas entre los diferentes entornos, lo que refleja que el  $SO_4^{2-}$  se forma a partir de la oxidación del  $SO_2$  y se produce principalmente en reacciones que tienen lugar en el interior de las nubes (“*cloud processing*”), que es un proceso a gran escala. Las concentraciones de  $NO_3^-$  y  $NH_4^+$  fueron más elevadas en estaciones de TR y RB, probablemente debido a la proximidad de las emisiones de los vehículos y a las altas concentraciones de  $NH_3$ , respectivamente. Estas últimas se han registrado en algunas estaciones de RB causadas por emisiones agrícolas y ganaderas (Suarez-Bertoa et al., 2017; Hopke y Querol, 2022; Liu et al., 2024). Las estaciones de UB y UI registran niveles intermedios de  $NH_3$  mientras que, por lo general las SUB y RB registran los más bajos.

**Tabla 4.1.2.** Rango de concentración promedio (en  $\mu g m^{-3}$ ) de los principales componentes de PM10, a partir del promedio de cada estación para entornos industriales (IN), de tráfico (TR), urbanos (UB), suburbanos (SUB) y regionales (RB), para PM10 y PM2.5. ND, no determinado. Datos de Liu et al. (2024). \* Los valores más elevados del rango corresponden a las mediciones en invierno

	PM10					PM2.5				
	IN	TR	UB	SUB	RB	IN	TR	UB	SUB	RB
OC	2.2-6.0	2.9-18*	2.1-19*	2.4-33*	1.8-2.3		1.9-4.3	1.0-4.9	2.7-5.4	
EC	0.7-2.1	0.3-4.6*	0.2-4.5*	0.4-3.9	0.2-0.2		0.6-1.4	0.2-1.2	0.3-1.1	
$SO_4^{2-}$	1.7-3.8	1.2-3.1	0.7-2.8	0.5-4.0	2.0-2.2		0.5-1.7	0.5-2.0	1.5-3.1	
$NO_3^-$	1.1-6.5	1.2-6.4	0.7-7.9*	0.7-5.4	3.0-3.2		0.1-5.1	0.1-6.9*	0.2-0.8	
$NH_4^+$	0.1-2.3	0.3-2.4	0.2-3.3*	0.1-1.7	1.2-1.3		0.4-1.9	0.5-2.4*	0.6-0.8	
$Cl^-$	0.2-0.4	0.1-3.5	0.2-1.2	0.3-0.8	ND		0.01-0.1	<0.01-0.1	<0.01-0.1	
Na	0.4-1.3	0.1-2.0	0.1-0.9	0.2-0.8	ND		0.02-0.1	0.0-0.1	0.1-0.1	
Mg	0.2-0.4	0.1-0.4	0.0-0.9	0.1-0.4	ND		0.01-0.02	0.0-0.6	0.0-0.2	
Ca	1.7-2.7	0.3-1.2	0.2-1.6	0.2-0.8	ND		0.05-0.2	0.1-0.2	0.1-0.2	
Si	ND	0.3-1.3	0.2-1.3	0.2-1.0	ND		<0.05-0.1	0.1-0.7	0.1-0.3	
Al	0.1-1.3	0.1-0.8	0.0-1.1	0.0-0.6	0.1-0.1		<0.05-0.1	0.0-0.2	0.0-0.1	
Fe	0.3-3.9	0.3-1.4	0.1-1.2	0.0-1.1	0.1-0.2		0.1-0.5	0.0-0.2	0.1-0.1	
K	0.2-1.4	0.2-0.4	0.2-1.3	0.2-1.5	ND		0.1-0.5	0.0-0.6	0.1-0.2	
Levoglucosan	0.1-0.3	0.2-0.8	0.1-3.2*	0.2-0.9	0.1-0.1		0.03-0.3	0.0-1.1	<0.1-0.3	



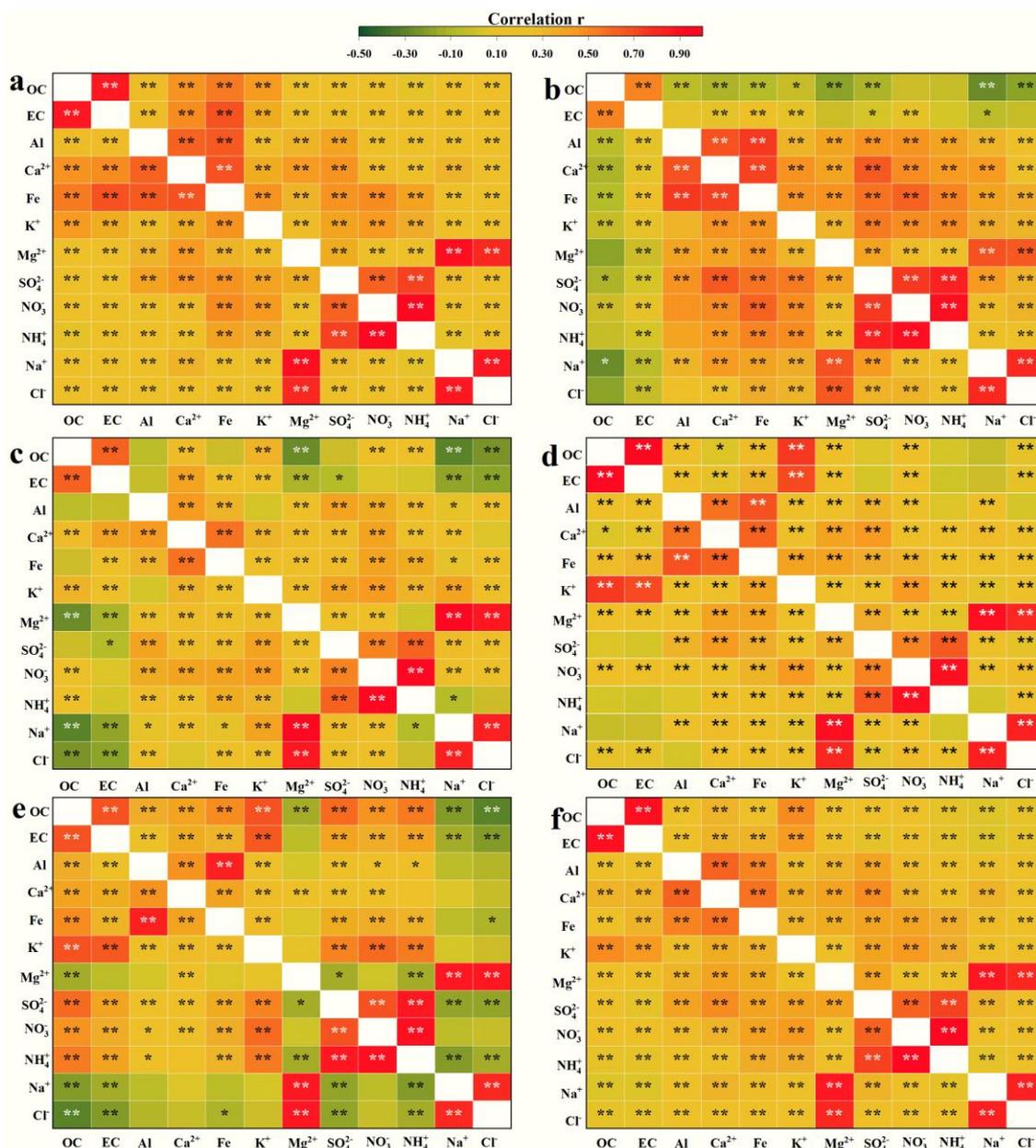
**Figure 4.1.6.** Concentraciones de los 12 componentes mayoritarios de  $PM_{10}$  entre los diferentes tipos de estaciones de seguimiento de la calidad del aire europeas. UB, fondo urbano; TR, tráfico; UI, urbano industrial; SUB, fondo suburbano; RB, fondo rural. Datos no publicados.

#### 4.1.2.2. Análisis de correlación para los componentes mayoritarios de $PM_{10}$

El análisis de correlación entre los componentes mayoritarios de  $PM_{10}$  muestra diferentes patrones de correlación entre las estaciones de muestreo (Figura 4.1.7.). De forma similar a los elementos traza, los componentes mayoritarios de  $PM_{10}$  exhiben correlaciones significativas ( $p < 0.01$ ), en concreto entre OC y EC, entre Fe y Al y entre los iones inorgánicos ( $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  y  $SO_4^{2-}$ ). La estrecha correlación OC/EC indica una fuente común, generalmente procesos de combustión, como la quema de biomasa y la combustión de combustibles fósiles (Salma et al., 2017; Salma et al., 2020).

La correlación entre Fe y Al indica una procedencia mayoritariamente de la corteza terrestre, como el polvo mineral (Prospero et al., 2001; Zhang et al., 2009). Las fuertes correlaciones entre iones inorgánicos sugieren que estos iones experimentan procesos químicos atmosféricos similares, como la formación de aerosoles secundarios (Squizzato et al., 2013; Xue et al., 2014) y procesos de mezcla. Las diferencias en los patrones de correlación entre diferentes entornos reflejan diferencias en la intensidad y los procesos de las fuentes de contaminación. Las áreas urbanas muestran correlaciones más estrechas entre OC y EC, lo que indica el predominio de OC primario. Las áreas rurales suelen estar más influenciadas por fuentes naturales, como la suspensión de polvo del suelo, lo que lleva a correlaciones más altas entre elementos de la corteza como Fe y Al. Por último, la correlación entre  $Na^+$  y  $Cl^-$  es indicativa de la presencia de aerosoles de sal marina (Mihajlidi-Zelić

et al., 2006; Manders et al., 2010) y la correlación entre  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  con la formación de aerosoles secundarios (Walker Jr., 2005; Lawal et al., 2018). En general, los análisis de correlación proporcionan una comprensión más profunda de las fuentes y el comportamiento de los contaminantes atmosféricos, lo que permite identificar y controlar las fuentes de contaminación protegiendo así la salud pública y el medio ambiente.



**Figura 4.1.7.** Correlaciones entre los componentes mayoritarios de  $\text{PM}_{10}$  (OC, EC, Al,  $\text{Ca}^{2+}$ , Fe,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ , and Cl) en diferentes entornos (a, fondo urbano; b, tráfico; c, Industrial; d, fondo suburbano; e, fondo regional; f, datos totales).

## 4.2. Especiación de PM en tiempo real: compuestos no refractarios

### 4.2.1. Introducción

Las fuentes de PM varían según la ubicación y el tipo de emplazamiento, pero las más comunes son la quema de biomasa, el tráfico rodado, la formación de aerosoles secundarios, la sal marina en suspensión y la resuspensión del polvo de rodadura, la cocción de alimentos, el transporte marítimo, etc. (Amato et al., 2016; Chen et al., 2022; Titos et al., 2014; Vecchi et al., 2008). En comparación con las mediciones químicas del PM en laboratorio, las técnicas en tiempo real suelen ofrecer una mayor resolución temporal, lo que las hace más adecuadas, por ejemplo, para la gestión de episodios agudos de contaminación atmosférica.

La determinación de la contribución de fuentes de PM a partir de la especiación química en tiempo real se ha venido realizando desde la introducción en 2007 del primer equipo de espectroscopia de masas en tiempo real, el Espectrómetro de Masas de Aerosoles (*Aerodyne Inc.*, Billerica, EE. UU., Canagaratna et al., 2007). Posteriormente, ha sido posible realizar estudios de contribución de fuentes a más largo plazo con el desarrollo del Monitor de Fuentes Químicas de Aerosoles (Ng et al., 2011; Fröhlich et al., 2013), que requiere una intervención del usuario considerablemente menor y permite mediciones más prolongadas. Además, se han estado realizando estudios de contribución de fuentes mediante mediciones de metales en línea mediante *Xact 625i* durante varios años atrás.

No obstante, la contribución de fuentes mediante modelado de receptores es una metodología que implica ciertas decisiones del usuario basadas en estudios previos y el conocimiento de las estaciones de CA. Asimismo, el tipo de técnica guía del modelo que se decide aplicar en cada estación por los usuarios puede influir sustancialmente en los resultados (Via et al., 2022). Además, las mismas fuentes encontradas en una estación u otra pueden presentar, de manera completamente justificada, una composición bastante diferente debido a características de origen ligeramente distinto (Chen et al., 2022). En consecuencia, los estudios de contribución de fuentes son difíciles de armonizar e intercomparar, a menos que se disponga de las mejores prácticas armonizadas. Este documento presenta la comparación de conjuntos de datos en tiempo real sobre especiación de PM<sub>1</sub> de 55 estaciones en toda Europa, reconociendo las limitaciones de dichos estudios y las dificultades encontradas. Estas estaciones se localizan en Francia (13 estaciones), Italia (3), España (3), Suiza (2), Reino Unido (4), Grecia (2), Chipre (1), República Checa (1), Estonia (1), Finlandia (1), Irlanda (1), Lituania (1), Polonia (1) y Rumanía (1).

## 4.2.2. Metodología

### 4.2.2.1. *Compilación de datos de componentes no refractarios de PM<sub>1</sub> (NR-PM<sub>1</sub>)*

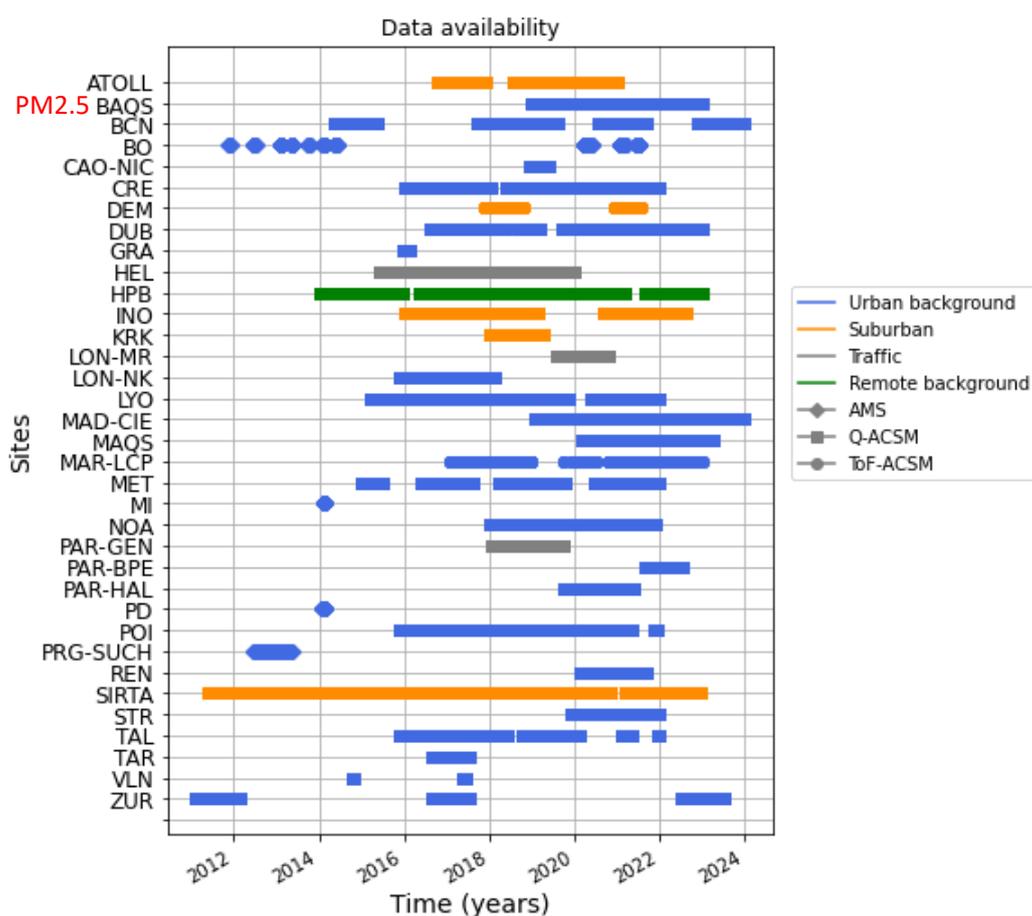
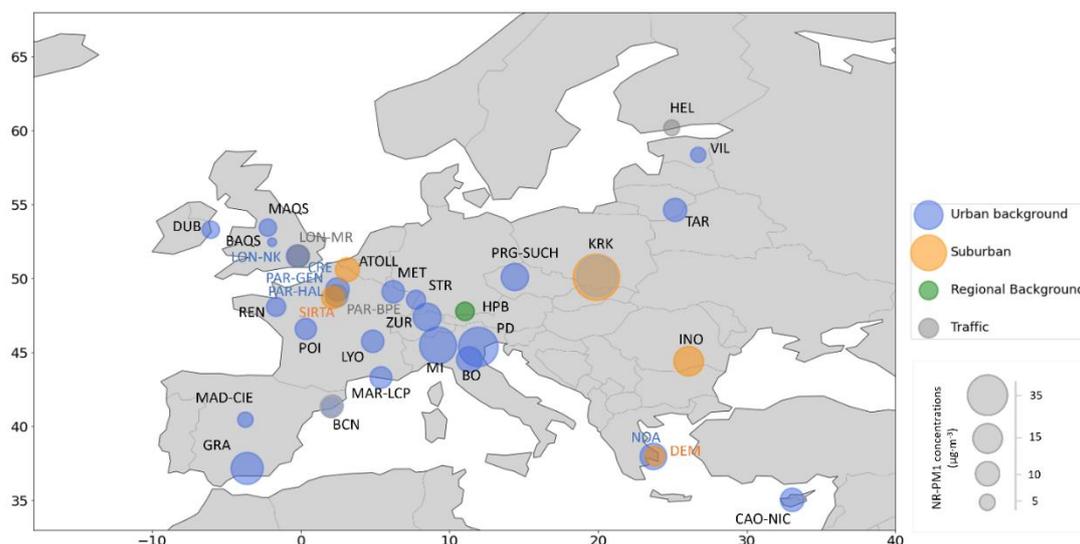
La comparación de los componentes NR-PM<sub>1</sub> incluye datos de 2011 a 2023 proporcionados a RI-URBANS por las RVCAs, infraestructuras de investigación (como ACTRIS) e institutos de investigación individuales (véanse la Figura 4.2.1 y la Tabla 4.2.1), procedentes de:

- **26 estaciones de UB:** Birmingham (BAQS), Barcelona-Palau Reial (BCN), Bolonia (BO), Observatorio Atmosférico de Chipre (CAO-NIC), Creil (CRE), Dublín – UCD (DUB), Granada (GRA), Londres – North Kensington (LON-NK), Lyon (LYO), Madrid-CIEMAT (MAD-CIE), Mánchester (MAQS), Marsella-Longchamp (MRS-LCP), Metz (MET), Milán Pascal (MI), Atenas - Thissio (NOA), París-Gennevilliers (PAR-GEN), París-Les Halles (PAR-HAL), Padua Granze (PAD), Poitiers (POI), Praga-Suchdol (PRG-SUCH), Rennes (REN), Estrasburgo (STR), Talence (TAL), Tartu (TAR), Vilna (VLN) y Zúrich – Kazerne (ZUR).
- **5 estaciones de SUB:** Lille (ATOLL), Atenas-Demócrito (DEM), Magurele – Bucarest (INO), Cracovia – Universidad AGH (KRK), Gif-sur-Yvette (SIRTA).
- **3 estaciones de TR:** Helsinki (HEL), Londres – Marylebone (LON-MR), París – Boulevard Périphérique Est (PAR-BPEst).
- **1 estación de fondo remoto (RB):** Hohenpeissenberg (HPB). Esta estación se utiliza para comparar los entornos urbanos con uno no urbano con alta cobertura de datos.

El período de confinamiento por COVID-19 se ha incluido en algunas estaciones (Figura 4.2.1b). Se han utilizado equipos de cuadrupolos (Q) o de ToF-ACSM, o espectrómetros de masas de aerosoles, con vaporizadores estándar o de captura según el rango de tamaño del instrumento (PM<sub>1</sub> y PM<sub>2.5</sub>, respectivamente) (ver Tabla 4.2.1.). La principal diferencia en la recopilación de datos entre los detectores Q y ToF radica en la resolución del tiempo de medición, que suele ser de 30 y 10 minutos, respectivamente. Sin embargo, algunas estaciones que no cumplían con esta regla general se adaptaron para mejorar la calidad de la medición (Tabla 4.2.1).

**Tabla 4.2.1.** Lista de estaciones que han suministran los datos de las mediciones de componentes no refractarios de PM<sub>1</sub> (corte de entrada de PM<sub>2.5</sub> en BAQS) a la revisión del presente estudio con la localización, tipo de estación (Tipo est.), tipo de instrumentación (Tipo Inst.), resolución temporal (Res. temp.), y disponibilidad de mediciones adicionales de entradas y salidas de PMF. (Q: Q-ACSM; ToF: ToF ACSM; SUB: fondo suburbano; UB: fondo urbano; TR: tráfico; De Chen et al., 2022.)

Estación	Acrónimo	Tipo est.	Lat. (o)	Long. (o)	Alt (m)	Tipo Inst.	Res. temp.-	PMF entrada	PMF salida
Lille	ATOLL	SUB	50.61	3.14	70	Q	30'	Y	Y
Birmingham (PM2.5)	BAQS	UB	52.46	-1.93	143	Q	1h	Y	N
Barcelona	BCN	UB	41.39	2.118	80	Q	30'	Y	Y
Bologna	BO	UB	44.52	11.34	0	Q	5'	Y	Y
Nicosia	CAO-NIC	UB	35.04	33.06	352	Q	30'	Y	Y
Creil	CRE	UB	49.26	2.47	31	Q	30'	N	N
Athens-Demokritos	DEM	SUB	38.00	23.82	270	ToF	30'	Y	Y
Dublin – UCD	DUB	UB	53.31	-6.05	35	Q	30'	N	Y
Granada	GRA	UB	37.16	-3.61	68	Q	30'	N	Y
Helsinki	HEL	TR	60.20	24.95	25	Q	30'	N	N
Hohenpeissenberg	HPB	RB	47.80	11.0	985	Q	5'	N	N
Magurele – Bucharest	INO	SUB	44.41	26.09	93	Q	30'	Y	Y
Krakow - AGH Univ.	KRK	SUB	50.09	19.89	13	Q	30'	Y	Y
London - Marylebone Road	LONMR	TR	51.52	-0.15	39	Q	30'	Y	Y
London - North Kensington	LONNK	UB	51.52	-0.21	27	Q	30'	Y	Y
Lyon	LYO	UB	45.76	4.85	160	Q	30'	N	N
Madrid – CIEMAT	MAD	UB	40.46	-3.73	669	Q	30'	N	N
Manchester	MAQS	UB	53.44	-2.21	43	Q	30'	N	N
Marseille	MAR-LCP	UB	43.31	5.395	71	ToF	10'	Y	Y
Metz	MET	UB	49.11	6.22	204	Q	30'	N	N
Milano Pascal	MI	UB	45.48	9.234	118	AMS	5'	Y	Y
Athens – Thissio	NOA	UB	37.97	23.72	105	Q	30'	Y	N
Paris – BPEst	PAR-BPE	TR	48.84	2.413	48	Q	30'	N	N
Paris – Gennevilliers	PAR-GEN	UB	48.93	2.29	28	Q	30'	N	N
Paris - Les Halles	PAR-HAL	UB	48.86	2.34	35	Q	30'	N	N
Padova Granze	PD	UB	45.38	11.94	11	AMS	30'	N	Y
Poitiers	POI	UB	46.59	0.34	71	Q	30'	N	N
Prague – Suchdol	PRG-SUCH	UB	50.10	14.4	277	AMS	30'	Y	N
Rennes	REN	UB	48.09	-1.66	45	Q	30'	N	N
Gif-sur-Yvette	SIRTA	SUB	48.71	2.15	163	Q	30'	N	N
Strasbourg	STR	UB	48.57	7.75	140	Q	30'	N	N
Talence	TAL	UB	44.80	-0.59	23	Q	30'	N	N
Tartu	TAR	UB	58.37	26.73	39	Q	1h	N	Y
Vilnius	VLN	UB	54.64	25.18	162	Q	30'	Y	Y
Zurich – Kaserne	ZUR	UB	47.40	8.50	409	Q	15'	Y	Y



**Figura 4.2.1.** (Arriba) Ubicación de las ciudades que han proporcionado datos sobre mediciones de NR-  $\text{PM}_{10}$  ( $\text{PM}_{2.5}$  en BAQS) para la presente revisión. El tamaño de los marcadores indica las concentraciones promedio en masa de los componentes de NR- $\text{PM}_{10}$  y el color indica el tipo de estación. (Abajo) Disponibilidad temporal de las mediciones y tipo de equipo y entorno; UB, fondo urbano; TR, tráfico; SUB, fondo suburbano.

### 4.2.3. Niveles de las concentraciones de componentes NR- PM<sub>1</sub>

Las concentraciones medias de NR-PM<sub>1</sub> en las estaciones europeas enumerados en la Tabla 4.2.1 oscilan entre 1.9 y 366  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , con un promedio de  $10.7 \pm 6.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (una desviación estándar). Sin embargo, hay que resaltar que no todas las estaciones alcanzan la cobertura anual y en algunos casos se realizaron únicamente mediciones invernales. En el rango inferior, Birmingham, Tartu y Helsinki presentan concentraciones medias inferiores a  $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Este valor es inesperadamente bajo para Birmingham, considerando tanto la población de la ciudad como el uso de una entrada de corte de PM<sub>2.5</sub>. Por lo tanto, los datos de esta estación se utilizarán únicamente para el reconocimiento de patrones y la composición relativa, y con suma precaución.

En cuanto a la composición de NR-PM<sub>1</sub>, el componente principal en todas las estaciones fue el OA excepto en Milán (39 % de OA y 40 % de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), que solo refleja el período enero-febrero.

El promedio más la desviación estándar y el rango (media  $\pm$  desviación estándar, mín % - máx %) de cada especie (para un conjunto de estaciones que excluye BAQS (PM<sub>2.5</sub> en lugar de PM<sub>1</sub>) y sin estaciones con menos de un año de cobertura de datos, excluyendo: CAO-NIC, GRA, MI, PD, PRG-SUCH, TAR, VLN) fueron los siguientes:

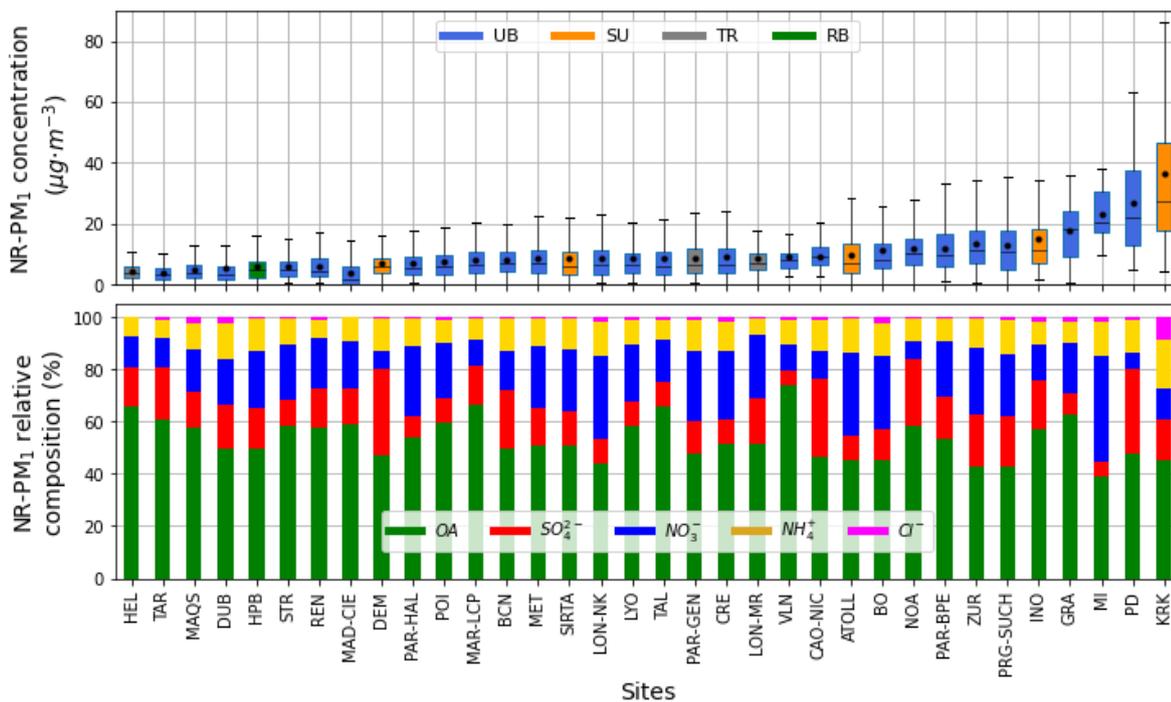
- OA:  $55 \pm 10$  %, 40-67 %
- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>:  $18 \pm 8$  %, 9-48 %
- NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:  $16 \pm 5$  %, 6-26 %
- NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:  $10 \pm 3$  %, 5-19 %
- Cl<sup>-</sup>:  $1 \pm 1$  %, <0.1-6 %.

Las 35 estaciones se pueden clasificar en cuatro grandes grupos según las composiciones químicas que se muestran en la en la parte inferior de la Figura 4.2.2.

- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> << NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: Típicamente, estaciones continentales o de latitudes altas, donde los episodios de estancamiento invernal son frecuentes o severos, o con alta influencia del tráfico. Las estaciones que se incluyen en este grupo son: MAQS, STR, REN, DUB, MAD-CIE, DEM, PAR-HAL, POI, MET, SIRTA, LON-NK, LYO, TAL, PAR-GEN, CRE, LON-MR, VLN, ATOLL, BO, PAR-BPE, IPR, GRA, MI.
- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> >> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: Típicamente, con influencia marina y en latitudes bajas, donde el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se produce foto-químicamente a partir de DMS y/o emisiones de barcos. Las estaciones que se incluyen en este grupo son: TAR, DEM, MAR-LCP, BCN, CAO-NIC, NOA, PD.

- $\text{SO}_4^{2-} \approx \text{NO}_3^-$ : Típicamente, en estaciones intermedias, donde las concentraciones son similares en verano e invierno. Las estaciones que se incluyen en este grupo son: HEL, DUB, PRG-SUCH, ZUR e INO.
- **Alto Cl**: La alta concentración de  $\text{Cl}^-$  en Cracovia (media del periodo de  $3.1 \mu\text{g m}^{-3}$ ), siendo la estación más contaminada, está relacionado con la quema y combustión de carbón (Tobler et al., 2021).

El valle del Po es una zona con concentraciones particularmente altas, donde se encuentran las estaciones de Padua, Milán y Bolonia. Estos tres conjuntos de datos presentan concentraciones muy elevadas de  $\text{NR-PM}_{10}$  y altos niveles de  $\text{NO}_3^-$ , con la excepción de Padua, que está más cerca de la costa y donde predomina el  $\text{SO}_4^{2-}$ . Estos resultados pueden estar sesgados debido a la obtención solo de datos invernales en Padua y Milán pero, en cualquier caso, el valle del Po es conocido como un punto crítico europeo de acumulación de PM debido a las condiciones orográficas y meteorológicas, las múltiples fuentes de PM y los regímenes de brisa recirculante que causan graves episodios de contaminación invernal (Scotto et al., 2021).



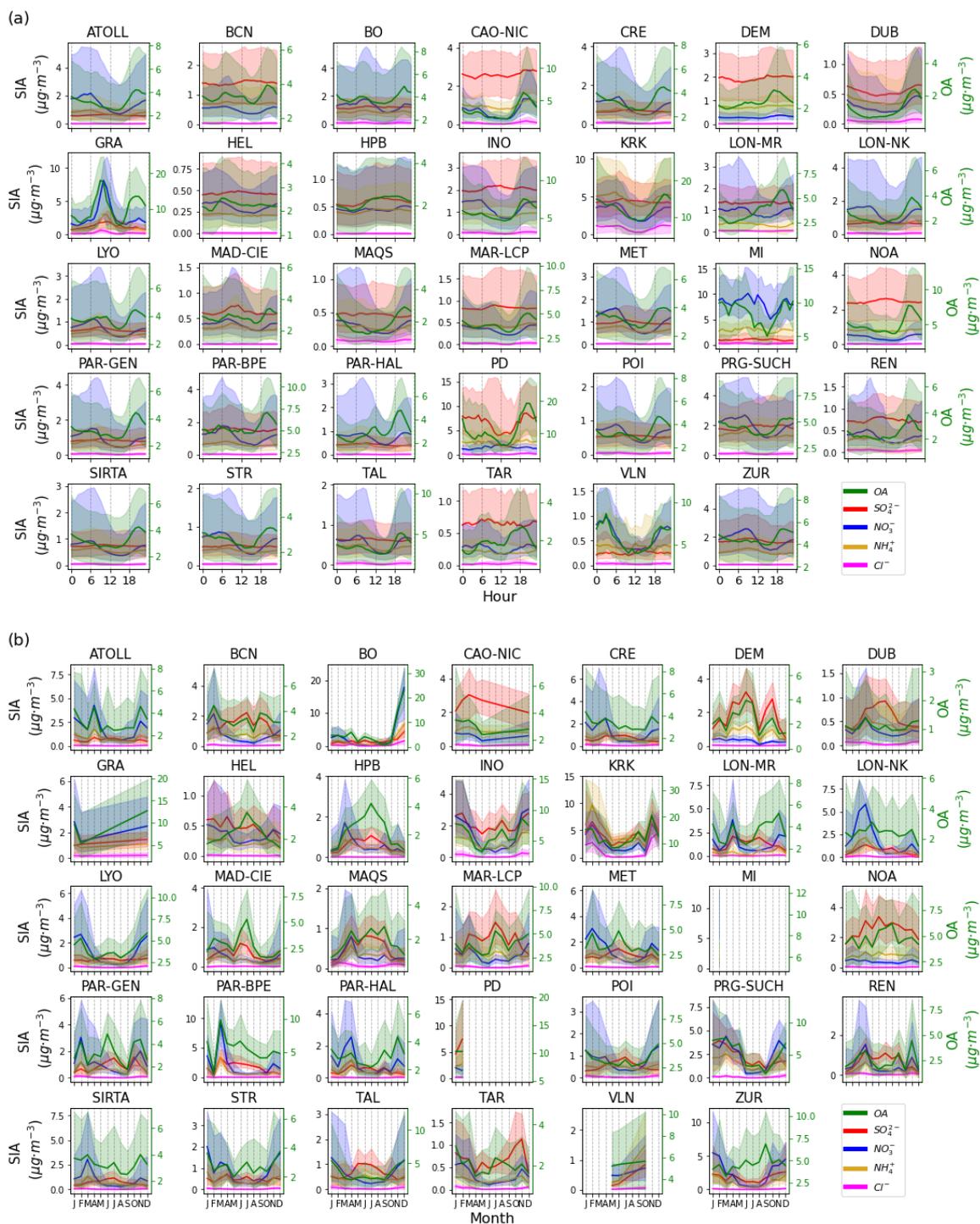
**Figura 4.2.2.** (Arriba) (a) Diagramas de caja de concentraciones de  $\text{NR-PM}_{10}$ . (b) Composición relativa de los compuestos  $\text{NR-PM}_{10}$ . Ambos gráficos están ordenados según la concentración media creciente de  $\text{NR-PM}_{10}$ . Los diagramas de caja de concentraciones incluyen el promedio (círculo), la mediana y los cuartiles 25 % y 75 %. (Inferior) Composición relativa de los compuestos  $\text{PM}_{10}$  ( $\text{PM}_{2.5}$  en BAQS). Ambos gráficos están ordenados según la concentración media creciente de  $\text{NR-PM}_{10}$ . UB, fondo urbano; TR, tráfico; SUB, fondo suburbano; RB fondo regional.

#### 4.2.3.1. *Patrones diarios y estacionales*

Los ciclos diarios y mensuales se representan gráficamente para todas las estaciones y todos los componentes en la Figura 4.2.3.

Se distinguen dos tipos principales de ciclos diarios de OA: uno con un marcado descenso durante las horas centrales del día y un aumento al anochecer (ATOLL, DUB, LON-NK, NOA, REN, SIRTA, STR, MAQS, etc.) y otro con un pico alrededor de las 6-10 h (BCN, BO, GRA, HEL, MAD-CIE, PAR-HAL, TAR). El comportamiento del primer grupo probablemente se deba a condiciones meteorológicas, concretamente al desarrollo de la capa límite en las horas centrales del día, lo que diluye la contaminación en la troposfera y reduce las concentraciones de contaminantes. El pico matutino del segundo grupo indica la presencia de OA relacionados con el tráfico (OA similar a hidrocarburos, HOA) durante las horas punta de tráfico rodado matutino. Los ciclos diarios de  $\text{NO}_3^-$  también suelen presentar este pico de tráfico rodado, debido a la rápida conversión de los  $\text{NO}_x$  emitidos por el tráfico en partículas  $\text{NO}_3^-$ . El ciclo diario de  $\text{SO}_4^{2-}$  es bastante plano, con un ligero aumento al mediodía. Esto puede deberse a i) la volatilización de OA semi-volátil y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y/o (ii) la formación in situ de  $\text{SO}_4^{2-}$  a partir de la reacción de  $\text{SO}_2$  con OH en verano. Los ciclos de  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Cl}^-$  son relativamente planos y ruidosos a lo largo del día.

En cuanto a las variaciones estacionales, el OA también muestra un comportamiento diferente según el tipo de estación. Por ejemplo, en BO, CRE, DUB, PRG-SUCH y TAL las concentraciones más elevadas se registran durante los meses de invierno, probablemente relacionadas con los episodios severos de estancamiento invernal y una fuente adicional de OA por quema de biomasa (BBOA). Sin embargo, en otras estaciones (p. ej., ZUR, MAD-CIE, STR, MAQUS, MET, DEM), se observaron un aumento significativo de OA en los meses de verano como consecuencia del aumento de la producción secundaria de OA por la mayor irradiación solar que potencia las reacciones fotoquímicas. El  $\text{SO}_4^{2-}$  muestra un aumento significativo en los períodos cálidos, probablemente debido a un aumento de la formación de  $\text{SO}_4^{2-}$  a través de la oxidación de DMS o  $\text{SO}_2$  en condiciones fotoquímicamente mejoradas y/o a una mayor actividad de transporte marítimo (cruceiros) en verano (Pérez et al., 2016; en 't Veld et al., 2021). Las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  presentan la ciclicidad opuesta, con un mínimo relevante en verano, por la inestabilidad del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en condiciones de alta temperatura. El  $\text{NH}_4\text{Cl}$  también es inestable a alta temperatura, por lo que los ciclos mensuales del  $\text{Cl}^-$  se asemejan a los del  $\text{NO}_3^-$ . Las concentraciones de  $\text{NH}_4^+$ , parecidas a las de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ , presentan una disminución en verano, debido principalmente a la volatilización del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .



**Figura 4.2.3.** Ciclos diarios (a) y mensuales (b) de compuestos NR-PM<sub>1</sub>. Las concentraciones promedio de todas las estaciones se representan con líneas continuas y las desviaciones estándar con áreas sombreadas. Las concentraciones de compuestos inorgánicos secundarios (SIA) se representan en el eje izquierdo (eje negro) y las concentraciones de aerosoles orgánicos (OA) en el eje derecho (eje verde) para facilitar la lectura. Los ciclos diarios se expresan en UTC.

### 4.3. Especiación de PM en tiempo real de elementos traza y metales

Se han recopilado conjuntos de datos de elementos traza de alta resolución temporal obtenidos mediante equipos *Xact 625i* en toda Europa. Los datos han sido proporcionados por redes de monitorización de la CA (RVCA) e institutos de investigación individuales que participan en el grupo de trabajo ROXI. Esta colección consta de conjuntos de datos de 17 *Xact* desplegados en múltiples emplazamientos europeos entre 2018 y 2023. Los conjuntos de datos incluyen mediciones de entre 25 y 40 elementos realizadas con un sistema automatizado de entrada alternativo que alternaba entre muestras de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, o con entradas únicas de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>. Estos emplazamientos se han clasificado según las diferentes tipologías de entornos: 10 UB, 3 IND, 1 TR, 1 rural y 1 RB. Se podría obtener información importante analizando estos datos de medición de elementos existentes en emplazamientos urbanos europeos, y en particular comparando los niveles de concentración, la estacionalidad y las variaciones diarias de estas concentraciones en toda Europa. Esta visión general es un trabajo actualmente en curso que se presentará en un futuro artículo específico sobre este tema y, por lo tanto, no se incluirá en el presente documento.

## 5. RECOMENDACIONES Y CONCLUSIONES

### 5.1. Recomendaciones para las mediciones, control de calidad y gestión de datos

#### 5.1.1. Especiación de PM en laboratorio

##### 5.1.1.1. Mediciones en laboratorio de los componentes del PM

La NDECA (CEU, 2024) exige o recomienda el análisis de componentes específicos de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, como metales (As, Cd, Ni, Pb), PAHs, levoglucosano, EC, OC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup>. El objetivo de esta caracterización química completa es *“evaluar la posible contribución del transporte de contaminantes a larga distancia, respaldar el análisis de contribución de fuentes y comprensión de contaminantes específicos como las partículas en suspensión (CEU, 2024)”*.

Para garantizar que la información recopilada sobre la especiación de PM sea comparable y suficientemente representativa en toda la UE, es importante utilizar técnicas de medición estandarizadas y criterios comunes para la evaluación de la CA ambiente. Para ello, la NDECA incluye protocolos estándar de muestreo y análisis, incluidos los criterios de gestión y control de calidad, que deben seguirse:

- La norma EN12341:2023 establece el procedimiento para la determinación de la concentración másica de PM<sub>10</sub> o PM<sub>2.5</sub> en partículas en suspensión.
- La norma EN14902:2005 describe el método estándar para la medición de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM<sub>10</sub> de partículas en suspensión.
- La norma EN15549:2008 estandariza el método para la medición de la concentración de benzo[a]pireno en la fracción PM<sub>10</sub> de partículas en suspensión.
- La norma EN16913:2017 describe el método estándar para la medición de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup> en PM<sub>2.5</sub> depositadas en filtros.
- La norma EN16909:2017 es el estándar europeo para la medición de EC y OC en PM<sub>2.5</sub> recolectado en filtros.

Las normas mencionadas no cubren todos los componentes de interés para una caracterización exhaustiva de las partículas en suspensión. La medición de componentes inorgánicos y orgánicos adicionales de PM podría ser necesaria para una gestión avanzada de la calidad del aire, incluyendo la distribución de fuentes para planes de acción rentables, análisis epidemiológicos y toxicológicos para identificar los componentes de PM más dañinos y sus fuentes, e información relevante para el clima sobre PM, entre otros.

Por ejemplo, los estudios de contribución de fuentes también requieren la medición de metales específicos, como Al, Ca, Fe, V, Sb, Sn y Zn, como trazadores de la resuspensión de partículas del suelo y de diferentes fuentes industriales, de tráfico y de combustión. También requieren la medición de moléculas orgánicas (p. ej., PAH y azúcares) como trazadores de la quema de biomasa, además de las especies enumeradas en la NDECA (Amato et al., 2024). Esto permite identificar la mayoría de los contribuyentes principales al PM en Europa. Para determinar fuentes más específicas, también puede ser necesario medir MSA, oxalato y alcoholes polihídricos, entre otros.

Según las normas mencionadas, la determinación de estos componentes debe realizarse tras la recogida de PM utilizando muestreadores de PM<sub>10</sub> y/o PM<sub>2.5</sub> que cumplan los requisitos de la norma EN12341:2023, es decir, utilizando un volumen reducido (2.3 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>). Esto limita la masa de PM recogida y dificulta la realización de todos los análisis necesarios en un único filtro si se requieren análisis de componentes de PM no regulados de interés. El uso de dos o tres muestreadores de bajo volumen, con diferentes filtros según la técnica analítica que se utilice posteriormente, permitiría una caracterización química completa de cada fracción de PM. Sin embargo, se puede considerar el uso de muestreadores de alto volumen (≥30 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>) y filtros adecuados para una caracterización

química completa de PM, siempre que se pueda demostrar la equivalencia con la norma europea EN12341:2023.

La norma EN16909:2017 estandariza la medición del EC y OC en suspensión en PM<sub>2,5</sub> depositados en filtros. El CEN WG35 está evaluando la posibilidad de extender esta norma a la determinación de EC y OC en PM<sub>10</sub> ambiente y ha propuesto una guía para comprobar la equivalencia de los métodos automatizados en tiempo (prácticamente) real utilizados para medir OC y EC con la norma europea EN16909:2017. ACTRIS exige seguir la norma CEN y proporciona recomendaciones adicionales a la norma EN16909 (<https://www.actris-ecac.eu/actris-gaw-recommendation-documents.html>).

Las concentraciones de elementos mayoritarios y traza en el PM pueden determinarse mediante métodos de rayos X (como XRF y PIXE) o mediante técnicas basadas en espectrometría atómica (ICP-MS e ICP-OES).

- XRF presenta límites de detección (LD) y límites de cuantificación (LC) relativamente altos para trazadores de interés en estudios de contribución de fuentes como As, Cd, Sb, Se y Sn entre otros. PIXE tiene LD más bajos que XRF, pero requiere instrumentación más compleja, lo que hace esta técnica más cara y difícil de usar rutinariamente.
- ICP-MS y ICP-OES requieren digestión ácida, son más costosos y requieren más tiempo, pero los LD son muy buenos para más de 50 elementos. El protocolo de digestión ácida recomendado en la norma EN14902:2005 no permite la digestión completa de compuestos que contienen silicatos ni óxidos específicos y, por lo tanto, no permite cuantificar trazadores de fuentes específicas como los gases de escape de vehículos, el polvo de rodadura y el polvo del desierto. Para este propósito, se recomienda realizar una digestión ácida completa con una mezcla de HF:HNO<sub>3</sub>:HClO<sub>4</sub>.

Para el análisis de componentes orgánicos del PM, actualmente no existe una metodología normalizada general. Solo existe para PAHs y, más específicamente, para benzo[a]pireno (EN15549:2008). Dentro de ACTRIS, se ha creado el Centro de Calibración de Trazadores Orgánicos y Componentes de Aerosoles (OGTAC-CC) para apoyar y facilitar la determinación de las concentraciones máxicas de trazadores orgánicos particulados, como una variable adicional *in situ* de aerosoles químicos. ACTRIS OGTAC-CC y RI-URBANS están desarrollando requisitos técnicos y directrices de medición como base para desarrollar procedimientos operativos estándar (SOP) para diferentes grupos de compuestos marcadores orgánicos. En cualquier caso, este documento incluye una revisión de las metodologías existentes y las estrategias propuestas para aquellos marcadores orgánicos que carecen de metodologías de referencia, incluidos los marcadores de aerosoles

orgánicos primarios (PAH, monosacáridos anhidros y sacáridos) y los marcadores de aerosoles orgánicos secundarios.

#### 5.1.1.2. *Gestión de datos*

Según la legislación de la UE, los Estados miembros están obligados a enviar los datos al Portal Europeo de Calidad del Aire (EAQP, por sus siglas en inglés), gestionado por la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA, por sus siglas en inglés). Sin embargo, se necesita cierta orientación sobre cómo realizar la gestión de datos localmente dentro de las RVACs y será proporcionada por la EEA. Además, es necesario aclarar cuál será la situación para las mediciones en las superestaciones dentro de la NDECA ¿Los Estados miembros necesitan enviar los datos al EAQP desde la EEA como es el caso para otros contaminantes atmosféricos? Probablemente, esta última será la opción elegida para la especiación del PM. Si este es el caso, se recomienda al EAQP seguir la gestión de datos y las plantillas de los protocolos EBAS, que fueron establecidos por EBAS en colaboración con las infraestructuras EMEP y ACTRIS.

### 5.1.2. **Especiación de PM en tiempo real**

La especiación de PM en tiempo real con una resolución <1 h puede ser de gran interés para obtener información que permita evaluar decisiones políticas a corto plazo, por ejemplo, durante episodios de contaminación.

#### 5.1.2.1. *Mediciones de componentes de PM no refractarios (NR)*

El Monitor de Especiación Química de Aerosoles (ACSM, *Aerodyne Research Inc.*) es el equipo más utilizado para la medición de componentes NR-PM<sub>1</sub> (o PM<sub>2.5</sub>). Proporciona la concentración ambiental de las siguientes especies NR: OA, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> con una resolución temporal de aproximadamente de 15 a 30 min, según el modelo de ACSM. Las fuentes de OA se identifican aplicando el modelo receptor de factorización matricial positiva (PMF, por sus siglas en inglés) a los espectros de masas orgánicos.

No existen normas CEN disponibles para estos métodos de medición en tiempo real. Las recomendaciones se enumeran en la Sección 3.2.2. Las directrices detalladas sobre el funcionamiento y el mantenimiento del equipo, así como sobre el tratamiento de datos, han sido elaboradas por la Acción COST-COLOSSAL y por ACTRIS-ERIC y están disponibles en el sitio web de ACTRIS-ECAC (COST-COLOSSAL, 2021 y COST-COLOSSAL/ACTRIS, 2022).

El funcionamiento de los ACSM implica el uso de diferentes programas para el Q-ACSM (ACSM DAQ + ACSM local, ACSM *Pumps Stats* y *Dryer Stats*, para la adquisición y conservación de datos del ACSM, respectivamente), y para el ToF-ACSM (*Acquility* y *Tofware 3* para la adquisición y conservación de datos, respectivamente). La correcta configuración del software de adquisición del ACSM es necesaria para garantizar el correcto funcionamiento del equipo.

Las operaciones de mantenimiento y control de calidad son complejas y deben ser realizadas por personal capacitado. La calibración del ACSM debe realizarse cada 3-6 meses y cada vez que se reubique el instrumento para garantizar su correcto funcionamiento.

Se espera que todos los equipos participen en las intercomparaciones anuales de ACTRIS en el Centro de Calibración de Monitores Químicos de Aerosoles (ACMCC, Gif-sur-Yvette) al menos cada tres años. En estas intercomparaciones, los ACSM de todos los participantes se calibran y operan en las mismas condiciones que durante el muestreo, lo que permite obtener información representativa sobre el rendimiento instrumental.

#### 5.1.2.2. *Determinación de elementos traza y metales*

El equipo comercial más común que proporciona mediciones continuas y casi en tiempo real de la concentración de metales y elementos traza es el monitor ambiental de metales *Xact 625i*, desarrollado por *Cooper Environmental Services (Sailbri Cooper Inc., Tigard, OR, EE. UU.)*. Existen otros instrumentos, como el analizador en tiempo real de metales pesados atmosféricos EHM-X100 (*Skyray Instrument Ltd., China*) o el monitor de partículas con XRF PX-375 (*Horiba Ltd., Japón*), aunque éstos últimos se utilizan menos en Europa.

El equipo *Xact* se ha implementado en varias estaciones de monitoreo en Europa y mide simultáneamente hasta 67 elementos con un número atómico comprendido entre el Al y el U. La medición se basa en un muestreo con filtro-cinta de carrete a carrete, seguido de un análisis no destructivo por XRF de los elementos presentes en el depósito de PM resultante.

Basado en los resultados del Grupo de Trabajo ROXI, el ST3 de RI-URBANS sobre especiación de PM proporciona una guía detallada para la garantía y el control de calidad (GC/CC), el tratamiento de datos y la generación de informes sobre datos e incertidumbres de *Xact*. Para garantizar una buena calidad de las mediciones, de las operaciones de comprobación y de mantenimiento, así como del control y la validación de datos, se deben seguir cuidadosamente las recomendaciones de la sección

3.2.3. Además, el usuario debe consultar los manuales específicos de los fabricantes de equipos que se listan en la sección 3.2.1.

A este documento le seguirá un SOP bien desarrollado y de recomendaciones armonizadas para la contribución de fuentes basadas en los conjuntos de datos de elementos traza medidos en tiempo real existentes y recopilados en toda Europa.

### 5.1.3. Gestión de datos

Según la legislación de la UE, los Estados miembros están obligados a enviar los datos al Portal Europeo de Calidad del Aire (EAQP), gestionado por la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA). Sin embargo, se necesita orientación sobre cómo gestionar los datos localmente dentro de RVCAs, que será proporcionada por la EEA. Asimismo, es necesario aclarar cuál será la situación de las mediciones en las superestaciones dentro del NDECA. ¿Deben los Estados miembros enviar los datos al EAQP desde la EEA, como ocurre con otros contaminantes atmosféricos? Probablemente, esta última opción sea la elegida para la especiación de PM. En tal caso, se recomienda al EAQP que siga la gestión de datos y las plantillas de los protocolos EBAS. El EAQP deberá desarrollar protocolos y plantillas para el envío de datos sobre componentes de PM. Por el momento, estos requisitos se refieren a datos diarios. En este caso, también se incluyen mediciones avanzadas con resolución horaria.

En este documento, informamos sobre las directrices para los protocolos de gestión de datos implementados por ACTRIS en EBAS para estas mediciones avanzadas, que en algunos casos permiten recopilar datos con resolución horaria, además de los diarios.

El flujo de datos habitual en ACTRIS consiste en el envío anual de datos a la base de datos EBAS-NILU (EBAS-NILU, <https://ebas.nilu.no/delivery/>). Los protocolos EBAS han sido establecidos por EBAS en colaboración con las infraestructuras de EMEP y ACTRIS.

La mayoría de los conjuntos de datos sobre especiación de PM recopilados en RI-URBANS no son de libre acceso a través del repositorio de datos de EBAS. Un esfuerzo para homogeneizar y compartir datos en formato abierto sería beneficioso para un mejor apoyo a las políticas de calidad del aire.

Para los datos ACSM, se ha desarrollado una herramienta integral denominada ACMCC\_Export (Jean-Eudes Petit, del CEA/LSCE), compatible tanto con Q-ACSM como con ToF-ACSM.

Actualmente no existe un protocolo específico para el envío de datos *Xact* a bases de datos de archivos europeos como EBAS. La reciente integración del grupo ROXI en ACTRIS como un grupo de

trabajo dedicado, podría suponer el futuro desarrollo de una herramienta de exportación para mostrar las concentraciones elementales de PM e incertidumbres a EBAS en el formato solicitado.

## 5.2. Principales observaciones sobre la especiación de PM en estaciones europeas situadas en entornos urbanos.

### 5.2.1. Especiación de PM en laboratorio

- **Número limitado de estaciones, principalmente del sur de Europa:** existe una falta de datos sobre la composición química de PM de Europa central y septentrional. Esto dificulta el estudio de la variabilidad espacial y temporal de los niveles, la composición y las fuentes de PM en toda Europa. En la presente revisión se han incluido solo unas pocas estaciones de monitoreo del sur de Europa, lo que podría afectar a la exhaustividad de los resultados para esta región.

- **Existen métodos de referencia para la mayoría de los principales componentes** de PM que deben seguirse al especiar las muestras de PM.

- **Falta de armonización en las mediciones de elementos traza distintos de As, Cd, Ni y Pb:** para la mayoría de los elementos traza existe una falta significativa de armonización en las técnicas de medición y la presentación de datos entre los diferentes países y estaciones, lo que podría afectar a la comparabilidad y la consistencia de los datos.

- **Disponibilidad de los datos:** No todos los conjuntos de datos son de libre acceso, lo que dificulta un posterior análisis independiente y la validación por parte de la comunidad científica en general.

- **Elementos traza:**

- Los elementos traza más abundantes en PM<sub>10</sub> fueron Zn, Ti y Cu.
- Las concentraciones medias de As, Pb, Cd y Ni cumplían con los estándares de calidad del aire de la UE de 6, 500, 5 y 20 ng m<sup>-3</sup>, respectivamente.
- El Cr y el Ni, sustancias carcinogénicas, representan el 3 % y el 2 %, respectivamente, de las concentraciones totales de todos los elementos traza.

### 5.2.2. Especiación en tiempo real

#### *Equipos y gestión de datos*

- El número de centros en Europa que miden NR-PM<sub>1</sub> en tiempo real mediante ACSM y AMS es reducido. Se han recopilado datos de 35 centros (26 UB, 5 SU, 3 TR y 1 RB). De los 35 conjuntos de datos 28 contenían más de un año de datos dado que se incluyeron varios conjuntos de datos procedentes de campañas más cortas, especialmente aquellos que utilizan la instrumentación AMS.

- No todas las estaciones han proporcionado comparaciones con mediciones realizadas en el mismo lugar, lo que implica que los procedimientos de GC/CC no están garantizados para todas las estaciones.
- No todos los conjuntos de datos presentados son de libre acceso. Un esfuerzo para homogeneizar y compartir datos en formato de libre acceso sería beneficioso para un mejor apoyo a las políticas de calidad del aire.

### *Concentraciones de NR-PM<sub>1</sub>*

- La concentración media de NR-PM<sub>1</sub> en Europa para los conjuntos de datos recopilados es de 10.7 ±6.9 µg m<sup>-3</sup> y presenta una gran heterogeneidad espacial. El conjunto de datos de Granada (estación de fondo urbano) presenta las concentraciones más elevadas, con una concentración promedio de NR-PM<sub>1</sub> de 36 µg/m<sup>3</sup>.
- La concentración másica de NR-PM<sub>1</sub> no depende claramente del tipo de estación, salvo por el hecho de que las estaciones de fondo regionales presentan las concentraciones más bajas. Las concentraciones en estaciones urbanas, suburbanas o de tráfico no son homogéneas y parecen ser muy sensibles a las condiciones meteorológicas y a los patrones de emisión específicos de la estación.
- El OA es generalmente el componente principal de NR-PM<sub>1</sub>. Las estaciones del sur, especialmente aquellas cerca de la costa mediterránea, presentan mayores concentraciones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.
- Dependiendo de la composición inorgánica relativa de los compuestos de NR-PM<sub>1</sub>, se pueden diferenciar varios grupos de estaciones: i) con predominio de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, normalmente con gran influencia del tráfico; ii) con predominio de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, generalmente caracterizados por la influencia del mar y/o el transporte marítimo; iii) estaciones intermedias entre i y ii; iv) altas concentraciones de Cl<sup>-</sup> en Cracovia, probablemente relacionadas con la quema de carbón.
- La variabilidad estacional de NR-PM<sub>1</sub> y sus compuestos depende de la clasificación anterior. Las estaciones con alta concentración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> son más propensas a episodios invernales de alta contaminación, mientras que las concentraciones estivales suelen ser mayores en las estaciones con alta concentración de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.
- Los ciclos diarios difieren según el tipo de estación. Las concentraciones de OA, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> muestran ciclos acordes con la intensidad del tráfico, especialmente en las estaciones de tráfico y urbanas, mientras que no se observa una variación diaria clara en las estaciones de fondo rural. Las concentraciones de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y Cl<sup>-</sup> presentan un mínimo pronunciado y homogéneo en todos los tipos de estaciones en las horas centrales del día debido a la volatilización a temperaturas más elevadas.

## 6. REFERENCIAS

- Aerodyne, 2024. Technology Enhancing Science for the Environment; <https://aerodyne.com/>, (accessed 13.06.24).
- Alastuey, A., Querol, X., Aas, W., Lucarelli, F., Pérez, N., Moreno, T., Cavalli, F., Areskoug, ... & Yttri, K., 2016. Geochemistry of PM<sub>10</sub> over Europe during the EMEP intensive measurement periods in summer 2012 and winter 2013, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 10; <https://doi.org/10.5194/acp-16-6107-2016>.
- Alier, M., van Drooge, B. L., Dall'Osto, M., Querol, X., Grimalt, J. O., Tauler, R., 2013. Source apportionment of submicron organic aerosol at an urban background and a road site in Barcelona (Spain) during SAPUSS, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 10353–10371; <https://doi.org/10.5194/acp-13-10353-2013>.
- Allen, A.G., Nemitz, E., Shi, J.P., Harrison, R.M., Greenwood, J.C., 2001. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom, *Atmos. Environ.*, 35, 4581–4591; [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00190-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00190-X).
- Amato, F., Pandolfi, M., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., 2009. Spatial and chemical patterns of PM<sub>10</sub> in road dust deposited in urban environment, *Atmos. Environ.*, 43(9), 1650–1659; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.12.009>.
- Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Severi, ... & Querol, X., 2016. AIRUSE-LIFE+: A harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 3289–3309; <https://doi.org/10.5194/acp-16-3289-2016>.
- Amato, F., van Drooge, B.L., Jaffrezo, J.L., Favez, O., Colombi, C., Cuccia, E., Reche, C., ... & Querol, X., 2024. Aerosol source apportionment uncertainty linked to the choice of input chemical components, *Environ. Int.*, 184; <https://doi.org/10.1016/j.envint.2024.108441>.
- Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>, *Atmos. Environ.*, 34, 2063–2101; [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00460-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00460-4).
- Basagaña, X., Jacquemin, B., Karanasiou, A., Ostro, B., Querol, X., Agis, D., ... & Stafoggia M., 2015. Short-term effects of particulate matter constituents on daily hospitalizations and mortality in five South-European cities: Results from the MED-PARTICLES project, *Environ. Int.*, 75, 151-158; <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.11.011>.
- Bergmans, B., Cattaneo, A., Duarte, R. M. B. O., Gomes, J. F. P., Saraga, D., ... & Spinazz, A., 2022. Particulate matter indoors: a strategy to sample and monitor size-selective fractions, *Applied Spectros. Rev.*, 2022, 8, 675–704; <https://doi.org/10.1080/05704928.2022.2088554>.
- Brown, R.J.C., Beccacesi, S., Butterfield, D.M., Quincey, P.G., Harris, P.M., ... & Karanasiou, A., 2017. Standardisation of a European measurement method for organic carbon and elemental carbon in ambient air: results of the field trial campaign and the determination of a measurement uncertainty and working range, *Environ. Sci. Proces. Imp.*, 19, 10, 1249–1259; <https://doi.org/10.1039/c7em00261k>.
- Brulfert, G., Chemel, C., Chaxel, E., Chollet, J., Jouve, B., Villard, H., 2006. Assessment of 2010 air quality in two Alpine valleys from modelling: Weather type and emission scenarios, *Atmos. Environ.*, 40, 7893-7907; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.07.021>.

- Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Jimenez, J. L., Allan, J. D., Alfarra, M. R., ... & Worsnop, D. R., 2007. Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer, In *Mass Spect. Rev.*, 26, 2, 185–222; <https://doi.org/10.1002/mas.20115>.
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., Putaud, J., 2010. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, *Atmos. Meas. Tech.*, 79-89; <https://doi.org/10.5194/amt-3-79-2010>.
- CEN/TS 16645:2014, 2014. (Technical Specification) Ambient air - Method for the measurement of benz[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, dibenz[a,h]anthracene, indeno[1,2,3- cd]pyrene and benzo[ghi]perylene.
- CEN/TS 18044:2024, 2024. Ambient air - Determination of the concentration of levoglucosan - Chromatographic method, CEN, Brussels.
- CEU, 2024. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on ambient air quality and cleaner air for Europe (recast) 08/03/2024. Council of European Union; <https://data.consilium.europa.eu/doc/document/ST-7335-2024-INIT/en/pdf>.
- Charron, A., Polo-Rehn, L., Besombes, J., Golly, B., Buisson, C., Chanut, H., ... & Jaffrezo, J., 2019. Identification and quantification of particulate tracers of exhaust and non-exhaust vehicle emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 5187-5207; <https://doi.org/10.5194/acp-19-5187-2019>.
- Chen, G., Canonaco, F., Tobler, A., Aas, W., Alastuey, A., Allan, J., ... & Prévôt, A. S. H., 2022. European aerosol phenomenology – 8: Harmonised source apportionment of organic aerosol using 22 Year-long ACSM/AMS datasets, *Environ. Int.*, 166, 107325; <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2022.107325>.
- Cheng, X., Huang, Y., Zhang, S., Ni, S., Long, Z., 2018. Characteristics, sources, and health risk assessment of trace elements in PM<sub>10</sub> at an urban site in Chengdu, Southwest China, *Aerosol Air Qual. Res.*, 18, 357-370; <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.03.0112>.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., ... & P., 2004. Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene, *Science (1979)* 303, 1173–1176; <https://doi.org/10.1126/science.1092805>.
- Claeys, M., Szmigielski, R., Kourtchev, I., der Veken, P., Vermeylen, R., .... & Edney, E.O., 2007. Hydroxycarboxylic acids: Markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of  $\alpha$ -pinene, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 1628–1634; <https://doi.org/10.1021/es0620181>
- Claeys, M., Maenhaut, W., 2021. Secondary organic aerosol formation from isoprene: Selected research, historic account and state of the art, *Atmosph. (Basel)* 12; <https://doi.org/10.3390/atmos12060728>.
- COST COLOSSAL, 2019. COST Action CA16109 COLOSSAL Chemical On-Line cOmposition and Source Apportionment of fine aerosol, Working Group 1, Guidelines for comparison of ACSM measurement with co-located external data. Deliverable 1.2, Released in December 2019; <http://www.actris-ecac.eu/pmc-non-refractory-organics-and-inorganics.html>.
- COST-COLOSSAL 2021. Quadrupole Aerosol Chemical Speciation Monitor (Q-ACSM) Standard Operating Procedure [WWW Document]; <http://www.actris-ecac.eu/pmc-non-refractory-organics-and-inorganics.html>, Version May 21 (accessed 27.09.22).
- COST-COLOSSAL/ACTRIS 2022. TOF- ACSM Standard Operating Procedures [WWW Document]; <http://www.actris-ecac.eu/pmc-non-refractory-organics-and-inorganics.html>, Version March 22 (accessed 27.09.22).

- Dimitriou, K., Kassomenos, P., 2017. Airborne heavy metals in two cities of North Rhine Westphalia—Performing inhalation cancer risk assessment in terms of atmospheric circulation, *Chemosp.*, 186, 78-87; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.138>.
- Duarte, R. M. B. O., Gomes, J. F. P., Querol, X., Cattaneo, A., Bergmans, B., .... & Villanueva, F., 2022. Advanced instrumental approaches for chemical characterization of indoor particulate matter, *Applied Spectros. Rev.*, 57(8), 705–745; <https://doi.org/10.1080/05704928.2021.2018596>.
- EBAS, 2024. Ebas Home; <https://ebas.nilu.no/data-access/>, (accessed May 2024)
- EEA, 2018. EEA Air Quality Statistics; <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/dashboards/air-quality-statistics>.
- EEA, 2022. Managing air quality in Europe; <https://www.eea.europa.eu/publications/managing-air-quality-in-europe>.
- EEA, 2023a. Europe’s air quality status 2023 Briefing no. 05/2023; <https://www.eea.europa.eu/publications/europes-air-quality-status-2023>.
- EEA, 2023b. EEA European Union Emission Inventory Report 1990–2021 Report No 4/2023; <https://www.eea.europa.eu/publications/european-union-emissions-inventory-report-1990-2021>.
- EN12341:2014. European Committee for Standardization (CEN), Ambient air - Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM10 or PM2,5 mass concentration of suspended particulate matter, CEN, Brussels.
- EN12341:2023 ‘Ambient Air — Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM10 or PM2.5 mass concentration of suspended particulate matter’, CEN, Brussels.
- EN14902:2005; European Committee for Standardization (CEN), Ambient air quality - Standard method for the measurement of Pb, Cd, As and Ni in the PM10 fraction of suspended particulate matter, CEN, Brussels.
- EN15549:2008, 2008. Air quality. Standard method for the measurement of the concentration of benzo[a]pyrene in ambient air, CEN, Brussels.
- EN16909:2017. European Committee for Standardisation (CEN), Ambient Air Measurement of Elemental Carbon (EC) and Organic Carbon (OC) Collected on Filters, CEN, Brussels.
- EN16913:2017 ‘Ambient air - Standard method for measurement of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> in PM2.5 as deposited on filters’, CEN, Brussels.
- EN 15980:2011, 2011. Determination of the deposition of benz[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenz[a,h]anthracene and indeno[1,2,3-cd]pyrene, CEN, Brussels.
- EPA TO-13A, 1999. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air.
- EU, 2004. Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air, *Off. J. Eur. Com.*, 26:2005; <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2004/107/oj>.
- EU, 2008. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe, *Off. J. EU*; <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/50/oj>.
- Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., de la Rosa, J., Sánchez De La Campa, ... & Nava, S., 2012. Ultrafine particle and fine trace metal (As, Cd, Cu, Pb and Zn) pollution episodes induced by

- industrial emissions in Huelva, SW Spain, *Atmos. Environ.*, 61, 507–517; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.08.003>.
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2004. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Wood Types Grown in the Midwestern and Western United States. *Environ. Eng. Scie.*, 21, 387–409; <https://doi.org/10.1089/109287504323067021>.
- Flores, R.M., Mertoğlu, E., Özdemir, H., Akkoyunlu, B.O., Demir, G., Ünal, A., Tayanç, M., 2020. A high-time resolution study of PM<sub>2.5</sub>, organic carbon, and elemental carbon at an urban traffic site in Istanbul, *Atmos. Environ.*, 223, 117241; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117241>.
- Font, A., de Hoogh, K., Leal-Sanchez, M., Ashworth, D.C., Brown, R.J., Hansell, A.L., Fuller, G.W., 2015. Using metal ratios to detect emissions from municipal waste incinerators in ambient air pollution data, *Atmos. Environ.*, 113, 177–186; <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2015.05.002>.
- Fontal, M., van Drooge, B.L., López, J.F., Fernández, P., Grimalt, J.O., 2015. Broad spectrum analysis of polar and apolar organic compounds in submicron atmospheric particles, *J. Chromatogr. A* 1404, 28–38; <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.05.042>.
- Fröhlich, R., Cubison, M. J., Slowik, J. G., Bukowiecki, N., Prévôt, A.S.H., ... & Jayne, J. T., 2013. The ToF-ACSM: A portable aerosol chemical speciation monitor with TOFMS detection, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 11, 3225–3241; <https://doi.org/10.5194/amt-6-3225-2013>.
- Furger, M., Minguillón, M.C., Yadav, V., Slowik, J.G., Hüglin, C., ... & Prévôt, A.S.H., 2017. Elemental composition of ambient aerosols measured with high temporal resolution using an online XRF spectrometer, *Atmos. Meas. Tech.*, 10, 2061–2076; <https://doi.org/10.5194/amt-10-2061-2017>.
- Furger, M., Rai, P., Slowik, J.G., Cao, J., Visser, S., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2020. Automated alternating sampling of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> with an online XRF spectrometer, *Atmos. Environ.: X* 5, 100065; <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2020.100065>.
- Galarneau, E., 2008. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: implications for source apportionment, *Atmos. Environ.*, 42, 8139–8149; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.025>.
- Gao, Y., Nelson, E.D., Field, M.P., Ding, Q., Li, H., Sherrell, R.M., Gigliotti, C.L., ... & Eisenreich, S.J., 2002. Characterization of atmospheric trace elements on PM<sub>2.5</sub> particulate matter over the New York–New Jersey harbor estuary, *Atmos. Environ.*, 36, 1077–1086; [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00381-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00381-8).
- Hallquist, M., Wenger, J.C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, ... & Wildt, J., , 2009. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5155–5236; <https://doi.org/10.5194/acp-9-5155-2009>.
- Harrison, R. M., Pio, C. A, 1983. Size-differentiated composition of inorganic atmospheric aerosols of both marine and polluted continental origin, *Atmos. Environ.*, (1967), 17(9), 1733–1738; [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(83\)90180-4](https://doi.org/10.1016/0004-6981(83)90180-4).
- Harrison, R.M., Allan, J., Carruthers, D., Heal, M.R., Lewis, A.C., Marner, B., Murrells, T., Williams, A., 2021. Non-exhaust vehicle emissions of particulate matter and VOC from road traffic: A review, *Atmos. Environ.*, 262, 118592; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118592>.
- Heald, C.L., Kroll, J.H., Jimenez, J.L., Docherty, K.S., Decarlo, P.F., Aiken, A.C., ... & Artaxo, P., 2010. A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 37; <https://doi.org/10.1029/2010GL042737>.

- Hopke, P.K., Querol, X., 2022. Is Improved Vehicular NO<sub>x</sub> Control Leading to Increased Urban NH<sub>3</sub> Emissions?, *Environ. Sci. Technol.*, 56, 11926-11927; <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c04996>.
- In 't Veld, M., Alastuey, A., Pandolfi, M., Amato, F., Pérez, N., Reche, C., ... & Querol, X., 2021. Compositional changes of PM<sub>2.5</sub> in NE Spain during 2009–2018: A trend analysis of the chemical composition and source apportionment, *Sci. Total Environ.*, 795; <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148728>.
- IPCC, 2021: *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2391 pp; <https://doi.org/10.1017/9781009157896>.
- ISO 12884:2000, 2000. Ambient air — Determination of total (gas and particle-phase) polycyclic aromatic hydrocarbons — Collection on sorbent-backed filters with gas chromatographic/mass spectrometric analyses.
- ISO 16362:2005, 2005. Ambient air — Determination of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons by high performance liquid chromatography.
- Jaén, C., Villasclaras, P., Fernández, P., Grimalt, J.O., Udina, M., Bedia, C., van Drooge, B.L., 2021. Source apportionment and toxicity of PM in urban, sub-urban, and rural air quality network stations in Catalonia, *Atmosp. (Basel)*, 12, 744; <https://doi.org/10.3390/atmos12060744>.
- Jandacka, D., Durcanska, D., Bujdos, M., 2017. The contribution of road traffic to particulate matter and metals in air pollution in the vicinity of an urban road, *Trans. Res. Part D: Trans. and Environ.*, 50, 397-408; <https://doi.org/10.1016/j.trd.2016.11.024>.
- Jena, S., Singh, G., 2017. Human health risk assessment of airborne trace elements in Dhanbad, India, *Atmos. Pollut. Res.*, 8, 490-502; <https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.12.003>.
- Jiang, N., Liu, X., Wang, S., Yu, X., Yin, S., Duan, S., Wang, S., Zhang, R., Li, S., 2019. Pollution characterization, source identification, and health risks of atmospheric-particle-bound heavy metals in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> at multiple sites in an emerging megacity in the central region of China, *Aerosol Air Qual. Res.*, 19, 247-271; <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.07.0275>.
- Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., ... & Worsnop, D. R., 2009. Evolution of organic aerosols in the atmosphere, *Science (New York, N.Y.)*, 326(5959), 1525–1529; <https://doi.org/10.1126/science.1180353>.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., ... & Wilson, J., 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053–1123; <https://doi.org/10.5194/acp-5-1053-2005>.
- Karanasiou, A., Minguillón, M.C., Viana, M., Alastuey, A., Putaud, J.P., ... & Kuhlbusch, T.A.J., 2015. Thermal-optical analysis for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in ambient air a literature review, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, 8, 9649–9712; <https://doi.org/10.5194/amtd-8-9649-2015>.
- Koc, I., Cobanoglu, H., Canturk, U., Key, K., Kulac, S., Sevik, H., 2024. Change of Cr concentration from past to present in areas with elevated air pollution, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 21, 2059–2070; <https://doi.org/10.1007/s13762-023-05239-3>.
- Kubátová, A., Vermeylen, R., Claeys, M., Cafmeyer, J., Maenhaut, W., Roberts, G., Artaxo, P., 2000. Carbonaceous aerosol characterization in the Amazon basin, Brazil: novel dicarboxylic acids and related compounds, *Atmos. Environ.*, 34, 5037–5051; [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00320-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00320-4).

- Lawal, A.S., Guan, X., Liu, C., Henneman, L.R., Vasilakos, P., Bhogineni, V., ... & Russell, A.G., 2018. Linked response of aerosol acidity and ammonia to SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> emissions reductions in the United States, *Environ. Sci. Technol.*, 52, 9861-9873; <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00711>.
- Lide, D.R., 2005. Abundance of elements in the Earth's Crust and in the sea, in: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2006, David R. Lide, ed., Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2006.
- Liu, X., Hadiatullah, H., Zhang, X., Trechera, P., Savadkoobi, M., Garcia-Marlès, M., ... & Salma, I., 2023. Ambient air particulate total lung deposited surface area (LDSA) levels in urban Europe, *Sci. Total. Environ.*, 165466; <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165466>.
- Liu, X., Zhang, X., Wang, T., Jin, B., Wu, L., Lara, R., Monge, M., Reche, C., ... & Querol, X., 2024. PM<sub>10</sub>-bound trace elements in pan-European urban atmosphere, *Environ. Res.*, 119630; <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119630>.
- Malm, W. C., Schichtel, B. A., & Pitchford, M. L., 2011. Uncertainties in PM<sub>2.5</sub> gravimetric and speciation measurements and what we can learn from them, *JA&WMA*, special Xi'an issue, 61, 1131-1149; <https://doi.org/doi:10.1080/10473289.2001.603998>.
- Malm, W. C., Schichtel, B. A., Hand, J.L., Prenni, A. J., 2020. Implications of organic mass to carbon ratios increasing over time in the rural United States, *J. Geophys. Res.: Atmosp.*, 125, e2019JD031480; <https://doi.org/10.1029/2019JD031480>.
- Manders, A., Schaap, M., Querol, X., Albert, M., Vercauteren, J., Kuhlbusch, T., Hoogerbrugge, R., 2010. Sea salt concentrations across the European continent, *Atmos. Environ.*, 44, 2434-2442; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.03.028>.
- Manousakas, M., Furger, M., Daellenbach, K.R., Canonaco, F., Chen, G., ... & Prevot, A.S.H., 2022. Source identification of the elemental fraction of particulate matter using size segregated, highly time-resolved data and an optimized source apportionment approach, *Atmos. Environ.: X* 14, 100165; <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2022.100165>.
- Marcazzan, G.M., Vaccaro, S., Valli, G., Vecchi, R., 2001. Characterisation of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particulate matter in the ambient air of Milan (Italy), *Atmos. Environ.*, 35, 4639-4650; [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00124-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00124-8).
- Medeiros, P.M., Simoneit, B.R.T., 2007. Analysis of sugars in environmental samples by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1141, 271-278; <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.12.017>.
- Mészáros, E., 1993. *Global and Regional Changes in Atmospheric Composition*, CRC Press 1st edition, ISBN-13:978-0873716628, 192 pp.
- Middlebrook, A. M., Bahreini, R., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., 2012. Evaluation of composition-dependent collection efficiencies for the aerodyne aerosol mass spectrometer using field data, *Aerosol Sci. Technol.*, 46(3), 258-271; <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.620041>.
- Mihajlidi-Zelić, A., Deršek-Timotić, I., Relić, D., Popović, A., Đorđević, D., 2006. Contribution of marine and continental aerosols to the content of major ions in the precipitation of the central Mediterranean, *Sci. Total. Environ.*, 370, 441-451; <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.07.017>.
- Moreno, T., Querol, X., Castillo, S., Alastuey, A., Cuevas, E., Herrmann, L., ... & Gibbons, W., 2006. Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara-Sahel Dust Corridor, *Chemosp.*, 65(2), 261-270; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.052>.

- Ng, N.L., Herndon, S.C., Trimborn, A., Canagaratna, M.R., Croteau, P.L., ... & Jayne, J.T., 2011. An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol, *Aerosol Sci. Technol.*, 45(7), 780-794; <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.560211>.
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, *Nature*, 333, 333(6169), 134–139; <https://doi.org/10.1038/333134a0>.
- Palm, B.B., De Sá, S.S., Day, D.A., Campuzano-Jost, P., Hu, W., Seco, R., ... & Jimenez, J.L., 2018. Secondary organic aerosol formation from ambient air in an oxidation flow reactor in central Amazonia, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 467–493; <https://doi.org/10.5194/acp-18-467-2018>.
- Pant, P., Harrison, R.M., 2013. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review, *Atmos. Environ.*, 77, 78-97; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.028>.
- Parviainen, A., Casares-Porcel, M., Marchesi, C., Garrido, C.J., 2019. Lichens as a spatial record of metal air pollution in the industrialized city of Huelva (SW Spain), *Environ. Pollut.*, 253, 918-929; <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.086>.
- Paulot, F., Wunch, D., Crounse, J.D., Toon, G.C., Millet, D.B., Decarlo, P.F., ... & Wennberg, P.O., 2011. Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1989–2013; <https://doi.org/10.5194/acp-11-1989-2011>.
- Pérez, N., Pey, J., Reche C., Cortés, J., Alastuey, A., Querol, X., 2016. Impact of harbour emissions on ambient PM10 and PM2.5 in Barcelona (Spain): Evidences of secondary aerosol formation within the urban area. *Sci. Total Environ.*, 15, 571, 237-550. <https://doi:10.1016/j.scitotenv.2016.07.025>
- Pokorná, P., Hovorka, J., Hopke, P.K., 2016. Elemental composition and source identification of very fine aerosol particles in a European air pollution hot-spot, *Atmos. Pollut. Res.*, 7, 671-679; <https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.03.001>.
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F., 1998. Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources, *J. Geophys. Res.* 103, 19045–19057; <https://doi.org/10.1029/98JD01212>.
- Prospero, J.M., Olmez, I., Ames, M., 2001. Al and Fe in PM 2.5 and PM 10 suspended particles in south-central Florida: The impact of the long-range transport of African mineral dust, *Wat., Air, and Soil Poll.*, 125, 291-317; <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1005277214288>.
- Putaud, J.P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., ... & Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology - 2: Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos. Environ.*, 38, 2579–2595; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.041>.
- Pyle, G.G., Swanson, S.M., Lehmkuhl, D.M., 2001. Toxicity of uranium mine-receiving waters to caged fathead minnows, *Pimephales promelas*, *Ecotoxicol. Environ.*, 48, 202-214; <https://doi.org/10.1006/eesa.2000.2016>.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, N., Puig, O., 2001. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona metropolitan area, Catalonia, Spain, *Atmos. Environ.*, 35, 6407-6419; [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00361-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00361-2).
- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C.R., Artiñano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., ... & Bruckmann, P., 2004. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities, *Atmos. Environ.*, 38, 6547-6555; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.037>.

- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., ... & Zabalza, J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain, *Atmos. Environ.*, 41, 7219-7231; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.05.022>.
- Quimbayo-Duarte, J., Chemel, C., Staquet, C., Troude, F., Arduini, G., 2021. Drivers of severe air pollution events in a deep valley during wintertime: A case study from the Arve river valley, France, *Atmos. Environ.*, 247, 118030; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118030>.
- Rodriguez-Espinosa, P.F., Flores-Rangel, R.M., Mugica-Alvarez, V., Morales-Garcia, S.S., 2017. Sources of trace metals in PM10 from a petrochemical industrial complex in Northern Mexico, *Air Quality, Atmos. & Health*, 10, 69-84; <https://doi.org/10.1007/s11869-016-0409-0>.
- Robinson, A.L., Donahue, N.M., Shrivastava, M.K., Weitkamp, E.A., Sage, A.M., ... & Pandis, S.N., 2007. Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging, *Science* (1979) 315, 1259–1262; <https://doi.org/10.1126/science.1133061>.
- Roy, D., Seo, Y., Kim, S., Oh, J., 2019. Human health risks assessment for airborne PM10-bound metals in Seoul, Korea, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 26, 24247-24261; <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05213-y>.
- Salma, I., Németh, Z., Weidinger, T., Maenhaut, W., Claeys, M., Molnár, M., ... & Bozóki, Z., 2017. Source apportionment of carbonaceous chemical species to fossil fuel combustion, biomass burning and biogenic emissions by a coupled radiocarbon–levoglucosan marker method, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 13767-13781; <https://doi.org/10.5194/acp-17-13767-2017>.
- Salma, I., Vasanits-Zsigrai, A., Machon, A., Varga, T., Major, I., Gergely, V., Molnár, M., 2020. Fossil fuel combustion, biomass burning and biogenic sources of fine carbonaceous aerosol in the Carpathian Basin, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 4295-4312; <https://doi.org/10.5194/acp-20-4295-2020>.
- Samaké, A., Jaffrezo, J.L., Favez, O., Weber, S., Jacob, V., Albinet, A., Riffault, V., ... & Uzu, G., 2019a. Polyols and glucose particulate species as tracers of primary biogenic organic aerosols at 28 French sites, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 3357–3374; <https://doi.org/10.5194/acp-19-3357-2019>.
- Samaké, A., Jaffrezo, J.L., Favez, O., Weber, S., Jacob, V., Canete, T., Albinet, A., ... & Uzu, G., 2019b. Arabitol, mannitol, and glucose as tracers of primary biogenic organic aerosol: The influence of environmental factors on ambient air concentrations and spatial distribution over France, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 11013–11030; <https://doi.org/10.5194/acp-19-11013-2019>.
- Schaap, M., Spindler, G., Schulz, M., Acker, K., Maenhaut, W., Berner A., et al., ... & ten Brink, H., 2004. Artefacts in the sampling of nitrate studied in the “INTERCOMP” campaigns of EUROTRAC-AEROSOL. *Atmos. Environ.*, 38, 38, 6487-6496. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.026>
- Schauer JJ, Lough GC, Shafer MM, Christensen WF, Arndt MF, DeMinter JT, Park J-S., 2006. Characterization of Metals Emitted from Motor Vehicles, Research Report 133, Health Effects Institute, Boston MA.
- Schauer, J.J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2007. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, *Atmos. Environ.*, 41, 241–259; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.069>.
- Scotto, F., Bacco, D., Lasagni, S., Trentini, A., Poluzzi, V., & Vecchi, R, 2021. A multi-year source apportionment of PM2. 5 at multiple sites in the southern Po Valley (Italy), *Atmos. Pollut. Res.*, 12(11), 101192; <https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.101192>.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2016. *Atmos. Chem. Phys.: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley, 3rd Edition, ISBN 978-1-118-94740-1, 1152 pp.

- Sicard, P., Agathokleous, E., De Marco, A., Paoletti, E., Calatayud, V., 2021. Urban population exposure to air pollution in Europe over the last decades, *Environ. Sci. Eur.*, 33; <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00450-2>.
- Squizzato, S., Masiol, M., Brunelli, A., Pistollato, S., Tarabotti, E., Rampazzo, G., Pavoni, B., 2013. Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol: a case study in the Po Valley (Italy), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 1927-1939; <https://doi.org/10.5194/acp-13-1927-2013>.
- Squizzato, S., Cazzaro, M., Innocente, E., Visin, F., Hopke, P.K., Rampazzo, G., 2017. Urban air quality in a mid-size city—PM<sub>2.5</sub> composition, sources and identification of impact areas: From local to long range contributions, *Atmos. Res.*, 186, 51-62; <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.11.011>.
- Srimuruganandam, B., Nagendra, S.S., 2012. Source characterization of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> mass using a chemical mass balance model at urban roadside, *Sci. Total. Environ.*, 433, 8-19; <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.082>.
- Srivastava, D., Vu, T. V., Tong, S., Shi, Z., Harrison, R.M., 2022. Formation of secondary organic aerosols from anthropogenic precursors in laboratory studies, *NPJ Clim. Atmos. Sci.*, 5; <https://doi.org/10.1038/s41612-022-00238-6>.
- Szmigielski, R., Surratt, J.D., Vermeylen, R., Szmigielska, K., Kroll, J.H., ... & Claeys, M., 2007. Characterization of 2-methylglyceric acid oligomers in secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene using trimethylsilylation and gas chromatography/ion trap mass spectrometry, *J. of Mass Spect.*, 42, 101–116; <https://doi.org/10.1002/jms.1146>.
- Sternbeck, J., Sjödin, Å., Andréasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies, *Atmos. Environ.*, 36, 4735-4744; [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00561-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00561-7).
- Suarez-Bertoa, R., Mendoza-Villafuerte, P., Riccobono, F., Vojtisek, M., ... & Astorga, C., 2017. On-road measurement of NH<sub>3</sub> emissions from gasoline and diesel passenger cars during real world driving conditions, *Atmos. Environ.*, 166, 488-497; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.07.056>.
- Tian, Y., Liu, X., Huo, R., Shi, Z., Sun, Y., Feng, Y., Harrison, R.M., 2021. Organic compound source profiles of PM<sub>2.5</sub> from traffic emissions, coal combustion, industrial processes and dust, *Chemo.*, 278, 130429; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130429>.
- Titos, G., Lyamani, H., Pandolfi, M., Alastuey, A., Alados-Arboledas, L., 2014. Identification of fine (PM<sub>1</sub>) and coarse (PM<sub>10-1</sub>) sources of particulate matter in an urban environment, *Atmos. Environ.*, 89, 593-602; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.001>.
- Tobler, A. K., Skiba, A., Canonaco, F., Močnik, G., Rai, P., Chen, G., Bartyzel, J., ... & Prevot, A. S. H., 2021. Characterization of non-refractory (NR) PM<sub>1</sub> and source apportionment of organic aerosol in Kraków, Poland, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 14893–14906; <https://doi.org/10.5194/acp-21-14893-2021>.
- Tremper, A.H., Font, A., Priestman, M., Hamad, S.H., Chung, T.-C., Pribadi, A., ... & Green, D.C., 2018. Field and laboratory evaluation of a high time resolution x-ray fluorescence instrument for determining the elemental composition of ambient aerosols, *Atmos. Meas. Tech.* 11, 3541–3557; <https://doi.org/10.5194/amt-11-3541-2018>.
- Turnock, S.T., Butt, E.W., Richardson, T.B., Mann, G.W., Reddington, C.L., Forster, P.M., et al., 2016. The impact of European legislative and technology measures to reduce air pollutants on air quality, human health and climate, *Environ. Res. Lett.*, 11; <https://doi.org/10.1088/1748-9326/11/2/024010>.

- U.S. Environmental Protection Agency, 2016. Quality Assurance Guidance Document 2.12: Monitoring PM<sub>2.5</sub> in Ambient Air Using Designated Reference or Class I Equivalent Methods.
- van Drooge, B.L., Grimalt, J.O., 2015. Particle size-resolved source apportionment of primary and secondary organic tracer compounds at urban and rural locations in Spain, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 7735–7752; <https://doi.org/10.5194/acp-15-7735-2015>.
- van Drooge, B.L., Garatachea, R., Reche, C., Titos, G., Alastuey, A., Lyamani, H, ... & Grimalt, J.O., 2022. Primary and secondary organic winter aerosols in Mediterranean cities under different mixing layer conditions (Barcelona and Granada), *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 29, 24, 36255–36272; <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16366-0>.
- van Drooge, B.L., Prats, R.M., Jaén, C., Grimalt, J.O., 2023. Determination of subpicogram levels of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons for personal exposure monitoring assessment, *Environ. Monit. Assess.*, 195, 1–13; <https://doi.org/10.1007/s10661-023-10953-z>.
- Vecchi, R., Chiari, M., D’Alessandro, A., Fermo, P., Lucarelli, F., Mazzei, F., Nava, S., ... & Valli, G., 2008. A mass closure and PMF source apportionment study on the sub-micron sized aerosol fraction at urban sites in Italy, *Atmos. Environ.*, 42(9), 2240–2253; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.11.039>.
- Via, M., Chen, G., Canonaco, F., Daellenbach, K. R., Chazeau, B., Chebaicheb, ... & Minguillón, M.C., 2022. Rolling vs. seasonal PMF: real-world multi-site and synthetic dataset comparison, *Atmos. Meas. Tech.*, 15, 5479–5495; <https://doi.org/10.5194/amt-15-5479-2022>.
- Walker Jr, J.T., 2005. Atmospheric chemistry and air/surface exchange of ammonia in an agricultural region of the southeast United States, PhD thesis, North Carolina State University, Raleigh, NC.
- Wang, J., Hu, Z., Chen, Y., Chen, Z., Xu, S., 2013. Contamination characteristics and possible sources of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in different functional areas of Shanghai, China, *Atmos. Environ.*, 68, 221–229; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.070>.
- Wang, M., Lv, Y., Lv, X., Wang, Q., Li, Y., Lu, P., Yu, H., Wei, P., Cao, Z., An, T., 2023. Distribution, sources and health risks of heavy metals in indoor dust across China, *Chemosp.*, 313, 137595; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137595>.
- Weber, S., Salameh, D., Albinet, A., Alleman, L.Y., Waked, A., Besombes, J., ... & Favez, O., 2019. Comparison of PM<sub>10</sub> sources profiles at 15 french sites using a harmonized constrained positive matrix factorization approach, *Atmosp.*, 10, 6, 310; <https://doi.org/10.3390/atmos10060310>.
- WHO, 2007. Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution; <https://www.who.int/publications/i/item/9789289071796>.
- WHO, 2021. WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide, World Health Organization; <https://iris.who.int/handle/10665/345329>.
- World Bank, 2016. The Cost of Air Pollution. World Bank, Washington; <https://doi.org/10.1596/25013>.
- Wu, F., Kong, S., Yan, Q., Wang, W., Liu, H., Wu, J., Zheng, H., Zheng, S., Cheng, Y., Niu, Z., 2020. Sub-type source profiles of fine particles for fugitive dust and accumulative health risks of heavy metals: a case study in a fast-developing city of China, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 27, 16554–16573; <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08136-1>.
- Wu, Y., Li, G., Yang, Y., An, T., 2019. Pollution evaluation and health risk assessment of airborne toxic metals in both indoors and outdoors of the Pearl River Delta, China, *Environ. Res.*, 179, 108793; <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108793>.

- Wu, Y., Li, G., An, T., 2022. Toxic metals in particulate matter and health risks in an E-waste Dismantling Park and its surrounding areas: Analysis of three PM size groups, *Int. J. Environ. Res. Pub. Health*, 19, 15383; <https://doi.org/10.3390/ijerph192215383>.
- Xue, J., Yuan, Z., Yu, J.Z., Lau, A.K., 2014. An observation-based model for secondary inorganic aerosols, *Aerosol Air Qual. Res.*, 14, 862-878; <http://dx.doi.org/10.4209/aaqr.2013.06.0188>.
- Zhang, R., Han, Z., Cheng, T., Tao, J., 2009. Chemical properties and origin of dust aerosols in Beijing during springtime, *Partic.*, 7, 61-67; <https://doi.org/10.1016/j.partic.2008.11.003>.
- Ziegler, D., Malandrino, M., Barolo, C., Adami, G., Sacco, M., Pitasi, F., Abollino, O., Giacomino, A., 2021. Influence of start-up phase of an incinerator on inorganic composition and lead isotope ratios of the atmospheric PM10, *Chemosp.* 266, 129091; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129091>.