



NIVELES Y VARIABILIDAD DE PARTÍCULAS ULTRA-FINAS EN ENTORNOS DE TRÁFICO RODADO Y FONDO URBANO EN TRES CIUDADES EUROPEAS

Gretchen Silverio Pedroso

Trabajo entregado para la obtención del grado de **MÁSTER EN
TECNOLOGÍA AMBIENTAL**

Modalidad: “Profesional”

Septiembre / 2022

Directores:

Dr. Javier Querol Carceller

Dr. Jesús de la Rosa Díaz

Dr. Javier Querol Carceller con DNI:73378906M, Profesor de Investigación del CSIC del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), Barcelona, y

Dr. Jesús D. de la Rosa Díaz con DNI: 29775115M, Catedrático Universidad del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Huelva

INFORMAN:

Que el trabajo titulado **“Niveles y variabilidad de partículas ultrafinas en entornos de tráfico rodado y fondo urbano en tres ciudades europeas”** presentado por **Gretchen Silverio Pedroso con N.I.E: Y9108301Q**, ha sido realizado en bajo nuestra dirección,

AUTORIZO su presentación y defensa como **Trabajo Fin de Máster** (Modalidad profesional), para el Máster Universitario en Tecnología Ambiental de la Universidad de Huelva.

En Huelva, a 16 de septiembre de 2022

Fdo.: Javier Querol Carceller

Jesús D. de la Rosa Díaz

RESUMEN

Estudios de calidad del aire realizados en áreas urbanas muestran que entre el 80 y 90 % de la concentración total en número de partículas en suspensión (PNC) está constituida por partículas ultra-finas (UFP, con diámetro <100 nm). Hay indicios que apuntan a que el efecto de las UFP en la salud puede ser muy elevado, dado que su tamaño les permite, no solamente acceder a los alvéolos pulmonares, sino que una proporción atraviesan las barreras alveolares y acceden al torrente sanguíneo, y de allí a los órganos del cuerpo humano. Las guías actuales de la OMS y la legislación europea no regulan UFP porque el nivel de conocimiento sobre sus concentraciones, y por tanto también de su efecto en la salud, es aún muy pobre, y por tanto poco consistente. Es por tanto necesario incrementar el conocimiento sobre la PNC y la distribución de tamaño de partículas en número (PNSD) en ambientes urbanos, así como evaluar su variabilidad e identificar sus fuentes. El objetivo de este trabajo es evaluar series temporales 2017-2019 de PNC y PNSD de ambientes urbanos que permitan identificar fuentes y procesos que regulan los niveles y variabilidad temporal de las UFP. Para ello se han seleccionado y compilado cinco series temporales de PNSD: tres estaciones de fondo urbano (UB) y dos de tráfico (TR), de tres ciudades europeas representativas de un amplio espectro de condiciones climáticas y características urbanas (Barcelona, Helsinki y Londres, BCN, HEL y LND).

Los resultados muestran que es necesaria una armonización de protocolos de medición de PNC-PNSD, dado que actualmente éstas se llevan a cabo para límites de detección de tamaño de partícula inferiores muy diferentes; y por ello la comparación directa de las PNC de diferentes estaciones y ciudades no es posible. Por ello para comparar concentraciones, se ha seleccionado el rango 10-800 nm, aunque algunas cubren 12-478 y otras 17-680 nm. Teniendo en cuenta estas diferencias en las mediciones, para las estaciones urbanas (UB) se evidencia un claro incremento de las concentraciones de PNC del N al S de Europa, las últimas, equivalentes a las de estaciones de tráfico (TR) de N. Como era de esperar, las PNC de la moda Acumulación (100-800 nm) son muy inferiores a los de la Aitken y Nucleación (25-100 nm, y 10-25 nm, respectivamente). Son estas últimas modas las que controlan las tendencias N a S de Europa y las mayores PNCs en estaciones de TR respecto a UB. Se evidencia también que es el tráfico rodado la fuente con mayor influencia en las PNCs. Por ello sus niveles son superiores en las estaciones de TR que en las de UB, para una misma ciudad. Además de las emisiones del tráfico, la formación de partículas por procesos fotoquímicos y/o de los aportes de las emisiones de los buques, y/o aeropuertos, y/o de capas atmosféricas en altura, pueden contribuir a incrementar mucho las PNC, especialmente en el S de Europa.

Los análisis de correlación muestran que no existe ningún otro contaminante cuya variabilidad pueda representar las de PNCs (o UFPs), debido a la ausencia de correlaciones generalizadamente elevadas de éstos con las de PNC, que pudieran permitir, indirectamente, deducir los niveles de UFP. Es por ello que las PNSD deben medirse para evaluar el impacto en salud de las UFPs. Aun así, para un entorno específico, la correlación es baja-moderada para PNC totales con algunos contaminantes, como el BC, NO y NO₂, debido a su asociación con las emisiones del tráfico rodado.

Las mediciones de la PNSD, no solo de la PNC total, son muy recomendables porque aportan información clave sobre el origen de las UFP, y porque por ello son muy útiles

para asesorar las políticas ambientales encaminadas a su reducción, lo que permitirá evaluar el impacto de estas fuentes específicas en la salud humana. Además, se recomienda comenzar las mediciones para tamaños de 3 nm para evaluar adecuadamente las concentraciones en la moda Nucleación y su efecto en la salud humana.

Palabras claves: partículas ultra-finas, material particulado, PNC (concentración en número de partículas, PNSD (distribución de tamaño de partículas en número), variabilidad, Nucleación, Acumulación, Aikten, calidad del aire.

ABSTRACT

Air quality studies carried out in urban areas show that between 80 and 90% of the total particle number concentration (PNC), is made up by ultra-fine particles (UFP, or those <100 nm). Scientific evidence shows that the impact of UFPs on health can be high, given that their size allows these, not only to access the alveoli, but also a significant proportion might cross the alveolar barriers and enter the bloodstream, and from there accessing the organs of the human body. The current WHO guidelines and European legislation do not regulate UFPs because the knowledge on concentrations, and therefore on their health effects, is still poor, and therefore not consistent. It is therefore necessary to increase the knowledge on PNCs and the particle number size distribution (PNSD) in urban environments, as well as to evaluate their sources. The objective of this work is to evaluate 2017-2019 PNC and PNSD datasets from different urban environments to identify sources and processes that regulate the levels and temporal variability of UFP. To this end, PNSD time series have been selected and compiled: three urban background stations (UB) and two traffic stations (TR), from three European cities representative of a wide spectrum of climatic conditions and urban characteristics (Barcelona, Helsinki and London, BCN, HEL and LND).

The results show that it is necessary to harmonize the protocols for PNC-PNSD measurements, given that these are currently carried out with very different lower particle size detection limits; and therefore, direct comparison of PNCs from different stations and cities is currently inappropriate. For the comparison of PNC and PNSD of the stations, the size range of 10-800 nm has been selected, although some cover 12-478 and others 17-680 nm. Considering these differences in measurements, for the UB stations there is evidence of a clear increase in PNC concentrations from the N to S Europe, with the later being equivalent to those recorded in stations of TR from the N. As expected, the PNCs of the Accumulation mode (100-800 nm) are much lower than those of the Aitken and Nucleation (25-100 nm, and 10-25 nm, respectively). Thus, are the latest modes that control the N to S PNC trends, and the higher PNCs in TR stations compared to UB ones. It is also evident that road traffic is the source with the greatest influence on urban PNCs. Therefore, the levels are higher in TR stations than in UB stations for the same city. Furthermore, the formation of new particles by photochemical processes and/or contributions from emissions from ships, and/or airports, and/or upper atmospheric layers, can contribute to increase PNCs in specific cities, especially in S Europe.

The correlation analyses show that there is no other contaminant whose variability could represent those of the PNCs (or UFPs), due to the absence of generalised high correlations of these with those of PNC, which could be used to indirectly infer the UFP levels. Accordingly, PNSD must be measured if the health impact of UFPs is to be evaluated. Even so, for a specific environment, the correlation is low-moderate for total PNC with some pollutants such as BC, NO and NO₂, due to their association with road traffic emissions.

Measurements of the PNSD, not only of the total PNC, are highly recommended because these provide key information on the origin of the UFPs, very useful information for advising environmental policies aimed at their reduction and for evaluating impacts on human health. Furthermore, it is recommended to start measurements at sizes of 3 nm to properly assess concentrations in the nucleation mode and its effect on human health.

Keywords: ultra-fine particles, particulate matter, PNC (particle number concentration, PNSD (particle number size distribution), variability, Nucleation, Accumulation, Aikten, air quality.

INDICE

CAPÍTULO 1: Introducción	1
1.1. Estado del arte	1
1.2. Material particulado atmosférico	3
1.2.1. Origen del material particulado atmosférico	4
1.2.2. Composición del material particulado atmosférica	4
1.3. Modas de tamaño de partícula y partículas ultra-finas	6
1.4. Origen de las partículas ultra-finas	8
1.5. Medición de las concentraciones en número de partículas y tamaños	10
1.6. Importancia del estudio de las partículas ultra-finas	11
CAPÍTULO 2: Objetivos	13
CAPÍTULO 3: Área de estudio y metodología	15
3.1. Área de estudio	15
3.1.1. Las ciudades estudiadas	15
3.1.2. Características climáticas de las tres ciudades	17
3.2. Metodología	18
3.2.1. Estaciones de medida	18
3.2.2. Instrumentación	20
3.2.3. Tratamiento de datos	22
CAPÍTULO 4: Resultados y discusión	25
4.1. Calidad del aire en las tres ciudades	25
4.2. Niveles de PNC en las tres ciudades	27
4.2.1. Distribución de tamaño de partícula	28
4.2.2. Concentraciones de número de partículas	29
4.2.3. Concentraciones de número de partículas por tamaños	32
4.2.4. Variabilidad temporal	34
4.3. Correlaciones entre contaminantes y partículas	38
4.3.1. Correlación con BC	38
4.3.2. Correlación con otros contaminantes y parámetros meteorológicos	39
CAPÍTULO 5: Conclusiones y Recomendaciones	43
CAPÍTULO 6: Agradecimientos	47
CAPÍTULO 7: Bibliografía	49
CAPITULO 8: Anexos	55

Lista de acrónimos y símbolos

- OMS: Organización Mundial de la Salud
- CA: Calidad del aire
- UFPs: Partículas ultra-finas
- NPF: Formación de nuevas partículas
- PM₁₀: Material particulado con diámetro aerodinámico menor de 10 µm
- PM_{2,5}: Material particulado con diámetro aerodinámico menor de 2,5 µm
- BC: Black carbon, carbono negro, hollín
- SO₂: Dióxido de Azufre
- CO: Monóxido de Carbono
- NO₂: Dióxido de Nitrógeno
- O₃: Ozono Troposférico.
- PNC: Concentración del número de partículas
- PNSD: distribución del número de tamaño de partículas
- UB: Fondo urbano
- TR: Tráfico
- µm: micrómetro
- nm: nanómetro
- D_p: diámetro aerodinámico
- COVs – Compuestos orgánicos volátiles
- SMPS – Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer, medidor de tamaño de las partículas por escaneo de su movilidad
- DMA – Differential Mobility Analyzer, analizador de la movilidad diferencial.
- CPC – Particle Optical Counter, contador óptico de partículas
- ACTRIS – Aerosol, Cloud and Trace Gases Research Infrastructure , Infraestructura de investigación de aerosoles, nubes y gases traza

Listado de Figuras y Tablas

Figuras

Figura 1: Distribución de tamaños del número, masa, volumen y superficie del aerosol urbano y procesos que intervienen en la distribución de su tamaño (Rodríguez et al., 2006).

Figura 2: Mapa de ubicación de las ciudades de Barcelona, Londres y Helsinki.

Figura 3: Detalles de los modelos de SMPS y DMPS utilizados para medir PNSD en las cinco estaciones seleccionadas para este estudio.

Figura 4: Rango de tamaño de partícula para las mediciones de PNSD de las cinco estaciones de este estudio y selección del rango para la comparación de PNC total (PNC_{10-800}) y PNC_{25-800} .

Figura 5: Distribución de tamaño de partícula media para 2017-2019 para las cinco estaciones del estudio.

Figura 6: Niveles medios 2017-2019 de PNC_{10-800} , PNC_{25-800} , CO, BC y NO_2 para las cinco estaciones del estudio.

Figura 7: Concentraciones ($\# \text{ cm}^{-3}$ divididas por 1000) medias horarias de número de partículas (PNC_{10-800}) y carbono negro (BC, $\mu\text{g m}^{-3}$) para 2017-2019 para las cinco estaciones del estudio.

Figura 8: Niveles absolutos y relativos medios 2017-2019 de las tres modas de tamaño de partícula para las cinco estaciones del estudio.

Figura 9: Concentraciones ($\# \text{ cm}^{-3}$ divididas por 1000) medias horarias de número de partículas para 2017-2019 para las modas Nucleación (10-25 nm), Aitken (25-100 nm) y Acumulación (100-800 nm), para las cinco estaciones del estudio.

Figura 10: Concentraciones medias 2017-2019 horarias, diarias y mensuales de PNC totales y BC (normalizadas dividiendo las concentraciones en $\# \text{ cm}^{-3}$ por la media diaria, semanal y anual, respectivamente), y medias horarias y mensuales de PNC, en $\# \text{ cm}^{-3}$, de la moda Nucleación, Aitken y Acumulación, 10-25, 25-100 y 100-800 nm, respectivamente).

Figura 11: Cinco gráficos izquierda, Concentraciones ($\# \text{ cm}^{-3}$ divididas por 1000) medias horarias de número de partículas (PNC_{10-800}) y carbono negro (BC, $\mu\text{g m}^{-3}$) para 2017-2019 para las cinco estaciones del estudio. Cinco gráficos derecha. Ídem para concentraciones de NO_2 , NO y CO.

Figura 12: Concentraciones medias 2017-2019 horarias en $\# \text{ cm}^{-3}$ por estación del año para PNC, en $\# \text{ cm}^{-3}$, de la moda Nucleación, Aitken y Acumulación, 10-25, 25-100 y 100-800 nm, respectivamente).

Tablas

Tabla 1: Medias de varios parámetros meteorológicos de las tres ciudades seleccionadas en este estudio. Temperatura (T); Humedad relativa (HR); Presión (P); Radiación (RAD); Velocidad del viento (WS); Dirección del viento (WD). OSO (Oeste-Suroeste), NO (Nordeste), SE (Suroeste); No determinado (ND). Fuente. Datos suministrados por las estaciones de calidad del aire que han suministrado datos de PNSD.

Tabla 2: Instrumentación utilizada para la medición de los valores de PNSD en cada estación seleccionada. SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer), DMPS (Differential Mobility Particle Sizer). UB, Fondo urbano, TR, Tráfico.

Tabla 3: Rangos de tamaño de partícula medidos en las PNSD, cobertura de datos y período cubierto, entre otras variables medida. BC, Carbono negro; PM, Partículas en suspensión T, Temperatura; RH, Humedad relativa P, Presión; RAD, Radiación; WS, Velocidad viento; WD, dirección viento.

Tabla 4: Comparación de los valores límite y objetivo de calidad del aire de la legislación europea (Directiva de Aire Limpio Para Europa 2008/50/CE, actualmente en revisión) con los valores de concentración guía de la OMS (WHO, 2021).

Tabla 5. Medias 2017-2019 de nivel de concentración de contaminantes urbanos en las tres ciudades estudiadas. ND. No determinado.

Tabla 6: Medias 2017-2019 de PNC para diferentes rangos de tamaño de partícula en las tres ciudades estudiadas. ND. No determinado.

Tabla 7: Coeficientes de correlación de Pearson (r) entre las concentraciones de número de partículas totales (10-800 nm), 25-800 nm, y para las modas Nucleación (10-25 nm), Aitken (25-10 nm) y Acumulación (100-800 nm), y otros contaminantes atmosféricos para cada una de las cinco estaciones del estudio.

Tabla 8: Coeficientes de correlación de Pearson (r) entre las concentraciones de número de partículas totales (10-800 nm), 25-800 nm, y para las modas Nucleación (10-25 nm), Aitken (25-10 nm) y Acumulación (100-800 nm), y otros contaminantes obtenidos utilizando las medias 2017-2019 de cada parámetro y estación del estudio.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. ESTADO DEL ARTE

Las guías de calidad del aire de la Organización Mundial de la Salud (OMS) concluyen que la calidad del aire (CA) a nivel global causa alrededor de siete millones de muertes prematuras al año debido al agravamiento y/o causa de enfermedades cardiovasculares, respiratorias y cáncer (WHO, 2016). Además, el Banco Mundial estimó que los costes asociados al impacto económico global provocado por una mala calidad del aire alcanzan el 5% del PIB Global (Producto Interno Bruto) (World Bank, 2016).

Las sociedades más desarrolladas han venido aplicando en las últimas décadas, políticas para reducir la contaminación urbana e industrial, mientras que en países en vías de desarrollo estas políticas han sido mucho menos potentes o inexistentes en algunos casos, y por tanto los niveles y origen de la contaminación difieren mucho a nivel global (Querol et al., 2019)

Las políticas ambientales aplicadas en Europa en las últimas décadas han reducido marcadamente las concentraciones en aire ambiente de dióxido de azufre (SO₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrógeno (NO₂) y metales, así como las concentraciones máscas de material particulado atmosférico en suspensión (PM), tales como PM₁₀ y PM_{2.5} (PM inferior a 10 y 2.5 µm, respectivamente) (EEA, 2021). Sin embargo, a pesar de dicha mejora, las concentraciones de algunos de estos contaminantes, y de las de ozono (O₃), distan mucho de respetar los valores guía recomendados por la OMS (WHO, 2021); y por tanto es aún necesaria la aplicación de estrategias de mejora de la CA.

En los informes de la Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA) se evidencian que los cuatro contaminantes críticos (por superar los valores límite y objetivo de CA según las directivas europeas y las guías de la OMS son (EEA, 2021):

- **NO₂**: Gas irritante que puede ser emitido directamente a la atmósfera desde focos de emisión de procesos de alta temperatura, o formado en la atmósfera por oxidación del óxido de nitrógeno (NO); siendo sus mayores contribuidores a su concentración en aire ambiente el tráfico y los procesos industriales y generación eléctrica de alta temperatura.
- **O₃ troposférico**: Gas con alta capacidad oxidante, que se encuentra de forma natural en la atmósfera en bajas concentraciones, pero con origen antropogénico en su mayor parte. Se origina principalmente a través de las complejas reacciones del NO_x (NO+NO₂), CO y compuestos orgánicos volátiles (COVs) en

presencia de radiación solar. Al ser un gas muy reactivo y oxidante provoca afectaciones en el sistema respiratorio humano, la vegetación natural y los cultivos.

- **Benzo(a)pireno (BaP):** Es un hidrocarburo aromático policíclico producido por combustiones incompletas, que tiene efectos cancerígenos y está relacionado con la etiología de cáncer de pulmón (Vázquez et al, 2016). En Europa su mayor fuente de emisión es el sector doméstico y residencial (calefacciones) cuando se utilizan combustibles sólidos (carbón y biomasa).

- **PM10 y PM2.5:** Compleja mezcla de sólidos y/o líquidos en suspensión que pueden ser emitidos directamente de forma natural y antrópica (denominado PM primario), o formados en la atmósfera a partir de gases precursores como SO₂, NO_x, COVs y amoniaco (NH₃) (denominado PM secundario). Las principales fuentes que contribuyen al PM urbano son el tráfico rodado (motores y desgaste de pavimento, frenos y ruedas), industria, emisiones domésticas, tráfico marítimo y actividades portuarias, agricultura y ganadería, y aportes naturales (polvo mineral y sal marina, entre otros) (Amato et al., 2016, entre otros). El PM es el contaminante con mayor impacto en la salud humana, de modo que en Europa presenta un mayor impacto en la salud humana, de manera que la Agencia Europea de Medio Ambiente atribuye, para 2019, alrededor de 310,000 muertes prematuras, en la EU-27, a la exposición a PM2.5 (EEA, 2021).

El PM grueso (PM2.5-10, o PM entre 2.5 y 10 µm) presenta un tiempo de residencia atmosférica relativamente corto (de horas a días), debido a que su concentración tiende a decrecer principalmente por procesos de deposición gravimétrica favorecida por el gran tamaño de estas partículas, así como por su gran densidad en el caso de algunos compuestos específicos, como la materia mineral. El PM2.5 tiene una vida media de una semana como media (Seinfeld y Spandis, 2016). Reduciendo aún más el tamaño del PM se identifican las partículas ultra-fina (UFP, o partículas en suspensión inferiores a 100 nm, aunque en algunos estudios se consideran aquellas inferiores a 250 nm) (Cassee et al., 2019). ISO/TC 146/SC 2/WG1 N 320 ha definido las UFP como partículas con un diámetro de aproximadamente 100 nm o inferior (ISO, 2015).

En términos de calidad del aire, como las UFP representan poca masa en el PM10 o PM2.5 (generalmente <10% en PM10, Kittelson, 1998; Pakkanen et al., 2001; AQEG, 2005; Hopke et al., 2022), sus concentraciones suelen medirse y expresarse en términos de concentración del número de partículas (PNC) por unidad de volumen de aire (número de partículas por cm³). Por el contrario, las partículas más grandes se miden en términos de concentración de masa (µg m⁻³, PM2.5, PM10: concentración máscica de partículas con diámetro aerodinámico < 2,5 µm y 10 µm, respectivamente).

La PNC total está generalmente dominada por las UFP, ya que, en general, éstas representan más del 80-90 % de las PNC total (Mejía et al., 2008; Baldauf et al., 2016; Hopke et al., 2022, entre otros). Las UFP pueden penetrar profundamente

en el sistema respiratorio y causar enfermedades respiratorias y cardiovasculares en humanos (Donaldson y Tran 2002; Valavanidis et al., 2008; Kelly y Fussell, 2012; Weichenthal, 2013; Tobías et al., 2018; Cassee et al., 2019). Debido a su pequeño tamaño de las UFP les permite llegar no solo a los alvéolos, sino que una porción de estas traspasa los alvéolos y llegan al sistema circulatorio, y de allí a cualquier órgano del cuerpo (Kreyling et al., 2002; Peters et al., 2006; Cassee et al., 2019, entre otros). Es de destacar que se han observado asociaciones entre la exposición a UFP y los efectos en la salud independientemente de otras métricas de contaminación del aire como PM_{2.5} y NO₂ (Keese et al., 2019).

La legislación actualmente vigente en Europa establece valores límite para la concentración en masa de las PM₁₀ y PM_{2.5} (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, Directiva 2008/50/EC) por la existencia de una amplia bibliografía consistente en cuanto a su elevado impacto en la salud humana (ICRP, 1994, Sun et al., 2005; Brugge et al., 2007, WHO, 2013, entre muchos otros). Sin embargo, las nuevas Guías de CA de la OMS (WHO, 2021) identifican las UFP como un parámetro relevante en CA y recomiendan, a pesar de la inconsistencia actual sobre sus efectos en la salud, monitorear los niveles de UFP y carbono negro (BC) para una evaluación más precisa y consistente de sus efectos en la salud humana. Cassee et al. (2019) y Rivas et al (2021) sugieren que parte de las causas de dicha inconsistencia puede deberse a las diferencias en los métodos de medición y la falta de representatividad de la exposición humana a las UFP cuando solo se usa una estación de monitoreo por ciudad (en la mayoría de los estudios) para deducir la exposición humana.

Así pues, podemos considerar a las UFP como un contaminante emergente, no legisladas en la normativa actual de calidad del aire ni en las guías de la OMS, pero con indicios evidentes de impacto en la salud, y con recomendación expresa de la OMS en cuanto a su monitorización. Aun así, los estudios sobre niveles, contribución de fuentes, procesos que contribuyen a su formación y efectos en la salud muy limitados, y por ello su incremento es necesario (Knibbs et al., 2011; Cassee et al., 2019; Rivas et al., 2020; Tobías et al., 2018).

1.2. MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

El PM presente en la atmósfera engloba al conjunto de materia en estado sólido y o líquida que se encuentra suspendido en la atmósfera y forma parte del aerosol atmosférico, que a su vez engloba el PM y el gas donde se suspende (Kulkarni et al., 2011). Las fuentes de emisión de las partículas atmosféricas son muy diversas, por lo tanto, existe una gran variabilidad en cuanto a la composición química y a las propiedades físicas del PM.

1.2.1. ORIGEN DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

Las principales fuentes de emisión de PM se pueden clasificar en fuentes de emisión de origen natural o de origen antropogénico. Las primeras son las emitidas o formadas por fenómenos naturales como la erosión de la tierra, resuspensión de polvo mineral, formación del aerosol marino, erupciones volcánicas, emisiones biogénicas y descargas eléctricas entre otras. Las segundas son las emitidas por la acción del hombre, generalmente por procesos mecánicos (construcción o demoliciones, procesos industriales, erosión del firme de rodadura, agricultura) o de combustión (tráfico rodado, industria y generación eléctrica, aeropuertos, barcos, calefacciones domésticas) (Tobías et al., 2018; Pokorná et al., 2018; Stacey, 2019).

Las partículas atmosféricas también se pueden clasificar atendiendo a su origen en primarias o secundarias; diferenciándose así las emitidas a la atmósfera como tales (como la sal marina y el polvo desértico), o las generadas en la atmósfera a partir de gases precursores (como el sulfato, SO_4^{2-} , a partir del SO_2). A escala global, el origen principal de las partículas primarias es el debido a fuentes naturales, como son los desiertos y océanos (Gieré y Querol, 2010). En cambio, a escala local el PM está dominado por contribuciones antrópicas, como polvo de rodadura, emisiones de motores de vehículos, polvo de construcción, PM industrial, entre otros, con un claro dominio del PM secundario (Amato et al., 2016). Incluso a nivel global las PM secundarias están dominadas ya por las de origen antrópico (Gieré y Querol, 2010).

1.2.2. COMPOSICIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICA

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

- **Materia mineral:** El PM de este grupo composicional varía en su composición dependiendo de la localización, ya que dependen en gran medida de la composición de los suelos locales. Todas ellas son de origen principalmente primario y, a escala global presentan un origen natural. En cambio, a escala local las fuentes antropogénicas pueden ser las que más contribuyan a esta fracción del PM debido a las actividades industriales, de desgaste del pavimento de rodadura o de construcción, principalmente. Están compuestas mayoritariamente por carbonatos como la calcita (CaCO_3) y la dolomita (CaMgCO_3), cuarzo (SiO_2); así como minerales del grupo de las arcillas (caolinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), feldespatos (albita $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, microclina KAlSi_3O_8 y anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), sulfatos (yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), fosfatos (apatito, $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3(\text{FCIOH})$) y óxidos de hierro (hematites, Fe_2O_3 , y magnetita Fe_3O_4).

- **Aerosol marino:** EL PM de origen marino, como su propio nombre indica, se originan en mares y océanos. La formación del aerosol marino tiene lugar cuando el viento incide sobre la superficie del océano y se forman pequeñas burbujas que se proyectan a grandes velocidades para incorporarse a las masas de aire. Su composición viene caracterizada por el agua de mar, y por lo tanto, son mayoritariamente partículas de halita (NaCl, y otras sales, como MgCl₂, MgSO₄ y Na₂SO₄).

- **PM carbonoso:** PM cuyo componente principal es el carbono. Se pueden distinguir el PM carbonoso no mineral, compuesto por el carbono elemental (EC) y la materia orgánica (OM). El EC es carbono grafitico procedente de combustiones incompletas y puede ser emitido a la atmósfera por cualquier fuente de combustión de combustibles fósiles y/o biomasa., siendo un componente atmosférico abundante en áreas urbanas e industrializadas. generalmente en ambientes urbanos el EC se considera como un marcador de emisiones primarias de tráfico. Por otro lado, la OM pueden ser emitida a la atmósfera directamente por diversas fuentes (quema de biomasa, combustión de combustibles fósiles, fragmentos de plantas e insectos) o formarse en la atmósfera a partir de la oxidación de COVs (Fernández-Amado et al., 2018). Estas últimas constituyen el **PM orgánico secundario**.

- **Bioaerosoles:** El PM que constituyen los bioaerosoles está compuesto por diversos compuestos de orígenes biológicos, como son las bacterias, hongos, virus, polen, y constituyen entre un 30 y 80% del PM (Xie et al., 2018). En estudios de química del PM su contribución al PM está incluida en la OM, pero se analizan aparte en estudios de alergología.

- **PM inorgánico secundario:** Este grupo composicional incluye el PM secundario generado a partir de la oxidación de NO_x y SO₂ a HNO₃ y H₂SO₄ y su reacción con NH₃ para generar NH₄NO₃ y (NH₄)₂SO₄. El origen de los gases precursores es la quema de combustibles fósiles (SO₂ y NO_x) y biomasa (NO₂ y NH₃) y la agricultura y ganadería (NH₃) (EEA, 2021).

- **Metales:** El PM contiene una gran variedad de metales ed numeroso orígenes, como aquellos aportados por la materia mineral referidos más arriba, o los emitidos por actividades industriales, generación eléctrica, tráfico rodado y emisiones domésticas, tales como As, Cd, Cu, Mn, Ni y Pb entre otros (Amato et al., 2016).

EL PM orgánico secundario, seguido del inorgánico, dominan el PM urbano, seguidos de la materia mineral, el EC y la sal marina, aunque los dos primeros y el EC se concentran en PM_{2.5} y la materia mineral y sal marina en el PM_{2.5-10} (Amato et al., 2016).

1.3. MODAS DE TAMAÑO DE PARTÍCULA Y PARTÍCULAS ULTRA-FINAS

El aerosol atmosférico puede presentar un rango de tamaños muy amplio, desde partículas nanométricas hasta aquellas con tamaños superiores a 1 mm. De este modo, atendiendo al tamaño del diámetro aerodinámico (D_p) de las partículas, éstas se pueden clasificar en lo que se conocen como modas granulométricas (Nucleación, Aitken, Acumulación, y Gruesa o Mecánica) (Seinfeld y Pandis, 2016; Kulmala et al., 2004). Figura 1. A continuación, se describen las tres primeras por afectar a las UFP en diversos estudios.

- El modo de **Nucleación** engloba las partículas con diámetros inferiores a 25 nm. Son las partículas formadas por procesos de nucleación fotoquímica en el medio ambiente (Kulmala et al., 2004). Este proceso depende de la existencia de factores como concentración de gases precursores en la atmósfera, tales como H_2SO_4 y el NH_3 , la concentración del aerosol preexistente, la radiación solar, la humedad relativa y la temperatura (Kulmala et al., 2004). Una vez que están formadas estas nuevas partículas, éstas crecen rápidamente por la condensación sobre su superficie de especies gaseosas, compuestos de oxidación COVs, H_2SO_4 y HNO_3 (Kumar et al., 2014; Stacey, 2019). La moda Nucleación puede incluir también una proporción de las emisiones del tráfico rodado, ya que estas tienen una moda de 30-40 nm (Brines et al., 2015)
- El modo **Aitken** incluye las partículas en el rango de diámetros de 25-100 nm. Las mismas suelen originarse por crecimiento de partículas del modo de nucleación como resultado de los procesos de condensación y coagulación (Seinfeld y Pandis, 2016). Estas partículas pueden tener tanto un origen primario como secundario por fuentes naturales o antropogénicas. La formación de partículas primarias se produce debido a la emisión directa del tráfico rodado o mediante procesos de combustión de combustibles fósiles; las partículas secundarias se generan tanto por coagulación y aglomeración de partículas secundarias de la moda Nucleación, o bien por condensación directa de gases sobre partículas de esta moda (Du et al., 2018).
- El modo de **Acumulación** comprende las partículas en el rango de 100 a 1000 nm. Estas partículas suelen formarse por coagulación de partículas más pequeñas, aglomeración entre sí de las partículas de la moda Aitken o a través de procesos de condensación de gases atmosféricos producto de reacciones en fase líquida en las gotas de agua de las nubes (Seinfeld y Pandis, 2016).

Como se ha mencionado anteriormente, según la definición expresada por la ISO/TC 146/SC 2/WG1 N 320 (ISO, 2015), las UFP son “partículas de tamaño aproximado de 100 nm de diámetro o inferior”. En ocasiones se utiliza el término nanopartícula indistintamente, aunque numerosos estudios refieren a estas cuando las partículas son inferiores a 50 nm. El término UFP es ampliamente utilizado en ciencias atmosféricas, mientras que nanopartículas se aplica a la ingeniería de materiales.

Por lo tanto, las UFP son aquellas que se incluyen en las dos primeras modas granulométricas (Nucleación y Aitken, 1-25 y 25-100 nm), como se observa en la Figura 1, aunque en algunos estudios se utiliza PNC (número de partículas 1-1000 nm) como sinónimo de UFP, debido a que como se ha expuesto anteriormente sobre el 80% de las PNC está constituido por UFP. En otros estudios se utiliza el término quasi-ultra-fine particles para referirse a la PNC en el rango inferior a 250 o 500 nm (Cassee et al. et al., 2019). Hay que resaltar pues que la PNC por encima de 100 nm es muy baja en comparación con la PNC inferior a 100 nm.

Por otro lado, la PNC en diferentes estudios puede comprender la concentración en número de partículas superiores desde 3 a 17 nm (Shi et al., 1999; Puustinen et al., 2007; Rivas et al., 2020). Estas diferencias el límite de detección de tamaño inferior son muy importantes dado que en estos rangos inferiores las concentraciones pueden ser muy elevadas. Por tanto, en un mismo entorno PNC_{3-800} serán muy superiores a las PNC_{17-800} ; mientras que las PNC_{3-800} serán muy similares a las PNC_{3-400} .

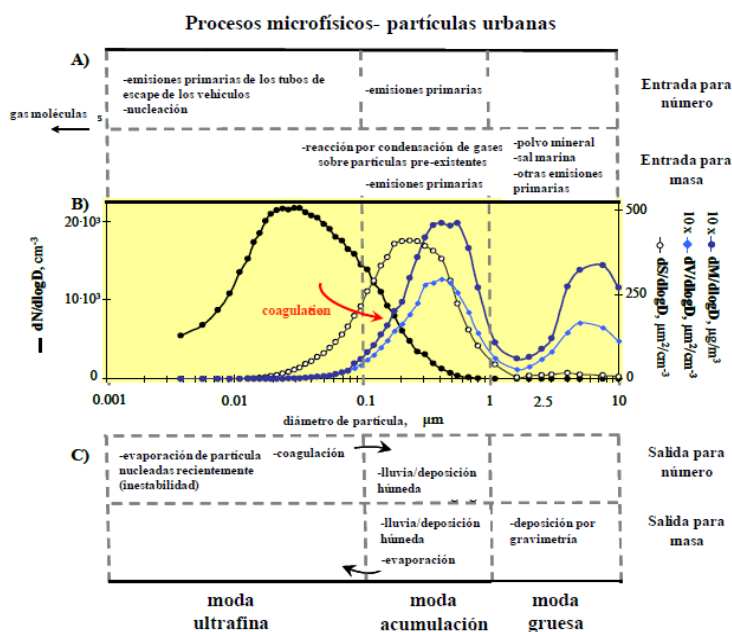


Figura 1: Distribución de tamaños del número, masa, volumen y superficie del aerosol urbano y procesos que intervienen en la distribución de su tamaño (Rodríguez et al., 2006).

Así pues, UFP deriva de una clasificación un tanto arbitraria de partículas en términos de su tamaño porque no existe una división objetiva (natural) entre UFP y partículas más grandes. Como se ha expuesto también anteriormente, dada la poca proporción de UFP en la concentración másica ($\mu\text{g m}^{-3}$) de PM10 y PM2.5., su concentración suele medirse y expresarse en PNC ($\# \text{cm}^{-3}$) (Cassee et al. et al., 2019).

1.4. ORIGEN DE LAS PARTÍCULAS ULTRA-FINAS

En ambientes urbanos las UFP están principalmente constituidas por OM, NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, EC y metales (Seinfeld y Pandis, 2006; Lingard et al., 2006). Las partículas UFP presentan un tiempo de residencia en la atmósfera relativamente corto (de horas a pocos días), debido a que su concentración tiende a decrecer por procesos de deposición ligados a la difusión browniana y procesos de crecimiento de partículas mediante coagulación y condensación de gases sobre partículas (Seinfeld y Pandis, 2006)

Las teorías que sustentan los procesos de formación y emisión de estas partículas están bien desarrolladas en la literatura, sin embargo, la comprensión local del origen de las UFP (fuentes primarias/secundarias, específicas) y su composición química es generalmente muy limitada, pero hay herramientas disponibles para caracterizarlas (Hopke et al., 2022).

En ambientes urbanos la fuente que contribuyen más al incremento de la concentración de UFP es el tráfico rodado, seguido de otros aportes urbanos, aeropuertos, puertos, la generación de nuevas partículas (Nucleación) y los aportes regionales (Pey et al., 2009; Gentner et al., 2012; Brines et al., 2015, Hopke et al., 2022). A continuación, se resumen las características principales de las UFP de las fuentes más relevantes.

- El **tráfico rodado** constituye la principal fuente de UFP en aire ambiente urbano (Morawska et al., 2008; Kumar et al., 2014). En las últimas décadas diferentes estudios han demostrado cuantitativamente este predominio (Kim et al., 2004; Ogulei et al., 2005; Pey et al., 2009; Rivas et al., 2020; Hopke et al., 2022). Las emisiones de UFP de los motores de los vehículos dependen de su tecnología y de las propiedades de los combustibles y aceites lubricantes, así como de las condiciones de conducción (Kittelson et al., 2002). Las partículas primarias emitidas incluyen las partículas de hollín con una moda dominante de alrededor de 30 a 100 nm (Kittelson, 1998) y otra inferior de partículas de núcleo sólido en el modo de nucleación, generalmente por debajo de 10-15 nm). Además, las emisiones de escape de los vehículos sin diluir, que se encuentran a temperaturas muy altas, contienen también una variedad de diferentes COVs y H_2SO_4 , que condensan y/o nuclean a poca distancia del escape al bajar la temperatura durante su dilución (Kittelson, 1998; Shi y Harrison, 1999). El proceso que predomine, la condensación o la nucleación, depende de la disponibilidad del área superficial de partículas preexistente, junto con la velocidad de dilución y enfriamiento (Morawska et al., 2008).

- Las **emisiones de los buques de los puertos** han sido identificadas como fuente relevante de UFP urbanas. Las emisiones del transporte marítimo se caracterizan por altas concentraciones de COV y SO_2 que dan como resultado la formación de partículas secundarias por procesos de nucleación y

condensación. Las PNSD de las emisiones del transporte marítimo se caracterizan por modas prevalentes que oscilan entre 20 y 50 nm.

- **Fuentes domésticas:** La más importante es la combustión, incluidas las calderas de combustibles fósiles sólidos y biomasa, el tabaco y la quema de velas o incienso. También se ha documentado que los aparatos eléctricos como estufas y tostadoras emiten UFP. La cocción, independientemente del tipo de estufa utilizada, genera grandes cantidades de UFP, principalmente de contenido orgánico. Actividades como la limpieza con detergentes, la impresión o la decoración de interiores (p. ej., pintura) generan emisiones de compuestos en fase gaseosa de baja volatilidad que a su vez generan nucleación de partículas. Estas fuentes son tan variadas que no existen estudios sistemáticos que caractericen ampliamente la granulometría de este tipo de UFP.

- **Las UFP de origen regional** suelen estar en concentraciones relativamente bajas respecto a las atribuidas a los aportes del tráfico rodado, suelen estar enriquecidas en NH_4NO_3 , y presentan una granulometría más gruesa que el resto de las fuentes (80-100 nm, Brines et al., 2015; Hopke et al., 2022).

- **Nucleación de nuevas partículas a nivel regional y urbano.** A ambas escalas se producen episodios de nucleación fotoquímica que generan nuevas partículas en el modo Nucleación a partir de masas de aire caracterizadas por una baja carga de PM (Brines et al., 2015, entre otros). Los episodios de nucleación se tratan en detalle más adelante.

- **Otras fuentes:** Cualquier foco de emisión importante de SO_2 puede dar lugar a nucleación de UFP y por tanto a la generación de nuevas partículas, en especial, las centrales térmicas de carbón. Además, los aeropuertos son un foco de emisión de UFP con modas próximas a la moda Nucleación (Cheung et al., 2011). Las UFP asociadas a la oxidación atmosférica de COVs y gases inorgánicos, y otras fuentes (como la quema de biomasa, el fondo urbano, emisiones, fuentes mixtas) suelen presentar modas próximas o superiores a 100 nm (Hopke et al., 2022).

En entornos urbanos europeos se ha demostrado que los aportes del tráfico son los dominantes en cuanto a contribución de fuentes de UFP, seguidos por los de la nucleación regional y/o urbana (Harrison et al., 2011, Reche et al., 2011; Salma et al., 2011; Brines et al., 2015; Rivas et al., 2020). Sin embargo, esta última presenta un amplio rango de variación según la región climática, generalmente más alta en regiones de alta insolación.

Los episodios de generación de nuevas partículas por nucleación se caracterizan por aumentar el PNC inferior a 20 nm y se presenta en áreas urbanas de dos formas:

- La **nucleación** rápida que sigue al pico de UFP del **tráfico** matutino, generada por la rápida nucleación de gases emitidos por el tráfico. Los aumentos de las emisiones de los vehículos combinado con temperaturas más bajas dan como resultado condiciones que permiten la nucleación de partícula (Harrison et al., 2011).
- **Nucleación fotoquímica** del mediodía, cuando aumenta la radiación solar, la presencia de precursores en el aire, y concentraciones relativamente bajas de PM preexistente favorecen la nucleación de nuevas partículas a través de reacciones fotoquímicas que ocurre con niveles bajos de contaminación (sumidero de condensación bajo). Estas generalmente se caracterizan por un crecimiento de las partículas, aunque también pueden darse sin este (Stanier et al., 2004; Hopke et al., 2022). Estudios recientes llevados a cabo con instrumentación compleja para analizar los clústeres de iones que dan lugar a la nucleación en áreas urbanas evidenciaron que es el H₂SO₄ (y probablemente NH₃) y/o sulfuro de dimetilo (C₂H₆S) el que inicia la nucleación, mientras que el crecimiento de las partículas nucleadas es lento y favorecido por la condensación de COVs (Yao et al., 2018; Brean et al., 2020)

1.5. MEDICIÓN DE LAS CONCENTRACIONES EN NÚMERO DE PARTÍCULAS Y TAMAÑOS

La medición en línea de la PNSD (Particle Number Size Distribution) es compleja y generalmente se realiza utilizando un analizador de electromovilidad (Flagan, 1998), en el que se neutraliza la carga de las partículas antes de su medida, y se separan por tamaño mediante la aplicación de un campo eléctrico. Finalmente, la concentración de partículas para un tamaño separado específico se determina mediante un contador de partículas de condensación (CPC). Aunque el escaneo del campo eléctrico (y por tanto del tamaño) es el más utilizado, el campo eléctrico puede ser escalonado o barrido. Estas mediciones generan conjuntos de datos PNC para diferentes tamaños de partícula. Con estos sistemas, el límite de detección del tamaño inferior varía de 3 a 17 nm, y de 400 a 1000 nm para el más grueso (Rivas et al., 2020). Dado que tanto la PNC total, como la PNSD no están incluidas en los estándares actuales de CA, no existe un método de referencia para estas mediciones en su monitoreo.

ACTRIS (2021) proporciona un conjunto de recomendaciones a seguir para medir tanto PNSD como PNC en aire exterior, que son muy similares a las recomendaciones del Centro Europeo de Normalización (CEN/TS 17434:2020 para PNSD y CEN/TS 16976:2016 para PNC - <https://bit.ly/3UeMQ2x> y <https://bit.ly/3BoKh5g> , respectivamente). Ambos sugieren abarcar el rango 10-800 nm, pero ACTRIZ ofrece protocolos para medir por debajo de 10 nm si es necesario. El hecho es que la falta de armonización de estas medidas (tanto de la instrumentación utilizada como de las condiciones de medida) hace muy difícil

la comparación directa de datos de diferentes ciudades (es decir, una gran diferencia el límite de detección fina podría explicar una gran diferencia en el total de PNC o en la PNC del rango nucleación). En consecuencia, estas diferencias también podrían dar lugar a la falta de coherencia de los resultados al relacionar las UFP y los efectos sobre la salud (Cassee et al., 2019; Rivas et al., 2020). Así pues, los artefactos de medida tienen un especial impacto sobre la PNC de los tamaños de partículas más finos (< 25 nm), donde se suele registrar altas concentraciones de UFP, y donde estas pueden variar más en el tiempo (es decir, los períodos de nucleación del mediodía o las horas pico de tráfico) y el espacio (Fazli et al., 2019; Azimi et al., 2014; Baldauf et al., 2016; Tobías et al., 2018).

1.6. IMPORTANCIA DEL ESTUDIO DE LAS PARTÍCULAS ULTRA-FINAS

Los efectos adversos para la salud y el medio ambiente de las UFP están estrechamente relacionados con su tamaño y su potencial de toxicidad. Las UFP constituyen un riesgo para la salud, debido a sus propiedades específicas, tales como alta concentración en número y área de superficie, alta eficiencia de depósito en la región pulmonar donde pueden causar inflamación, y una alta propensión a penetrar el epitelio y acceder al sistema circulatorio, causando una variedad de enfermedades (Cassee et al. et al., 2019). Además, debido a su capacidad de generar núcleos de condensación afectan a la densidad y vida media de las nubes, y por tanto a los patrones de lluvia, y al clima (IPCC, 2021).

La importancia de las UFP puede aumentar en el futuro debido a los cambios en el uso del combustible, al aumento relativo de las emisiones de determinadas fuentes (por ejemplo, aviones, barcos, uso de gas natural) y debido a la disminución de las partículas grandes (una alta concentración de estas favorece la condensación, mientras que una baja permite la nucleación de gran número de nuevas partículas) a través de medidas de control y reducción. Sin embargo, las concentraciones de UFP también pueden disminuir debido a las tendencias hacia tecnologías más limpias del tráfico terrestre, en particular mediante la sustitución de automóviles y camiones que funcionan con combustibles fósiles por vehículos eléctricos.

También es importante resaltar que en climas con alta radiación solar (como en España), la formación de nuevas partículas a partir de precursores gaseosos podría llegar en un futuro a dominar la contribución de la fuente a las UFP urbanas. El tamaño y la composición de estas UFP recién formadas difieren considerablemente de las que surgen de las fuentes de combustión primaria y, en consecuencia, sus efectos sobre la salud también pueden ser muy diferentes.

Por último, resaltar que las fuentes que emiten PM10 y PM2.5 en grandes cantidades no siempre emiten altas UFP, y viceversa, y por tanto las UFP requieren una atención especial.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

Tal como se ha expuesto en apartados anteriores, se evidencia la necesidad de realizar estudios sobre niveles, variabilidad temporal y espacial, y origen de las UFP. Por otro lado, las mediciones de PNSD a largo plazo en diferentes estaciones y ciudades brindan información esencial para comprender la intrincada relación entre las fuentes de emisión locales, las transformaciones atmosféricas de partículas y los procesos meteorológicos, así como datos para investigar la asociación de UFP con los efectos en salud. En base a ello se proponen los siguientes objetivos para este TFM:

- **Objetivo general:** Evaluar y comparar los niveles, variabilidad temporal y posibles fuentes relevantes de UFP en base a las mediciones a largo plazo (2017-2019) en tres ciudades representativas de tres entornos climáticos y características urbanas europeos diferenciados (Barcelona, Londres y Helsinki). Así mismo se incluyen en la evaluación estaciones de fondo urbano y de tráfico para evaluar diferencias entre ambos ambientes.
- **Objetivos específicos:**
 - Comparar adecuadamente los niveles de PNC de las tres ciudades.
 - Evaluar la variabilidad temporal a diferentes escalas de PNC y PNSD de las cinco series temporales de PNSD, con especial énfasis en comparar estas en estaciones de tráfico y fondo urbano, y entre los tres entornos climáticos/urbanos.
 - Evaluar el impacto de las emisiones del tráfico y de la nucleación en los tres entornos climáticos y tipos de estación.
 - Analizar las correlaciones de PNC y PNSD con otros contaminantes, tales como BC, PM10, PM2.5, SO₂, NO_x, O₃ y CO, para evaluar si la variabilidad de alguno de ellos puede reflejar la de las UFP.

RI-URBANS es un proyecto de investigación europeo (Research Infrastructures Services Reinforcing Air Quality Monitoring Capacities in European Urban and Industrial Areas, programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea, 101036245) que desarrolla y aplica herramientas avanzadas de CA en la Europa urbana; con el fin mejorar el asesoramiento a decisiones políticas en material de CA, y suministrar información adecuada para estudios de impacto en salud de la mala calidad del aire. La medición de PNSD y su aplicación de evaluación de la CA es uno de los objetivos principales de RI-URBANS. Los datos de PNSD evaluados en este TFM son parte de los compilados en RI-URBANS.

CAPÍTULO 3: ÁREA DE ESTUDIO Y METODOLOGÍA

Para alcanzar los objetivos del presente TFM se realizó una revisión bibliográfica a partir de la cual se ha elaborado el capítulo 1. Posteriormente se obtuvieron de RI-URBANS cinco series temporales de PNSD horarias (cuatro de fondo urbano y tres de tráfico) y para los períodos 2017-2019 de tres ciudades europeas con diferentes características climáticas/urbanas: Barcelona (BCN), Londres (LND) y Helsinki (HEL). Se recopilarán los datos de concentraciones horarias 2017-2019 y no las del 2020 y 2021 para no incluir los periodos anómalos de reducción de emisiones debido a las medidas de confinamiento y otras restricciones de la pandemia COVID 19. Se compilaron también datos de otros contaminantes de CA (PM, NO, NO₂, BC, CO, SO₂ y O₃). para apoyar las interpretaciones del estudio de las UFP. Una vez compiladas las series se procedió al análisis de las mismas en cuanto a comparación de niveles de las ciudades, y de tipo de estación, análisis de su variabilidad diaria y estacional, y evaluación de la correlación con otros contaminantes.

Las ciudades y estaciones seleccionadas son:

- Estaciones de **fondo urbano (UB)**, representativas del fondo de contaminación de una ciudad):
 - Barcelona (BCN_UB).
 - Helsinki (HEL_UB).
 - Londres (LND_UB).
- Estaciones de **tráfico urbano (TR)**, muy próximas a vías de circulación importante en la ciudad):
 - Helsinki (HEL_TR)
 - Londres (LND_TR)

Los datos fueron suministrados por el el Prof. Xavier Querol del IDAEA-CSIC-Barcelona, el Prof. Tuukka Petäjä de la Universidad de Helsinki, y el Prof. David Green del Imperial College-Londres, para las tres ciudades. No se incluyen estaciones tipo TR en Barcelona debido a que solo se miden PNSD en una estación UB en dicha ciudad.

3.1. ÁREA DE ESTUDIO

3.1.1. LAS CIUDADES ESTUDIADAS

Barcelona constituye la capital de la comunidad autonómica de Cataluña en el NE de España, encajada entre la cordillera Litoral, el mar Mediterráneo, el río Besos y la montaña de Montjuic, es considerada una de las ciudades más densas de Europa con un total de 1.6 millones de habitantes en un área de 102.3 km². La ciudad española posee, según datos de (DGT, 2018), una de las densidades de coches más altas de Europa (5,500 coches matriculados km⁻²),

muy por encima de las densidades de tráfico comúnmente observadas en otras ciudades europeas (1,000–1,500 coches km^{-2}). El parque de circulación se caracteriza por una alta proporción de turismos diésel (40%) y autobuses (89% en 2015; (DGT, 2018). Además, BCN tiene uno de los principales puertos de la cuenca mediterránea, que puede ser una fuente importante de contaminantes atmosféricos que a menudo puede llevar la brisa marina hacia la ciudad. El aeropuerto está ubicado en una ciudad cercana (a unos 10 km de la estación de monitoreo), con alrededor de 300,000 operaciones por año (AENA, 2018).

Londres está en el sureste de Inglaterra (Reino Unido), situada entre las Chiltern Hills al N y las North Downs al S. El Gran Londres, capital del Reino Unido, posee 8.7 millones de habitantes, lo que la convierte en la ciudad más grande de Europa. La densidad de automóviles es de alrededor de 1,700 automóviles por km^{-2} . En 2015, la proporción de coches diésel en las áreas urbanas de Inglaterra era del 46% en vehículos-kilómetros (número de vehículos en una red de tráfico multiplicado por la longitud media de sus viajes medida en kilómetros, como medida del flujo de tráfico) y la proporción de autobuses diésel en Londres fue del 83 % por vehículo-kilómetro. Estos valores siguen tendencia a la disminución en la actualidad para reducir los elevados niveles de contaminación existentes en la ciudad. Londres está rodeado de varios aeropuertos, algunos de ellos a más de 30 km de distancia. El más transitado es Heathrow con alrededor de 480,000 movimientos/año en 2018, y está ubicado aproximadamente a 18 km de la estación UB en North Kensington.

Por su parte, HEL es una ciudad costera situada en el S de Finlandia, a orillas del Golfo de Finlandia, por lo que se asoma al mar Báltico y posee un litoral sinuoso hecho de bahías, playas e islas. Hace parte del continente de Europa y está ubicado en el hemisferio norte. Es la ciudad más grande de Finlandia con 0.6 millones de habitantes (1.1 millones si se considera el área metropolitana) en 2016. La densidad de automóviles de HEL es de alrededor de 1,400 turismos km^{-2} . De media, Finlandia tenía una cuota de vehículos diésel del 26,8 % en 2016. El puerto de HEL, especializado en servicios de carga unificada para empresas finlandesas dedicadas al comercio exterior, fue el puerto de pasajeros más activo de Europa en 2017 con 12.3 millones de pasajeros. Los barcos que cruzan el Mar Báltico deben funcionar con combustible con bajo contenido de azufre (reglamento MARPOL de la Organización Marítima Internacional). Por otra parte, el aeropuerto, situado en la localidad de Vantaa, 20 km (12 millas) al N de HEL, tiene alrededor de 85,000 aterrizajes al año y está a unos 13 km N de la estación de fondo urbano.

La Figura 2 muestra la ubicación de las tres ciudades seleccionadas en este trabajo.



Figura 2: Mapa de ubicación de las ciudades de Barcelona, Londres y Helsinki

3.1.2. CARACTERÍSTICAS CLIMÁTICAS DE LAS TRES CIUDADES

Las tres ciudades seleccionadas cubren una amplia gama de patrones climáticos en Europa. Así, BCN es la ciudad de mayor temperatura media, alcanzando 19°C, seguida de LND con 11°C y HEL con 7°C (Tabla 1). La humedad relativa varía desde 72% en BCN al 74% en LND y la velocidad del viento oscila desde 2 m s⁻¹ en HEL hasta 4 m s⁻¹ en LND. La radiación solar aumenta de N a S, observándose el registro más bajo en HEL (117 W m⁻²) y el máximo en BCN (187 W m⁻²).

Debido a su localización, BCN goza de un clima Mediterráneo, con gran cantidad de sol al año y de una excelente temperatura. Los veranos son cortos, calurosos, húmedos y mayormente despejados y los inviernos son largos, fríos y parcialmente nublados. Durante el transcurso del año, la temperatura generalmente varía de 5°C a 28 °C. La temperatura máxima promedio diaria es de 25 °C. El mes más cálido del año en BCN es agosto, con una temperatura máxima promedio de 28 °C y mínima de 20 °C. El mes más frío del año en Barcelona es enero, con una temperatura mínima promedio de 5 °C y máxima de 13 °C. Los vientos son suaves y se intensifican cuando son de componente N y NW. En verano dominan las circulaciones de brisa marina diurna y de terral (nocturno). La precipitación media anual alcanza 620 mm, con un máximo muy definido en septiembre y octubre (185 mm entre los dos) (Weatherspark, 2022).

Tabla 1: Medias de varios parámetros meteorológicos de las tres ciudades seleccionadas en este estudio. Temperatura (T); Humedad relativa (HR); Presión (P); Radiación (RAD); Velocidad del viento (WS); Dirección del viento (WD). OSO (Oeste-Suroeste), NO (Nordeste), SE (Suroeste); No determinado (ND). Fuente. Datos suministrados por las estaciones de calidad del aire que han suministrado datos de PNSD.

Ciudad	T (°)	RAD (W m ⁻²)	HR (%)	WS (m s ⁻¹)	WD (°)
Barcelona	19	187	72	3.3	WSW
Londres	11	ND	74	4	NW
Helsinki	7	116	73	1.4	SE

En LND, el clima está influenciado por el océano Atlántico y, por lo tanto, es fresco, húmedo y lluvioso, con el paso de las perturbaciones atlánticas que se alternan durante todo el año, lo que genera un clima variable, con períodos ventosos, alternados con otros de alta nubosidad, lluvias y aguaceros. En esta área, el clima es ligeramente más cálido que en las áreas circundantes, excepto cuando en invierno se establece un sistema de altas presiones sobre el Reino Unido, que causan frecuentemente inversiones térmicas, con la formación de nieblas nocturnas. Su clima oceánico provoca temperaturas mínimas nocturnas generalmente más altas que en las áreas periféricas. La principal influencia meteorológica es la proximidad al Océano Atlántico. El promedio de temperaturas máximas y mínimas anuales son respectivamente, 7.2 y 15.7 °C. El promedio de precipitación anual es de 615 mm, con 107 días de más de un milímetro de lluvia por día. La dirección predominante del viento es del suroeste (Weatherspark, 2022).

Por otra parte, HEL, como corresponde a la región escandinava, presenta un clima continental, frío y con inviernos largos y veranos templados. Durante el transcurso del año, la temperatura generalmente varía de -8 °C a 21 °C. La precipitación media anual en HEL alcanza los 675 mm, con un periodo seco de marzo a mayo y otro húmedo en agosto. El viento predominante es de S y W, especialmente en verano e invierno (Weatherspark, 2022).

Tanto estas características climáticas como las referentes al tamaño de ciudad y densidad del tráfico, estructuras urbanas y al diferente desarrollo de la aplicación de políticas ambientales, dan como resultado, que los niveles de contaminantes atmosféricos urbanos sean muy diferentes en las tres ciudades, como luego se expone.

3.2. METODOLOGÍA

3.2.1. ESTACIONES DE MEDIDA

Las estaciones integradas en la Red de Vigilancia y Previsión de la Contaminación Atmosférica tienen como objetivo la medición de la concentración

de contaminantes ambientales existentes en el aire, que resultan perjudiciales para la salud humana. Los datos de las mismas son procesados por cada punto de la ciudad, correspondientes a lugares representativos. La información que brindan, se procesa informáticamente y proporcionan los datos de los niveles de emisión de contaminantes que pueden resultar nocivos.

Las estaciones se agrupan en tres tipos según el tipo de área en la que se localizan: de fondo urbano, suburbano y estaciones de tráfico.

- Estaciones de fondo urbano: en las cuales no se manifiestan fuentes de emisión de manera predominante y están localizadas en zonas con edificaciones continuas.
- Estaciones de suburbano: se encuentran en zonas que poseen continuaciones de edificios delimitadas por zonas no urbanizadas como bosques, tierras dedicadas a la agricultura, pequeños lagos.
- Estaciones de tráfico: situada en zonas donde el nivel de contaminación es debido a la contribución de fuentes industriales.

En BCN, las mediciones se han realizado en la estación UB Palau Reial (Tabla 2), la cual se encuentra situada al SW de la ciudad, y es una estación de calidad del aire oficial de la Generalitat de Cataluña, pero compartida con IDAEA-CSIC para el desarrollo de investigaciones de calidad del aire. Influenciada por las emisiones vehiculares de una de las principales avenidas de tráfico de la ciudad (a una distancia aproximada de 300 m) con una densidad de tráfico media de 70,000 vehículos día laborable⁻¹. Barcelona no posee estaciones de tráfico que midan PNSD.

En LND, la estación de monitoreo de UB es la de North Kensington, LND_UB (Tabla 2), ubicada en la Escuela Sion Manning en St Charles Square, una zona principalmente residencial. La estación de vigilancia del TR de LND, LND_TR (Tabla 2) está situada en Marylebone Road, una de las calles más transitadas de la ciudad con más de 80,000 vehículos día laborable⁻¹. Es una calle encañonada con seis carriles (relación de alto a ancho de 0.8) que experimenta congestión frecuente. La estación LND_TR está a unos 4 km al E de la estación LND_UB. Ambas estaciones pertenecen a la London Air Quality Network de DEFRA (Department for Environment, Food & Rural Affairs) del gobierno del Reino Unido.

En la estación UB SMEAR III de la Universidad de Helsinki se realizan mediciones de las relaciones entre el ecosistema y la atmósfera. Esta se encuentra en el distrito de Kumpula, HEL_UB (Tabla 2); una zona urbana con diferentes usos del suelo urbano que van desde huertos hasta zonas de oficinas (por ejemplo, la Universidad de Helsinki) y zonas de viviendas unifamiliares con cargas de tráfico relativamente bajas. La estación está cerca (200 m) de una de

las principales vías de acceso al centro de la ciudad con una densidad de tráfico media de 50,000 vehículos día laborable. La estación de tráfico en HEL se encuentra junto a Mäkelänkatu y se puede clasificar como una calle encajonada, HEL_TR (Tabla 2) con una densidad de tráfico de 28,000 vehículos día laborable¹. En sus 42 m de ancho, Mäkelänkatu tiene seis carriles con dos líneas de tranvía e hileras de árboles en el medio. La vía está flanqueada por edificios de cuatro y cinco plantas (relación alto-ancho de 0.4). HEL_TR se encuentra a unos 870 m al SW de HEL_UB.

3.2.2. INSTRUMENTACIÓN

Las medidas horarias 2017-2019 de PNSD se obtuvieron en las diferentes estaciones mediante las técnicas de *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS) y *Differential Mobility Particle Sizer* (DMPS). Las marcas, modelos específicos y condiciones de medida se reflejan en la Tabla 2. Las series de datos presentan diferentes límites de detección de tamaño de partícula y ello dificulta la comparación entre los niveles de UFP de las diferentes ciudades.

Siguiendo las recomendaciones de ACTRIS y CEN para mediciones de PNSD deberían de cubrir el rango de 10-800 nm. Sin embargo, para fines de investigación (especialmente para estudiar episodios de nucleación) se miden tamaños más finos (< 10nm). Por lo tanto, algunas estaciones midieron PNSD espacio desde tamaños mínimos más bajos, como es el caso de HEL_UB (3 nm) y HEL_TR (6 nm). Las estaciones de BCN y LND, por sus condiciones instrumentales, tienen como rango de medición mínimo por encima del recomendado, correspondiendo a valores de 12 y 17 nm (Tabla 3), respectivamente. También en el caso de los valores máximos recomendados de 800 nm, las estaciones de BCN y LND solo logran la medición de tamaños más gruesos de solo 500 y 600 nm. Los instrumentos utilizados se describen a continuación.

El **SMPS TSI 3936** espacio (Figura 3a) es un instrumento estándar utilizado para medir PNSD con movilidad diferencial. Consiste en un espectrómetro de tamaño de partícula, el cual realiza la medición de la PNSD dimensionando las partículas en función de su diámetro de movilidad eléctrica. Utiliza para estas mediciones un analizador de movilidad diferencial (DMA, que separa las partículas en función de su tamaño, previamente neutralizadas) y un contador de partículas de condensación (CPC que mide la PNC para los diferentes rangos de tamaño resultado del escaneo del DMA) para realizar el recuento. El rango de diámetro de movilidad que utiliza para la edición de la distribución puede abarcar de 3 a 500 nm dependiendo de la presión. Para la selección del diámetro se puede aplicar un escaneo que se produce por el alto voltaje que varía en el tiempo aplicando al analizador. Luego se realiza el recuento por el CPC. Durante el post-procesamiento, para obtener la distribución del tamaño de la partícula, los datos

en bruto, correspondientes a los recuentos de partículas en cada intervalo de medición en función del tiempo transcurrido se invierten matemáticamente. Flagan, R. C. (2011). El **SMPS TSI 3080** (Figura 3b) es otra variante de SMPS producido por TSI, basado exactamente en los mismos principios, pero con un rango inferior de tamaño de partícula más grueso que el modelo SMPS TSI-3936.

El **DMPS-UHEL fabricado por la Universidad de Helsinki** (Vienna-type DMA + CPC Airmodus A20) (Figura 2c) está compuesto también por un DMA y un CPC. El DMA clasifica las partículas cargadas teniendo en cuenta la movilidad en un campo eléctrico y el contador, realiza el recuento de la PNC teniendo en cuenta un rango de movilidad específico. Las variables rango de tamaño y resolución de tiempo se ajustan teniendo en cuenta las especificaciones de los datos que se quieren obtener. El DMA consiste en un cilindro, dispuesto de forma tal que las paredes están conectadas a tierra, que posee dentro una varilla cargada, haciendo función de campo eléctrico el espacio entre las paredes y la varilla. El flujo principal a través del equipo es el aire que contiene las partículas, que, reguladas por la velocidad, se separan según su movilidad.

La diferencia entre SMPS y DMPS radica fundamentalmente en el funcionamiento del DMA. En el sistema DMPS el voltaje del DMA permanece constante durante la medida de un determinado tamaño de partícula. De este modo, la medición a cada voltaje requiere esperar a que las partículas pasen a través de todo el sistema hasta llegar al detector y puedan ser contadas. La larga demora en la medición de los aerosoles hace que no sean adecuados para la medición de aerosoles que cambian rápidamente. En cambio, el sistema SMPS acelera la medición de los aerosoles ya que la medida se realiza mediante la clasificación de las partículas en un campo eléctrico variable. Las partículas transmitidas se cuentan continuamente en los intervalos de tiempo de variación de potencial en el DMA, acortando así los tiempos entre las mediciones de los distintos tamaños.

Además de los datos de PNSD estas cinco estaciones han suministrado datos horarios de BC, NO, NO₂, CO, SO₂, PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁, O₃, temperatura, humedad relativa, radiación solar dirección y velocidad del viento, medidos con los respectivos protocolos de referencia en calidad del aire y meteorología (Tabla 3). La medición de estos contaminantes auxiliares permite descartar o identificar fuentes de las UFP objeto de estudio, teniendo en cuenta la correlación que existe entre las concentraciones de los mismos.

Generalmente, suele haber una mejor relación entre las concentraciones de UFP y los contaminantes gaseosos emitidos por el tráfico (CO y NO_x) así como BC (Rodríguez y Cuevas 2007); sin embargo, la existencia y el grado de correlación varían, y son específicos de diferentes entornos urbanos, desde aquellos en los que los niveles de variabilidad de las UFP están directamente asociados con las

emisiones del tráfico hasta aquellos que tienen un alto efecto de la NPF fotoquímica (Reche et al., 2011). En entornos de alta insolación, la correlación con los contaminantes relacionados con el tráfico, incluido el BC, y las UFP se pierde debido al gran impacto de la nucleación fotoquímica en la concentración numérica de las UFP (Brines et al., 2015); sin embargo, a escala estacional, los niveles de las UFP (aumentadas por la NPF) pueden mostrar una correlación con otros contaminantes fotoquímicos como el O₃ (Brines et al., 2015). La existencia de una relación cuantificable entre las UFP y otros contaminantes proporcionaría una justificación para usar algunos de los contaminantes como sustitutos de las UFP, lo que reduciría los costos generales de monitoreo. Sin embargo, dado que las asociaciones de UFP con otros contaminantes difieren entre las diferentes ciudades, cualquier modelo desarrollado tendría que ser específico de la ciudad y estar basado en mediciones realizadas en esa ciudad (Brines et al., 2015).

3.2.3. TRATAMIENTO DE DATOS

El tratamiento de datos y el análisis estadístico se realizaron mediante la herramienta Excel y el paquete Openair (Carslaw y Ropkins, 2012).

Además de comparar los niveles de contaminantes y PNC totales y de diferentes rangos de tamaño de partículas de las 3 ciudades y los de las estaciones tipo UB y TR, se ha procedido a evaluar las variaciones diarias, estacionales y la relación con otros contaminantes (correlaciones entre PNC y otros contaminantes para una estación determinada), para identificar los patrones de cada ciudad y tipo de estación.

Tabla 2: Instrumentación utilizada para la medición de los valores de PNSD en cada estación seleccionada. SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer), DMPS (Differential Mobility Particle Sizer). UB, Fondo urbano, TR, Tráfico.

Ciudad (País)	Nombre	Tipo	Acrónimo	Coordenadas (alt., m s.n.m.)	Equipo de medida PNSD	Medida aire seco	Equipo medida BC
Barcelona (ES)	Palau Reial	UB	BCN_UB	41.39 N, 2.13E; (80)	SMPS TSI 3080 + CPC TSI 3772	NO	THERMO 5012 MAAP
Helsinki (FI)	Kumpula Campus	UB	HEL_UB	60.12 N, 24.58 E; (26)	TDMPS Hauke-type DMA 10.9 cm + CPC TSI 3025	SI	THERMO 5012 MAAP
Londres (GB)	North Kensington	UB	LND_UB	51.52 N, 0.21 W; (27)	SMPS TSI 3080 + CPC TSI 3775 with long DMA	SI	Magee Scientific Aethalometer AE33
Helsinki (FI)	Mäkelänkatu	TR	HEL_TR	60.19 N, 24.95 E; (26)	UHEL DMPS Vienna-type DMA + CPC Airmodus A20	SI	THERMO 5012 MAAP
Londres (GB)	Marylebone Road	TR	LND_TR	51.52 N, 0.15 W; (27)	SMPS TSI 3080 + CPC TSI 3775 with long DMA	SI	Magee Scientific Aethalometer AE33

Tabla 3: Rangos de tamaño de partícula medidos en las PNSD, cobertura de datos y período cubierto, entre otras variables medida. BC, Carbono negro; PM, Partículas en suspensión T, Temperatura; RH, Humedad relativa P, Presión; RAD, Radiación; WS, Velocidad viento; WD, dirección viento.

Estación	Rango partícula (nm)	diámetro	Horas	% horas	Periodo	BC	Gases	PM	Meteorología
BCN_UB	12-478		20180	76.8	01/01/2017 31/12/2019	- Si	SO ₂ , NO, NO ₂ , O ₃ , CO	10, 2.5, 1	T, RH, P, RAD, WS, WD, RAIN
HEL_UB	3-791		26254	99.9	01/01/2017 30/12/2019	- Si	SO ₂ , NO, NO ₂ , O ₃ , CO	10, 2.5	T, RH, P, RAD, WS, WD
LND_UB	17-604		13690	52.1	01/01/2017 31/12/2018	- Si	SO ₂ , NO, NO ₂ , O ₃ , CO	10, 2.5, 1	T, RH, P
HEL_TR	6-800		18639	70.9	01/01/2017 05/06/2019	- Si	NO, NO ₂ , O ₃ , CO	10, 2.5	T, RH, P, WS, WD
LND_TR	17-604		12209	46.5	01/01/2017 14/05/2019	- Si	SO ₂ , NO, NO ₂ , O ₃ , CO	10, 2.5, 1	T, RH, WS, WD

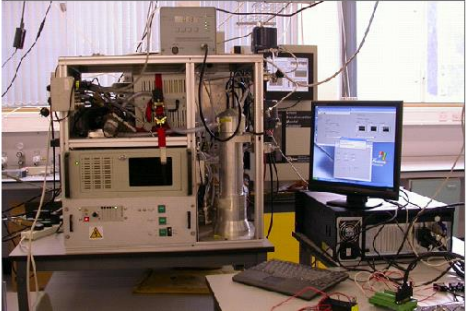


Figura 3: Detalles de los modelos de SMPS y DMPS utilizados para medir PNSD en las cinco estaciones seleccionadas para este estudio.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CALIDAD DEL AIRE EN LAS TRES CIUDADES

Las nuevas Directrices de la OMS sobre la calidad del aire (WHO, 2021) aportan pruebas claras del daño que la contaminación del aire infringe a la salud humana en concentraciones aún más bajas de lo que se suponía hasta ahora. Las nuevas guías recomiendan nuevos niveles de calidad del aire para proteger la salud de las poblaciones mediante la reducción de los niveles de los principales PM10, PM2.5, O₃, NO₂, SO₂ y CO, algunos de los cuales también contribuyen al cambio climático. En la Tabla 4 se exponen los valores de concentración guía de la OMS (WHO, 2021) comparados con los valores límite y objetivo de la legislación europea (Directiva de Aire Limpio Para Europa 2008/50/CE, actualmente en revisión); y en ella se puede ver como la legislación europea es mucho más permisiva que las guías de la OMS para muchos de los contaminantes.

Tabla 4: Comparación de los valores límite y objetivo de calidad del aire de la legislación europea (Directiva de Aire Limpio Para Europa 2008/50/CE, actualmente en revisión) con los valores de concentración guía de la OMS (WHO, 2021).

Contaminante	Base temporal	Directiva 2008/50/EC	Guías OMS WHO (2021)	x
SO ₂	Horario	350* µg m ⁻³	500** µg m ⁻³	no superar *>24 horas año ⁻¹ **10 minutos no superar
SO ₂	Diario	125* µg m ⁻³	40* µg m ⁻³	no superar *>3 días año ⁻¹
NO ₂	Horario	200* µg m ⁻³	200** µg m ⁻³	no superar *>18 horas año ⁻¹ **no superar
NO ₂	Diario	no existe	25** µg m ⁻³	no superar **>3 días año ⁻¹
NO ₂	Anual	40 µg m ⁻³	10 µg m ⁻³	no superar
CO	15 minotal	no existe	100 mg m ⁻³	no superar
CO	Horario	no existe	35 mg m ⁻³	no superar
CO	Media diario 8-h máx..	10 mg m ⁻³	10 mg m ⁻³	no superar
CO	Anual	no existe	10 mg m ⁻³	no superar
PM10	Diario	50* µg m ⁻³	45** µg m ⁻³	no superar *>35 días año ⁻¹ no superar **>3 días año ⁻¹
PM10	Anual	40 µg m ⁻³	15 µg m ⁻³	no superar
PM2.5	Diario	no existe	15 µg m ⁻³	no superar **>3 días año ⁻¹
PM2.5	Anual	25 µg m ⁻³	5 µg m ⁻³	no superar
O ₃	Media máx.. 8-h diarios	120* µg m ⁻³	100** µg m ⁻³	no superar *>25 días año ⁻¹ no superar **>3 días año ⁻¹
O ₃	Estacional	no existe	60 µg m ⁻³	no superar como media 6 meses de las medias máx. 8-h diarios

La selección de ciudades permitió cubrir un amplio rango de concentraciones urbanas para los principales contaminantes estudiados (NO, NO₂, NO_x, BC, PM, CO, SO₂ y O₃) además de las UFP (Tabla 5, Figura A1 de Anexos).

Tabla 5. Medias 2017-2019 de nivel de concentración de contaminantes urbanos en las tres ciudades estudiadas. ND. No determinado.

Estación	NO ₂ µg m ⁻³	NO µg m ⁻³	NO _x µg m ⁻³	CO mg m ⁻³	SO ₂ µg m ⁻³	O ₃ µg m ⁻³	PM ₁₀ µg m ⁻³	PM _{2.5} µg m ⁻³	PM ₁ µg m ⁻³	BC µg m ⁻³
BCN_UB	29	7.6	41	0.30	1.7	50	20	13	8.6	1.5
HEL_UB	6.5	2.8	11	0.23	0.68	56	10	4.2	ND	0.43
LND_UB	31	11	48	0.18	2.0	42	14	8.8	8.0	0.85
HEL_TR	32	24	68	0.22	ND	40	18	6.9	ND	1.0
LND_TR	80	107	244<	0.33	5.6	19	22	13	11	2.7

Como resultado de la evaluación de los datos obtenidos en la Tabla 5, se evidencia que las concentraciones medias de NO₂ alcanzan valores de 80 µg m⁻³ en LND_TR, 32 µg m⁻³ en HEL_TR, 31 µg m⁻³ en LND_UB, 29 µg m⁻³ en BCN_UB y 6,5 µg m⁻³ en HEL_UB, evidenciando los valores más altos en las estaciones de tráfico. Las concentraciones de NO y NO_x siguieron una tendencia similar con leves cambios. Como era de esperar, las mayores concentraciones de NO₂ y NO se encuentran principalmente en el TR > UB ya que en entornos urbanos el tráfico es la principal fuente de estos contaminantes. También es evidente un patrón de concentración creciente para estaciones de UB del N al S y centro de Europa, con HEL_UB registrando las concentraciones más bajas. Los niveles de NO₂ son superiores al valor límite de la legislación europea (40 µg m⁻³) solamente en el caso de LND_TR, pero superiores a su nivel guía de la OMS (2021) (10 µg m⁻³), excepto en HEL_UB.

Las concentraciones medias de CO siguen una tendencia parecida con mayores niveles en la estación de TR de LND (0.33 mg m⁻³), pero niveles superiores en BCN si consideramos solamente estaciones de tipo UB (0.30, 0.22 y 0.18 mg m⁻³ en BCN_UB, HEL_UB y LND_UB). Las concentraciones de este contaminante no siempre fueron mayores en estaciones TR en comparación con las UB; por lo tanto, existen fuentes adicionales al tráfico, como la quema de biomasa o carbón domésticos que inciden en la variación de su comportamiento. Sin embargo, los problemas en las mediciones de este contaminante en bajas concentraciones también pueden dificultar la comparación entre ciudades.

Por su parte, el promedio de SO₂ alcanzan valores muy bajos (<2 µg m⁻³), con excepción de LND_TR (6 µg m⁻³). Las concentraciones más altas probablemente estén asociadas al uso doméstico de carbón o fueloil, ya que el contenido de S del diésel en EU y UK es muy bajo desde la implementación de la Directiva 98/70/CE año

2005. Estos valores de todos modos son extremadamente bajos si se comparan con los valores límite y guía de este contaminante (Tabla 4).

El promedio de O_3 alcanza el rango de 40-56 $\mu g m^{-3}$, con excepción de LND_TR, con 19 $\mu g m^{-3}$. Los emplazamientos de tránsito registraron concentraciones relativamente bajas debido a la titulación del O_3 por NO. Es relevante señalar que las concentraciones anuales de fondo urbano de O_3 son más altas en HEL (N de Europa) que en BCN (S de Europa), al contrario de lo que está ocurriendo en las concentraciones de fondo (EEA, 2021). Probablemente las mayores concentraciones de NO urbano en BCN que consumen O_3 explican las menores concentraciones de O_3 en BCN.

Los valores alcanzados por el contaminante PM_{10} fueron superiores en estaciones de TR respecto a UB en las ciudades con ambos tipos de estaciones: Las concentraciones medias se encuentran claramente por debajo de los valores límite europeos (40 $\mu g m^{-3}$), pero en algunos casos por encima del valor guía de la OMS (15 $\mu g m^{-3}$). Las concentraciones más altas se observan en la estación urbana de BCN, probablemente asociadas a las emisiones generadas por la actividad industrial y de generación de energía, la red de carreteras y el puerto de la ciudad.

Las concentraciones de $PM_{2,5}$ en las estaciones de monitoreo alcanzaron los valores de 13 $\mu g m^{-3}$ en LND_TR y BCN_UB, 9 $\mu g m^{-3}$ en LND_UB, y 4 $\mu g m^{-3}$ en HEL_UB. Las mayores emisiones se encuentran en las estaciones de fondo urbano de LND y BCN. En todas las estaciones se cumple el valor límite de la directiva europea (25 $\mu g m^{-3}$), pero con la excepción de HEL_UB, estos exceden el valor guía de la OMS (2021) (5 $\mu g m^{-3}$).

Como era de esperar, para las ciudades evaluadas, las concentraciones de BC fueron más altas en las estaciones TR en comparación con las estaciones UB obteniéndose mediciones de 2.7 $\mu g m^{-3}$ en LND_TR y 1.0 $\mu g m^{-3}$ en HEL_TR. Los niveles de UB son marcadamente más altos en la ciudad del S de Europa (1.5 $\mu g m^{-3}$), intermedios en la del Reino Unido (9 $\mu g m^{-3}$) y mucho más bajos en la escandinava (0.4 $\mu g m^{-3}$).

4.2. NIVELES DE PNC EN LAS TRES CIUDADES

ACTRIS y CEN recomiendan un rango de medición de tamaño de partícula de 10-800 nm. Sin embargo, como expone ACTRIS, con fines de investigación (especialmente para estudiar episodios de nucleación) se miden tamaños más finos. Por lo tanto, como se muestra en la Tabla 3 algunas estaciones están midiendo la PNSD desde tamaños mínimos más bajos, incluidos HEL_UB y HEL_TR (desde 3 nm y 6 nm). Además, debido a condiciones instrumentales, BCN_UB inicia medidas desde 12 nm y LND_UB y _TR desde 17 nm en lugar de los 10 nm recomendados. Comparar los niveles de PNC de ciudades que comienzan la medición a 3 nm con otras que lo hacen a 17 nm no es correcto ya que en el rango más fino las PNC son muy elevadas. Por otro lado, el tamaño máximo de medida varía también como se muestra en la misma tabla, con incluidos HEL_UB alcanzando 891nm y BCN_UB 478 nm. Sin embargo,

esto está afectando en menor grado al PNC total, ya que para las partículas más gruesas el PNC es muy bajo.

Con el fin de reducir al máximo posible estos artefactos en la medición y poder comparar PNC adecuadamente se ha seleccionado para su comparación el rango de 10-800 nm (PNC₁₀₋₈₀₀) y 25-800 nm (PNC₂₅₋₈₀₀). La Figura 4 muestra que para PNC₁₀₋₈₀₀ aún hay un posible artefacto en la comparación ya que en realidad BCN y LND registran PNC₁₂₋₄₇₈ y PNC₁₇₋₆₀₄, y PNC₁₀₋₈₀₀ como es el caso de HEL. Aun teniendo estas diferencias en cuenta, se ha considerado apropiado comenzar desde 10 nm cuando estos están disponibles para evaluar mejor los procesos de nucleación. Así pues, en este estudio utilizamos PNC total o PNC₁₀₋₈₀₀ a la concentración total de PNC de las series, aunque en realidad pueden ser PNC₁₀₋₈₀₀, PNC₁₂₋₄₇₈ y PNC₁₇₋₆₀₄.

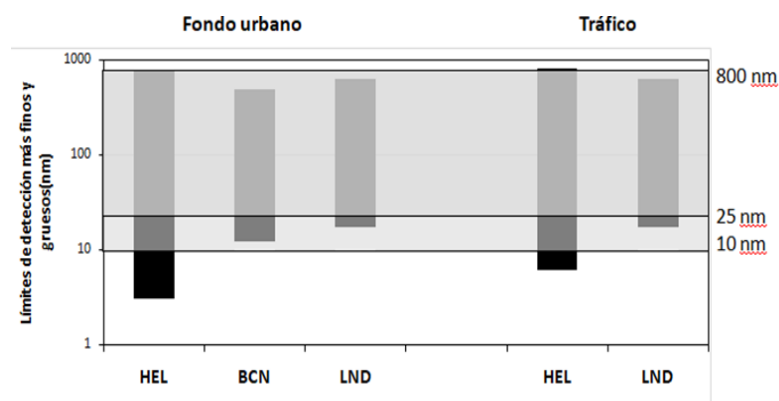


Figura 4: Rango de tamaño de partícula para las mediciones de PNSD de las cinco estaciones de este estudio y selección del rango para la comparación de PNC total (PNC₁₀₋₈₀₀) y PNC₂₅₋₈₀₀.

La Tabla 3 muestra que la disponibilidad de datos de PNSD en el periodo de estudio llega al 100% en HEL_UB, 77% en BCN_UB y 71% HEL_TR, pero solamente 47 y 52% en las estaciones de LND. Las directivas de calidad del aire requieren al menos una disponibilidad de datos de 90% para la evaluación oficial de la calidad del aire, y la Agencia Europea de Medio Ambiente, al menos un 70% para figurar en sus informes. Así pues, los resultados de este TFM muestran que para las mediciones de PNSD es necesaria una mayor atención al mantenimiento y seguimiento instrumental de las medidas.

4.2.1. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

Una vez obtenido el PNC₁₀₋₈₀₀ expuesto en la (Figura 5) la agrupación del PNSD se ha clasificado en los siguientes tres grupos:

- **Sitios TR (HEL, LND).** Estos tienen generalmente PNC altos, con los valores más altos en el modo de nucleación debido a las partículas recién emitidas y rápidamente nucleadas por las emisiones de los escapes del tráfico (Harrison et al., 2011). Sin embargo, LND_TR presenta valores bajos en el modo de nucleación y un modo de tamaño prominente alrededor de 30 nm porque está ubicada en una calle encajonada

con alta velocidad del viento, por lo que las partículas se transportan y crecen debido a procesos dinámicos (Harrison et al., 2019).

- **UB del S de Europa (BCN).** La PNSD se caracteriza por niveles altos de PNC y máximos hacia los tamaños más finos (lo que apunta a un alto impacto de nuevas emisiones de tráfico y/o formación de nuevas partículas).

- **UB del N de Europa y Reino Unido (HEL, LND).** Estos se caracterizan por una PNC relativamente baja y un tamaño predominante del modo Aitken (30-40 nm que apunta a la influencia del tráfico), con una carga relativamente alta del modo de nucleación en el caso de HEL_UB y no en LND_UB.

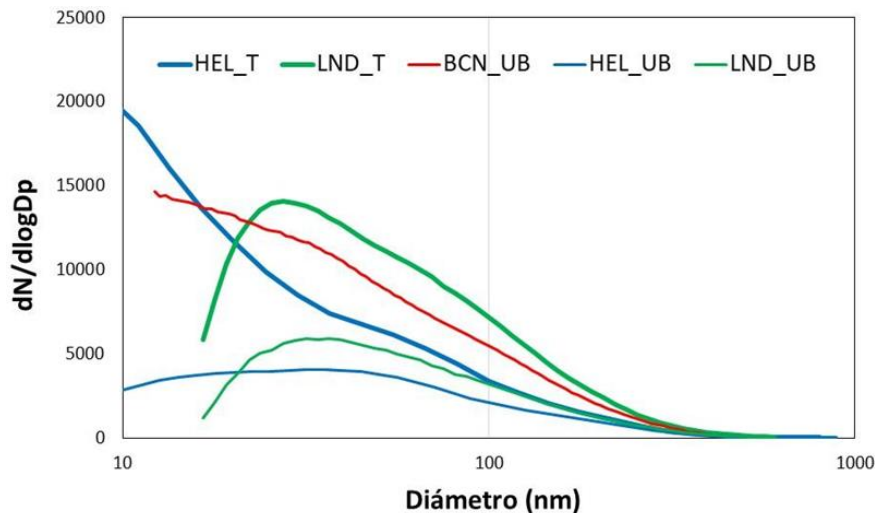


Figura 5: Distribución de tamaño de partícula media para 2017-2019 para las cinco estaciones

3.2.2. CONCENTRACIONES DE NÚMERO DE PARTÍCULAS

La Tabla 6 resume los promedios concentraciones PNC total y loa de las modas de Nucleación, Aitken y Acumulación (PNC_{10-25} , PNC_{25-100} y $PNC_{100-800}$, respectivamente), además de PNC_{25-800} . Todas las concentraciones están expresadas en $\# \text{ cm}^{-3}$.

Centrándonos en las estaciones de UB, las mayores PNC fueron registradas en BCN ($11,186 \# \text{ cm}^{-3}$), seguidos por LND y HEL con valores de $4,489$ y $4,208 \# \text{ cm}^{-3}$ respectivamente (Tabla 6). Se evidencia un claro incremento de PNC en el UB del S de Europa, asociado probablemente, a mayores niveles de contaminación, insolación (y por tanto de nucleación fotoquímica que genera nuevas partículas) e impacto de las emisiones del de motores de buques del puerto en BCN. Este patrón europeo espacial es bastante similar al encontrado para O_3 (EEA, 2021). Probablemente el aumento tanto de PNC como de O_3 se ve favorecido por las condiciones atmosféricas y climáticas, y las altas emisiones del S de Europa.

Como era de esperar, las estaciones TR registraron PNCs elevadas ($10,614$ y $10,457 \# \text{ cm}^{-3}$ en LND y HEL, respectivamente) cuando se comparan con las registradas en el UB de las mismas ciudades ($4,489$ y $4,208 \# \text{ cm}^{-3}$) (Tabla 6). Existe falta de

información sobre PNC en estaciones de TR en el S de Europa y, por lo tanto, no es posible reportar sobre las concentraciones típicas de PNC en esta región.

Cuando se considera PNC₂₅₋₈₀₀ (Figura 6) para comparar mejor los niveles de UFP obtenidos con mediciones que tienen un límite de detección de tamaño más bajo que varía de 10 a 20 nm, se evidenció nuevamente una tendencia creciente similar en N-S Europa y concentraciones más altas de en estaciones de TR. Así, estas últimas 8,652 # cm⁻³. Para las estaciones UB, los niveles más altos se alcanzan nuevamente en el S de Europa (BCN) con valor de 6,940 # cm⁻³, intermedios en LND (3,876 # cm⁻³), y más bajos en el N de Europa (HEL 2,789 # cm⁻³). La preservación de la tendencia creciente N-S Europa al evaluar PNC₂₅₋₈₀₀ apunta a una mayor contaminación de los niveles del S de Europa como la principal causa de este patrón, más que a procesos de nucleación de nuevas partículas por procesos fotoquímicos asociados a patrones climáticos. Esto también está respaldado por los patrones espaciales de las concentraciones de BC (Figura 6), que son muy parecidos a los de PNC₂₅₋₈₀₀.

Las variaciones medias horarias de PNC₁₀₋₈₀₀ comparadas con las de BC se presentan en la Figura 7. Se muestra que, además de los picos de PNC del tráfico marcados por un incremento del BC a las horas de mayor tráfico rodado, en el caso de BCN_UB se evidencia un pico, claramente marcado, a mediodía que coincide con los niveles más bajos de BC y las horas de máxima dispersión y radiación solar. No se observa tan marcadamente en ninguna otra estación de LND y HEL. Este pico de mediodía se debe probablemente a la generación de nuevas partículas en el modo Nucleación, debido a episodios de nucleación fotoquímica por la incidencia de la radiación solar, y/o a aportes de emisiones de los buques del puerto, ya que a esa hora la brisa marina es muy marcada.

Tabla 6: Medias 2017-2019 de PNC para diferentes rangos de tamaño de partícula en las tres ciudades estudiadas. ND. No determinado.

Estación	Nucleación	Aitken	Acumulación	PNC total	
	PNC ₁₀₋₂₅	PNC ₂₅₋₁₀₀	PNC ₁₀₀₋₈₀₀	PNC ₂₅₋₈₀₀	PNC ₁₀₋₈₀₀
	# cm ⁻³	# cm ⁻³	# cm ⁻³	# cm ⁻³	# cm ⁻³
BCN_UB	4245	5560	1380	6940	11186
HEL_UB	1419	2144	644	2789	4208
LND_UB	614	2983	891	3874	4489
HEL_TR	6091	3357	1009	4366	10457
LND_TR	1961	6753	1900	8653	10614

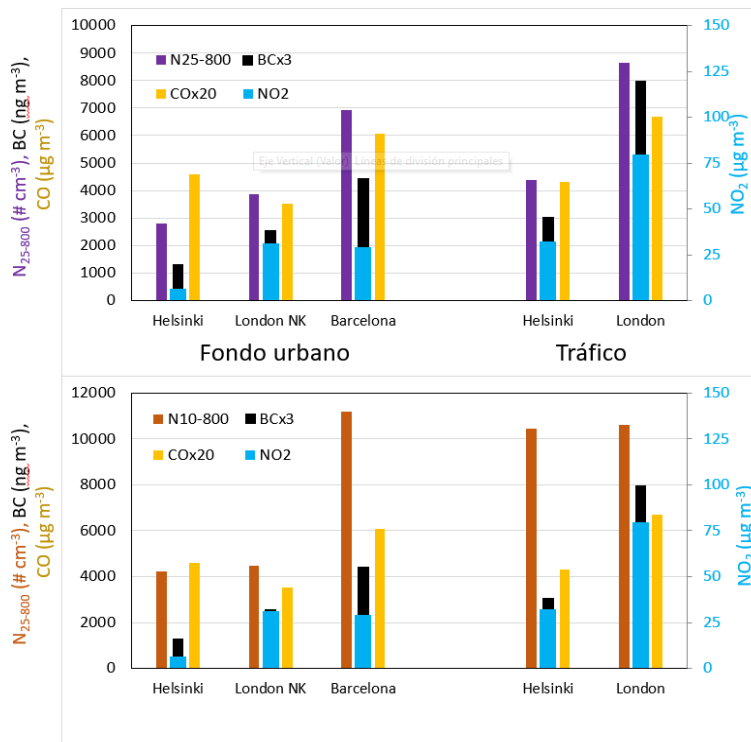


Figura 6: Niveles medios 2017-2019 de PNC_{10-800} , PNC_{25-800} , CO , BC y NO_2 para las cinco estaciones del estudio.

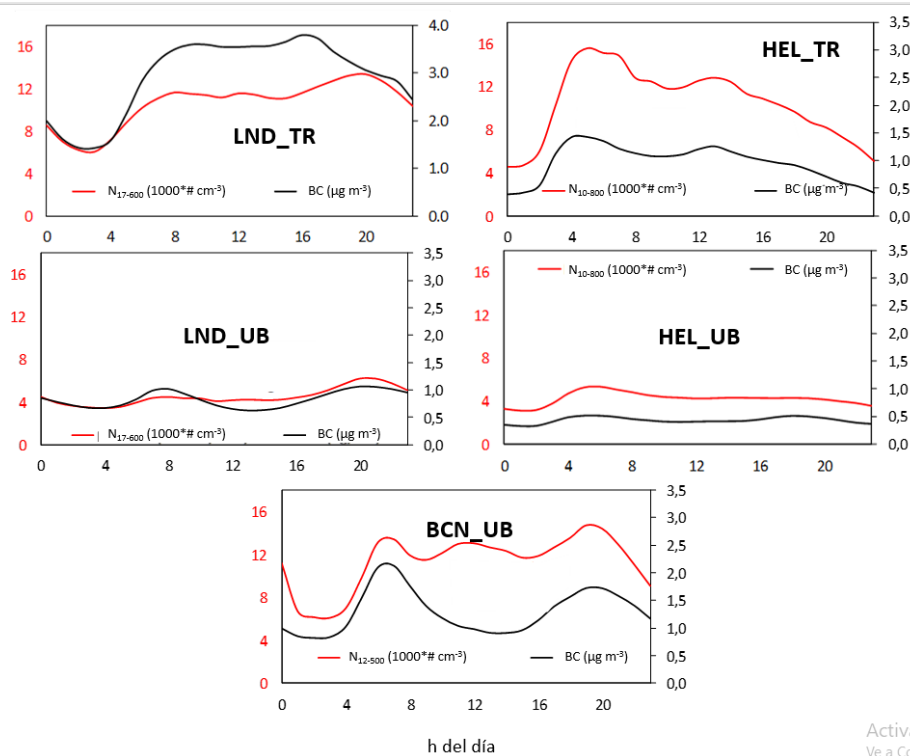


Figura 7: Concentraciones ($\# \text{cm}^{-3}$ divididas por 1000) medias horarias de número de partículas (PNC_{10-800}) y carbono negro (BC , $\mu\text{g m}^{-3}$) para 2017-2019 para las cinco estaciones del estudio.

4.2.3. CONCENTRACIONES DE NÚMERO DE PARTÍCULAS POR TAMAÑOS

Las diferencias mencionadas anteriormente existentes en los límites de detección de tamaño inferior de los conjuntos de datos compilados en este estudio, es un gran inconveniente cuando se comparan las concentraciones de PNC-PNSD, especialmente cuando se compara PNC₁₀₋₂₅. Así, independientemente de la ubicación y el tipo de sitio de monitoreo, aquellas series de datos procedentes de medidas que inician las mediciones a 10-12 nm alcanzan un 34±11 % del PNC total en el modo Nucleación, mientras que los que partían de 17 nm alcanzaban solo el 16±7%. Por lo tanto, las proporciones de los modos de Nucleación/Aitken/Acumulación en PNC se ven afectadas por artefactos de medida. Teniendo estos problemas de medida, las proporciones de modo de nucleación más altas en PNC se alcanzan en el sitio TR de HEL (58 %) y bajas en el de LND (18 %), probablemente debido en parte, al hecho de que las mediciones en este sitio comenzaron en 17 nm y no a 10 nm (Figura 8). Considerando las estaciones de UB, los más bajos se alcanzan nuevamente en LND (14%, probablemente debido, al menos en parte, nuevamente al límite de detección aproximado) y bastante altos tanto en HEL (34%) como en BCN (38%) (Figura 8). Así, es importante destacar que, para la UB, la mayor proporción del modo de Nucleación no se alcanza solo en las estaciones del S de Europa, sino también en el HEL. La moda Aitken alcanzó en las estaciones de TR el 32% en HEL y 64% en LND de la PNC y el 50-50-66% en las estaciones de la UB (BCN-HEL-LND) (Figura 8). Por otro lado, modo de acumulación en PNC alcanzó solo el 10-20 % en todos los conjuntos de datos evaluados, con los niveles más altos en LND_UB y LND_TR (Figura 8).

De acuerdo con los resultados anteriores, el aumento de la moda de Nucleación probablemente no sea impulsado solamente por procesos de formación de nuevas partículas por nucleación fotoquímica regional o urbana, en el sentido de Dall'Osto et al (2013), sino también por las contribuciones del tráfico (Harrison et al., 2011) y la fumigación de la superficie desde capas altas con procesos de nucleación de nuevas partículas a partir de penachos altos de industrias y plantas de generación eléctrica (Junkerman et al., 2016), así como de aportes portuarios y aeropuertos.

Moda Nucleación (PNC₁₀₋₂₅)

En las estaciones de TR la presencia de partículas en modo Nucleación (10-25 nm en este estudio) es predominante en HEL, alcanzando un valor de 6,091 # cm⁻³, mientras que LND registra concentraciones más bajas, de 1,062 # cm⁻³. Con respecto a las estaciones de UB, las mayores concentraciones se evidencian en BCN (6,091 # cm⁻³), seguida por HEL (4,245 # cm⁻³), mientras que LND registra concentraciones extremadamente bajas (616 # cm⁻³). Se ha de tener en cuenta que las mediciones en la moda Nucleación en LND fueron realizadas en el rango de 17-25 nm, mientras que en las otras 2 las ciudades se midieron en intervalos de 12-25 y 10-25 nm en BCN y HEL, respectivamente. La Figura 9 muestra claramente que la variación diaria de la moda Nucleación se caracteriza por un pico marcada a mediodía, además de los dos

picos de las horas del tráfico, cosa que no ocurre en las otras cuatro estaciones evaluadas

Moda Aitken (PNC₂₅₋₁₀₀)

Las estaciones de TR presentan una altas PNCs en esta moda si se comparan con las de UB de la misma ciudad, siendo muy superiores en HEL_TR (6,752 # cm⁻³) respecto a LND_TR (3,357 # cm⁻³). Con respecto a las estaciones de UB, las mayores concentraciones se alcanzan en BCN_UB (5,560 # cm⁻³), seguidas de LND_UB y HEL_UB (2,988 y 2,144 # cm⁻³). Como muestra la Figura 9, los mayores niveles horarios de PNC en la moda Aitken (25-100 nm) coinciden en todos los casos con las horas de más tráfico, incluida BCN (como muestra la variación paralela de NO, NO₂, BC, CO, Tabla A1 en Anexos).

Moda Acumulación (PNC₁₀₀₋₈₀₀)

De manera general, y como generalmente ocurre, en esta moda más gruesa, moda Acumulación (100-800 nm, en este estudio) los niveles de PNC son muy inferiores a los de Aitken y Nucleación, aunque si midiéramos la en vez del número, dominaría la Acumulación. Los valores en las estaciones de TR se encuentran entre 1,000-1,900 # cm⁻³ en HEL y LND, mientras que en las estaciones de UB entre el valor más alto en BCN (1,380 # cm⁻³) y el más bajo en HEL (644 # cm⁻³). En la Figura 9 se muestran unos niveles relativamente constantes durante todo el día, con ligeros picos en horas de tráfico.

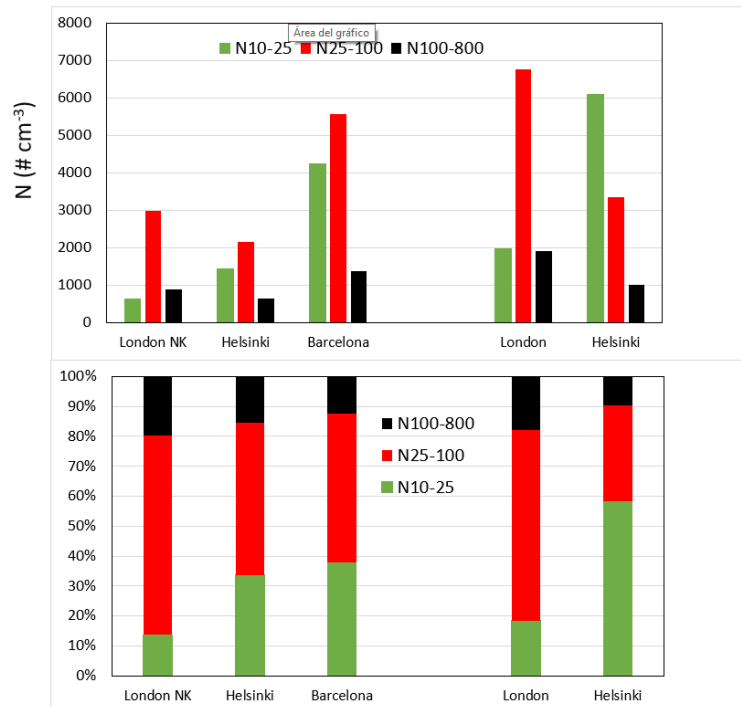


Figura 8: Niveles absolutos y relativos medios 2017-2019 de las tres modas de tamaño de partícula para las cinco estaciones del estudio.

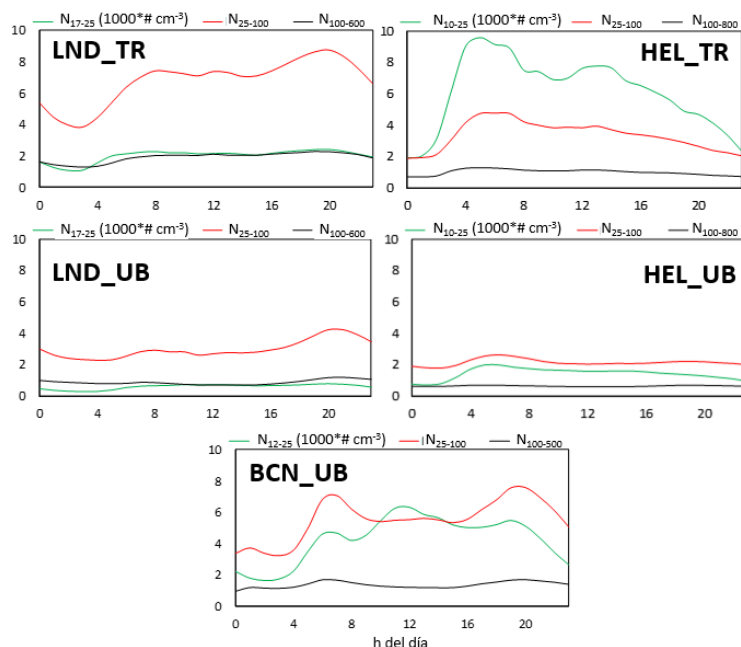


Figura 9: Concentraciones ($\# \text{ cm}^{-3}$ divididas por 1000) medias horarias de número de partículas para 2017-2019 para las modas Nucleación (10-25 nm), Aitken (25-100 nm) y Acumulación (100-800 nm), para las cinco estaciones del estudio.

4.2.4. VARIABILIDAD TEMPORAL

Al evaluar los patrones diarios y estacionales de PNC y BC simultáneamente se diferencian los siguientes tipos de tendencias:

- PNC ambiental controlada por el impacto de las emisiones del tráfico rodado:** Esta tendencia se sigue en HEL_TR, LND_TR y LND_UB, y menos marcadamente en HEL_UB (Figura 10), se caracteriza por picos diarios de PNC en las horas punta de tráfico y covarían con BC (y NO₂, NO, NO_x y CO, Figura 11). Además, la tendencia estacional de BC y PNC se caracteriza por concentraciones altas en invierno y bajas en verano (Figura 12). En estos tipo de estaciones, el pico de PNC del mediodía es muy débil (o está ausente) en comparación con los de las horas pico de tráfico (ver NO, NO₂, BC, CO en Tabla A1), por lo que las tendencias diarias de BC y PNC también son muy similares (Figura 10). En este caso, la PNC en el modo de Nucleación del mediodía más alto, pero aún muy suave, ocurre en invierno-otoño, no en Verano (Figura 12). Además, estas estaciones se caracterizan por concentraciones de fin de semana marcadamente más bajas tanto de BC como de PNC, lo que apunta a un alto impacto en las emisiones de tráfico a niveles de ambos parámetros.

- Por otro lado, se diferencia claramente la estación de UB de **BCN un pico de concentración de PNC a mediodía** además de los descritos anteriormente para el tráfico (Figura 10). El pico de PNC del mediodía ocurre con concentraciones muy bajas de BC, NO, NO₂ y CO (Figura 11) y se atribuye a (i) la fotonucleación regional o urbana (Hopke et al., 2022,), y/o (ii) fumigación de capas atmosféricas superiores (enriquecidas en PNC del modo de Nucleación y O₃ y se pobres en BC) a medida que crece la capa del límite planetaria por la dinámica convectiva, (Junkerman et al., 2016), y/o (iii) plumas del el transporte marítimo (Diesch et al., 2013; Petzol et al., 2008) , y/o (iv) aeropuertos (Cheung et al., 2011; Stacey et al., 2021). En esta estación se registran picos intensos de PNC en moda Nucleación al mediodía en verano (con menor intensidad también en primavera y otoño) (Figura 12) debido al aumento de la radiación solar, que produce más foto-nucleación y/o crecimiento convectivo de la CLP, y/o brisas marinas más intensas que transportes marítimos UFP, entre otros. En esta estación, los picos de tráfico y del mediodía están presentes, por lo que PNC es paralelo a BC excepto por el pico del mediodía, pero no se observan patrones estacionales, de PNC y BC similares (Figura 10). Los niveles de fin de semana tanto de BC como de PNC son notablemente más bajos.

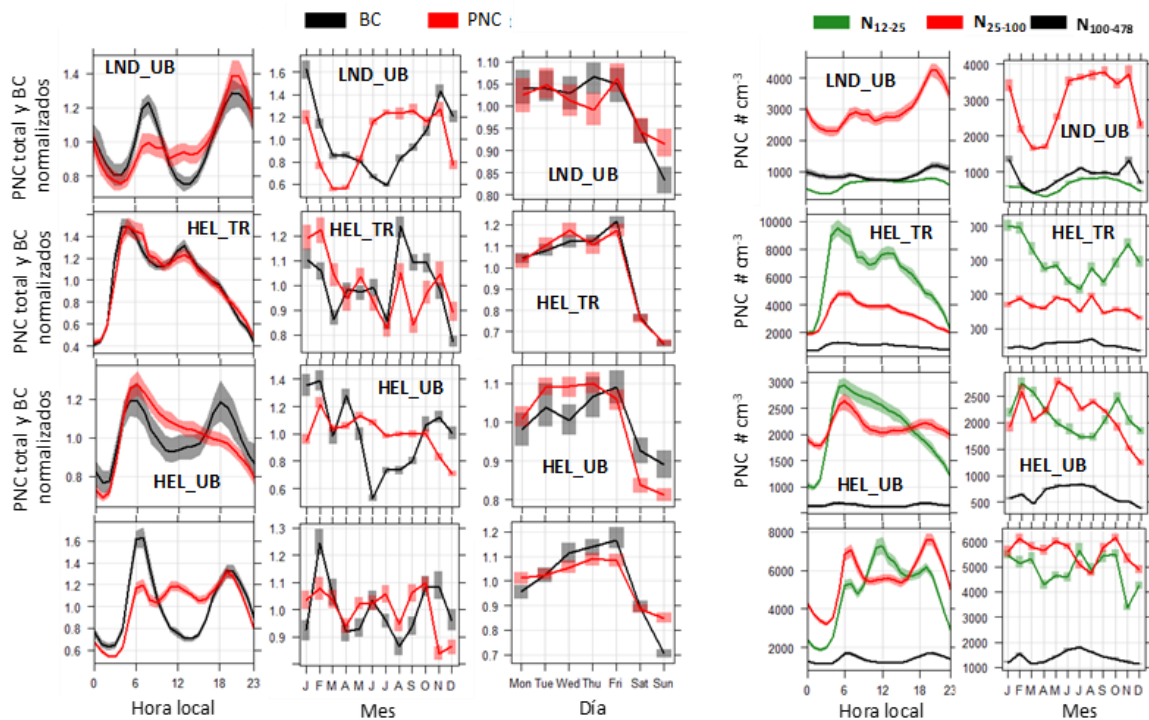


Figura 10: Concentraciones medias 2017-2019 horarias, diarias y mensuales de PNC totales y BC (normalizadas dividiendo las concentraciones en # cm⁻³ por la media diaria, semanal y anual, respectivamente), y medias horarias y mensuales de PNC, en # cm⁻³, de la moda Nucleación, Aitken y Acumulación, 10-25, 25-100 y 100-800 nm, respectivamente.

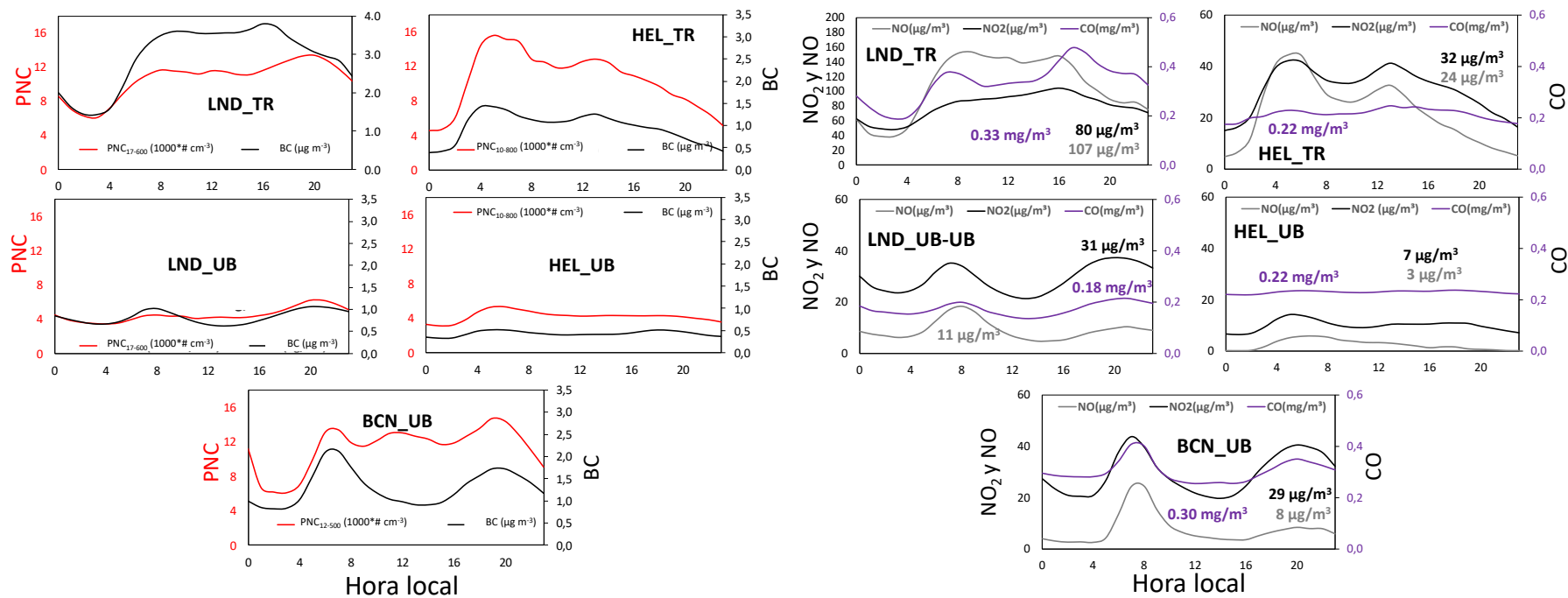


Figura 11: Cinco gráficos izquierda, Concentraciones ($\# \text{ cm}^{-3}$ divididas por 1000) medias horarias de número de partículas (PNC_{10-800}) y carbono negro (BC , $\mu\text{g m}^{-3}$) para 2017-2019 para las cinco estaciones del estudio. Cinco gráficos derecha. Ídem para concentraciones de NO_2 , NO y CO .

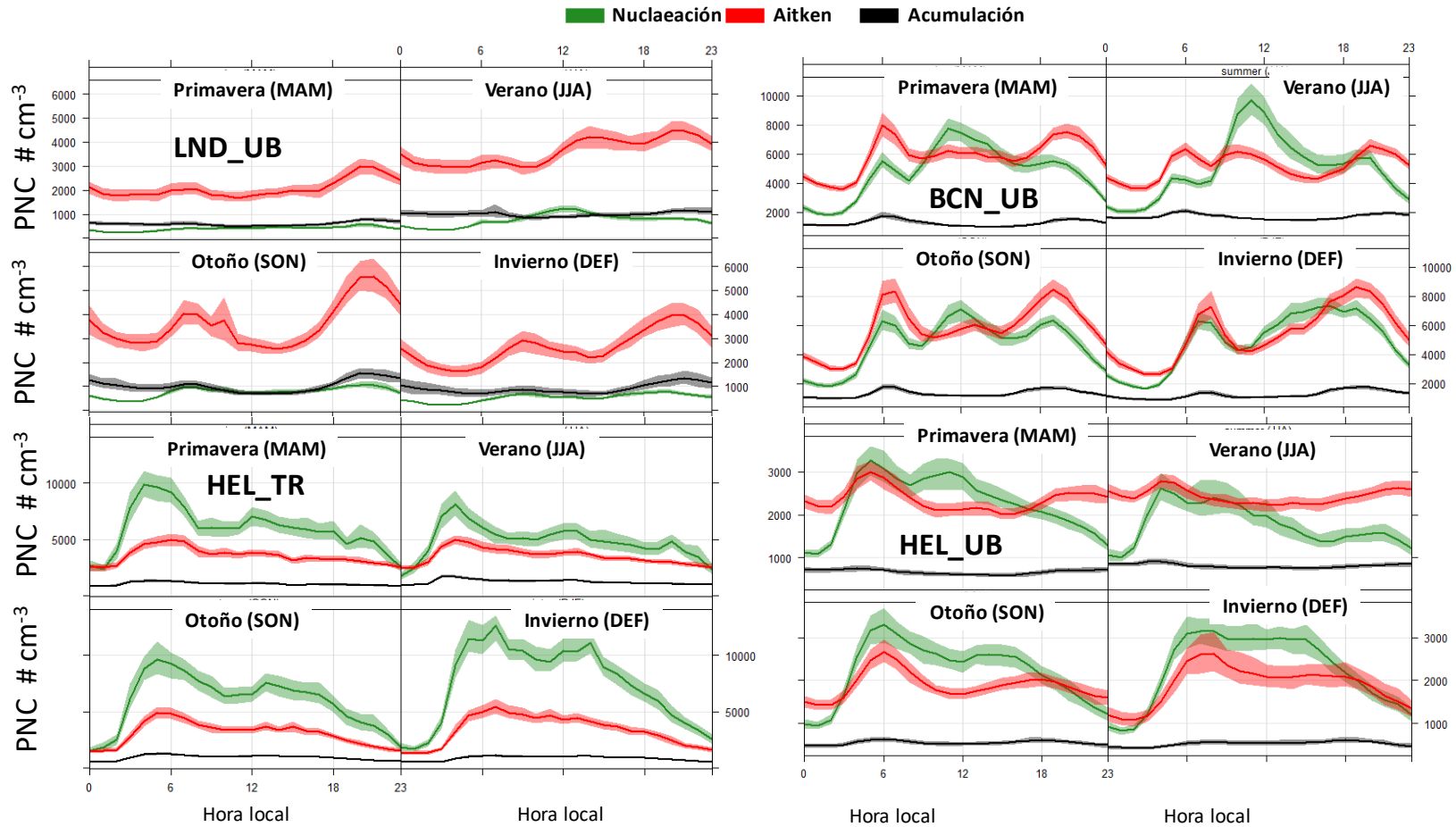


Figura 12: Concentraciones medias 2017-2019 horarias en cm^{-3} por estación del año para PNC, en cm^{-3} , de la moda Nucleación, Aitken y Acumulación, 10-25, 25-100 y 100-800 nm, respectivamente).

4.3. CORRELACIONES ENTRE CONTAMINANTES Y PARTÍCULAS

4.3.1. CORRELACIÓN CON BC

Usando las concentraciones promedio 2017-2019 de cada una de las cinco series de datos, las concentraciones de BC se correlacionaron muy pobremente con la moda Nucleación (PNC_{10-25} , $r= 0.07$), debido probablemente al origen mixto de las UFPs en este rango de diámetro de partícula, pero también al diferente límite inferior de tamaño de detección de las mediciones. Sin embargo, para la moda Aitken (PNC_{25-100}) y Acumulación ($PNC_{100-800}$) la correlación es muy alta ($r = 0.87$ y 0.99 , respectivamente), debido a la mayor contribución de tráfico a estas modas y la ausencia del efecto artefacto del límite de detección de tamaño inferior. De manera similar a BC (Figura 11), el modo Aitken tiene una distribución horaria bimodal que se ajusta a las horas pico de tráfico (Figura 12). Esto es de esperar dado que el modo de tamaño informado de las contribuciones de tráfico al PNC urbano es de alrededor de 40 nm (Harrison et al., 2011, 2019, Rivas et al., 2020, Brines et al., 2015, Hopke et al., 2022, entre otros) y a la muy alta correlación de PNC y BC en horas pico de tráfico (Rodríguez y Cuevas, 2007).

La correlación entre BC y PNC total y PNC_{25-800} es moderada y muy alta, con $r= 0.72$ y 0.97 , respectivamente. Así pues, estos resultados muestran que las concentraciones medias 2017-2019 de BC de las diferentes estaciones se correlacionan muy bien con las de PNC_{25-800} , reflejando en ambos casos el impacto de la contaminación del tráfico en la calidad del aire; por lo tanto, las ciudades altamente contaminadas tienen niveles más altos, tanto de PNC, como de otros co-contaminantes, que las ciudades más limpias. Sin embargo, al medir PNC total (PNC_{10-800}) y PNC_{10-25} la correlación disminuye notablemente debido a (i) el origen mixto de los aerosoles de modo de nucleación (tráfico, nucleación, aviación, transporte marítimo, fumigación de las capas atmosféricas superiores, quema de biomasa, entre otros), y porque (ii) las diferencias en los límites de detección de tamaño más finos son considerables.

El análisis anterior nos permite deducir la co-variación de contaminantes si comparamos medias de ciudades, pero se ha realizado también el análisis de la correlación para una misma localidad utilizando los niveles horarios de concentración de una única serie de datos (Tabla 7). Así, al considerar la correlación de BC y PNC total individualmente para cada sitio usando datos horarios de 2017-2019 se obtuvo una correlación baja a moderada, con $r= 0.45-0.57$ para estaciones de TR y $r= 0.29-0.46$ en las de UB. Esta correlación incrementa ligeramente PNC_{25-800} , pero sigue siendo moderada ($r=0.55-0.59$ para TR y $r=0.42-0.63$ para UB). Como cabe esperar, para PNC_{10-25} la correlación es muy baja, $r=0.31-0.36$ para TR y $r= 0.03-0.09$ para UB, debido a aportes de otras fuentes diferentes al tráfico en la moda nucleación. Para las modas Aitken y Acumulación, la correlación sigue siendo baja-moderada, con $r= 0.45-0.53$ para TR y $r= 0.30-0.54$ UB, para la primera moda y $r= 0.48-0.66$ para todas estaciones y moda Acumulación.

Así pues, los resultados muestran que para una ciudad específica la medida de BC no correlaciona lo suficiente con la PNC, para que la primera pueda representar indirectamente a la segunda; y que por tanto para evaluar el efecto en la salud en una ciudad de las UFPs, se ha de medir la PNSD.

4.3.2. CORRELACIÓN CON OTROS CONTAMINANTES Y PARÁMETROS METEOROLÓGICOS

Si se correlacionan las concentraciones medias de PNC de 2017-2019 de las cinco estaciones, se observa una alta correlación de $PNC_{100-800}$ y PNC_{25-100} (modas Acumulación y Aitken) con todos los contaminantes evaluados (NO_2 , NO, CO, SO_2 , PM10 y PM2.5, Tabla 8) con $r= 0.86-0.91$ y $0.78-0.94$, respectivamente. Sin embargo, para PNC_{10-25} (moda Nucleación) la correlación es muy baja ($r= -0.08-0.14$, excepto PM10, $r= 0.48$). Por tanto, la correlación de todos los contaminantes con PNC_{25-800} es elevada ($r= 0.80-0.93$), pero muy inferior para PNC_{10-800} (total) ($r= 0.50-0.70$, excepto PM10, $r= 0.93$). Estos resultados indican otra vez, que al correlacionar valores de concentración media de las cinco estaciones, ubicadas en tres ciudades con muy diferente grado de contaminación, se deduce que al incrementar las concentraciones de los contaminantes contemplados en las directivas de calidad del aire, incrementa también la concentración de UFP. La alta correlación de PM10 y PNC, pero baja de PM2.5 y PNC se debe probablemente a que en estaciones de tráfico se registra niveles más elevados de PM10 del desgaste de pavimento, frenos y ruedas (generalmente en tamaño superior a PM2.5) y de PNC de los motores de los vehículos. En cambio, en PM2.5 el efecto del PM de abrasión de los vehículos queda muy suavizado y se disminuye la correlación con PNC.

Con respecto a los parámetros meteorológicos, al usar datos promedio de todas las estaciones, no se obtuvieron correlaciones significativas tanto para PNC total como para PNC_{25-800} (Tabla 8). Las excepciones son correlaciones bajas-moderadas positivas con T con N_{25-800} ($r= 0.58$), negativas entre PNC total y RH ($r= -0.44$) y PNC nucleación-RH ($r= -0.77$); así como PNC total y PNC nucleación con WS ($r= -0.31$ y -0.91). Estas correlaciones son probablemente el producto del gradiente desde la baja contaminación de PNC del N de Europa hasta la mayor contaminación del S, con clima específico.

Al considerar las correlaciones individualizadas entre las concentraciones horarias de los diferentes contaminantes individualmente para cada estación (Tabla 7) las correlaciones disminuyen muy claramente. Así, en todos los casos las correlaciones son muy bajas, excepto para los siguientes contaminantes, con correlaciones bajas-moderadas (Tabla 7):

- NO y NO_2 presentan correlaciones bajas-moderadas con PNC total y PNC_{25-800} para las dos estaciones de TR, con $r= 0.49-0.59$ (excepto HEL_UB para NO_2 - PNC_{25-800} , $r= 0.26$), para las tres de UB, la correlación es inferior ($r= 0.23-0.41$). Para las PNCs de las modas Nucleación, Aitken y Acumulación la correlación con NO_2 y NO es también baja-moderada ($r= 0.43-0.54$) para estaciones de TR, pero muy baja o

inexistente para las estaciones de UB, $r < 0.15$ para las dos primeras modas y $r = 0.11-0.51$ para la última.

- SO_2 presenta correlaciones bajas-moderadas con PNC total, PNC_{25-800} y PNC de las tres modas, con $r = 0.39-0.53$, solo para LND_TR. Probablemente en la zona donde se ubica la estación puede haber aún algunas calefacciones de carbón o de fueloil (que emiten SO_2).
- CO presenta correlaciones bajas-moderadas con PNC total, PNC_{25-800} y PNC de las tres modas, con $r = 0.41-0.49$, solo para LND_TR y LND_UB.
- $\text{PM}_{2.5}$ presenta correlaciones bajas-moderadas con PNC de la moda Acumulación (100-800 nm), con $r = 0.44-0.48$, solo para HEL_TR y BCN_UB, pero extremadamente bajas para el resto de PNCs y estaciones.

Al considerar también las correlaciones individualizadas entre las concentraciones horarias de PNC y los valores de los parámetros meteorológicos considerados individualmente para cada estación los coeficientes de Pearson son extremadamente bajas para todos ellos (Tabla 7).

En base a los resultados podemos concluir que no hay ningún parámetro de calidad del aire ni meteorológico que presente una correlación generalizadamente elevada con las concentraciones de PNC, que permita indirectamente deducir los niveles de UFP a través de otro contaminante. Por otra parte, aunque se ha evidenciado un efecto importante de las emisiones del tráfico en los niveles de PNC en cada una de las ciudades, se evidencian factores específicos de otras fuentes locales y procesos atmosféricos que influyen claramente en los niveles de PNC local y diferencialmente respecto a otras ciudades. Es por ello que, como se ha expuesto para BC, para evaluar el efecto en la salud en una ciudad de las UFPs, se ha de medir la PNSD localmente. Además, la medida de la PNSD, u no solo de la PNC total es muy recomendada porque aporta información clave sobre el origen de las UFP, y por ello para asesorar las políticas ambientales encaminadas a su reducción.

Tabla 7: Coeficientes de correlación de Pearson (r) entre las concentraciones de número de partículas totales (10-800 nm), 25-800 nm, y para las modas Nucleación (10-25 nm), Aitken (25-10 nm) y Acumulación (100-800 nm), y otros contaminantes atmosféricos para cada una de las cinco estaciones del estudio.

	N ₁₀₋₈₀₀																
	N ₁₀₋₂₅	N ₂₅₋₁₀₀	N ₁₀₀₋₈₀₀	N ₂₅₋₈₀₀	BC	SO ₂	NO	NO ₂	O ₃	CO	PM ₁	PM _{2.5}	PM ₁₀	Temp.	RH	Rad	WS
LDN_TR	0.745**	0.39	0.719**	0.356	0.569**	0.543**	0.581**	0.496**	0.361**	0.477**	0.07	0.329	0.094**	0.017**	0	--	0.011**
HEL_TR	0.591**	0.65**	0.338**	0.65**	0.466**	--	0.561**	0.59**	0.234**	0.32**	--	0.135**	0.156**	0.004**	0	--	0.013**
LDN_UB	0.376**	0.36	0.65**	0.845**	0.461**	0.21**	0.346**	0.43**	0.113**	0.412**	0.005**	0.035**	0.051**	0.1**	0.04**	--	--
HEL_UB	0.003	0.728**	0.172**	0.591**	0.288**	0.099**	0.25**	0.25**	0.067**	0.171**	--	0.047**	0.138**	0.007**	0.034**	0.017**	0.108**
BCN_UB	0.743**	0.803**	0.298**	0.776**	0.394**	0.086**	0.233**	0.314**	0.062**	0.054**	0.024	0.045**	0.062**	0.071**	0.095**	0.031**	0.098**
N ₂₅₋₈₀₀																	
LDN_TR	0.548**	0.951**	0.834**	0.856**	0.584**	0.53**	0.563**	0.484**	0.34**	0.491**	0.05	0.061**	0.139**	0.010**	0	--	0.024**
HEL_TR	0.358**	0.978**	0.594**	0.65**	0.551**	--	0.487**	0.56**	0.191**	0.308**	--	0.232**	0.168**	0.004**	0.086**	--	0.066**
LDN_UB	0.172**	0.912**	0.773**	0.945**	0.548**	0.237**	0.41**	0.475**	0.115**	0.487**	0.071**	0.07**	0.087**	0.094**	0.03**	--	--
HEL_UB	0.002	0.889**	0.524**	0.591**	0.425**	0.044**	0.253**	0.253**	0.064**	0.132**	--	0.121**	0.21**	0.016**	0.025**	0.013**	0.141**
BCN_UB	0.27**	0.974**	0.551**	0.776**	0.634**	0.077**	0.36**	0.496**	0.146**	0.096**	0.009**	0.126**	0.104**	0.007**	0.001**	0.001**	0.164**
N ₁₀₋₂₅																	
LDN_TR	0.686**	0.31**	0.548**	0.745**	0.359**	0.394**	0.432**	0.358**	0.287**	0.297**	0.003	0.007	0.014**	0.31**	0.003	--	0.001**
HEL_TR	0.365**	0.165**	0.358**	0.914**	0.311**	--	0.45**	0.449**	0.194**	0.239**	--	0.068**	0.111**	0.017**	0	--	0.014**
LDN_UB	0.325**	0.848**	0.172**	0.376**	0.031**	0.020**	0.30**	0.05**	0.077**	0.033**	0.03	0.014**	0.086**	0.049**	0.039**	--	--
HEL_UB	0.236**	0.801**	0.115**	0.736**	0.085**	0.097**	0.115**	0.115**	0.31**	0.107**	--	0.004**	0.042**	0.04**	0.027**	0.072**	0.077**
BCN_UB	0.314**	0.036**	0.27**	0.743**	0.077**	0.053**	0.051**	0.065**	0.001**	0.007**	0.003	0	0.01**	0.009**	0.029**	0.001**	0.017**
N ₂₅₋₁₀₀																	
LDN_TR	0.686**	0.651**	0.351**	0.82**	0.531**	0.511**	0.54**	0.472**	0.35**	0.445**	0.011	0.017**	0.073**	0.021**	0.001	--	0.012**
HEL_TR	0.365**	0.436**	0.978**	0.65**	0.453**	--	0.462**	0.51**	0.185**	0.267**	--	0.156**	0.147**	0	0.006**	--	0.005**
LDN_UB	0.325**	0.503**	0.912**	0.96**	0.376**	0.154**	0.266**	0.377**	0.108**	0.317**	0.001	0.017**	0.032**	0.082**	0.042**	--	--
HEL_UB	0.236**	0.231**	0.389**	0.728**	0.297**	0.048**	0.263**	0.263**	0.069**	0.132**	--	0.045**	0.11**	0	0.03**	0.009**	0.11**
BCN_UB	0.314**	0.393**	0.572**	0.803**	0.537**	0.067**	0.326**	0.441**	0.128**	0.091**	0.042**	0.067**	0.073**	0.002**	0	0.001	0.135**
N ₁₀₀₋₈₀₀																	
LDN_TR	0.31**	0.651**	0.834**	0.719**	0.563**	0.46**	0.498**	0.408**	0.255**	0.477**	0.2**	0.212**	0.3**	0.005**	0.002	--	0.043**
HEL_TR	0.165**	0.436**	0.594**	0.338**	0.654**	--	0.329**	0.454**	0.119**	0.296**	--	0.477**	0.161**	0.078**	0.002**	--	0.1**
LDN_UB	0.048**	0.503**	0.773**	0.65**	0.654**	0.295**	0.516**	0.457**	0.087**	0.635**	0.102**	0.189**	0.198**	0.092**	0.006**	--	--
HEL_UB	0.001	0.231**	0.524**	0.172**	0.477**	0.013	0.108**	0.108**	0.025**	0.094**	--	0.305**	0.312**	0.066**	0.002	0.008	0.117**
BCN_UB	0.036**	0.393**	0.551**	0.298**	0.663**	0.073**	0.289**	0.43**	0.132**	0.062**	0.376**	0.442**	0.204**	0.064**	0.04**	0	0.19**

Tabla 8: Coeficientes de correlación de Pearson (r) entre las concentraciones de número de partículas totales (10-800 nm), 25-800 nm, y para las modas Nucleación (10-25 nm), Aitken (25-10 nm) y Acumulación (100-800 nm), y otros contaminantes obtenidos utilizando las medias 2017-2019 de cada parámetro y estación del estudio.

	PNC ₁₀₋₈₀₀	PNC ₂₅₋₈₀₀	PNC ₁₀₋₂₅	PNC ₂₅₋₁₀₀	PNC ₁₀₀₋₈₀₀
NO ₂	0.56	0.85	-0.03	0.84	0.91
NO	0.50	0.80	-0.08	0.78	0.88
CO	0.70	0.89	0.14	0.89	0.86
PM ₁₀	0.93	0.91	0.48	0.91	0.91
PM _{2.5}	0.70	0.93	0.05	0.94	0.91
SO ₂	0.59	0.83	0.00	0.81	0.89
T	0.39	0.58	0.00	0.61	0.48
RH	-0.44	0.05	-0.77	0.00	0.08
P	-0.30	-0.26	-0.17	-0.28	-0.25
WS	-0.31	0.37	-0.91	0.35	0.42

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este TFM se ha estudiado con detalle series temporales resultantes de la medición de las concentraciones en aire ambiente urbano de partículas ultra-finas en suspensión (UFP). Para ello se han compilado series 2017-2019 de las concentraciones horarias de concentraciones de partículas en número (PNCs) a través de mediciones de la distribución de tamaño de partícula (PNSD). Con tal fin se seleccionaron tres estaciones de fondo urbano (UB) y dos de tráfico (TR) en tres ciudades europeas representativas de un amplio espectro de condiciones climáticas y características urbanas (Barcelona, Helsinki y Londres, BCN, HEL y LND). Además de los valores horarios de PNC de las mediciones PNSD, se compilaron también los de concentraciones de otros contaminantes y parámetros meteorológicos, con el fin de apoyar las interpretaciones en cuanto a origen de los incrementos de PNC.

Los resultados más importantes se pueden resumir en los siguientes apartados:

- Los análisis de los datos muestran el cumplimiento de los valores límite y objetivo establecidos por las Directivas Europeas para los contaminantes de calidad del aire, a excepción de los niveles de NO₂ en LND_TR, en donde se supera ampliamente el valor límite anual. Sin embargo, la mayoría de los contaminantes superan sus valores guía respectivos fijados por la OMS (2021).
- Es necesaria, de manera urgente, una armonización de los protocolos para las medidas de PNC-PNSD, dado que en algunas estaciones de medición se cubre los rangos de tamaño de partícula de 3 a 800 nm, mientras que en otras lo hacen de 12 a 478 nm o de 17 a 604 nm. Debido a las elevadas PNCs que se registran en el rango 3-17 nm, la comparación directa de las PNC de diferentes estaciones y ciudades no es posible actualmente. Existen recomendaciones CEN y ACTRIS al respecto, que deberían seguirse.
- La disponibilidad de datos de PNSD en el periodo de estudio llega al 100% en HEL_UB, 77% en BCN_UB y 71% HEL_TR, pero solamente 47 y 52% en las estaciones de LND. Las directivas de calidad del aire requieren al menos una disponibilidad de datos de 90% para la evaluación oficial de la calidad del aire, y la Agencia Europea de Medio Ambiente, al menos un 70% para figurar en sus informes. Así pues, los resultados de este TFM muestran que para las mediciones de PNSD es necesaria una mayor atención al mantenimiento y seguimiento instrumental de las medidas.
- Para la comparación de PNC y PNSD de las estaciones se ha seleccionado el rango de tamaño de 10-800 nm, aunque algunas cubren 12-478 y otras 17-604 nm.
- Teniendo en cuenta estas diferencias en las mediciones, para las estaciones de UB se evidencia un claro incremento de las concentraciones de PNC desde el N de Europa (con niveles bajos) hasta el S (con niveles muy elevados, equivalentes a los registrados en estaciones de TR del N de Europa).

- Como era de esperar, las PNC de la moda Acumulación (100-800 nm) son muy inferiores a los de la Aitken y Nucleación (25-100 nm, y 10-25 nm, respectivamente). Es estas últimas modas la que controla las tendencias de PNC creciente del N a S de Europa y los mayores niveles de PNC en estaciones de TR respecto a UB.
- Se evidencia también que es el tráfico rodado la fuente con mayor influencia en las PNCs. Por tanto, los niveles son superiores en las estaciones de TR que en las de UB para una misma ciudad.
- Además de las emisiones del tráfico, la formación de partículas por procesos fotoquímicos y/o de los aportes de las emisiones de los buques, y/o aeropuertos, y/o los aportes desde capas atmosféricas en altura, pueden contribuir a incrementar mucho los niveles de PNC en ciudades específicas.
- La ciudad de BCN se caracteriza por una tendencia a mantener un pico de PNC al mediodía (cuando los trazadores del tráfico están a niveles muy bajos), además de los picos de UFP típicamente de horas punta del tráfico rodado. Este pico de mediodía incrementa marcadamente los niveles medios anuales de PNCs y no se debe mayoritariamente al tráfico rodado sino a las otras fuentes apuntadas anteriormente. Una mayor radiación solar y temperatura pueden contribuir a la generación de nuevas partículas por nucleación fotoquímica, sin descartar los aportes portuarios y aeroportuarios.
- Los análisis de correlación muestran que no existe ningún otro contaminante cuya variabilidad pueda representar las de la PNCs (o UFPs), debido a la ausencia de correlaciones generalizadamente elevadas de éstos con las de PNC, que pudieran deducir indirectamente deducir los niveles de UFP. Es por ello que las PNSD deben medirse si se quiere evaluar el impacto en salud de las UFPs. Aun así, para un entorno específico, la correlación es baja-moderada para PNC totales con algunos contaminantes como el BC, NO y NO₂, debido a su asociación con las emisiones del tráfico rodado.
- Así pues, aunque se ha evidenciado un efecto importante de las emisiones del tráfico en los niveles de PNC en cada una de las ciudades, se evidencian factores específicos de otras fuentes locales y procesos atmosféricos que influyen claramente en los niveles de PNC local y diferencialmente respecto a otras ciudades. Es por ello que, como se ha expuesto para BC, para evaluar el efecto en la salud en una ciudad de las UFPs, se ha de medir la PNSD localmente.
- Las mediciones de la PNSD, no solo de la PNC total, son muy recomendables porque aporta información clave sobre el origen de las UFP, y por ello porque son muy útiles para asesorar las políticas ambientales encaminadas a su reducción, lo que permitirá evaluar el impacto de estas fuentes específicas en la salud humana.

Finalmente se recomienda comenzar las mediciones desde 3 nm para evaluar adecuadamente los niveles de PNC en la moda nucleación (<20 nm) y analizar el efecto de estos en la salud. Para ello se recomienda utilizar, además de los equipos de SMPS o DPMS para las mediciones de PNSD (que generalmente tienen un límite

de detección de tamaño de partícula de 10 nm), un nano-CPC adicional que comience a 3 nm. Restando la PNC total obtenida con SMPS o DMPS a la concentración de PNC del nano-CPC, se obtiene la PNC para el rango de 3-10 nm.

CAPÍTULO 6: AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer, de manera muy especial, a mis tutores, el Dr Javier Querol y el Dr Jesús de la Rosa, por brindarme su apoyo incondicional, ayudarme a insertarme y entender el tan poco estudiado mundo de las partículas ultra-finas, totalmente nuevo para mí. Agradecerle por su perseverancia y exigencia, que me condujo por el camino de la constancia para el logro de este resultado final. Por estar siempre disponible para entenderme y con mucha paciencia, lograr que el conocimiento fuese absorbido para reflejarlo en este estudio.

El logro del análisis de los resultados se vio condicionado por la entrega de datos de las ciudades evaluadas por parte del Prof. Javier Querol del IDAEA-CSIC-Barcelona, el Prof. Tuukka Petäjä de la Universidad de Helsinki, y el Prof. David Green del Imperial College-Londres. A ellos, gracias por ese fantástico equipo de trabajo, que recopiló las mediciones en el periodo estudiado para la realización de las evaluaciones.

Agradecer al magnífico claustro de profesores, por brindarme los conocimientos claves para nuestra superación profesional, en especial, a los coordinadores de la asignatura Contaminación Atmosférica, por el desempeño de clases tan magistrales, que despertó a estudiantes como yo, el interés por incluirse en la lucha por la preservación y cuidado del aire ambiente, y con ello, de la salud humana.

A la Universidad Internacional de Andalucía por abrirme sus puertas y hacerme sentir como en casa y a la Universidad de Huelva, por poseer profesores tan especiales como el director del Máster Rafael Torronteras, presto siempre ante cualquier inquietud e inconformidad del estudiantado.

Al logro de esta tarea ha contribuido mi familia, especialmente mis padres y hermanos, que a pesar de la distancia que nos separa, no pierden la fe en mí y me envían su cariño incondicional. Agradecer también a mis compañeros, que, con sus ánimos y su alegría que transmiten, hacen que todo sea más fácil y a todos mis amigos de Cuba, que están ahí a espera de buenas noticias, que creen en mí cuando a veces pierdo las fuerzas.

Para concluir, quisiera agradecer a la niña de mis ojos, mi hermanita más pequeña, por ser mi motor impulsor, por siempre darme la fuerza para seguir luchando y cosechando victorias, por transmitirme tanta energía positiva y tanta fuerza para vencer cada obstáculo.

De manera general, muchas gracias a todos por confiar en mí y por brindarme el apoyo necesario para lograr estos resultados.

CAPÍTULO 7: BIBLIOGRAFÍA

- ACTRIS, C. for A.I.-S.M., Preliminary, 2021. Preliminary ACTRIS recommendation for aerosol in-situ sampling, measurements, and analysis. <https://bit.ly/3Lkvv4a>
- AENA, 2018. Estadísticas de Tráfico Aéreo España <https://www.aena.es/es/estadisticas/inicio.html>
- AQEG (Air Quality Expert Group) 2005. Particulate Matter in the United Kingdom. AQEG, Defra, London. <https://bit.ly/3dh50jp>
- Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., et al., 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>
- Azimi, P., Zhao, D., Stephens, B., 2014. Estimates of HVAC filtration efficiency for fine and ultrafine particles of outdoor origin. *Atmos. Environ.* 98, 337–346. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.007>
- Baldauf, R., Devlin, R., Gehr, P., Giannelli, R., Hassett-Sipple, B., Jung, H., Martini, G., McDonald, J., Sacks, J., Walker, K., 2016. Ultrafine Particle Metrics and Research Considerations: Review of the 2015 UFP Workshop. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 13, 1054. <https://doi.org/10.3390/ijerph13111054>
- Brean, J., Beddows, D.C.S., Shi, Z., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Querol, X., Alastuey, A., Minguillon, M.C., Harrison, R.M., 2020. Molecular insights into new particle formation in Barcelona, Spain. *Atmos. Chem. Phys.* 20, 10029–10045. <https://doi.org/10.5194/acp-20-10029-2020>
- Brines, M., Dall’Osto, M., Beddows, D.C.S., Harrison, R.M., Gómez-Moreno, F., Núñez, L., Artíñano, B., Costabile, F., Gobbi, G.P., Salimi, F., Morawska, L., Sioutas, C., Querol, X., 2015. Traffic and nucleation events as main sources of ultrafine particles in high-insolation developed world cities. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 5929–5945. <https://doi.org/10.5194/acp-15-5929-2015>
- Brugge, D., Durant, J.L., Rioux, C., 2007. Near-highway pollutants in motor vehicle exhaust: a review of epidemiologic evidence of cardiac and pulmonary health risks. *Environmental Health* 6, 23.
- Cassee F., Morawska L., Peters A. (Eds.), 2019. The White Paper on Ambient Ultrafine Particles: evidence for policy makers. ‘Thinking outside the box’ Team, 23 pp, <https://bit.ly/3BlyArs>
- Carlaw, D.C., Ropkins, K., 2012. openair — An R package for air quality data analysis. *Environ. Model. Softw.* 27–28, 52–61. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2011.09.008>
- Cheung, H.C., Morawska, L., Ristovski, Z.D., 2011. Observation of new particle formation in subtropical urban environment. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 3823–3833. <https://doi.org/10.5194/acp-11-3823-2011>

- Dall'Osto, M., Querol, X., Alastuey, A., O'Dowd, C., Harrison, R.M., Wenger, J., Gómez-Moreno, F.J., 2013. On the spatial distribution and evolution of ultrafine particles in Barcelona. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 741–759. <https://doi.org/10.5194/acp-13-741-2013>
- DGT, 2018. Portal estadístico DGT <https://sedeapl.dgt.gob.es>
- Diesch, J.M., Drewnick, F., Klimach, T., Borrmann, S., 2013. Investigation of gaseous and particulate emissions from various marine vessel types measured on the banks of the Elbe in Northern Germany. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 3603–3618. <https://doi.org/10.5194/acp-13-3603-2013>
- Donaldson, K., Tran, C.L., 2002. Inflammation caused by particles and fibers. *Inhal. Toxicol.* <https://doi.org/10.1080/089583701753338613>
- Du, H. and Yu, F.: Nanoparticle formation in the exhaust of vehicles running on ultra-low sulfur fuel, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4729–4739, <https://doi.org/10.5194/acp-8-4729-2008>
- EEA, 2021: Europe's air quality status 2021- update, European Environment Agency. <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2021/air-quality-status-briefing-2021>
- Fazli, T., Zeng, Y., Stephens, B., 2019. Fine and ultrafine particle removal efficiency of new residential HVAC filters. *Indoor Air* 29, ina.12566. <https://doi.org/10.1111/ina.12566>
- Fernández-Amado, M.; Prieto-Blanco, M.C.; López-Mahía, P.; Piñeiro-Iglesias, M.; Muniategui-Lorenzo, S.; Iglesias-Samitier, S.; Alves, C.A.; et al. Interrelationships between major components of PM10 and sub-micron particles: Influence of Atlantic air masses. *Atmospheric Research* 212 (2018): 64-76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2018.05.003> .
- Flagan, R.C., 1998. History of Electrical Aerosol Measurements. *Aerosol Sci. Technol.* 28, 301–380. <https://doi.org/10.1080/02786829808965530>
- Gieré R, Querol X., 2010. Solid Particulate Matter in the Atmosphere. *Elements* 6, 4, 215–222. <https://doi.org/10.2113/gselements.6.4.215>
- Harrison, R.M., Beddows, D.C.S., Alam, M.S., Singh, A., Brean, J., Xu, R., Kotthaus, S., Grimmond, S., 2019. Interpretation of particle number size distributions measured across an urban area during the FASTER campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 39–55. <https://doi.org/10.5194/acp-19-39-2019>
- Harrison, R.M., Beddows, D.C.S., Dall'Osto, M., 2011. PMF analysis of wide-range particle size spectra collected on a major highway. *Environ. Sci. Technol.* 45, 5522–5528. <https://doi.org/10.1021/es2006622>
- Hopke, P.K., Feng, Y., Dai, Q., 2022. Source apportionment of particle number concentrations: A global review. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153104>

- ICRP, 1994. Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection. ICRP Publication 66. Ann. ICRP 24 (1-3). <https://www.icrp.org/publication.asp?id=icrp%20publication%2066>
- IPCC, 2021. The Intergovernmental Panel on Climate Change, United Nations. Sixth Assessment Report. Climate Change 2021: The Physical Science Basis was released on 9 August 2021. Technical Summary 112 pp. https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/downloads/report/IPCC_AR6_WGI_TS.pdf
- ISO, 2015. ISO/TS 80004-2:2015 - Nanotechnologies — Vocabulary — Part 2: Nano-objects <https://www.iso.org/standard/54440.html>
- Junkermann, W., Vogel, B., Bangert, M., 2016. Ultrafine particles over Germany – an aerial survey. *Tellus B Chem. Phys. Meteorol.* 68, 29250. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v68.29250>
- Kelly, F.J., Fussell, J.C., 2012. Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. *Atmos. Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.039>
- Kim, E., Hopke, P.K., Larson, T.V., Covert, D.S., 2004. Analysis of ambient particle size distributions using unmix and positive matrix factorization. *Environ. Sci. Technol.* 38, 202–209. Kittelson, D.B., 1998. Engines and nanoparticles: a review. *J. Aerosol Sci.* 29, 575–588.
- Kittelson, D.B. (1998) Engines and Nanoparticles: A Review. *Journal of Aerosol Sciences*, 29, 575-588.
- Kittelson, D., Watts, W. and Johnson, J. (2002) Diesel Aerosol Sampling Methodology – CRC. E-43. Final report to the Coordinating Research.
- Knibbs, L.D., Cole-Hunter, T., Morawska, L., 2011. A review of commuter exposure to ultrafine particles and its health effects. *Atmos. Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.02.065>
- Kreyling, W.G., Semmler, M., Erbe, F., Mayer, P., Takenaka, S., Schulz, H., Oberdörster, G., Ziesenis, A., 2002. Translocation of ultrafine insoluble iridium particles from lung epithelium to extrapulmonary organs is size dependent but very low. *J. Toxicol. Environ. Heal. - Part A* 65, 1513–1530. <https://doi.org/10.1080/00984100290071649>
- Kulkarni PS, Baron PA, Willeke K, eds., (2011) *Aerosol measurement: principles, techniques, and applications*. Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, Inc., : pp 1-883.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V. M., Birmili, W. y McMurry, P. H. (2004) Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations, *Journal of Aerosol Science*, 35 (2), 143-176.
- Kumar, P., Morawska, L., Birmili, W., Paasonen, P., Hu, M., Kulmala, M., Harrison, R. M., Norford, L. and Britter, R. (2014) Ultrafine particles in cities, *Environment International*, 66, pp. 1-10.

- Lingard, J.J.N., Agus, E.L., Young, D.T., Andrews, G.E., Tomlin, A.S., 2006. Observations of urban airborne particle number concentrations during rush-hour conditions: analysis of the number based size distributions and modal parameters. *Journal of Environmental Monitoring* 8, 1203-1218.
- Morawska, L., Ristovski, Z., Jayaratne, E. R., Keogh, D. U., and Ling, X., 2008. Review. Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: characteristics, ambient processing and implications on human exposure. *Atmospheric Environment* 42, 8113-8138.
- Ogulei, D., Hopke, P.K., Zhou, L., Pancras, J.P., Nair, N., Ondov, J.M., 2005. Source apportionment of Baltimore aerosol from combined size distribution and chemical composition data. *Atmos. Environ.* 40, S396–S410.
- Pakkanen, T. A., et al. (2001) Sources and chemical composition of atmospheric fine and coarse particles in the Helsinki area. *Atmospheric Environment* 35, 5381-5391.
- Peters, A., Veronesi, B., Calderón-Garcidueñas, L., Gehr, P., Chen, L.C., Geiser, M., Reed, W., Rothen-Rutishauser, B., Schürch, S., Schulz, H., 2006. Translocation and potential neurological effects of fine and ultrafine particles a critical update. Part. *Fibre Toxicol.* <https://doi.org/10.1186/1743-8977-3-13>
- Petzold, A., Hasselbach, J., Lauer, P., Baumann, R., Franke, K., Gurk, C., Schlager, H., Weingartner, E., 2008. Experimental studies on particle emissions from cruising ship, their characteristic properties, transformation and atmospheric lifetime in the marine boundary layer. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 2387–2403. <https://doi.org/10.5194/acp-8-2387-2008>
- Pey J., Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Putaud J.P., Van Dingenen R., 2009. Source apportionment of urban fine and ultra fine particle number concentration in a Western Mediterranean city. *Atmospheric Environment*, 43, 20, 4407-4415.
- Pokorná P, Schwarz J, Krejci R, Swietlicki E, Havránek V, Ždímal V. (2018) Comparison of PM_{2.5} chemical composition and sources at a rural background site in Central Europe between 1993/1994/1995 and 2009/2010: Effect of legislative regulations and economic transformation on the air quality. *Environ Pollut.*, 241, 841-851.
- Puustinen, A., Hämeri, K., Pekkanen, J., Kulmala, M., De Hartog, J., Meliefste, K., Ten Brink, H., Kos, G., Katsouyanni, K., Karakatsani, A., Kotronarou, A., Kavouras, I., Meddings, C., Thomas, S., Harrison, R., Ayres, J.G., Van der Zee, S., Hoek, G., 2007. Spatial variation of particle number and mass over four European cities. *Atmospheric Environment* 41, 6622-6636.
- Querol, X., (2019). Calidad del aire urbano en Europa: retos científicos y de política ambiental. *Revista de Salud Ambiental*, 19, 75-77.
- Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Pey, J., Moreno, T., Rodríguez, S., González, Y., Fernández-Camacho, R., De La Campa, A.M.S., De La Rosa, J., Dall'Osto, M., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Harrison, R.M., Quincey, P., 2011. New considerations for PM, Black Carbon and particle number concentration for air quality monitoring across different

- European cities. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 6207–6227. <https://doi.org/10.5194/acp-11-6207-2011>
- Rivas, I., Beddows, D.C.S., Amato, F., Green, D.C., Järvi, L., Hueglin, C., Reche, C., Timonen, H., Fuller, G.W., Niemi, J. V., Pérez, N., Aurela, M., Hopke, P.K., Alastuey, A., Kulmala, M., Harrison, R.M., Querol, X., Kelly, F.J., 2020. Source apportionment of particle number size distribution in urban background and traffic stations in four European cities. *Environ. Int.* 135, 105345. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105345>
- Rivas, I., Vicens, L., Basagaña, X., Tobías, A., Katsouyanni, K., Walton, H., Hüglin, C., Alastuey, A., Kulmala, M., Harrison, R.M., Pekkanen, J., Querol, X., Sunyer, J., Kelly, F.J., 2021. Associations between sources of particle number and mortality in four European cities. *Environ. Int.* 155. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106662>
- Rodríguez, S., Cuevas, E., Querol, X., Alastuey, A., Herrera, F., 2006. Monitorización de la contaminación por partículas derivadas del tráfico rodado en redes de calidad del aire: partículas-ultrafinas y black-carbon versus PM1, PM2.5 y PM10. Conferencia Invitada. V Seminario de Calidad del Aire en España. Santander, España. 16-18 octubre 2006.
- Rodríguez, S., Cuevas, E., 2007. The contributions of “minimum primary emissions” and “new particle formation enhancements” to the particle number concentration in urban air. *J. Aerosol Sci.* 38, 1207–1219. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2007.09.001>
- Salma, I., Borsòs, T., Weidinger, T., Aalto, P., Hussein, T., Dal Maso, M., Kulmala, M., 2011. Production, growth and properties of ultrafine atmospheric aerosol particles in an urban environment. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 1339–1353. <https://doi.org/10.5194/acp-11-1339-2011>
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. (2016) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Hoboken.
- Stacey, B. (2019) Measurement of ultrafine particles at airports: A review, *Atmospheric Environment*, 198, pp. 463-477.
- Stacey, B., Harrison, R.M., Pope, F.D., 2021. Evaluation of aircraft emissions at London Heathrow Airport. *Atmos. Environ.* 254, 118226. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118226>
- Shi J.P., Harrison R.M. (1999) Investigation of ultrafine particle formation during diesel exhaust dilution. *Environmental Science and Technology*, 33, 3730-3736.
- Stanier, C.O., Khlystov, A.Y., Pandis, S.N., 2004. Nucleation events during the Pittsburgh Air Quality Study: Description and relation to key meteorological, gas phase parameters. *Aerosol Sci. Technol.* 38, 253–264. <https://doi.org/10.1080/02786820390229570>
- Sun Q, Wang A, Jin X, Natanzon A, Duquaine D, Brook RD, Aguinaldo JG, Fayad ZA, Fuster V, Lippmann M, Chen LC, Rajagopalan S. (2005) Long-term air pollution exposure and acceleration of atherosclerosis and vascular inflammation in an animal model. *JAMA* 294 (23), 3003-10.

- Tobías, A., Rivas, I., Reche, C., Alastuey, A., Rodríguez, S., Fernández-Camacho, R., Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J., Sunyer, J., Querol, X., 2018. Short-term effects of ultrafine particles on daily mortality by primary vehicle exhaust versus secondary origin in three Spanish cities. *Environ. Int.* 111, 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.11.015>
- Valavanidis, A., Fiotakis, K., Vlachogianni, T., 2008. Airborne particulate matter and human health: Toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms. *J. Environ. Sci. Heal. - Part C Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* <https://doi.org/10.1080/10590500802494538>
- Weatherspark, 2022. Climate and Average Weather Year Round in Barcelona, Helsinki and London. <https://weatherspark.com>
- Weichenthal, S., Mallach, G., Kulka, R., Black, A., Wheeler, A., You, H., St-Jean, M., Kwiatkowski, R., Sharp, D., 2013. A randomized double-blind crossover study of indoor air filtration and acute changes in cardiorespiratory health in a First Nations community. *Indoor Air* 23, 175–184. <https://doi.org/10.1111/ina.12019>
- WHO, 2013. Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project Technical Report. <https://doi.org/10.1007/BF00379640>
- WHO, 2016. Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease. Ambient air pollution: a global assessment of exposure and burden of disease. World Health Organization., 121 pp, <https://apps.who.int/iris/handle/10665/250141>
- WHO, 2021. WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. World Health Organization. 273 pp, <https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>
- World Bank, 2016. The Cost of Air Pollution : Strengthening the Economic Case for Action. Institute for Health Metrics and Evaluation, World Bank Washington, DC. <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/25013>
- Xie, Z., Fan, C., Lu, R., Liu, P., Wang, B., Du, S., Jin, C., Deng, S. y Li, Y. (2018) Characteristics of ambient bioaerosols during haze episodes in China: A review. *Environmental Pollution*, 243, 1930-1942.
- Yao, L., Garmash, O., Bianchi, F., Zheng, J., Yan, C., Kontkanen, J., Junninen, H., Mazon, S.B., Ehn, M., Paasonen, P., Sipilä, M., Wang, M., Wang, X., Xiao, S., Chen, H., Lu, Y., Zhang, B., Wang, D., Fu, Q., Geng, F., Li, L., Wang, H., Qiao, L., Yang, X., Chen, J., Kerminen, V.M., Petäjä, T., Worsnop, D.R., Kulmala, M., Wang, L., 2018. Atmospheric new particle formation from sulfuric acid and amines in a Chinese megacity. *Science (80-)*. 361, 278–281. <https://doi.org/10.1126/science.aao4839>

CAPITULO 8: ANEXOS

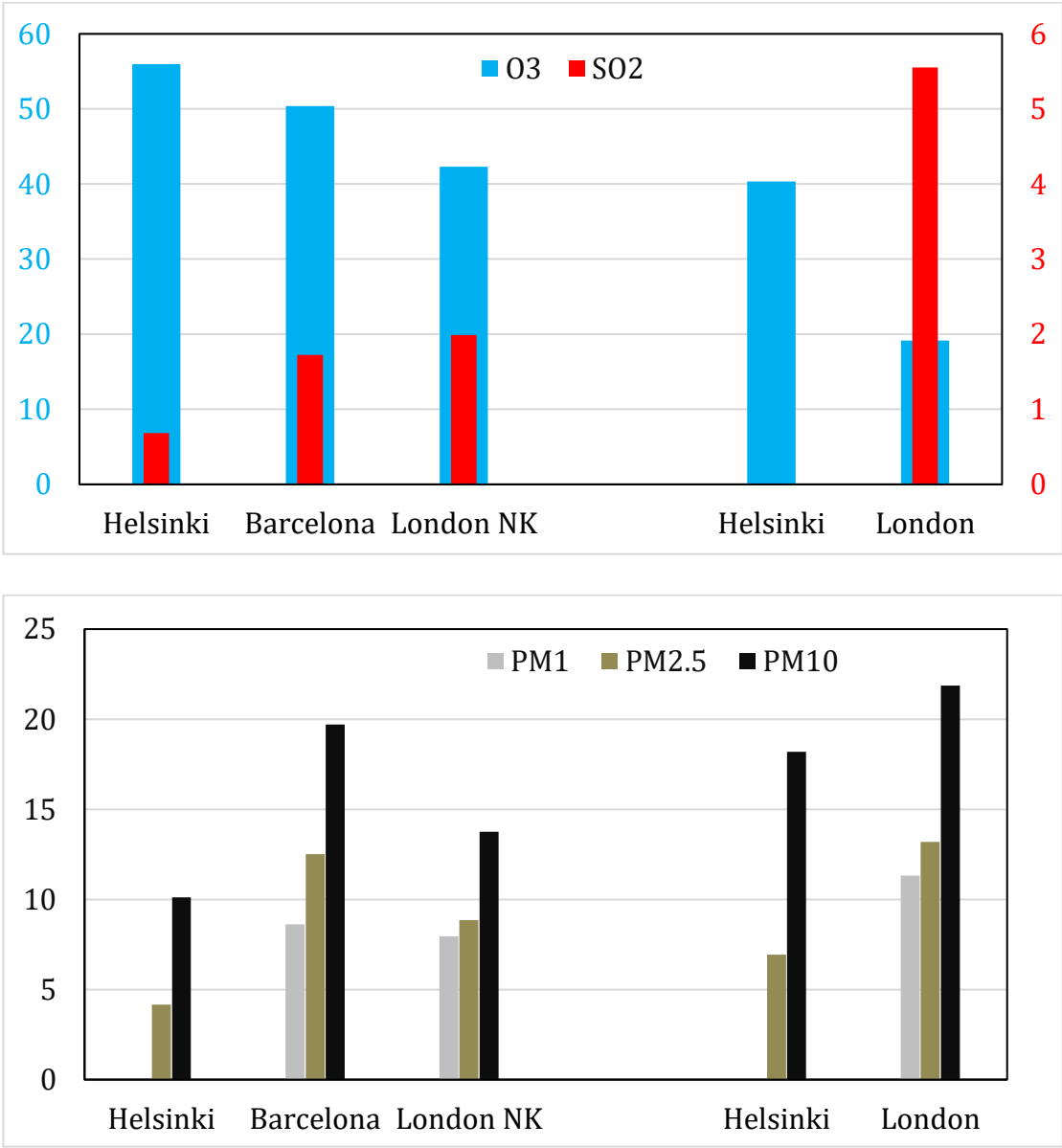


Figura A1. Niveles medios de los contaminantes O₃, SO₂, PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁ para las cinco estaciones evaluadas.

Tabla A1.- Concentraciones medias horarias para 2017-2019 de los contaminantes estudiados y de algunos parámetros meteorológicos para las cinco estaciones de este estudio.

BCN UB

Hora	BC	PM10	PM2.5	PM1	SO2	NO	NO2	O3	CO	T	HR	WS	10-25nm	25-100 nm	100-800 nm	10-800nm
UTC	ng m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	ng m-3	°C	%	m s-1	# cm-3	# cm-3	# cm-3	# cm-3
0	949	17	13	9	1	4	27	44	0,3	17	77	2	2118	4238	1272	7629
1	820	17	12	9	1	3	23	45	0,3	17	77	2	1790	3718	1191	6699
2	789	16	12	9	1	3	20	46	0,3	17	77	2	1644	3373	1152	6169
3	801	17	12	9	1	3	20	45	0,3	17	77	2	1735	3221	1139	6095
4	1015	17	12	9	1	3	20	44	0,3	16	77	2	2229	3563	1208	7000
5	1554	18	13	9	1	4	26	39	0,3	16	77	2	3487	4976	1424	9887
6	2111	21	13	9	1	14	37	32	0,3	17	75	2	4605	6822	1695	13123
7	2069	23	14	9	2	24	44	32	0,4	18	73	2	4662	7069	1676	13406
8	1710	23	13	9	2	24	39	39	0,4	19	69	2	4196	6205	1515	11917
9	1369	24	13	8	2	15	31	48	0,3	20	67	2	4521	5593	1374	11489
10	1142	23	12	8	2	9	26	55	0,3	20	65	2	5435	5407	1282	12124
11	1020	23	12	8	2	6	24	61	0,3	21	64	2	6254	5493	1230	12976
12	971	21	12	8	2	5	22	66	0,3	21	63	3	6309	5526	1202	13036
13	896	21	12	8	2	5	20	69	0,3	21	63	3	5851	5611	1191	12653
14	898	21	12	8	2	4	20	71	0,3	21	63	3	5636	5512	1177	12324
15	951	22	12	8	2	4	21	70	0,3	21	65	2	5185	5335	1184	11704
16	1135	20	12	8	2	4	25	66	0,3	21	67	2	5013	5556	1287	11856
17	1373	19	12	8	2	5	30	61	0,3	20	70	2	5039	6183	1433	12654
18	1542	19	12	8	2	7	35	56	0,3	19	73	2	5207	6793	1546	13546
19	1689	19	13	9	2	8	38	50	0,3	18	75	2	5471	7568	1675	14714
20	1664	19	13	9	2	8	40	46	0,3	18	76	2	5106	7584	1705	14395
21	1531	19	13	9	2	8	39	42	0,3	18	77	2	4346	6951	1626	12924
22	1361	18	13	9	1	8	37	41	0,3	18	77	2	3423	6107	1535	11066
23	1122	18	13	9	1	6	32	42	0,3	17	77	2	2629	5044	1399	9071
Promec	1270	20	13	9	2	8	29	50	0	19	72	2	4245	5560	1380	11186

HEL UB

Hora	BC	PM10	PM2.5	PM1	SO2	NO	NO2	O3	CO	T	HR	WS	10-25nm	25-100 nm	100-800 nm	10-800nm
UTC	ng m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	ng m-3	°C	%	m s-1	# cm-3	# cm-3	# cm-3	# cm-3
0	351	8	4		0	0	1	55	0,2	6	81	3	1027	1901	630	3561
1	328	7	4		0	0	1	54	0,2	5	82	3	968	1803	621	3395
2	332	7	4		0	0	1	52	0,2	5	82	3	1132	1776	621	3532
3	405	8	4		0	2	5	49	0,2	5	82	3	1751	1946	649	4349
4	488	10	4		1	5	11	46	0,2	6	81	3	2529	2294	682	5508
5	515	11	4		1	6	14	46	0,2	6	79	3	2916	2556	688	6163
6	515	12	4		1	6	15	48	0,2	7	77	3	2935	2635	682	6255
7	492	12	4		1	6	15	51	0,2	7	75	3	2835	2537	665	6040
8	454	11	4		1	6	14	55	0,2	7	73	4	2765	2390	652	5811
9	431	12	4		1	5	11	58	0,2	8	71	4	2706	2205	635	5550
10	408	11	4		1	4	10	60	0,2	8	70	4	2683	2091	617	5395
11	401	11	4		1	4	8	62	0,2	8	69	4	2610	2066	610	5289
12	409	11	4		1	4	8	62	0,2	8	68	4	2556	2037	610	5206
13	413	11	4		1	3	8	61	0,2	8	68	4	2476	2052	612	5143
14	414	11	4		1	3	7	61	0,2	8	69	4	2420	2079	612	5114
15	420	11	4		1	2	6	61	0,2	8	69	4	2344	2073	613	5033
16	448	11	4		1	2	4	61	0,2	8	71	3	2219	2093	627	4943
17	489	11	5		1	2	5	60	0,2	8	72	3	2073	2140	653	4869
18	513	11	5		0	2	5	58	0,2	7	74	3	1965	2194	677	4838
19	502	11	5		0	1	3	57	0,2	7	75	3	1858	2217	681	4760
20	474	9	4		0	1	2	57	0,2	7	77	3	1734	2186	676	4599
21	432	9	5		0	1	2	56	0,2	6	78	3	1599	2123	663	4387
22	390	9	4		0	0	1	56	0,2	6	79	3	1450	2076	647	4176
23	367	8	4		0	0	1	56	0,2	6	80	3	1231	1993	637	3863
Promec	433	10	4		1	3	7	56	0	7	75	3	2116	2144	644	4907

LND UB

Hora	BC	PM10	PM2.5	PM1	SO2	NO	NO2	O3	CO	T	HR	WS	10-25nm	25-100 nm	100-800 nm	10-800nm
UTC	ng m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	ng m-3	°C	%	m s-1	# cm-3	# cm-3	# cm-3	# cm-3
0	875	14	10	9	2	10	32	38	0,2	11	78		449	2890	989	4328
1	783	14	10	9	2	8	27	39	0,2	11	79		357	2545	923	3825
2	727	14	10	9	2	8	26	39	0,2	11	80		311	2396	887	3593
3	672	13	9	9	2	7	25	37	0,2	10	81		299	2350	844	3493
4	665	13	9	9	2	7	26	36	0,2	10	82		330	2306	817	3453
5	719	13	9	9	2	9	29	33	0,2	10	82		440	2389	821	3651
6	860	14	9	9	2	15	34	30	0,2	11	81		592	2676	849	4117
7	1018	15	9	9	2	20	37	29	0,2	11	78		661	2918	912	4491
8	1041	15	9	8	2	21	36	34	0,2	12	74		669	2928	869	4466
9	935	15	9	8	2	18	32	40	0,2	13	70		707	2825	808	4340
10	830	14	8	7	2	13	28	47	0,2	14	66		740	2755	750	4245
11	716	14	8	7	2	10	25	51	0,2	15	63		733	2625	723	4081
12	672	13	8	7	2	8	24	55	0,1	16	61		753	2712	714	4179
13	655	13	7	6	2	7	23	59	0,1	16	59		729	2796	713	4238
14	654	13	7	6	2	6	23	60	0,1	16	59		696	2777	723	4196
15	689	13	7	6	2	6	26	58	0,2	16	59		663	2807	736	4207
16	770	13	7	6	2	7	29	55	0,2	16	61		685	2949	790	4424
17	859	13	8	7	2	8	33	50	0,2	15	63		696	3111	857	4664
18	958	13	8	7	2	10	37	45	0,2	14	65		732	3491	958	5180
19	1064	14	9	8	2	12	39	41	0,2	14	68		777	3920	1088	5785
20	1119	15	10	9	2	13	40	39	0,2	13	70		789	4220	1180	6189
21	1093	15	10	9	2	13	39	38	0,2	13	73		757	4167	1182	6106
22	1041	15	10	9	2	12	37	37	0,2	12	75		675	3818	1126	5619
23	951	14	10	9	2	11	35	37	0,2	12	76		548	3332	1055	4934
Promec	849	14	9	8	2	11	31	43	0	13	71		616	2988	888	4492

HEL TR

Hora	BC	PM10	PM2.5	PM1	SO2	NO	NO2	O3	CO	T	HR	WS	10-25nm	25-100 nm	100-800 nm	10-800nm
UTC	ng m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	ng m-3	°C	%	m s-1	# cm-3	# cm-3	# cm-3	# cm-3
0	414	10	6			5	15	46	0,2	6	75	1	1952	1895	718	4566
1	450	10	6			7	17	44	0,2	6	76	1	2071	1932	723	4727
2	586	11	6			12	20	41	0,2	5	76	1	3133	2128	777	6038
3	1177	15	7			28	31	35	0,2	6	76	1	6133	3068	1089	10290
4	1473	19	7			41	40	31	0,2	6	75	1	9007	4181	1247	14436
5	1496	20	8			46	43	30	0,2	6	73	1	9559	4768	1283	15610
6	1414	21	8			47	43	32	0,2	7	71	1	9121	4786	1259	15166
7	1280	22	8			39	39	35	0,2	7	69	1	8907	4779	1211	14896
8	1166	21	7			31	36	39	0,2	8	67	1	7489	4231	1134	12853
9	1133	22	7			29	35	41	0,2	8	66	2	7407	4015	1095	12517
10	1139	22	7			28	35	42	0,2	8	65	1	6903	3851	1094	11848
11	1166	23	7			29	36	42	0,2	9	64	1	6990	3888	1096	11974
12	1276	24	7			33	40	41	0,2	9	64	1	7608	3851	1138	12597
13	1317	24	7			35	43	40	0,3	9	64	1	7761	3955	1144	12861
14	1238	23	7			31	41	41	0,2	9	64	1	7646	3726	1104	12476
15	1145	22	7			26	37	42	0,2	8	65	1	6826	3503	1039	11369
16	1076	20	7			22	35	42	0,2	8	66	1	6527	3401	995	10923
17	1015	19	7			19	34	42	0,2	8	67	1	6109	3276	982	10367
18	984	18	7			16	32	42	0,2	7	69	1	5627	3109	966	9701
19	890	17	7			13	29	42	0,2	7	70	1	4902	2903	925	8729
20	767	16	7			11	27	43	0,2	7	71	1	4690	2653	875	8218
21	638	15	7			9	23	44	0,2	6	72	1	4134	2385	811	7330
22	564	13	6			7	20	45	0,2	6	73	1	3354	2242	781	6376
23	445	11	6			5	17	46	0,2	6	74	1	2320	2037	739	5096
Promec	1010	18	7			24	32	40	0	7	70	1	6091	3357	1009	10457

LND TR

Hora	BC	PM10	PM2.5	PM1	SO2	NO	NO2	O3	CO	T	HR	WS	10-25nm	25-100 nm	100-800 nm	10-800nm
UTC	ng m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	µg m-3	ng m-3	°C	%	m s-1	# cm-3	# cm-3	# cm-3	# cm-3
0	2172	21	14	12	4	62	63	20	0.3	10	81	4	1583	5397	1605	8586
1	1756	20	14	12	4	43	52	24	0.2	10	82	4	1212	4452	1413	7077
2	1555	20	14	12	3	39	49	25	0.2	10	83	4	1024	3959	1312	6295
3	1521	19	13	12	3	39	48	24	0.2	10	84	4	1040	3828	1253	6121
4	1670	19	13	11	3	49	52	22	0.2	10	84	4	1498	4419	1304	7220
5	2262	20	13	11	4	79	62	18	0.2	10	84	4	1949	5375	1520	8844
6	3013	21	14	12	5	115	73	15	0.3	10	83	4	2085	6362	1795	10242
7	3430	23	14	12	6	140	81	14	0.4	10	81	4	2192	7009	1929	11130
8	3729	25	14	12	7	152	86	14	0.4	11	78	4	2237	7408	2013	11658
9	3866	25	14	11	7	154	88	16	0.3	12	74	4	2156	7352	2035	11543
10	3872	24	13	11	7	148	89	18	0.3	13	70	5	2163	7227	2033	11422
11	3751	24	13	11	7	145	90	20	0.3	14	67	5	2081	7096	2021	11198
12	3806	23	12	10	7	146	93	21	0.3	14	65	5	2102	7366	2103	11572
13	3795	23	12	10	7	139	95	22	0.3	14	63	5	2127	7310	2039	11477
14	3749	22	12	10	7	141	98	22	0.3	14	62	5	2059	7057	2025	11141
15	3787	21	11	9	7	144	102	21	0.4	14	63	5	2000	7088	2035	11123
16	4026	21	11	10	7	148	104	20	0.4	14	65	5	2113	7393	2105	11611
17	3931	21	12	10	7	136	101	19	0.5	14	67	5	2221	7819	2168	12208
18	3599	21	13	11	6	114	93	18	0.5	13	69	5	2294	8268	2209	12771
19	3425	22	14	12	6	101	88	17	0.4	12	72	4	2355	8619	2282	13255
20	3222	23	14	13	5	89	82	17	0.4	12	75	4	2370	8739	2267	13376
21	3052	22	15	13	5	84	79	17	0.4	11	77	4	2253	8331	2192	12776
22	2995	22	15	13	5	85	77	17	0.4	11	79	4	2069	7565	2079	11713
23	2585	21	14	13	5	75	71	18	0.3	11	80	4	1893	6609	1859	10361
Promec	3107	22	13	11	6	107	80	19	0	12	74	4	1962	6752	1900	10613