

**Comparación entre las**  
**concentraciones de *Black Carbon* y**  
***Elemental Carbon* en aerosol**  
**atmosférico**



**UNIVERSITAS**  
*Miguel Hernández*



CIENCIAS AMBIENTALES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES

**Trabajo de fin de grado**

**Autor: Jorge Seva Jara**

**Ciencias Ambientales**

**Tutores: Eduardo Yubero Funes y Álvaro Clemente María**

**Curso académico: 2022/2023**

**Área de conocimiento: Física Aplicada**

**Departamento: Física Aplicada**

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico



Agradecimientos a mis tutores, Eduardo Yubero Funes y Álvaro Clemente María, por la oportunidad ofrecida para investigar en este campo de estudio y por la ayuda que me han prestado, puesto que sin su colaboración no habría sido posible desarrollar este trabajo. Por otro lado, agradecer también a Nuria Galindo Corral y Alba López Caravaca, ya que han estado en el proceso colaborando en lo que necesitaba y han estado a mi disposición.

A mis padres, por las ganas y las energías que transmiten y por las fuerzas otorgadas, las cuales han sido de impulso para alcanzar mis metas durante esta etapa universitaria. Han sido un pilar fundamental y lo seguirán siendo siempre.

Quiero agradecer también a mis compañeros y compañeras de clase y a mis amigos de fuera por la ayuda y los consejos concedidos.

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

### RESUMEN

La contaminación atmosférica por partículas en suspensión representa un importante riesgo para la salud humana, ya que se estima que la exposición a este contaminante puede provocar cerca de 400.000 muertes prematuras al año en la Unión Europea. Los efectos adversos sobre la salud dependen fundamentalmente del tamaño y de la composición química de dichas partículas. Estos dos parámetros, además, están relacionados con las fuentes y los procesos de formación del aerosol. El principal objetivo de este estudio es comparar el contenido de carbono negro (*Black Carbon*, BC) y carbono elemental (*Elemental Carbon*, EC) en muestras de PM<sub>10</sub> recogidas en la Universidad Miguel Hernández de Elche. Las concentraciones de BC se obtuvieron mediante un etalómetro AE33. Para el muestreo de PM<sub>10</sub>, se empleó un captador de bajo volumen (LVS), provisto de un cabezal de corte adecuado, utilizando filtros de fibra de cuarzo como medio de deposición de las partículas. Los muestreos tuvieron una duración de 24 horas y se llevaron a cabo durante cinco días a la semana. Tras el muestreo, las concentraciones de partículas fueron determinadas por gravimetría. Posteriormente, mediante un analizador termo-óptico, se determinó el contenido de carbono orgánico y elemental de los filtros.

Palabras clave: BC, EC, PM<sub>10</sub>, etalómetro.

### SUMMARY

Atmospheric pollution by suspended particles represents a significant risk to human health, since it is estimated that exposure to this pollutant causes nearly 400.000 premature deaths per year in the European Union. Adverse health effects depend on size and chemical composition of these particles. These two parameters are also related to the sources and processes of formation of atmospheric particles. The main objective of this study is to compare the content of *Black Carbon* (BC) and *Elemental Carbon* (EC) in PM<sub>10</sub> samples collected at Miguel Hernández University of Elche. BC concentrations were obtained using an AE33 aethalometer. For the sampling of and PM<sub>10</sub>, low volume sampler (LVS) equipped with suitable cutting head were used. Quartz fiber filters were employed as a medium for particle deposition. The samplings lasted 24 hours and were carried out five days a week. After sampling, aerosol concentrations were determined by gravimetry. Subsequently, using a thermo-optical analyzer, the organic and elemental carbon content of the filters was determined.

Keywords: BC, EC, PM<sub>10</sub>, aethalometer.

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN. ....	5
1.1. Material particulado atmosférico. ....	5
1.2. Composición química del aerosol y sus principales fuentes. ....	6
1.3. <i>Black Carbon</i> (BC) y <i>Elemental Carbon</i> (EC). ....	10
1.3.1. Estado de mezcla y la influencia sobre la absorción del BC. ....	12
1.4. Fuentes de BC y emisiones globales. ....	13
1.5. Efectos del BC sobre la salud. ....	15
1.6. Efectos del BC sobre el clima. ....	16
2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS. ....	19
2.1. Estudios previos. ....	19
2.2. Objetivos del estudio. ....	20
3. MATERIALES Y MÉTODOS. ....	21
3.1. Ubicación del área del estudio. ....	21
3.1.1. Características de la zona de estudio. ....	21
3.1.2. Emplazamiento de muestreo. ....	21
3.1.3. Duración del muestreo. ....	21
3.2. Material y equipos utilizados durante el proceso. ....	22
3.3. Metodología. ....	24
3.3.1. Determinación gravimétrica de la concentración de partículas en suspensión. ....	24
3.3.2. Fluorescencia de Rayos-X por Dispersión de Energía (ED-XRF). ....	24
3.3.3. Análisis Termo-Óptico de Transmisión. ....	24
3.3.4. Etalómetro AE33. ....	26
3.3.5. Identificación de intrusiones saharianas. ....	27
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....	29
4.1. Correlación BC/EC. ....	29
4.2. Correlación EC/EC óptico. ....	29
4.4. Evolución semanal de BC. ....	31
4.6. Variación a lo largo de la semana del BC. ....	33
4.7. Intrusiones saharianas. ....	33
5. CONCLUSIONES. ....	35
6. PROYECCIONES FUTURAS. ....	36
7. BIBLIOGRAFÍA. ....	37

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

### 1. INTRODUCCIÓN.

#### 1.1. Material particulado atmosférico.

El material particulado atmosférico (*particulate matter*, PM) es el conjunto de partículas sólidas y líquidas suspendidas en el aire (Rodríguez *et al.*, 2007; Galindo *et al.*, 2011; Popoola *et al.*, 2018; Yadav y Devi, 2019), a excepción del agua pura en forma de gotas o cristales de hielo (Mészáros, 1999). Asimismo, el diámetro del aerosol puede variar desde algunos nanómetros (nm) a decenas de micrómetros ( $\mu\text{m}$ ), dependiendo de las fuentes, los mecanismos de formación de dicho material particulado y de las transformaciones físico-químicas de las partículas (Rodríguez *et al.*, 2007). Se puede decir que el término aerosol es sinónimo de material particulado y de partículas en suspensión.

La Directiva 2008/50/CE establece la necesidad de monitorizar dos fracciones de tamaño de las partículas atmosféricas: PM<sub>10</sub> y PM<sub>2,5</sub>. La fracción PM<sub>10</sub> se define como el conjunto de partículas las cuales son recogidas en un filtro después de pasar por un cabezal que las selecciona en función de su tamaño y que tiene una eficacia de corte del 50 % para partículas de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro aerodinámico (Galindo *et al.*, 2011). Una definición similar puede hacerse para la fracción PM<sub>2,5</sub>, con un diámetro de corte de 2,5  $\mu\text{m}$  en este caso. Por otro lado, el diámetro aerodinámico se define como el diámetro de una esfera con densidad de 1 g/cm<sup>3</sup> que se deposita por acción de la gravedad a la misma velocidad que la partícula considerada (DeCarlo *et al.*, 2004).

El material particulado está compuesto por una mezcla de partículas emitidas directamente al aire (partículas primarias) y partículas formadas en la atmósfera a partir de procesos físico-químicos que afectan a gases y/o partículas primarias (partículas secundarias). La concentración de partículas primarias depende de su tasa de emisión, transporte y dispersión y la tasa de eliminación de la atmósfera; mientras que la situación de las partículas secundarias es mucho más compleja (Popoola *et al.*, 2018). En conclusión, la determinación de las fuentes de origen de las partículas secundarias, es por lo tanto muy compleja, ya que tendremos que entender cuáles son las fuentes de sus precursores y las transformaciones que han experimentado desde su emisión.

Por otro lado, las partículas se pueden clasificar en función de su tamaño como partículas submicrométricas (PM<sub>1</sub>), partículas finas (PM<sub>2,5</sub> - PM<sub>1</sub>) y partículas gruesas (PM<sub>10</sub> - PM<sub>2,5</sub>) (Galindo *et al.*, 2011). Cabe desatacar que la severidad del impacto en la salud está relacionada con el tamaño de las partículas, ya que determina su capacidad de penetrar en el sistema respiratorio. Además, numerosos estudios epidemiológicos han asociado la exposición de niveles elevados de concentraciones de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2,5</sub> a la mortalidad y morbilidad (Feng *et al.*,

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

2016; Kim *et al.*, 2015; Popoola *et al.*, 2018). En la Figura 1 podemos apreciar una comparativa del tamaño del material particulado con un pelo humano.

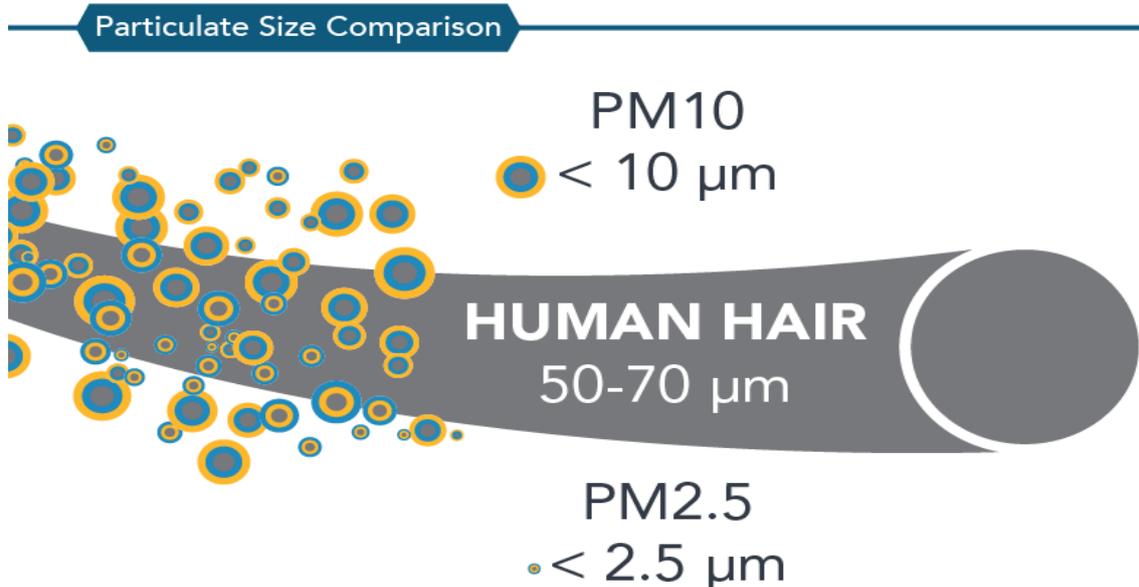


Figura 1: Representación de la comparativa de los tamaños de partículas junto a un cabello humano (California Air Resources Board (CARB), 2023).

El material particulado puede ser emitido directamente desde una gran variedad de fuentes, tanto naturales como antropogénicas. Las partículas gruesas provienen principalmente de la erosión de la corteza terrestre, del aerosol marino y de las emisiones orgánicas biogénicas. Por otro lado, las partículas finas mayoritariamente proceden de procesos de combustión o los procesos de conversión de gas a partículas en la propia atmósfera. Los compuestos principales que destacan en esta fracción son el carbono orgánico (*Organic Carbon*, OC) y el carbono elemental (*Elemental Carbon*, EC), entre otros (Rodríguez *et al.*, 2007; Galindo *et al.*, 2011). Por lo tanto, las características del material particulado dependen no solo de las fuentes presentes en un área de estudio, sino también del transporte a escala regional o continental y de las particularidades meteorológicas a escala local (Yadav y Devi, 2019).

### 1.2. Composición química del aerosol y sus principales fuentes.

La composición química de las partículas atmosféricas es importante debido a los efectos que éstas pueden tener en la salud, dado que son contaminantes capaces de penetrar en el sistema respiratorio y el circulatorio y, por lo tanto, es de crucial importancia para poder determinar su toxicidad. Por otro lado, también resulta de interés a la hora de identificar su origen, puesto que la composición química de las partículas se encuentra ligada con la fuente de emisión (partículas primarias) o con sus procesos de formación (partículas como los sulfatos o nitratos secundarios). Por tanto, entre las partículas atmosféricas que podemos recoger, destacarán las que están

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

formadas principalmente por elementos y compuestos procedentes del mar y de la corteza terrestre, así como de iones secundarios, elementos traza (en su mayoría metales) y compuestos carbonosos.

A pesar de los avances considerables en los últimos años, con una comprensión cuantitativa de las fuentes de los aerosoles y de su correspondiente composición química y sus procesos de transformación; se trata de un campo de estudio que todavía requiere de investigación en ciertas facetas. Por tanto, representa un gran desafío para la investigación de la ciencia de la atmósfera (Calvo *et al.*, 2013).

A continuación, se explicarán las principales fuentes de los aerosoles, tanto antrópicas como naturales.

Entre las fuentes antropogénicas encontramos: el tráfico rodado, las actividades industriales, la quema de carbón en centrales térmicas y la de biomasa, la cual se divide en incendios forestales, la quema de uso residencial y las quemas agrícolas.

El tráfico constituye la principal fuente antropogénica, tanto de los aerosoles primarios como de los secundarios. Las partículas que se emiten varían en cuanto a la composición química y al tamaño, debido a los mecanismos implicados en la formación (Calvo *et al.*, 2013). Por consiguiente, las emisiones asociadas al tráfico producen la liberación de una mezcla de gases y partículas de carbón ultrafinas, como es el hollín, por los tubos de escape; la liberación de partículas por el desgaste de frenos, neumáticos, etc., y las que se producen por la resuspensión de polvo de la calzada por el tránsito de vehículos. La emisión de metales se asocia al proceso de resuspensión y al desgaste de componentes de los vehículos. Así, los principales metales derivados del desgaste de frenos son Cu, Sb, Zn, Fe, Mo, Ba y Cr (Grigoratos y Martini, 2015), y los derivados de los desgastes de neumáticos es el Zn (Councell *et al.*, 2004; Degaffe y Turner, 2011).

Especial atención merecen los efectos sobre los efectos en la salud ligados a las emisiones procedentes de la combustión de los motores, puesto que contienen sustancias tóxicas como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). Estas sustancias son consideradas como cancerígenas y causan daños al material genético (Chirico *et al.*, 2010).

Por otro lado, hay que tener en cuenta que los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) emitidos por el tráfico rodado son los precursores mayoritarios de los aerosoles secundarios de nitrato. En la Figura 2 se puede apreciar un esquema de las emisiones derivadas de fuentes antrópicas y como los  $\text{NO}_x$ , cuya forma principal es el NO, se oxida rápidamente a  $\text{NO}_2$  y éste se oxida en fase gaseosa para dar lugar al  $\text{HNO}_3$ . Posteriormente, este ácido puede reaccionar con amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) para dar

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

lugar a partículas de nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) o con partículas del suelo o sal marina para dar lugar a partículas secundarias más gruesas.

En cuanto a las actividades industriales, existen muchas industrias que emiten material particulado o gases precursores de partículas. La contaminación derivada de dichas actividades se caracteriza por la gran variedad de contaminantes emitidos, así como de la cantidad emitida por distintos procesos industriales (Calvo *et al.*, 2013). Por tal razón, el tipo de contaminante dependerá de la producción, la tecnología y la materia prima empleada. Cabe destacar que algunas de las actividades que más emisiones generan son las industrias de cemento y ladrillos, fundiciones, minería, cerámica y explotaciones de canteras (Sánchez de la Campa *et al.*, 2010). Además, el  $\text{SO}_2$  es un contaminante gaseoso emitido en gran medida por la actividad industrial, sobre todo de las centrales térmicas, donde se emplean una gran cantidad de combustibles fósiles, con elevado contenido en azufre, y metales para poder realizar procesos industriales.

En la Figura 2 se aprecia un esquema de las emisiones derivadas de fuentes antrópicas y como el  $\text{SO}_2$ , una vez que se ha liberado a la atmósfera, se puede disolver en agua para dar lugar a  $\text{H}_2\text{SO}_3$  y como posteriormente es oxidado para generar  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , seguido de la formación de partículas por medio de los mecanismos de nucleación y condensación. Además de la reacción en fase líquida, tal y como se acaba de comentar, hay otra vía para la formación de sulfato como es la oxidación del  $\text{SO}_2$  con el radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ) a través de reacciones en fase gaseosa (Calvo *et al.*, 2013; Murphy *et al.*, 2014).

Sobre la quema de carbón en centrales térmicas, se emplea para la producción de calor y electricidad y es otra fuente de importancia en cuanto a la emisión de partículas contaminantes (Tsitouridou y Anatolaki, 2007). Algunos factores como las condiciones de combustión son determinantes sobre las emisiones generadas por la combustión, ya que se han identificado compuestos tóxicos, como los HAPs; o metales, como el As, Se, Hg, Cr, Cd, Pb, Sb y Zn; provenientes de las emisiones de la combustión del carbón y generalmente presentes en la fracción  $\text{PM}_{2,5}$  (Maciejczyk *et al.*, 2021).

En relación con la quema de biomasa, se incluye tanto la quema de bosques como la de pastos y tierras agrícolas para preparar la tierra para el cultivo del próximo año.

En general, el material particulado que se libera por la quema de biomasa consta de dos componentes principales, los cuales son el carbono orgánico (constituido por compuestos orgánicos volátiles (COVs), *Black Carbon* (BC), el cual se definirá posteriormente, y los HAPs) y la parte inorgánica, compuesta por polvo insoluble y cenizas. Tanto el *Organic Carbon* (OC) junto con el *Black Carbon* (BC), constituyen entre el 50 % y el 70 % de la masa de partículas procedentes de esta fuente, mientras que los elementos inorgánicos, como el potasio, el cloro

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

y el calcio; conforman el 10 % de las mismas (Yadav y Devi, 2019). En la Figura 2 se representa la emisión de partículas primarias procedentes de la quema de biomasa y la generación de partículas secundarias a partir de ellas.

Por tal motivo, los aerosoles carbonosos son una fracción significativa de los aerosoles atmosféricos y comprenden una amplia gama de compuestos. Se ha estimado que la fracción de los aerosoles carbonosos está entre el 20 % y el 50 % de la masa de  $PM_{2,5}$  en zonas urbanas y rurales y, hasta un 70 % de la masa de  $PM_1$  (Querol *et al.*, 2009a). Así, la materia carbonosa de los aerosoles se puede incluir en alguno de estos grupos: carbonatos, el carbono elemental (EC) o *Black Carbon* (BC) y carbono orgánico (OC).

Entre las fuentes naturales encontramos: el polvo mineral, el aerosol marino, las partículas biogénicas y las erupciones volcánicas.

El polvo mineral está compuesto por calcita, cuarzo, dolomita, arcillas (caolinita e illita), feldespato y cantidades pequeñas de sulfato de calcio y óxidos de hierro, entre otros (Calvo *et al.*, 2013). Son partículas emitidas fundamentalmente por la acción de los vientos, cuyas fuentes principales son los desiertos y superficies semiáridas. Cabe destacar que cualquier tipo de suelo puede ser una fuente potencial. Además, el polvo mineral es uno de los principales contribuyentes la carga de aerosoles a escala global, con impactos sobre la salud importantes (Mahowald *et al.*, 2010) (Figura 2).

En cuanto al aerosol marino, éste se genera por burbujas ascendentes a través de la superficie de mares y océanos (Calvo *et al.*, 2013). En cuanto a la composición química, la sal marina está compuesta fundamentalmente por sodio y cloruro, con cantidades menores de sulfatos, potasio, magnesio y calcio (Claeys *et al.*, 2010). En la Figura 2 se observa como participa en la formación de partículas y como el fitoplancton juega también un papel crucial en la formación de partículas emitiendo dimetilsulfuro ( $(CH_3)_2S$ ) (Calvo *et al.*, 2013).

Sobre las emisiones biogénicas, los compuestos orgánicos volátiles emitidos por la biosfera actúan como precursores del aerosol orgánico (Calvo *et al.*, 2013). El isopreno conforma la mayor parte de dichas emisiones (Guenther *et al.*, 2006) pero se liberan también alcoholes, monoterpenos y cetonas (Warneke *et al.*, 2010) (Figura 2).

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

Por último, las emisiones de los volcanes contribuyen a la contaminación de la troposfera y estratosfera. Dichas emisiones están compuestas principalmente por  $H_2O$ , seguidas de  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $HCl$  y otros compuestos minoritarios (Calvo *et al.*, 2013). Por otro lado, elementos como  $Zn$ ,  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Ti$ ,  $Ca$ ,  $K$ ,  $Cl$ ,  $S$ ,  $Si$  y  $Al$ ; conforman la composición química de las cenizas volcánicas, pero en concentraciones variables (Miranda *et al.*, 2004).

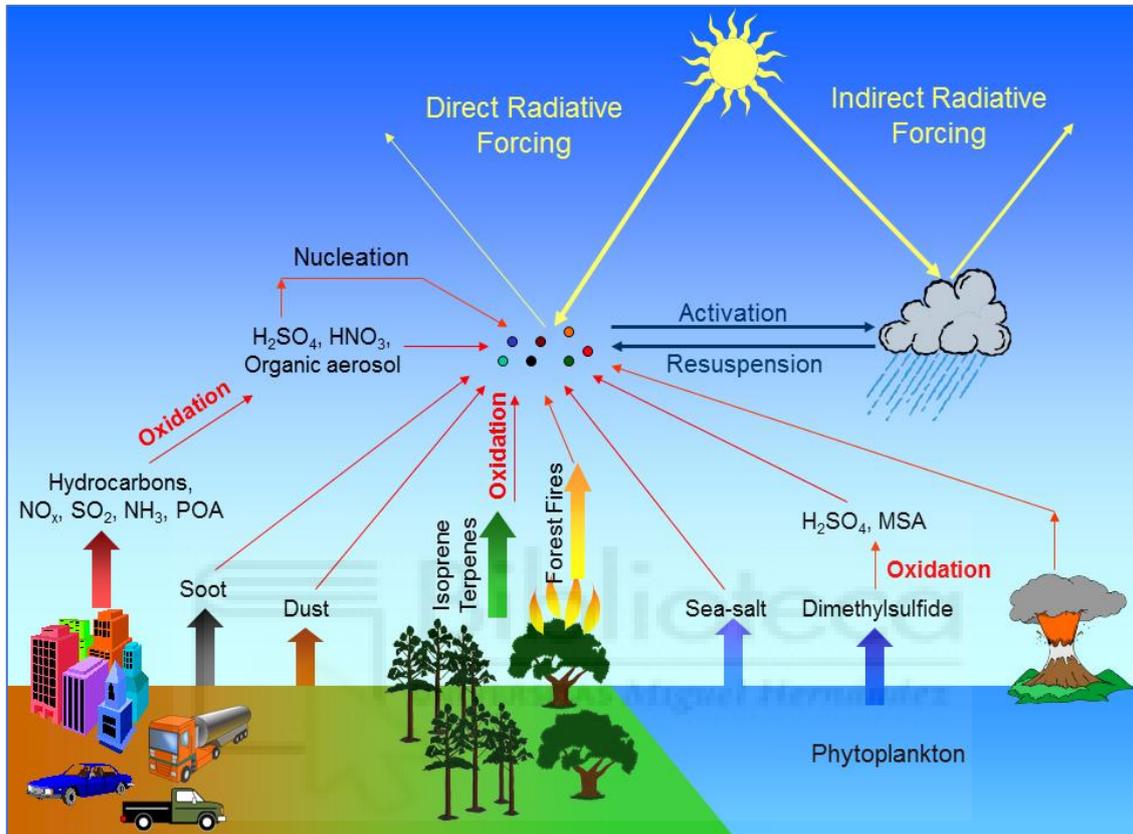


Figura 2: Representación de los roles en los que participan los aerosoles en cuanto a la química de la atmósfera (Rodríguez *et al.*, 2012).

Con todo lo comentado en este apartado, se puede concluir que la composición del aerosol atmosférico está fuertemente condicionada por su fuente y a su vez, determina su toxicidad y la forma en la que interactúa con la radiación procedente del sol y la superficie terrestre.

### 1.3. *Black Carbon* (BC) y *Elemental Carbon* (EC).

Los aerosoles de *Black Carbon* (BC) y *Elemental Carbon* (EC) aunque hagan referencia al mismo tipo de contaminante, el hollín, no son equivalentes; ya que cada uno se mide con una técnica analítica distinta. Tanto el BC como el EC, se originan a partir de los procesos de combustión incompleta de los combustibles fósiles y biomasa (Salako *et al.*, 2012; Zhi *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2022) y, por sus propiedades ópticas, son capaces de afectar al balance radiativo terrestre y al clima (Bond *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2022).

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

El BC se puede definir de manera formal como una sustancia compuesta de carbono absorbente de luz, donde el proceso de formación queda excluido de esta definición debido a la variedad de procesos potenciales de formación. Principalmente se forma por la combustión incompleta de la materia carbonosa, pero también puede derivarse de los productos de la pirólisis de la materia carbonosa, como puede ser el cambio de la estructura química por pérdidas de átomos de hidrógeno y/o de oxígeno a unos 250 °C, por la deshidratación de azúcares o por el calentamiento de la madera en una atmósfera libre de oxígeno (Petzold *et al.*, 2013). Asimismo, el BC está compuesto por la fracción de partículas de aerosol las cuales son insolubles en solventes, tanto polar como apolar, y permanece estable en presencia de una atmósfera de oxígeno puro a una temperatura de 350 °C con una fuerte capacidad para absorber el espectro visible (Yang *et al.*, 2006). En la literatura se emplea el concepto de *equivalent Black Carbon* (eBC) para referirse al BC medido por métodos ópticos, es decir, son sinónimos.

Por otro lado, el EC se puede definir formalmente como una sustancia la cual presenta solo carbono en su composición sin estar unido a otros elementos, pero que se puede presentar en varias estructuras moleculares distintas, es decir, en formas alotrópicas (Petzold *et al.*, 2013). Algunos ejemplos de carbono elemental son el grafito o el diamante. Además, el EC está compuesto por la fracción insoluble de partículas en solventes orgánicos y resiste la oxidación a temperaturas inferiores de 400 °C (Yang *et al.*, 2006).

Por consiguiente, la terminología formal de ambos constituyentes hace referencia a un conjunto de materiales con propiedades físicas y características ópticas distintas. Aun así, en la bibliografía, el EC se usa con frecuencia como sinónimo de BC; ya que absorbe a la misma longitud de onda y suele haber buena correlación entre ambos.

En cuanto a las propiedades y la forma de medición, estos dos constituyentes no miden las mismas propiedades del material particulado, aunque normalmente presentan cierta correlación entre ambos (Jeong *et al.*, 2004; Salako *et al.*, 2012). El BC hace referencia a la medida que presenta una muestra de aerosol para poder absorber la luz, basado en métodos ópticos (Salako *et al.*, 2012; Zhi *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2022). Dicha medida, no es un valor directo de la concentración de carbono (Salako *et al.*, 2012). Por otro lado, el EC hace referencia al carbono térmicamente refractario con una estructura de grafito, el cual se mide a partir de técnicas térmicas o termo-ópticas (Salako *et al.*, 2012; Zhi *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2022).

Existen diferentes protocolos de medida para la medición del carbono elemental. Estos protocolos consisten en rampas de temperaturas por las que se hace pasar al material particulado. Dichos protocolos incluyen una corrección óptica que permite diferenciar el aerosol pirolizado, proveniente del calentamiento del carbono orgánico presente en el filtro, del

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

carbono elemental. Dicha corrección es por transmitancia óptica térmica (*thermal optical transmittance*, TOT). Entre los distintos protocolos destacan el del Instituto Nacional para la Salud y Seguridad Ocupacional (*National Institute of Occupational Safety and Health*, NIOSH), conocido como NIOSH 5040 (Jeong *et al.*, 2004; Salako *et al.*, 2012; Zhi *et al.*, 2014), perteneciente a la agencia federal de los Estados Unidos. Cabe destacar que hay otro protocolo como es el EUSAAR 2 (*European Supersites for Atmospheric Aerosol Research*), que intenta reducir la producción del carbono pirolizado disminuyendo principalmente las temperaturas máximas alcanzadas en cada etapa del proceso. Por otra parte, el BC se ha de determinar empleando metodologías ópticas, basadas en la atenuación de la luz al atravesar un filtro, como es el caso del etalómetro modelo AE33 (Magee Scientific) (Drinovec *et al.*, 2015; Ahlberg *et al.*, 2023).

### 1.3.1. Estado de mezcla y la influencia sobre la absorción del BC.

El estado de mezcla se caracteriza por cómo se agregan y distribuyen los componentes del aerosol dentro de las partículas. Para el estado de mezcla externo, cada partícula de aerosol se compone

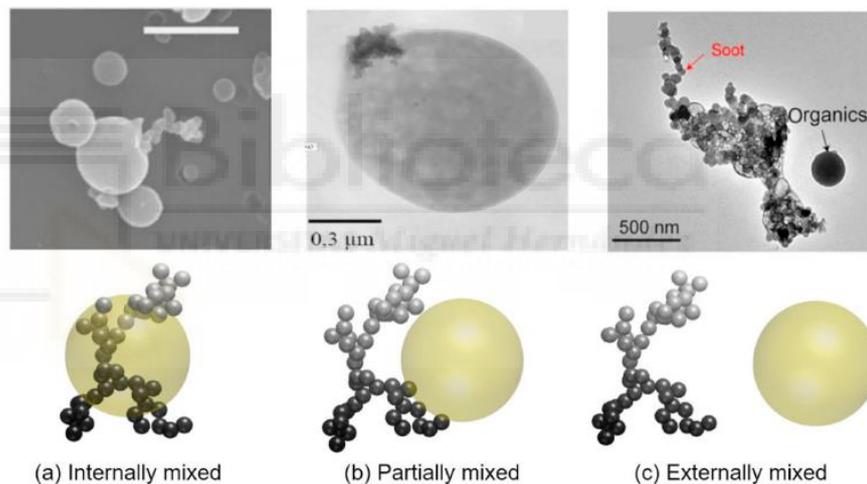


Figura 3: Los agregados de BC (esferas negras pequeñas) están mezcladas internamente (a), parcialmente mezcladas (b) y mezcladas externamente (c) con el componente orgánico (esfera amarilla) (Feng *et al.*, 2021)

mientras que se habla del estado de mezcla interno cuando todas las especies químicas están presentes uniformemente en cada una de las partículas (Figura 3). El BC aparece mezclado externamente por varias horas después de haber sido emitido, mientras que el estado de mezcla interno es común en partículas de BC envejecidas debido al recubrimiento por especies secundarias (Nakayama *et al.*, 2021; Zhang *et al.* 2021).

Tanto los recubrimientos no absorbentes como los absorbentes sobre las partículas de BC favorecen un aumento en la absorción de BC, lo que se denomina “efecto lente” (Feng *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2021), es decir, hay un aumento de la superficie alrededor de la partícula de BC y, por tanto, un aumento de la cantidad de fotones que inciden respecto a los que llegarían

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

si no hubiese tal recubrimiento. Si recubrimientos absorbentes, como el *Brown Carbon* (BrC), el cual hace referencia a la fracción del carbono orgánico absorbente de luz, se mezclan con partículas de BC, puede producir “efecto pantalla” o “efecto lente” en función del grosor del recubrimiento (Figura 4) (Feng *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2021). Por tanto, el “efecto pantalla” se define como una reducción en la absorción de BC por un recubrimiento absorbente.

Asimismo, el “efecto lente” de los recubrimientos no absorbentes no se puede

mejorar con una mayor relación capa/núcleo una vez alcanzado cierto umbral, mientras que el “efecto pantalla” posee una dependencia considerable de la longitud de onda (Zhang *et al.*, 2021).

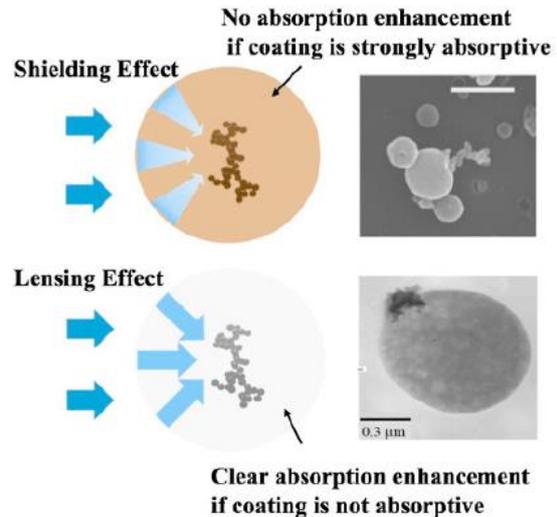


Figura 4: Representación esquemática del “efecto pantalla” (arriba) y del “efecto lupa” (abajo) (Feng *et al.*, 2021).

### 1.4. Fuentes de BC y emisiones globales.

Las principales fuentes de emisión de BC que conforman el total de las emisiones a nivel mundial provienen del transporte, la industria, la quema doméstica de combustibles y la quema de biomasa a cielo abierto (Bond *et al.*, 2013; Onat *et al.*, 2019). Cabe destacar, que las fuentes que predominan en el entorno urbano son el tráfico y la quema doméstica de biomasa (Onat *et al.*, 2019; Alföldy *et al.*, 2023).

Aun así, la quema de biomasa a cielo abierto es el mayor contribuyente de BC y de partículas orgánicas (Bond *et al.*, 2013; Onat *et al.*, 2019; Alföldy *et al.*, 2023), dando lugar a que los puntos críticos estén en zonas donde predominen los incendios forestales (Alföldy *et al.*, 2023). Algunas estimaciones predicen que la quema de biomasa contribuyó alrededor de un 35,5 % de las emisiones de BC totales en el año 2000, pero la quema en campos agrícolas, presenta una menor contribución (Onat *et al.*, 2019). Es decir, de ese porcentaje, la quema en campos agrícolas está incluida, pero el porcentaje en comparación con los incendios forestales es menor.

En cuanto a la quema para uso residencial, las emisiones provienen de la quema de madera, en su mayoría, para calefacción y para calentar agua o cocinar (Bond *et al.*, 2013; Alföldy *et al.*, 2023). Esta fuente contribuyó en torno a un 25,1 % de las emisiones totales de BC en el año 2000 (Onat *et al.*, 2019). Estas emisiones se producen en lugares con ventilación reducida y con una

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

alta densidad de población con lo que el perjuicio sobre la salud de los individuos se incrementa considerablemente (Alfoldy *et al.*, 2023).

La industria contribuyó alrededor de un 19,3 % de las emisiones totales de BC en el año 2000 (Onat *et al.*, 2019). Las emisiones provienen de las calderas pequeñas y de procesos de fabricación de ciertos materiales, como el coque empleado en la industria del acero, en los cuales se trabaja con hornos a elevadas temperaturas (Bond *et al.*, 2013).

Para finalizar, las emisiones derivadas del transporte, más concretamente las que provienen de los motores diésel, contribuyeron alrededor de un 19 % con respecto a las emisiones totales de BC en el año 2000 (Onat *et al.*, 2019). Actualmente, se sabe que el BC aparece principalmente mediante la combustión incompleta de los combustibles fósiles (Alfoldy *et al.*, 2023), dando como resultado que sus emisiones hayan ascendido en torno a un 70 - 80 % de las emisiones totales de BC, en algunos países (Onat *et al.*, 2019; Alfoldy *et al.*, 2023). Por tanto, se considera que la principal fuente de BC en los países desarrollados es derivada del transporte mientras que en los países en desarrollo resulta ser la quema de biomasa (Onat *et al.*, 2019). Últimamente, las emisiones producidas por los motores diésel están más controladas con la finalidad de reducir significativamente la contribución de estos vehículos a las emisiones de BC (Onat *et al.*, 2019).

Las cuatro fuentes principales de BC comentadas anteriormente, conforman el 99 % de las emisiones globales (Bond *et al.*, 2013). Aun así, hay un mínimo porcentaje que se atribuye a las fuentes de bajo BC, donde se incluyen las plantas de energía de carbón para la generación de electricidad, con una contribución del 0,7 % del total (Bond *et al.*, 2013; Onat *et al.*, 2019), y otras fuentes como puede ser el caso del tráfico marítimo y aéreo, con una contribución del 0,5 % con respecto al total (Bond *et al.*, 2013; Onat *et al.*, 2019).

En la Figura 5 podemos observar un gráfico circular de las fuentes con sus respectivos porcentajes.

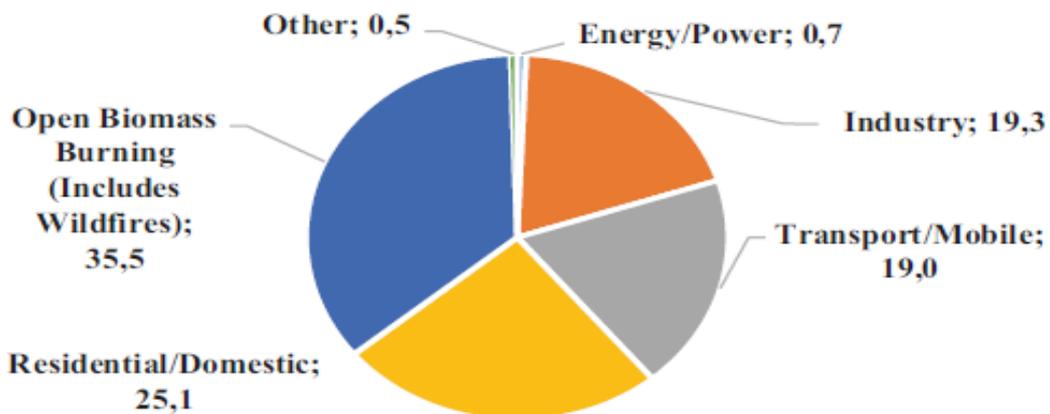


Figura 5: Inventario de las emisiones globales de BC para el año 2000 (Onat *et al.*, 2019).

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

### 1.5. Efectos del BC sobre la salud.

La calidad del aire en Europa sigue mejorando, respecto a la contaminación atmosférica por material particulado, y el número de personas que mueren de forma prematura o sufren enfermedades debido a la contaminación atmosférica ha disminuido considerablemente. Aunque, según los análisis de la Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA), publicado el 24 de noviembre de 2022, la contaminación del aire es el mayor factor de riesgo ambiental para la salud en Europa y se precisan medidas para cumplir los niveles recomendados por la Organización Mundial de la Salud (OMS); puesto que la mayoría de los habitantes de las ciudades europeas se encuentran expuestos a niveles peligrosos de contaminación del aire (European Environment Agency, 2022).

Hay estudios epidemiológicos que establecen una correlación entre la concentración de  $PM_{10}$  y las enfermedades cardiovasculares y las respiratorias. Aun así, las partículas finas, como las de  $PM_{2,5}$ , presentan un mayor impacto puesto que penetran con más eficacia en el sistema respiratorio afectando a los alveolos pulmonares (Popoola *et al.*, 2018).

Las partículas derivadas de los procesos de combustión son dañinas para la salud y las zonas urbanas son puntos susceptibles de sufrir tales impactos por la presencia del tráfico rodado, que es una fuente notable de partículas de combustión (Janssen *et al.*, 2011). Así, como componente del material particulado, más concretamente del  $PM_{2,5}$ , el BC juega un papel crucial en los impactos adversos para la salud como son las enfermedades cardiovasculares y respiratorias (Onat *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2021), cuyas partículas emitidas tienen de origen fuentes de combustión (tráfico) (Janssen *et al.*, 2012). Además, su evaluación resulta ser de importancia ya que las partículas que absorben luz durante procesos de combustión poseen normalmente una toxicidad elevada (Nakayama *et al.*, 2021). Estudios epidemiológicos recientes, sugieren que el efecto de la concentración de EC sobre la mortalidad es 8 veces mayor que el de la concentración de  $PM_{10}$  (Janssen *et al.*, 2011).

Por otra parte, estudios epidemiológicos proporcionan evidencia suficiente de una correlación entre variaciones diarias en las concentraciones de BC y cambios a corto plazo en la mortalidad cardiovascular y admisiones hospitalarias por enfermedades cardiopulmonares (Janssen *et al.*, 2012).

También se ha observado correlación entre mortalidad cardiopulmonar y morbilidad en exposiciones a largo plazo a BC (Janssen *et al.*, 2011; Janssen *et al.*, 2012; Onat *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2021).

Asimismo, estudios epidemiológicos apuntan a que el BC podría no ser por sí mismo el responsable de la toxicidad de las partículas finas, sino que actúa como vector de una amplia

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

gama de productos químicos que poseen toxicidad para las principales células defensivas del cuerpo, para los pulmones y para la circulación (Janssen *et al.*, 2012). Un ejemplo es la adsorción de HAPs sobre las partículas de hollín (Richter y Howard, 2000).

### 1.6. Efectos del BC sobre el clima.

El BC afecta al clima de la Tierra y altera las propiedades radiativas de la atmósfera, ya que interactúa con la radiación solar (Jacobson, 2001; Bond *et al.*, 2013; Onat *et al.*, 2019). Dicha interacción con la radiación solar, favorece que haya modificaciones en las propiedades de las nubes, una disminución de la precipitación y una reducción del efecto albedo de la nieve (Bond *et al.*, 2013; Onat *et al.*, 2019).

El impacto climático que mejor se ha cuantificado a lo largo del tiempo en relación al BC es el forzamiento radiativo directo (Bond *et al.*, 2013). Esto quiere decir que el BC presenta la capacidad para absorber luz en todas las longitudes de onda visibles (Petzold *et al.*, 2013), lo que conlleva cambios en el balance radiativo terrestre debido a que vuelve a irradiar la radiación solar en forma de calor, promoviendo un efecto de calentamiento del clima (Jacobson, 2000; Bond *et al.*, 2013; Onat *et al.*, 2019). Aun así, la magnitud de dicho forzamiento no supera al metano (CH<sub>4</sub>) ni a la del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), tal y como podemos apreciar en la Figura 6. Se puede observar que el BC es el único de los componentes principales del aerosol atmosférico que produce calentamiento.

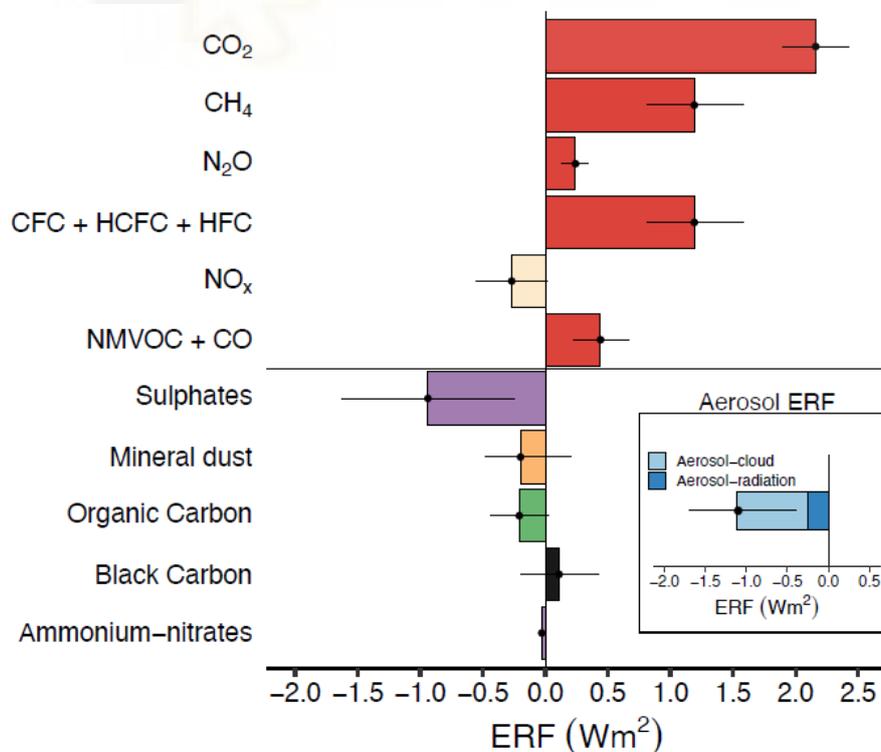


Figura 6: Contribución de los principales gases de efecto invernadero y componentes del aerosol atmosférico al Forzamiento Radiativo Efectivo (*Effective Radiative Forcing*, ERF) (Yús-Díez, 2022).

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

Cuando se ha emitido el BC, éste se transporta de manera regional e intercontinental y se elimina de la atmósfera mediante procesos de deposición, tanto húmeda como seca. Esto hace que el tiempo de vida media de este constituyente sea de aproximadamente una semana (Bond *et al.*, 2013).

Cabe destacar también que cuando el BC entra en contacto con una superficie reflectante, como es el caso de las nubes o la nieve, absorbe la radiación solar que se refleja sobre esa superficie, disminuyendo así la reflectividad de la superficie. Esto genera que haya alteraciones en el ciclo hidrológico debido al calentamiento producido en la atmósfera y a la reducción de la luz solar que llega a la superficie (Bond *et al.*, 2013). De la misma manera, produce un calentamiento que afecta a las masas de hielo y nieve, tal y como ocurre con la presencia de depósitos de partículas en el Ártico, las cuales propician la disminución de la capacidad de la Tierra para poder reflejar la radiación solar, desembocando en la fusión acelerada de dichas masas heladas (Bond *et al.*, 2013; Onat *et al.*, 2019).

En cuanto a las propiedades radiativas, tanto del agua líquida como de las nubes compuestas por cristales de hielo, las partículas de BC pueden cambiar la composición de las nubes compuestas por cristales de hielo o la fase mixta de las nubes formadas por hielo y agua líquida. Esto da lugar a un régimen alterado de la emisividad de la nube, el cual afecta a la radiación de onda larga (Bond *et al.*, 2013).

Como dato de interés, el PNUMA (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente) y la OMM (Organización Meteorológica Mundial) estimaron en 2011 que, si se establecían medidas de control para el BC y el CH<sub>4</sub> para el 2030, se podría evitar el aumento de la temperatura en 0,5 °C para el 2050 (Onat *et al.*, 2019).

En la Figura 7 podemos apreciar un resumen cualitativo de la comprensión que se tiene actual sobre los impactos a nivel global de las emisiones de BC. Los tonos rojizos representan los impactos del calentamiento causado por el BC en el hemisferio norte. Estos impactos afectan sobre todo a las masas de hielo y de nieve, donde a latitudes medias, conduce a una fusión más temprana y reduce las masas de nieve de ciertas regiones. Por otro lado, se ve afectada de manera notoria la región Ártica, la cual sufre un calentamiento adicional debido a los depósitos de partículas. La meseta del Tibet también se encuentra muy afectada ya que, por la presencia de los aerosoles, se provoca un cambio en la circulación de los vientos y un oscurecimiento del hielo en las partes bajas de los glaciares debido al BC. Esto desemboca en el deshielo de los glaciares de dicha meseta.

Es probable que el BC se desplace hacia el norte de la ITCZ (Zona de Convergencia Intertropical) debido al forzamiento, puesto que se trata de una zona donde confluyen los Vientos Alisios del

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

sureste y del noreste, tal y como se aprecia en la franja de color azul de la Figura 7. Además, es probable que se produzcan cambios en las precipitaciones debido a la absorción de aerosoles, especialmente en los sistemas monzónicos asiáticos, cuyas regiones presentan cargas elevadas de BC.

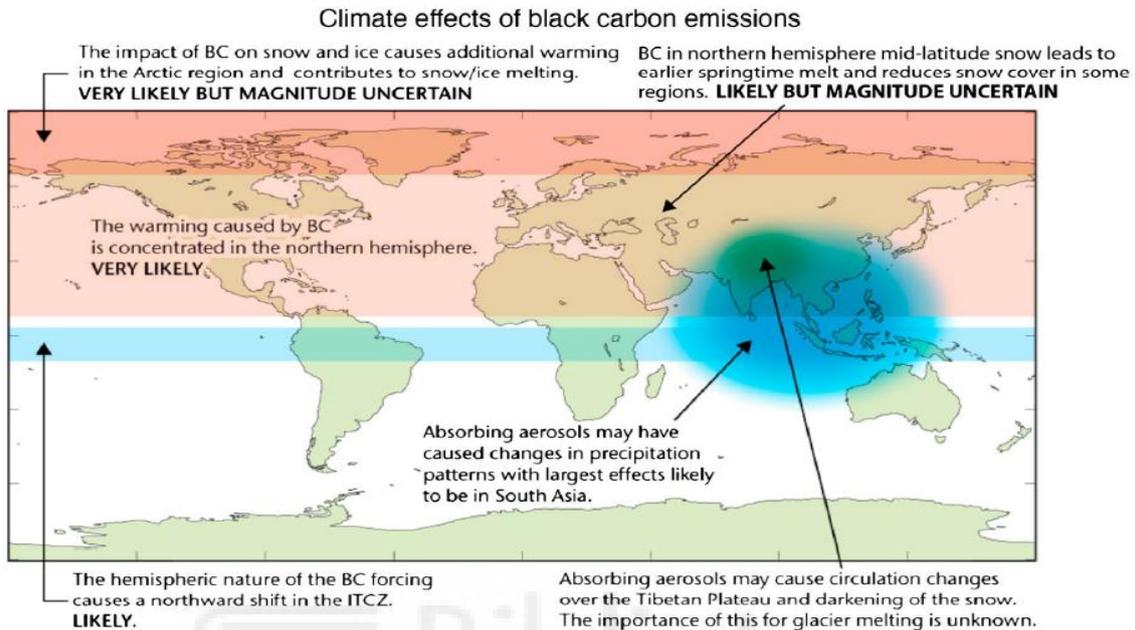


Figura 7: Efectos en el clima derivados de las emisiones a escala global del BC (Bond *et al.*, 2013).

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

### **2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.**

#### **2.1. Estudios previos.**

Actualmente, hay numerosos estudios sobre el *Black Carbon* debido a sus efectos sobre el clima, así como por los impactos generados sobre la salud. Cabe destacar que este campo de estudio requiere de investigación futura puesto que todavía hay disparidades en torno a la comunidad científica y hay cierta incongruencia. Aun así, desde comienzos del siglo XXI, los estudios sobre el BC han sido cada vez más numerosos.

Este TFG se centra en la comparación del *Black Carbon* y el *Elemental Carbon* por lo que se ha cotejado información de estudios realizados en los que aparezca dicha comparativa.

Salako *et al.* (2012), investigó la relación entre EC y BC en una variedad de países. Se obtuvo que en Bangladesh el coeficiente de correlación era más alto ( $R^2 = 0,93$ ), seguido de cerca por Nueva Zelanda con un 0,91. Tanto Malasia como Bangkok (Tailandia) tenían coeficientes de correlación bajos, 0,30 y 0,34 respectivamente. Al tener distintas fuentes, hay partícula de EC más heterogéneas, es decir, con diferente estado de mezcla que propicia al “efecto lente”.

Por lo tanto, esta variabilidad resulta de la diferencia de las contribuciones de las fuentes, como es el caso de la combustión de biomasa, las emisiones del tráfico, la combustión de fueloil y la de carbón. Además, se ha demostrado que las partículas de humo procedentes de la quema de biomasa poseen una menor capacidad de absorción de luz que las partículas generadas por el tráfico.

Además, en cada ubicación había variaciones en cuanto a los valores de las concentraciones. Estas diferencias están relacionadas con las diferentes densidades de población, ya que algunas presentan poca densidad al estar en zonas rurales mientras que otras son ciudades muy grandes y en continuo desarrollo.

Zhi *et al.* (2014), realizó una comparación del cociente EC/BC entre un día normal y un día con niebla. Se obtuvo que la relación EC/BC se duplicó durante el periodo de neblina en comparación con el del día normal, debido a que el aumento en la eficiencia de absorción de la luz propicia el estado de mezcla interno del EC con otras especies químicas.

Esta investigación se realizó en Shangai, una ciudad costera situada en China con una población que ronda los 18 millones de habitantes y una superficie aproximada de 6.340 km<sup>2</sup>. En esta ciudad, la neblina aparece con regularidad a finales de otoño e invierno por elevadas emisiones antrópicas y por las condiciones meteorológicas que favorecen el estancamiento atmosférico.

Liu *et al.* (2022), llevó a cabo un estudio en Beijing, China, donde se comparó las concentraciones de eBC y EC durante un periodo de medición de 3 años. Los resultados de dicho estudio mostraron que alrededor del 90 % de la concentración de eBC era más alta en comparación con

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

la de EC, con una diferencia promedio de  $1,21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Se obtuvo también una correlación de 0,90 durante el periodo de muestreo, pero la relación eBC/EC fue distinta y hubo diferencias en los coeficientes de correlación en función de las estaciones del año.

Se llegó a la conclusión de que las diferencias entre las concentraciones de eBC y EC fueron debidas a procesos de envejecimiento de la partícula de BC por la interacción con otros componentes secundarios, los cuales propiciaron reacciones químicas en la partícula.

Por lo tanto, podemos concluir que la mayoría de los casos las concentraciones de BC son superiores a las concentraciones de EC debido a que dentro del BC se encuentra el EC y otros compuestos que hacen que las concentraciones de BC sean mayores. A esto se le suma los procesos químicos que ocurren en la atmósfera, los cuales hacen que las partículas de BC sufran un cambio de estado de mezcla, pasando de un estado externo a interno, llamado "efecto lupa".

Es decir, la falta de correlación entre eBC y el EC indicarían un cambio en el estado de mezcla.

Además, la ubicación donde se den las emisiones, la meteorología de la zona y las fuentes de emisión también tendrán un papel fundamental en los valores de concentración de BC.

Aun así, las concentraciones de BC no deberían superar las de EC nunca o puede darse el caso en que tanto las concentraciones de BC como las de EC sean muy semejantes, es decir, con pendiente en la correlación y cociente BC/EC igual a 1. Si la correlación es cercana a 1 y la pendiente es distinta, una posible causa puede estar relacionada con el valor de la MAC (*mass absorption cross-section*), la cual se definirá posteriormente.

### 2.2. Objetivos del estudio.

El objetivo principal del estudio realizado es evaluar la correlación entre las concentraciones diarias de BC y EC en Elche.

Además, se ha estudiado la variación temporal de las concentraciones de BC con distinta resolución temporal, distinguiendo la contribución de las dos principales fuentes: la quema de biomasa y el tráfico rodado.

También se ha determinado cuánto de la absorción del aerosol se debe al EC y cuánta es debido a los óxidos de hierro (Fe).

Por otro lado, también se han comparado los resultados de BC y EC con el EC óptico (obtenido de la absorbancia del filtro diario) con la finalidad de poder comprender la posible equivalencia entre ambas medidas. Por último, se ha podido determinar en qué situaciones los valores divergen más y se ha entendido las razones de estas diferencias debidas a la meteorología.

### **3. MATERIALES Y MÉTODOS.**

#### **3.1. Ubicación del área del estudio.**

##### **3.1.1. Características de la zona de estudio.**

El estudio se realizó en la ciudad de Elche, ubicada en la provincia de Alicante, en la cuenca mediterránea del sureste español. Dicha ciudad cuenta con una población de 235.580 habitantes (INE, 2022), dando lugar a que sea la segunda ciudad más poblada de Alicante y la tercera de la Comunidad Valenciana.

Dicha ciudad se encuentra a unos 12 km de la costa mediterránea y se eleva 86 m sobre el nivel del mar. El clima de Elche es mediterráneo seco, con inviernos suaves y veranos largo, cuyas temperaturas medias oscilan entre los 14 °C, en invierno, y los 26 °C, en verano. Con respecto a la tasa de precipitación anual, ésta oscila entre los 150 y los 200 mm, concentrándose principalmente en primavera y otoño y, con respecto a la dirección del viento, ésta procede del Mar Mediterráneo en verano (E-S) y del NW en invierno (Galindo *et al.*, 2011; Yubero *et al.*, 2015). Cabe destacar también que la radiación solar es de 200 y 300 W/m<sup>2</sup>, como media diaria desde abril a septiembre, con un número de horas de sol superior a 2.800 (Yubero *et al.*, 2015). Asimismo, Elche posee una economía basada en la industria del calzado y se podría esperar que dicha industria fuese la fuente principal de emisión de partículas a la atmósfera. No obstante, esto no es así, y el máximo contribuyente de emisiones de partículas resulta ser el tráfico urbano (Yubero *et al.*, 2015).

##### **3.1.2. Emplazamiento de muestreo.**

El emplazamiento donde se llevó a cabo el muestreo fue en una estación de monitoreo (38°16'42,9" N; 0°41'16,3" W) ubicada en la Universidad Miguel Hernández de Elche (UMH), al lado del edificio Alcudia (Figura 8a). El captador de PM<sub>10</sub> y el etalómetro se encuentran en el tejado de la estación de monitoreo a unos 3 metros de altura. En la Figura 8b se puede apreciar la estación de monitoreo y en la Figura 8c los equipos empleados para realizar el muestreo.

##### **3.1.3. Duración del muestreo.**

El muestreo tuvo lugar desde el 07/11/2022 hasta el 05/04/2023. En este intervalo de tiempo se muestreó con el captador la fracción de PM<sub>10</sub> y el etalómetro AE33, al cual se le acopló un cabezal de PM<sub>10</sub> (Figura 8c). Los muestreos tuvieron una duración de 24 horas y se llevaron a cabo durante 5 días a la semana (de lunes a viernes), sin muestrear fin de semana, con un total de 115 muestras.

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico



Figura 8: Ubicación del punto de muestreo dentro del campus de la Universidad Miguel Hernández (UMH) (a). Foto extraída de Google Maps; Cabina de monitorización de contaminación atmosférica (b). Foto hecha por Jorge Seva Jara; y equipos de muestreo (c): captador de bajo volumen (rojo) y cabezal del etalómetro (amarillo). Foto hecha por Jorge Seva.

### 3.2. Material y equipos utilizados durante el proceso.

- Captadores: se ha usado un captador de bajo volumen (*Low Volume Sampler, LVS*), de la marca Derenda, modelo LVS6.1 para la fracción  $PM_{10}$ . El dispositivo trabaja a un caudal de aire de  $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$ , con un funcionamiento diario y con un cambio de filtro manual. Cabe destacar que tal instrumento para recoger las muestras se encuentra dentro de los requisitos descritos en el Anexo B de la Norma UNE-EN 12341:2015.
- Filtros: se emplearon filtros de fibra de cuarzo de la marca Munktell con un diámetro de 47 mm como medio colector. Estos filtros son los recomendados para determinaciones gravimétricas por la Norma UNE-EN 12341:2015. Hay que tener en cuenta que son filtros débiles y que pueden absorber vapores orgánicos,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{SO}_2$ .
- Balanza: se ha utilizado una balanza analítica para realizar pesajes de alto rendimiento de la marca METTLER TOLEDO, modelo XP105DR, con una resolución de  $10 \mu\text{g}$ . Debido a la sensibilidad de la célula de carga de alto rendimiento, esta balanza dispone de un sistema de protección frente al aire para asegurar un entorno estable.

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

- Espectrómetro ED-XRF: se ha usado un espectrómetro de la marca Thermo Fisher Scientific Inc, USA, modelo ARL Quant'X. Este espectrómetro proporciona una cuantificación de elementos mayoritarios, minoritarios y traza mediante la fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (ED-XRF). En la Figura 9 se puede ver el equipo.



Figura 9: Espectrómetro ARL Quant'X (Thermo Fisher Scientific Inc, USA). Fotografía hecha por Jorge Seva Jara.

- Analizador termo-óptico OC-EC: se ha empleado un analizador termo-óptico OC-EC de la marca Sunset Laboratory Inc., USA, modelo 5L (Figura 10). Este analizador cuantifica las especies carbonosas como el carbono orgánico (OC) y elemental (EC) del material particulado recogidos en filtros de fibra de cuarzo.



Figura 10: Analizador termo-óptico OC-EC 5L (Sunset Laboratory Inc.). Fotografía hecha por Jorge Seva Jara.

- Etalómetro: se ha utilizado un etalómetro como metodología óptica de la marca Magee Scientific, USA, modelo AE33 (Figura 11). Este analizador se emplea para el monitoreo en tiempo real y especificación de aerosoles carbonosos, sobre todo el BC, y sirve de marco de referencia para la evaluación de la contaminación a nivel mundial.



Figura 11: Etalómetro AE33 (Magee Scientific). Fotografía hecha por Jorge Seva Jara.

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

### 3.3. Metodología.

#### 3.3.1. Determinación gravimétrica de la concentración de partículas en suspensión.

En la Directiva 2008/50/CE, de 21 de mayo de 2008, se recoge la metodología a emplear para la toma de muestras y la medición de PM<sub>10</sub>, la cual está descrita en la Norma UNE-EN 12341:2015. Los filtros se pesaron antes y después del muestreo para poder determinar por diferencia la masa de las partículas ( $m_{partículas} = m_f - m_i$ ), expresada en µg. Antes de cada pesada, las muestras se acondicionan, durante 48 horas, a una temperatura en torno a 19-21 °C y a una humedad relativa de 45 - 50 %. Seguidamente, la concentración de partículas (µg/m<sup>3</sup>) se obtiene dividiendo la masa total de partículas ( $m_{partículas} = m_f - m_i$ ) entre el volumen total de aire calculado ( $V_a$ ), el cual se determina a partir del caudal de aspiración (2,3 m<sup>3</sup>/h) y el tiempo de muestreo (24 horas), o bien leyéndolo directamente de la pantalla del captador. Este cálculo se expresa con la siguiente fórmula:

$$C = \frac{m_f - m_i}{V_a} \quad (1)$$

#### 3.3.2. Fluorescencia de Rayos-X por Dispersión de Energía (ED-XRF).

Esta técnica analítica no destructiva se emplea para determinar la composición química elemental de las partículas. Este equipo mide los rayos-X fluorescentes o secundarios emitidos por una muestra cuando es excitada por una fuente primaria de rayos-X (rayos-X incidente). De tal modo, cada uno de los elementos

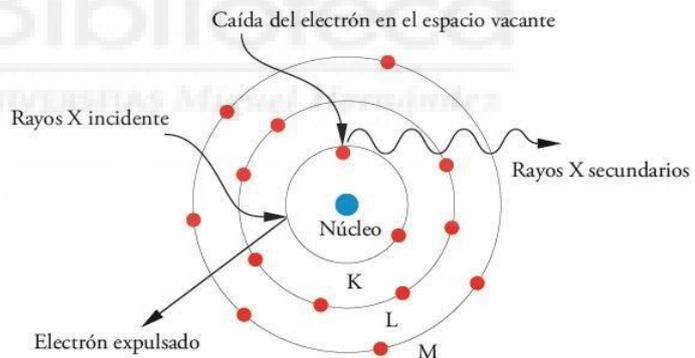


Figura 12: Representación esquemática del proceso de fluorescencia de rayos X (Padilla-Cuevas *et al.*, 2020).

presentes en una muestra produce un conjunto de rayos-X fluorescentes, los cuales son distintivos para cada elemento y, por lo tanto, es posible determinar la composición elemental de cada muestra. En la Figura 12 se puede ver una representación esquemática del fundamento de la técnica analítica.

#### 3.3.3. Análisis Termo-Óptico de Transmisión

En el analizador OC-EC las muestras se desorben térmicamente del medio filtrante en una atmósfera de helio inerte seguida de una atmósfera oxidante empleando rampas de calentamiento controladas. Se usa un detector de ionización de llama (*Flame Ionization*

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

Detector, FID) para cuantificar el carbono liberado en cada etapa del análisis. Además, el sistema de control de gas de bajo volumen y el horno de cuarzo permiten una alta sensibilidad y sin contaminación por oxígeno.

En el método termo-óptico, el EC es la última fracción carbonosa en cuantificarse debido a su carácter refractario. Se determina en la segunda etapa del análisis, en atmósfera oxidante de He-O<sub>2</sub> (Figura 13). En Europa se ha desarrollado el protocolo EUSAAR 2, el cual posee las siguientes características: paso 1 en una

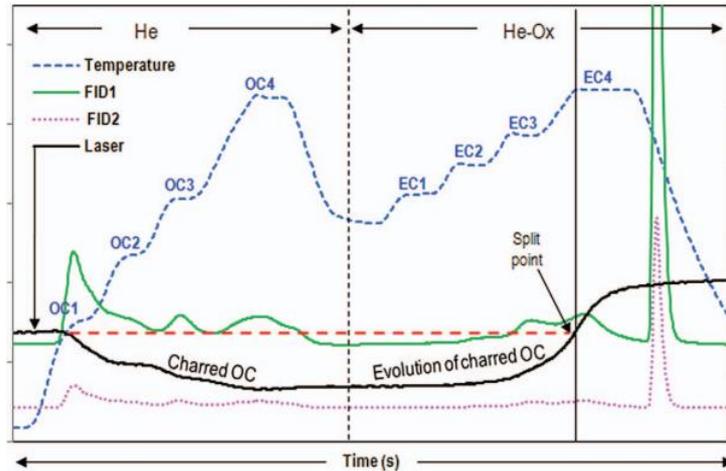


Figura 13: Termograma típico del análisis termo-óptico (Khan *et al.*, 2012).

atmósfera de helio (He) a 200 °C durante 120 segundos; paso 2 en una atmósfera de He a 300 °C durante 150 segundos; paso 3 en una atmósfera de He a 450 °C durante 180 segundos y el paso 4 en una atmósfera de He a 650 °C durante 180 segundos (Cavalli *et al.*, 2010). Con esta primera rampa de temperatura, en ausencia de oxígeno, tiene lugar la desorción térmica de la fracción más volátil del OC y su cuantificación. Además, se produce la pirólisis de parte del OC, lo que ocasiona el oscurecimiento del filtro, produciendo una bajada de transmitancia durante esta primera etapa. A continuación, tiene lugar una segunda rampa de temperatura en ambiente oxidante (He-O<sub>2</sub>): paso 1 a 500 °C durante 120 segundos; paso 2 a 550 °C durante 120 segundos; paso 3 a 700 °C durante 70 segundos y paso 4 a 850 °C durante 80 segundos (Cavalli *et al.*, 2010). En esta etapa tiene lugar la oxidación del OC pirolizado durante la primera etapa y del EC presente en la muestra. Esta oxidación conlleva un incremento de transmitancia asociado: el momento en el que el valor de transmitancia es igual al valor registrado al inicio del análisis es lo que se conoce como punto de separación o *Split Point*. El equipo atribuye todo el carbono medido entre el inicio de la segunda etapa del análisis y el *Split Point* a la oxidación del OC pirolizado, mientras que todo el carbono cuantificado tras este punto de separación se asocia a la oxidación del EC.

Finalmente, el equipo suma las masas de carbono procedentes del OC volátil y el OC pirolizado para dar el valor de OC y, por otro lado, proporciona la masa de EC.

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

### 3.3.4. Etalómetro AE33.

El etalómetro recoge y analiza partículas de aerosol de manera continua. El funcionamiento del equipo se basa en una corriente de aire, la cual está cargada de material particulado, que se hace pasar a través de un punto en una cinta de un filtro a un caudal medido. Simultáneamente, la cinta recibe un haz de luz de distintas longitudes de onda y se mide la intensidad de la luz transmitida a través de la cinta. A medida que se acumula material ópticamente absorbente en el lugar, la intensidad de la luz transmitida disminuye de manera gradual y, por lo tanto, la disminución de la intensidad de la luz (atenuación) de una medición con respecto a la siguiente, se interpreta como un aumento del material absorbente recogido. La diferencia en intensidad relacionada con un aumento de la absorción se traduce a masa mediante unas constantes internas del equipo (MAC). Posteriormente, la cantidad aumentada se divide por el volumen de aire muestreado para obtener la concentración.

Los análisis de las partículas se realizan en 7 longitudes de onda ópticas que abarcan desde los 370 nm hasta los 950 nm. El análisis de la dependencia de la absorción en la longitud de onda puede ser de suma



Figura 14: Etalómetro AE33 por dentro donde se muestran sus partes y la cinta con la toma de muestra. Fotografía hecha por Jorge Seva Jara.

importancia para la investigación sobre los efectos directos del BC, el forzamiento radiativo o la detección de polvo mineral. Cabe destacar que para medir el BC se emplea el canal 6, cuya longitud de onda es de 880 nm. En esta longitud de onda otros componentes del aerosol como el BrC o los óxidos de hierro absorben significativamente menos y la absorción se puede atribuir mayoritariamente al BC (Drinovec *et al.*, 2015). Aún así, los aumentos provocados por la absorción óptica a longitudes de onda más corta se pueden relacionar con la presencia de BrC. En la Figura 14 se puede apreciar el etalómetro por dentro con sus respectivas partes.

La MAC se puede definir como la cantidad del espectro que relaciona la eficiencia de absorción de una partícula por unidad de masa. Cuando se multiplica por la concentración de BC, la MAC produce la absorción a una determinada longitud de onda (Conrad y Johnson, 2019). Para nuestro caso, a 880 nm la MAC resulta ser de  $7,77 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Drinovec *et al.*, 2015). Es un valor que se ha determinado experimentalmente, pero hay que tener en cuenta que depende de las características del aerosol y presenta variabilidad espacio-temporal.

### Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

Además, la distribución de las fuentes de BC se basa en la diferencia de la dependencia de la longitud de onda del coeficiente de absorción. Así, los exponentes que describen la dependencia espectral se denominan exponentes de Ångström:  $\alpha_{ff} = 1$  para combustibles fósiles y  $\alpha_{bb} = 2$  para la quema de biomasa. Esto se puede expresar con las siguientes ecuaciones:

$$C_{abs}(\lambda) = C_0 \lambda^{-\alpha} \quad \text{o} \quad (2)$$
$$\ln(C_{abs}(\lambda)) = \ln(C_0) - \alpha \ln(\lambda)$$

Donde  $\lambda$ ,  $C_{abs}$  y  $C_0$  denotan la longitud de onda, la absorción del aerosol y una constante independiente de la longitud de onda.

#### 3.3.5. Identificación de intrusiones saharianas.

La Península Ibérica, debida a su proximidad al continente africano, recibe con frecuencia intrusiones de polvo proveniente del desierto del Sáhara. El transporte de largo alcance desde el Norte de África a través de la Península Ibérica y el Atlántico está determinado por los vientos (Rodríguez *et al.*, 2015) y por la caracterización de los ciclos estacionales (Russo *et al.*, 2020), es decir, por un patrón predecible y repetitivo de una serie de datos proporcionada. Aun así, dicho ciclo estacional varía del Mediterráneo entre la parte más oriental y la occidental, dependiente del predominio del verano en la vertiente occidental (Sicard *et al.*, 2016).

Así, los periodos de intrusiones de polvo sahariano se ven favorecidos en verano por la ausencia de precipitaciones, lo que propicia que no haya deposición húmeda, y por las condiciones climáticas estables. Igualmente, dicho transporte hacia la Península Ibérica se encuentra también favorecido por la actividad ciclónica dentro y alrededor de la cuenca del Mediterráneo (Russo *et al.*, 2020).

Para poder realizar la identificación de un periodo de intrusión, primero se calculó los valores medios de la concentración de PM<sub>10</sub>, Ca, Ti y Fe, para el periodo de estudio tratado, y sus respectivas desviaciones estándar. Seguidamente, se tuvo en cuenta aquellos días en los que los valores de PM<sub>10</sub> superaban la suma del valor medio más dos veces la desviación estándar. Junto a esto, se marcaron también los valores de Ca, Ti y Fe que eran superiores a la suma del valor medio más dos veces la desviación estándar, ya que estos elementos aumentan notablemente durante este tipo de eventos. Finalmente, para determinar con mayor certeza que las concentraciones registradas en el punto de muestreo para esas fechas se debían a episodios de calima, se procedió a realizar el cálculo de retrotrayectorias empleando el modelo HYSPLIT de la Administración Nacional Atmosférica y Oceánica de Estados Unidos (*National Oceanic Atmospheric Administration*, NOAA). Dichas trayectorias se calcularon a 120 horas y para alturas de 500, 1500 y 2500 m.s.n.m. De la misma manera, se usaron datos de dos estaciones ubicadas

## **Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico**

en Elche (Parc de Bombers y Agroalimentari), perteneciente a la Red Valenciana de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica de la Generalitat Valenciana (RVVCCA); y datos proporcionados en boletines de Calima, pertenecientes al Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico.



## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

A continuación, se van a exponer los resultados obtenidos con sus respectivas discusiones. El presente TFG se centra en establecer una comparativa entre el BC y el EC. Además, se ha estudiado de forma más detallada la variación temporal del BC en el campus de la Universidad Miguel Hernández de Elche.

#### 4.1. Correlación BC/EC.

Como se puede ver en la Figura 15, durante el periodo de muestreo las concentraciones de BC duplicaron las de EC. Hubo una buena correlación entre ambos componentes ( $R^2 = 0,94$ ), indicando que los valores presentan la misma tendencia. Por lo tanto, según lo cotejado en la bibliografía, la correlación tan buena se debe a que en nuestra área de estudio tenemos las mismas fuentes de EC, proveniente en mayor medida de las emisiones del tráfico.

Cabe señalar que, aunque las medidas de EC se hacen en base diaria y las de BC en base minuta, se ha hecho el promedio diario de ambas medidas y hay buena correlación a pesar de la resolución temporal.

En cuanto al factor 2, es debido al denominado “efecto lupa” incentivado por los recubrimientos no absorbentes sobre las partículas de BC. Otra posible explicación puede ser que el valor que emplea el etalómetro en función de la MAC no sea el correcto debido a que dicho valor es dependiente de las características del aerosol y por tanto del punto de muestreo.

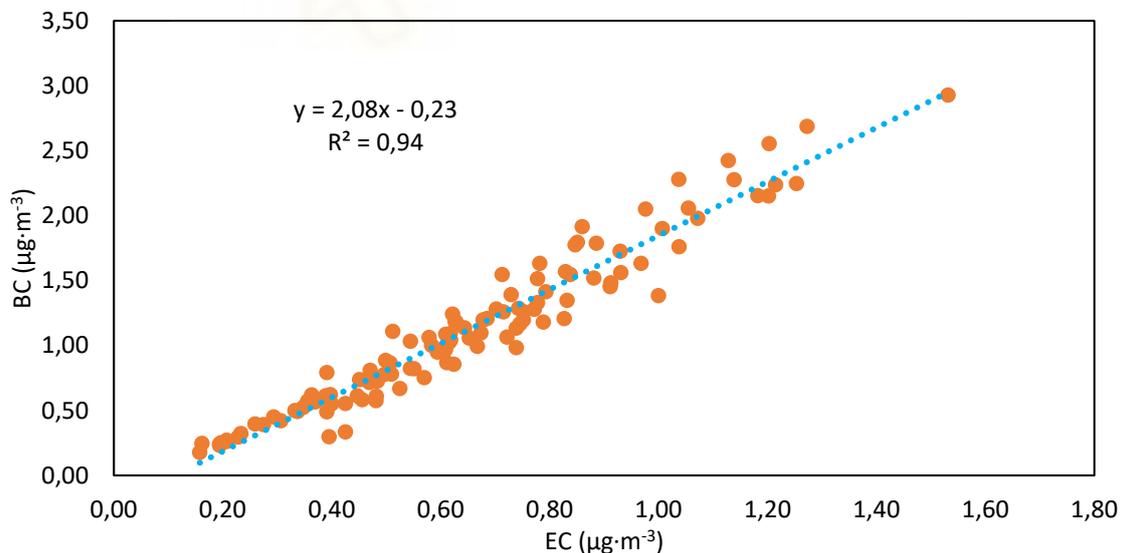


Figura 15: Correlación entre BC y EC en PM<sub>10</sub>.

#### 4.2. Correlación EC/EC óptico.

En la Figura 16 se representa las concentraciones de EC respecto a las de EC óptico obtenidas a partir del cambio en la absorbancia en los filtros diarios.

### Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

Ambas medidas se realizan mediante el análisis Termo-Óptico de Transmisión, donde el EC óptico se obtiene mediante el cambio de la absorbancia del filtro antes y después y el EC se obtiene mediante la implicación del uso de rampas de temperatura. Cabe destacar que el método de determinación del EC óptico es muy parecido al que emplea el etalómetro para la determinación, ya que se ve todo lo que absorbe sin preocuparnos de la composición química. Tal y como se observa en dicha figura, las concentraciones de EC son iguales a las de EC óptico y hay una buena correlación ( $R^2 = 0,94$ ), indicando que los valores presentan la misma tendencia. A la luz de los datos obtenidos, la medida del EC óptico serviría como medida equivalente del EC.

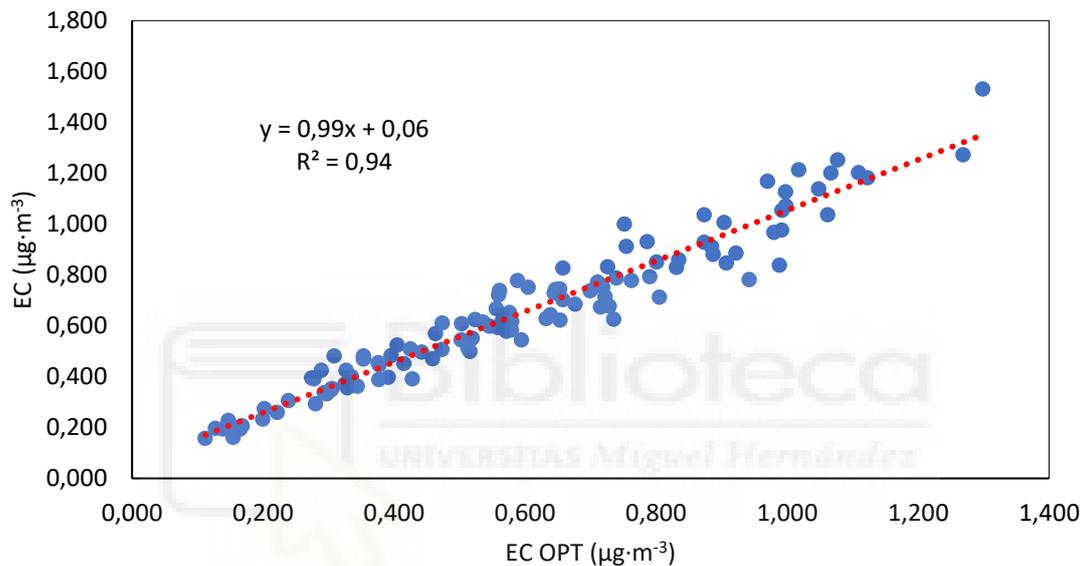


Figura 16: Correlación entre EC y EC óptico en PM<sub>10</sub>.

#### 4.3. Variación temporal de BC y EC.

En la Figura 17 se puede apreciar que las variaciones temporales en las concentraciones de BC y EC son prácticamente iguales durante el periodo de estudio. Esto concuerda con el hecho de que ambos parámetros hacen referencia a un mismo contaminante, el hollín. Sin embargo, las concentraciones de EC fueron aproximadamente la mitad que las de BC, visto en apartado 4.1.

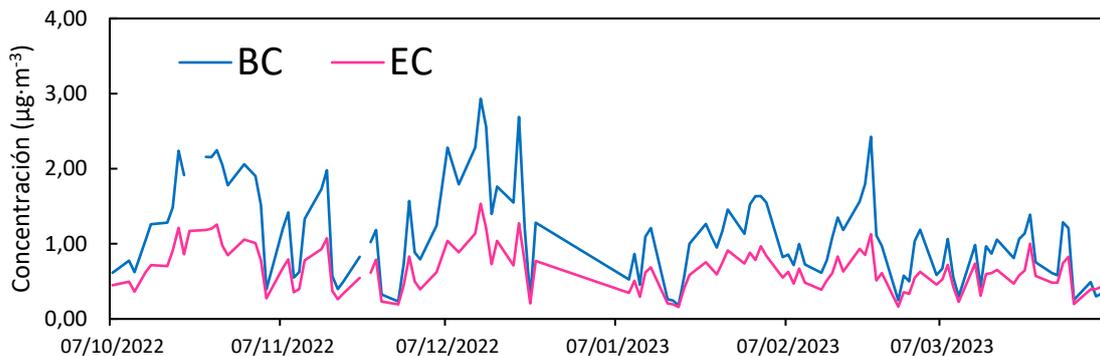


Figura 17: Variación temporal de BC y EC en PM<sub>10</sub>.

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

### 4.4. Evolución semanal de BC.

En la Figura 18 se puede ver la evolución semanal del BC calculada con el programa R Studio. Al mismo tiempo, se ha dividido la concentración del BC en función de las fuentes fundamentales de las que proviene (la quema de biomasa y la combustión de combustibles fósiles). Estos valores los proporciona el etalómetro a partir del uso de distintos exponentes de Ångström. Además, la resolución temporal era minutal y se realizaron los promedios diarios de cada una de las fuentes para cada uno de los días de muestreo con el objetivo de obtener mediante el comando "timeVariation" del R Studio la evolución semanal. La concentración promedio de BC total fue de  $1.120 \pm 611 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , la de BC proveniente de la quema de biomasa (*biomass burning*, BB) fue de  $240 \pm 152 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$  y la de BC proveniente del tráfico fue de  $880 \pm 495 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Tal y como se aprecia, la variación temporal en las concentraciones del total de BC, del BC del tráfico y de la quema de biomasa son similares, siendo la fuente relacionada con el tráfico la fuente que más contribuye al total. Por otro lado, se puede observar una tendencia muy similar de lunes a viernes en el BC del tráfico con picos muy marcados que coinciden con las horas de entrada y salida del trabajo. Estos picos cambian los sábados y los domingos debido a que la gente ya no madruga en comparación con el resto de semana y hay menos movimiento de vehículos.

También se puede llegar a la conclusión de que la quema de biomasa posee picos significativos los sábados y los domingos en comparación con el resto de semana, probablemente relacionado con el hecho de que la gente permanece más tiempo en sus casas que los días de entre semana y se hace un mayor uso de las chimeneas o estufas de leña durante el invierno. Por otro lado, se espera que la fuente de la quema de biomasa disminuya en verano.

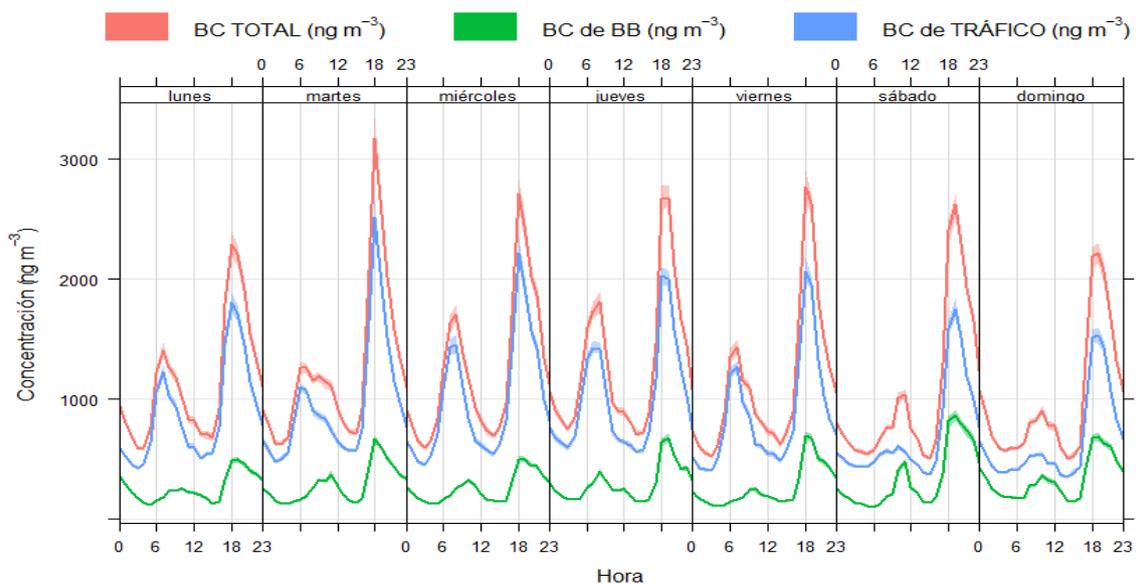


Figura 18: Resultados del día de la semana de las dos fuentes antropogénicas de BC más importantes de nuestra área de estudio.

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

### 4.5. Variación horaria de las concentraciones de BC y de sus principales fuentes.

En la Figura 19 se puede observar la variación horaria del BC y la contribución de cada fuente. La resolución temporal era minutal y se realizaron los promedios diarios de cada una de las fuentes para cada uno de los días de muestreo con la finalidad de poder obtener mediante el comando “timeVariation” del R Studio la variación horaria.

Tal y como se dijo en la Figura 18, el tráfico es la fuente que más contribuye al total de BC y es la que más importancia presenta. Así, en la Figura 19, se pueden ver picos muy marcados en dos horas en relación a la fuente del tráfico. Estas horas son las 8:00, coincidiendo con las entradas a los trabajos y el máximo movimiento de vehículos, y las 18:00, coincidiendo con las salidas de los trabajos y produciéndose un gran movimiento de vehículos. Además, el pico de las 18:00 es el más marcado y esto quiere decir a que esta hora hay más desplazamientos o una concentración mayor de los mismos.

Por otro lado, la quema de biomasa tiene un pico poco marcado a las 11:00 y otro a las 18:00, el cual decrece más lentamente que el tráfico. Este pico de la tarde muy probablemente está relacionado con el empleo de biomasa como fuente de calefacción en las zonas suburbanas residenciales de Elche. El pico de la mañana también podría estar relacionado con la quema de restos de poda durante los meses de invierno y primavera.

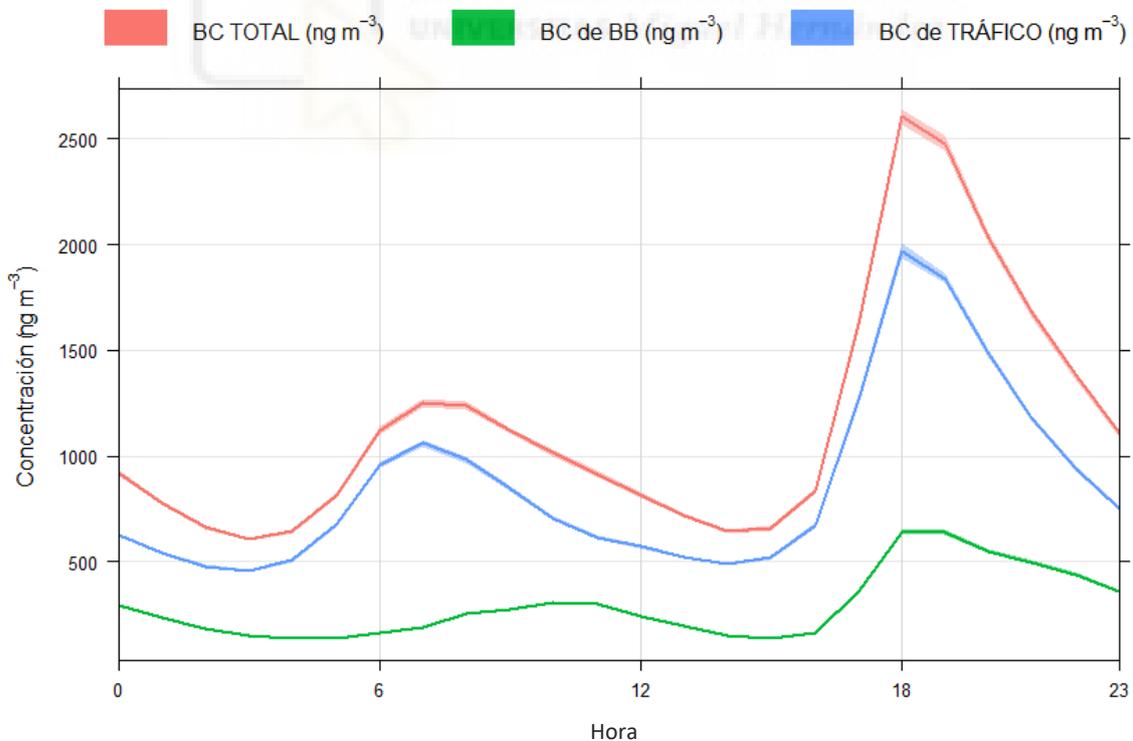


Figura 19: Variación horaria de las emisiones de BC y de sus fuentes antropogénicas más importantes.

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

### 4.6. Variación a lo largo de la semana del BC.

En la Figura 20 se puede apreciar la variación a lo largo de la semana del BC. La resolución temporal era minutal y se realizó el promedio

diario del total de BC para cada uno de los días de muestreo con el fin de poder obtener mediante el comando “timeVariation” del R Studio la variación a lo largo de la semana.

Se observa una tendencia ascendente de lunes a jueves, siendo el jueves el pico con máxima concentración. De ahí en adelante, cambia una tendencia descendente. Sobre la base de estas observaciones, se puede concluir que de lunes a jueves hay más contribución de fuentes de BC, mientras que de viernes a domingo hay un claro descenso de la contribución de BC debido al descenso en el volumen de tráfico durante los días no laborables. Esto podría indicar indirectamente una reducción considerable de la actividad durante los viernes.

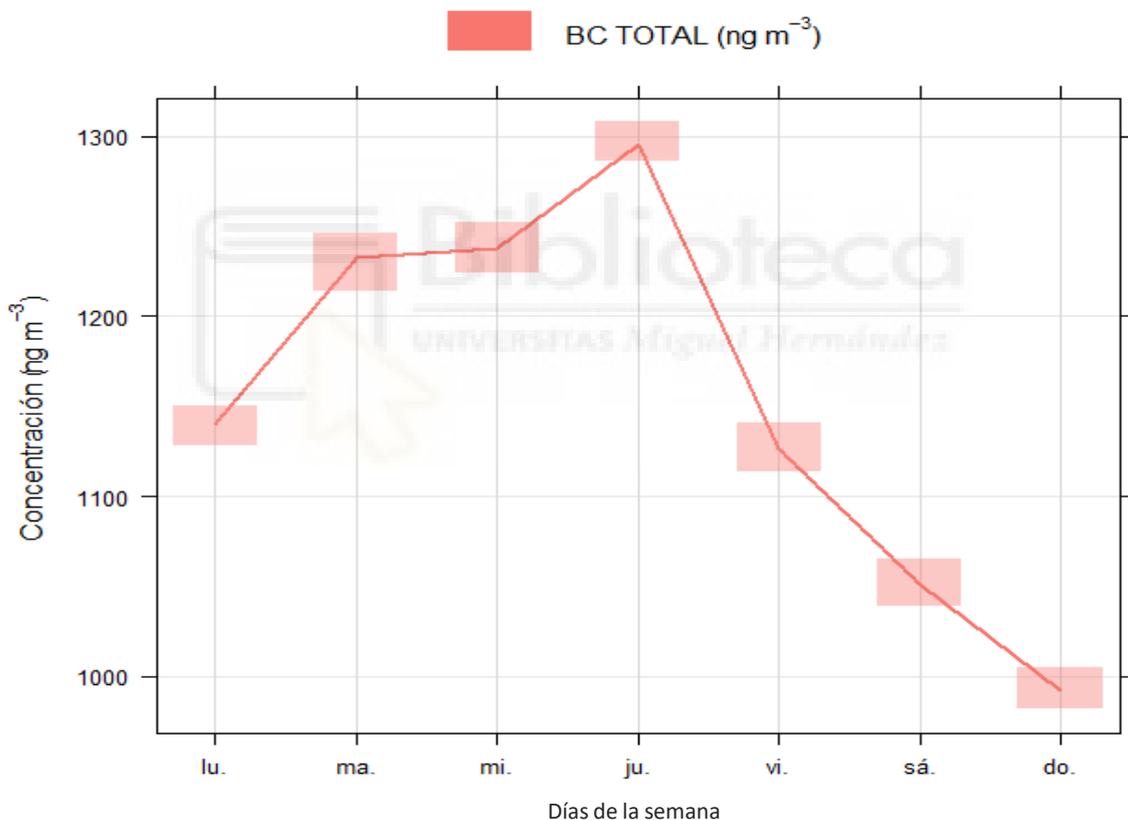


Figura 20: Variación diaria de BC.

### 4.7. Intrusiones saharianas.

En la Figura 21 se observa la absorción debida al EC y la absorbancia debida al Fe. La contribución de cada componente a la absorción total de la muestra se determinó mediante una regresión lineal múltiple, utilizando para ello el programa R Studio. Seguidamente, se cotejaron los valores de Fe que eran superiores a la suma del valor medio más dos veces la desviación estándar, ya

### Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

que como se comentó en el apartado 3.3.5., son días de potencial intrusión. Además, el modelo HYSPLIT también sirvió para determinar dichos días.

Así, la concentración promedio del hierro fue de  $249 \pm 124 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ . Esos valores fueron con los que se determinó que días había intrusión y, se concluyó, que los días en los cuales hubo intrusión fueron: 17/10/2022, 18/10/2022, 19/10/2022, 20/10/2022, 21/10/2022, 24/10/2022, 25/10/2022, 26/10/2022, 21/02/2023, 22/02/2023 y 23/02/23.

Asimismo, en estos días, la concentración de BC debida a la absorción de los óxidos de hierro aumentó mucho al aumentar la concentración de estos óxidos. Por consiguiente, también se comparó el valor medio debido a la absorbancia del hierro, tanto de los días determinados como intrusión como los días que no presentaban dicho evento. Los once días de intrusión presentaban un valor medio de  $157 \pm 38 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , lo que se traduce en un 8 % respecto al BC promedio de los días de intrusión; mientras que el resto de días del periodo de estudio presentaban un valor medio de  $33 \pm 18 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , lo que se traduce en un 3 % respecto al BC promedio del resto de días donde no hubo tal evento. Respecto la BC promedio de los días de intrusión

A la vista de estos datos, se puede apreciar que los días de intrusión presentan un valor medio de masa 5 veces más alto que los días en los cuales no hubo dicho evento.

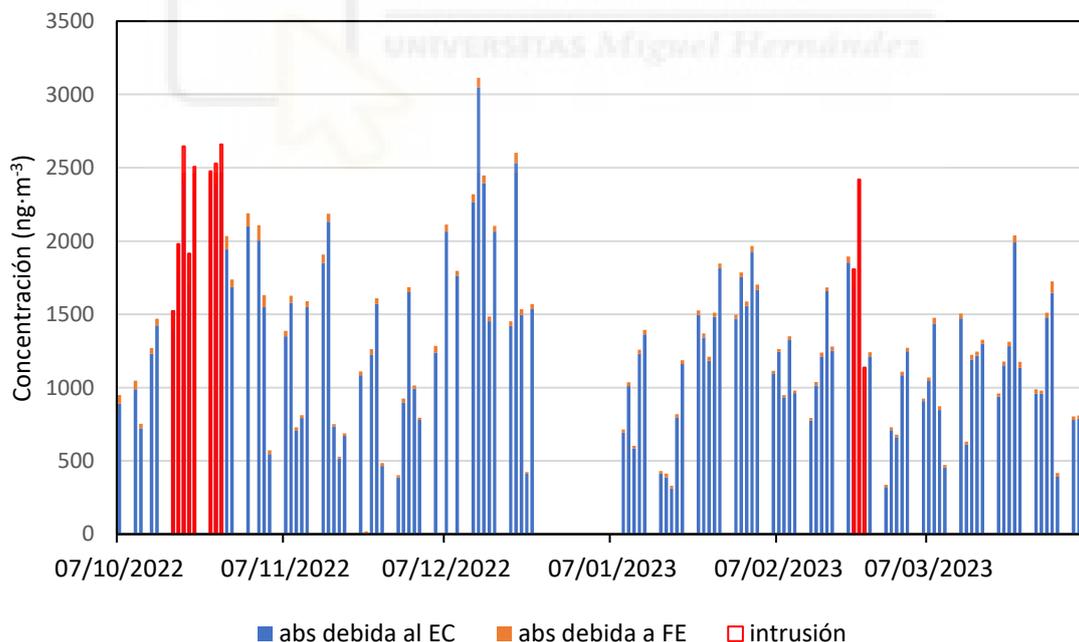


Figura 21: Concentraciones diarias de BC durante el periodo de estudio. En azul se indica la concentración de BC debida a la absorción del EC y en naranja la debida a la absorción de los óxidos de Fe. Con borde rojo se indican los días en los que hubo eventos de polvo africano.

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

### **5. CONCLUSIONES.**

La realización de este trabajo me ha permitido llegar a las siguientes conclusiones:

1. La correlación tan buena entre el BC y el EC se debe a la presencia de las mismas fuentes de EC, el tráfico en mayor medida. También tenemos quema de biomasa, pero con una contribución menor.
2. El factor 2 obtenido de la relación BC/EC se puede atribuir al estado de mezcla (interno o externo) debido a componentes no absorbentes, los cuales favorecen al “efecto lupa” o que el valor de la MAC que usa el etalómetro no sea el correcto.
3. El EC óptico sirve como medida equivalente de la concentración de EC.
4. Las concentraciones de BC son significativamente más elevadas que las de EC en el periodo de estudio y la variación temporal es semejante.
5. En la zona de estudio, hay dos fuentes que contribuyen a las concentraciones totales de BC. Estas fuentes son el tráfico y la quema de biomasa. El tráfico es la fuente que más contribuye en la evolución semanal de BC y posee picos marcados todos los días, pero entre semana son más notorios. En contraposición, está la quema de biomasa, la cual también presenta picos, pero más notorios los sábados y los domingos.
6. En relación al tráfico, se presentan dos picos muy marcados a lo largo de un día, que coinciden con la entrada (8:00) y salida del trabajo (18:00). El pico de las 18:00 es el más marcado y esto da lugar a que se pueda concluir que esa hora es la que más desplazamientos presenta, ya sea por las salidas de los trabajos u otras causas. La quema de biomasa posee ciertas diferencias, ya que el pico de la mañana (11:00) está poco marcado y el de la tarde (18:00) se ve un poco mejor, pero es menos marcado que el pico de la tarde debido al tráfico.
7. En la variación diaria de BC hay tendencia ascendente hasta el jueves y luego descendente hasta el domingo. Esto quiere decir que, de cara al fin de semana, hay menos contribución de BC ya que la gente no usa tanto los vehículos.
8. Durante el periodo de estudio se obtuvieron 11 días de intrusión. 8 de estos días fueron en octubre y 3 en febrero. Además, la interferencia debida al hierro es baja para los días en los que no hay intrusión y alta para los días que sí presentan dicho evento.

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

### **6. PROYECCIONES FUTURAS.**

Con la finalidad de poder complementar los resultados obtenidos en el presente TFG, se exponen una serie de tareas las cuales podrían llevarse a cabo:

1. Analizar la composición química y poder determinar si las diferencias entre las concentraciones de BC y EC presentan relación con concentraciones de sulfato, nitrato y carbono orgánico soluble en agua (*water-soluble organic carbon*, WSOC).
2. Realizar un estudio en zonas donde la quema de biomasa tenga más relevancia para poder comparar los resultados obtenidos en el presente estudio.
3. Realizar el muestreo de un año entero para poder comparar el BC y el EC y observar diferencias estacionales.
4. Utilizar los datos de composición química para ejecutar un estudio de identificación de fuentes y poder determinar, mediante un estudio estadístico, la contribución de cada una de ellas al aerosol atmosférico.
5. Comparar los datos de BC obtenidos en el campus de Elche con los datos de BC en la estación de fondo regional de la sierra de Aitana.
6. Establecer una comparativa entre el EC de PM<sub>10</sub> y el EC de PM<sub>1</sub>.
7. Calcular nuestra propia MAC.



## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

### 7. BIBLIOGRAFÍA.

- Ahlberg, E., Ausmeel, S., Nilsson, L., Spanne, M., Pauraitė, J., Klenø Nøjgaard, J., Bertò, M., Skov, H., Roldin, P., Kristensson, A., Swietlicki, E., Eriksson, A. (2023): Measurement report: Black carbon properties and concentrations in southern Sweden urban and rural air – the importance of long-range transport, *Atmos. Chem. Phys.*, 23, 3051–3064.
- Alföldy, B., Gregorič, A., Ivančič, M., Ježek, I., Rigler, M. (2023): Source apportionment of black carbon and combustion-related CO<sub>2</sub> for the determination of source-specific emission factors, *Atmos. Meas. Tech.*, 16, 135–152.
- Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., DeAngelo, B. J., Flamer, M. G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S. K., Hopke, P. K., Jacobson, M. Z., Kaiser, J. W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J. P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S. G., Zender, C. S. (2013). Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(11), 5380–5552.
- California Air Resources Board. (2023). Inhalable Particulate Matter and Health (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>).
- Calvo, A. I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A. M., Fraile, R. (2013). Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmospheric Research*, 120, 1-28.
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., Putaud, J.-P. (2010). Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3(1), 79–89.
- Chirico, R., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Tritscher, T., Richter, R., Prévôt, A. S. H., Dommen, J., Weingartner, E., Wehrle, G., Gysel, M., Laborde, M., Baltensperger, U. (2010): Impact of aftertreatment devices on primary emissions and secondary organic aerosol formation potential from in-use diesel vehicles: results from smog chamber experiments, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11545–11563.
- Claeys, M., Wang, W., Vermeylen, R., Kourtchev, I., Chi, X., Farhat, Y., Surratt, J. D., Gómez-González, Y., Sciare, J., Maenhaut, W. (2010). Chemical characterisation of marine aerosol at Amsterdam Island during the austral summer of 2006-2007. *Journal of Aerosol Science*, 41(1), 13-22.
- Conrad, B. M., Johnson, M. R. (2019). Mass absorption cross-section of flare-generated black carbon: Variability, predictive model, and implications. *Carbon*.
- Councill, T. B., Duckenfield, K. U., Landa, E. R., Callender, E. (2004). Tire-Wear Particles as a Source of Zinc to the Environment. *Environmental Science & Technology*, 38(15), 4206–4214.
- DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Worsnop, D. R., Davidovits, P., Jimenez, J. L. (2004). Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 1: Theory. *Aerosol Science and Technology*, 38(12), 1185–1205.

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

- Degaffe, F. S., Turner, A. (2011). Leaching of zinc from tire wear particles under simulated estuarine conditions. *Chemosphere*, 85(5), 738–743.
- Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.
- Drinovec, L., Močnik, G., Zotter, P., Prévôt, A. S. H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A., Hansen, A. D. A. (2015). The "dual-spot" Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(5), 1965–1979.
- European Environment Agency. (2022). Premature deaths due to air pollution continue to fall in the EU, more efforts needed to deliver a toxic-free environment.
- Feng, S., Gao, D., Liao, F., Zhou, F., Wang, X. (2016). The health effects of ambient PM<sub>2.5</sub> and potential mechanisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 128, 67–74.
- Feng, X., Wang, J., Teng, S., Xu, X., Zhu, B., Wang, J., Zhu, X., Yurkin, M. A., Liu, C. (2021). Can light absorption of black carbon still be enhanced by mixing with absorbing materials? *Atmospheric Environment*, 253, 118358.
- Galindo, N., Varea, M., Gil-Moltó, J., Yubero, E., Nicolás, J. (2011). The Influence of Meteorology on Particulate Matter Concentrations at an Urban Mediterranean Location. *Water, Air, & Soil Pollution*, 215(1-4), 365–372.
- Grigoratos, T., Martini, G. (2015). Brake wear particle emissions: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(4), 2491–2504.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., Geron, C. (2006): Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3181–3210.
- Instituto Nacional de Estadística (INE). (2022). Cifras oficiales de población resultantes de la revisión del Padrón Continuo por Unidad Poblacional a 1 de enero.
- Jacobson, M. Z. (2000). A physically-based treatment of elemental carbon optics: Implications for global direct forcing of aerosols. *Geophysical Research Letters*, 27(2), 217–220.
- Jacobson, M. Z. (2001). Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature*, 409(6821), 695–697.
- Janssen, N. A. H., Gerlofs-Nijland, M. E., Lanki, T., Salonen, R. O., Cassee, F., Hoek, G., Fischer, P., Brunekreef, B., Krzyzanowski, M. (2012). Health effects of black carbon. World Health Organization. Regional Office for Europe.
- Janssen, N. A. H., Hoek, G., Simic-Lawson, M., Fischer, P., van Bree, L., ten Brink, H., Keuken, M., Atkinson, R. W., Anderson, H. R., Brunekreef, B., Cassee, F. R. (2011). Black Carbon as an Additional Indicator of the Adverse Health Effects of Airborne Particles Compared with PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>. *Environmental Health Perspectives*, 119(12), 1691–1699.

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

- Jeong, C. H., Hopke, P. K., Kim, E., Lee, D. W. (2004). The Comparison between Thermal-Optical Transmittance Elemental Carbon and Aethalometer Black Carbon Measured at Multiple Monitoring Sites. *Atmos. Environ.* 31: 5193–5204.
- Khan, B., Hays, M. D., Geron, C., Jetter, J. (2012). Differences in the OC/EC Ratios that Characterize Ambient and Source Aerosols due to Thermal-Optical Analysis. *Aerosol Science and Technology*, 46(2), 127–137.
- Kim, K.-H., Kabir, E., Kabir, S. (2015). A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment International*, 74, 136–143.
- Liu, X., Zheng, M., Liu, Y., Jin, Y., Liu, J., Zhang, B., Yang, X., Wu, Y., Zhang, T., Xiang, Y., Liu, B., Yan, C. (2022). Intercomparison of equivalent black carbon (eBC) and elemental carbon (EC) concentrations with three-year continuous measurement in Beijing, China. *Environ Res.*, 209, 112791.
- Maciejczyk, P., Chen, L.-C., Thurston, G. (2021). The Role of Fossil Fuel Combustion Metals in PM<sub>2.5</sub> Air Pollution Health Associations. *Atmosphere*, 12(9), 1086.
- Mahowald, N. M., Kloster, S., Engelstaedter, S., Moore, J. K., Mukhopadhyay, S., McConnell, J. R., Albani, S., Doney, S. C., Bhattacharya, A., Curran, M. A. J., Flanner, M. G., Hoffman, F. M., Lawrence, D. M., Lindsay, K., Mayewski, P. A., Neff, J., Rothenberg, D., Thomas, E., Thornton, P. E., Zender, C. S. (2010): Observed 20th century desert dust variability: impact on climate and biogeochemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10875–10893.
- Mészáros, E., 1999. *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiado, Budapest.
- Miranda, J., Zepeda, F., Galindo, I. (2004). The possible influence of volcanic emissions on atmospheric aerosols in the city of Colima, Mexico. *Environmental Pollution*, 127(2), 271–279.
- Murphy, D.M., Froyd, K.D., Schwarz, J.P., Wilson, J.C. (2014), Observations of the chemical composition of stratospheric aerosol particles. *Q.J.R. Meteorol. Soc.*, 140: 1269-1278.
- Nakayama, T., Zhao, W., Zhang, W. (2021). Measurements of aerosol optical properties using spectroscopic techniques. *Advances in Spectroscopic Monitoring of the Atmosphere*, 345–412.
- Onat, B., Şahin, Ü. A., Uzun, B. (2019). Black Carbon Aerosols in Urban Air: Sources, Concentrations, and Climate Change. *Environmental Science and Engineering*, 187–199.
- Padilla-Cuevas, J., Yee-Madeira, H., Merino-García, A., Hidalgo, C., Etchevers, J. (2020). ANÁLISIS DE LOS ELEMENTOS MINERALES ESENCIALES Y TÓXICOS EN TEJIDOS VEGETALES. *Agrociencia*. 54. 413-434.
- Petzold, A., Ogren, J. A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S.-M., Baltensperger, U., Holzer-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrli, C., Wiedensohler, A., Zhang, X.-Y. (2013): Recommendations for reporting "black carbon" measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8365–8379.

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

- Popoola, L.T., Adebajo, S.A., Adeoye, B.K. (2018). Assessment of atmospheric particulate matter and heavy metals: a critical review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 15, 935–948.
- Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cusack, M., Pérez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N., Koçak, M. (2009a). Variability in regional background aerosols within the Mediterranean. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 4575–4591.
- Richter, H., Howard, J. (2000). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26(4-6), 565–608.
- Rodríguez, E., Lumbreras, J., Borge, R. (2012). Sistema de evaluación de riesgos por contaminación atmosférica en la Península Ibérica, SERCA.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J. (2007). Atmospheric particulate matter and air quality in the Mediterranean: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 5(1), 1–7.
- Rodríguez, S., Cuevas, E., Prospero, J. M., Alastuey, A., Querol, X., López-Solano, J., García, M. I., Alonso-Pérez, S. (2015): Modulation of Saharan dust export by the North African dipole, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 7471–7486.
- Russo, A., Sousa, P. M., Durão, R. M., Ramos, A. M., Salvador, P., Linares, C., Díaz, J., Trigo, R. M. (2020). Saharan dust intrusions in the Iberian Peninsula: Predominant synoptic conditions. *Science of The Total Environment*, 717, 137041.
- Salako, G. O., Hopke, P. K., Cohen, D. D., Begum, B. A., Biswas, S. K., Pandit, G. G., Chung, Y. S., Rahman, S. A., Hamzah, M. S., Davy, P., Markwitz, A., Shagjjamba, D., Lodoysamba, S., Wimolwattanapun, W., Bunprapob, S. (2012). Exploring the Variation between EC and BC in a Variety of Locations. *Aerosol Air Qual. Res.* 12: 1-7.
- Sánchez de la Campa, A. M., de la Rosa, J. D., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., Alastuey, A., Querol, X., Pio, C. (2010). High concentrations of heavy metals in PM from ceramic factories of Southern Spain. *Atmospheric Research*, 96(4), 633–644.
- Sicard, M., Barragan, R., Dulac, F., Alados-Arboledas, L., Mallet, M. (2016): Aerosol optical, microphysical and radiative properties at regional background insular sites in the western Mediterranean, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 12177–12203.
- Tsitouridou, R., Anatolaki, C. (2007). On the wet and dry deposition of ionic species in the vicinity of coal-fired power plants, northwestern Greece. *Atmospheric Research*, 83(1), 93–105.
- Warneke, C., De Gouw, J. A., Del Negro, L., Brioude, J., Mckeen, S., Stark, H., Kuster, W. C., Goldan, P. D., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C., Wiedinmyer, C., Guenther, A. B., Hansel, A., Wisthaler, A., Atlas, E., Holloway, J. S., Ryerson, T. B., Peischl, J., Huey, L. G., Hanks, A. T. C. (2010). Biogenic emission measurement and inventories determination of biogenic emissions in the eastern United States and Texas and comparison with biogenic emission inventories. *J. Geophys. Res.* 115 (D00F18).

## Comparación entre las concentraciones de *Black Carbon* y *Elemental Carbon* en aerosol atmosférico

- Yadav, I. C., Devi, N. L. (2019). Biomass Burning, Regional Air Quality, and Climate Change. Reference Module in Earth Systems and Environmental.
- Yang, J., Sakhvidi, M. J. Z., de Hoogh, K., Vienneau, D., Siemiatyck, J., Zins, M., Goldberg, M., Chen, J., Lequy, E., Jacquemin, B. (2021). Long-term exposure to black carbon and mortality: A 28-year follow-up of the GAZEL cohort. *Environment International*, 157, 106805.
- Yang, L., Xiaoye, Z., Sunling, G., Huizheng, C., Dan, W., Wenjun, Q., Junying, U. (2006). Comparison of EC and BC and evaluation of dust aerosol contribution to light absorption in Xi'an, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 120(1-3), 301–312.
- Yubero, E., Galindo, N., Nicolás, J. F., Crespo, J., Calzolari, G., Lucarelli, F. (2015). Temporal variations of PM1 major components in an urban street canyon. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(17), 13328–13335.
- Yús-Díez, J. (2022). Understanding the measurements and variability of aerosol optical properties in NE Spain [Doctoral dissertation, IDAEA-CSIC, Barcelona, Spain].
- Zhang, X., Mao, M., Chen, H., Yin, Y., Tang, S. (2021). Lensing effect of black carbon with Brown coatings: Dominant microphysics and parameterization. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 126, e2020JD033549.
- Zhi, G., Chen, Y., Xue, Z., Meng, F., Cai, J., Sheng, G., Fu, J. (2014). Comparison of elemental and black carbon measurements during normal and heavy haze periods: implications for research. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(10), 6097–6106.

