

# Análisis de carbono orgánico soluble en aerosoles atmosféricos

Autor: Carlos Jiménez Soler

Tutor: Eduardo Yubero Funes

Cotutora: Nuria Galindo Corral

Grado en ciencias ambientales

Facultad de ciencias experimentales.

Departamento de Física Aplicada.

Curso 2023-2024.



CIENCIAS AMBIENTALES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES

---

**UNIVERSITAS**  
*Miguel Hernández*

**Resumen:**

En este estudio se han analizado 55 muestras de  $PM_{2.5}$ , para obtener información sobre la composición de carbono orgánico soluble presente en esa fracción. Para estimar el carbono orgánico soluble en agua (WSOC) se utilizaron dos métodos (directo e indirecto). Los resultados obtenidos por ambos métodos fueron equivalentes, dando, por tanto validez, a la calidad de los análisis realizados con el método indirecto.

Por otra parte, se ha analizado y comparado el carbono orgánico soluble en metanol (MSOC) y el WSOC de las muestras. Los valores obtenidos fueron muy similares, indicando que la mayor parte de los compuestos presentes en las muestras eran de origen secundario (SOC) y confirmando la ausencia de importantes fuentes de combustión.

Finalmente, también se ha analizado la evolución temporal de las concentraciones de OC, WSOC y MSOC, observando como la actividad humana y las condiciones meteorológicas influyen directamente las concentraciones diarias de estos compuestos.

Palabras clave: Aerosol atmosférico, Carbono orgánico, WSOC, MSOC,  $PM_{2.5}$

**Abstract:**

In this study, 55 samples of  $PM_{2.5}$  were analysed to obtain information on the composition of soluble organic carbon present in this fraction. Two methods (direct and indirect) were used to estimate water soluble organic carbon (WSOC). The results obtained by both methods were equivalent, thus validating the quality of the analyses performed with the indirect method.

On the other hand, the methanol soluble organic carbon (MSOC) and WSOC of the samples were analysed and compared. The values obtained were very similar, indicating that most of the compounds present in the samples were of secondary origin (SOC) and confirming the absence of important combustion sources.

Finally, the temporal evolution of OC, WSOC and MSOC concentrations was also analysed, observing how human activity and meteorological conditions directly influence the daily concentrations of these compounds.

Keywords: Atmospheric aerosol, Organic carbon, WSOC, MSOC,  $PM_{2.5}$

# Índice

<b>1. Introducción</b> .....	1
1.1. Conceptos generales.....	1
1.2. Tamaño de las partículas atmosféricas.....	1
1.3. Composición química del aerosol atmosférico .....	2
1.4. Partículas carbonosas .....	3
<b>2. Objetivos</b> .....	5
<b>3. Materiales y métodos</b> .....	5
3.1. Muestreo.....	5
3.2. Análisis de las muestras .....	6
3.2.1. Análisis gravimétrico.....	6
3.2.2. Análisis termo-óptico .....	7
3.2.3. Análisis de carbono orgánico hidrosoluble .....	10
<b>4. Resultados y discusión</b> .....	12
4.1. Comparación de las concentraciones de WSOC medidas con el método termo-óptico y el analizador de carbono orgánico total .....	12
4.2 Contenido de MSOC y WSOC en las muestras .....	14
4.3 Evolución de las concentraciones de los compuestos carbonosos .....	19
<b>5. Conclusiones</b> .....	21
<b>6. Proyección futura</b> .....	22
<b>7. Bibliografía</b> .....	23

## **1. Introducción**

### **1.1. Conceptos generales**

El material particulado atmosférico (PM), o aerosol atmosférico, es una mezcla compleja de partículas sólidas y líquidas que se encuentran en suspensión en la atmósfera y que tienen tamaños que oscilan desde unos pocos nanómetros hasta varias decenas de micras (Seinfeld y Pandis, 2016). El material particulado puede ser emitido directamente a la atmósfera en forma de partículas (aerosol primario) o se puede formar en procesos atmosféricos que implican la conversión de gases a partículas (aerosol secundario). Una vez en la atmósfera, las partículas pueden cambiar de tamaño y composición por reacciones químicas, coagulación con otras partículas o procesos de evaporación y condensación de vapores.

El material particulado que se encuentra en el aire puede tener efectos significativos en la salud de las personas, produciendo enfermedades como el asma, deterioro de la función pulmonar o agravamiento de enfermedades respiratorias en niños o adolescentes (Canales et al., 2014). Además, también puede provocar otros tipos de daños medioambientales, como deterioro de materiales, dificultades y/o molestias para realizar actividades por la pérdida de visibilidad (Bhowmik et al., 2021), y alteración del clima (Paraskevopoulou et al., 2014). Estos efectos dependen de factores como el tamaño de las partículas y su composición química que, a su vez, son función de su origen.

### **1.2. Tamaño de las partículas atmosféricas**

En función de su tamaño las partículas atmosféricas se clasifican en finas, cuando su diámetro aerodinámico<sup>1</sup> es inferior a 2,5  $\mu\text{m}$ , y gruesas, si su tamaño supera las 2,5  $\mu\text{m}$ . Los mecanismos de formación y el comportamiento atmosférico de estos dos tipos de partículas son significativamente diferentes. Las partículas finas suelen tener un origen mayoritariamente antropogénico, como por ejemplo los procesos de combustión de carburantes fósiles en vehículos, industrias, producción de energía eléctrica y calefacciones domésticas, así como la quema de biomasa. Una fracción importante de estas partículas son de origen secundario y se generan por reacciones químicas de precursores gaseosos, principalmente  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$  y compuestos orgánicos volátiles (Hopke et al., 2020; Querol et al., 2004). Por otro lado, la

---

<sup>1</sup> Este término hace referencia al diámetro de una esfera de 1  $\text{g}/\text{cm}^3$  de densidad, que tiene la misma velocidad de caída por acción de la gravedad en aire en calma que la partícula considerada, bajo las mismas condiciones de temperatura, presión y humedad relativa

contribución de las emisiones naturales a los niveles de partículas gruesas es muy significativa (Seinfeld y Pandis, 2016). A escala global las principales fuentes naturales son los mares y océanos (aerosol marino), y el polvo mineral transportado desde zonas desérticas (Adebiyi et al., 2023; Fitzgerald, 1991). No obstante, en ciudades y otras regiones con influencia de las actividades humanas, una fracción considerable de las partículas gruesas se asocia con fuentes antropogénicas tales como el desgaste de componentes de los vehículos (principalmente frenos y neumáticos) o la resuspensión de polvo de la calzada (Meza et al., 2010).

Las actuales normativas sobre calidad del aire definen dos fracciones de tamaño asociadas a problemas de salud:  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ . La fracción  $PM_{10}$  se define como aquellas partículas que pasan a través del cabezal de tamaño selectivo definido en el método de referencia para el muestreo y la medición de  $PM_{10}$  de la norma EN 12341, para un diámetro aerodinámico de  $10\ \mu\text{m}$  con una eficiencia de corte del 50 % (Directiva 2008/50/CE). Esto implica que, si se toma una muestra de material particulado empleando un equipo provisto de cabezal de  $PM_{10}$ , la mitad de las partículas de  $10\ \mu\text{m}$  que hay en la muestra de aire atravesarán el cabezal y serán recogidas en el filtro. Una definición análoga se puede hacer para la fracción  $PM_{2.5}$ .

### 1.3. Composición química del aerosol atmosférico

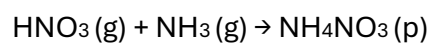
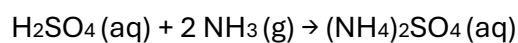
Los componentes mayoritarios de las partículas atmosféricas son el carbono orgánico (OC) y elemental (EC), los iones inorgánicos secundarios ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$ ), el polvo mineral y el aerosol marino (Hopke et al., 2020; Koulouri et al., 2008; Querol et al., 2004). La contribución de estos componentes a la masa total de partículas depende de la fracción de partículas considerada, las características del emplazamiento de muestreo y la época del año (Clemente et al., 2023; Koulouri et al., 2008).

El aerosol marino se genera por la explosión de burbujas en la superficie de mares y océanos o por la agitación de la superficie de las masas de agua por acción del viento y está constituido mayoritariamente por NaCl y otras sales como el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o el  $\text{MgCl}_2$ . Además, los océanos son fuente de precursores gaseosos de aerosoles secundarios, tales como el dimetilsulfuro cuya oxidación en la atmosfera genera partículas de sulfato (Fitzgerald, 1991).

Las partículas minerales de origen natural proceden de la erosión de la corteza terrestre y se generan por la acción de los vientos sobre la superficie de la tierra. Su composición química depende de la región de estudio, pero suele estar mayoritariamente constituida por cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y óxidos de hierro

(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Las principales emisiones de partículas minerales a escala global tienen su origen, como se ha comentado anteriormente, en zonas desérticas, como el desierto del Sahara. Sin embargo, en zonas urbanas, las partículas de polvo mineral depositadas en las carreteras pueden ser resuspendidas a la atmósfera por el paso de vehículos (Casotti y Alves, 2021).

Los iones inorgánicos secundarios se generan en reacciones de oxidación de precursores gaseosos. El dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno, emitidos principalmente en procesos de combustión de carburantes fósiles, pueden ser oxidados en la atmósfera a los ácidos sulfúrico y nítrico, respectivamente. La posterior reacción de dichos ácidos con amoníaco atmosférico origina partículas finas de sulfato y nitrato de amonio (Khoder, 2002).



Respecto a las especies carbonosas (OC y EC), estas contribuyen significativamente a la concentración máscica del material particulado atmosférico, generalmente entre el 20 y el 50 % (Contini et al., 2018).

#### **1.4. Partículas carbonosas**

Como se acaba de mencionar, los compuestos carbonosos son constituyentes principales del aerosol atmosférico, y presentan una gran importancia desde el punto de vista medioambiental debido a sus efectos sobre la salud humana y el clima (Bond et al., 2013; Molina et al., 2020).

Los aerosoles carbonosos incluyen una fracción orgánica, llamada carbono orgánico (OC), y un componente refractario que absorbe luz, al que generalmente se hace referencia como carbono elemental (EC). El OC se origina mayoritariamente en procesos de combustión de carburantes fósiles y quema de biomasa, aunque también puede proceder de fuentes naturales como las emisiones biogénicas y el aerosol marino. Esta fracción orgánica emitida directamente desde las fuentes recibe el nombre de carbono orgánico primario (POC). Sin embargo, los aerosoles orgánicos también pueden formarse en la atmósfera mediante reacciones químicas de precursores gaseosos emitidos por fuentes tanto biogénicas como antropogénicas. Esta fracción recibe el nombre de carbono orgánico secundario (SOC) y presenta una contribución muy significativa al carbono orgánico total en muchos lugares (Contini et al., 2018; Gouw y Jiménez, 2009). Respecto al EC, este tiene un origen primario y se emite muy mayoritariamente por fuentes de combustión antropogénicas, incluido el tráfico, los procesos industriales y la quema de

biomasa. Las emisiones de EC se deben a la combustión incompleta del carburante y está formado fundamentalmente por partículas de carbono altamente grafitizado y con una elevada capacidad de absorción de luz (Brigs y Long, 2016; Long et al., 2013).

En función de su solubilidad en agua, el OC se divide en carbono orgánico soluble en agua (WSOC, del término en inglés *water-soluble organic carbon*) y carbono orgánico insoluble en agua (WIOC). El WSOC es una mezcla compleja de compuestos orgánicos altamente oxigenados que incluye diferentes clases de especies polares (neutras, ácidas y básicas) (Park y Kim, 2014). Su contribución al contenido total de aerosol orgánico es muy significativa, pudiendo representar hasta un 80% del OC total (Cai et al., 2020). El WSOC puede tener un origen primario, mayoritariamente debido a la quema de biomasa (Cai et al., 2020), o secundario, si es el resultado de la oxidación fotoquímica de precursores gaseosos (Yu et al., 2021). La importancia medioambiental de los aerosoles orgánicos hidrosolubles se debe no solo a sus efectos adversos sobre la salud humana (Velali et al., 2016), sino también a su capacidad para absorber luz y para actuar como núcleos de condensación de nubes, lo que tiene un importante impacto sobre el clima (Kanakidou et al., 2005). De hecho, el WSOC se considera con frecuencia como un indicador del carbono marrón o *brown carbon* (BrC), que representa la fracción orgánica capaz de absorber luz en el rango visible y ultravioleta cercano (Laskin et al., 2015). Sin embargo, estudios recientes indican que el carbono orgánico soluble en metanol (MSOC, del término en inglés *methanol-soluble organic carbon*) representa mejor el BrC, ya que es un disolvente capaz de extraer más compuestos orgánicos que el agua (Cao et al., 2021; Rathod et al., 2024), por ejemplo, es capaz de extraer mayor cantidad de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH, del término en inglés *polycyclic aromatic hydrocarbons*) uno de los contaminantes más dañinos para la salud humana provenientes de la quema de biomasa e hidrocarburos (Ma et al., 2022).

## 2. Objetivos

El principal objetivo de este estudio es evaluar experimentalmente diferentes metodologías de extracción y análisis del carbono orgánico presente en el material particulado atmosférico. Para llevarlo a cabo se han desarrollado distintas tareas o subobjetivos que se describen a continuación:

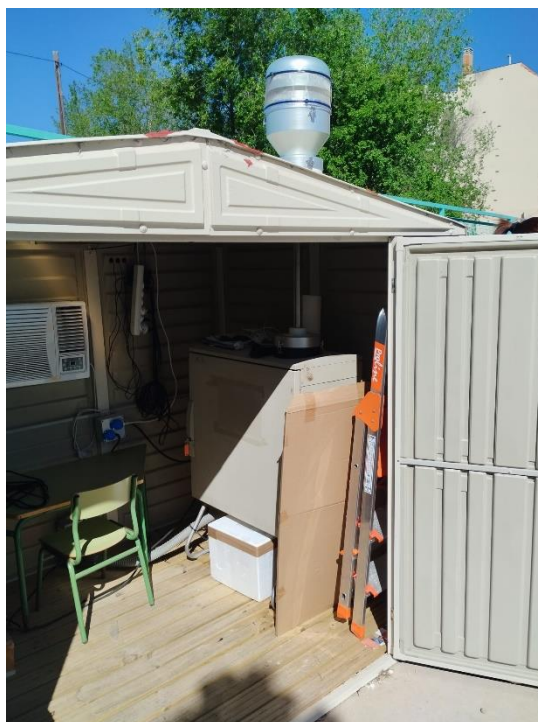
- Se han comparado los resultados del carbono orgánico soluble en agua (WSOC) obtenidos mediante un método directo y otro indirecto, para comprobar la eficacia de ambos.
- Se han realizado extracciones de las muestras con agua (WSOC) y con metanol (MSOC), para observar la diferencia entre la eficacia de extracción entre ambos disolventes respecto al OC.
- Se ha estudiado la evolución de las concentraciones obtenidas de OC, WSOC y MSOC, y su relación con otras variables/factores como la meteorología, actividad humana, etc.

## 3. Materiales y métodos

### 3.1. Muestreo

La campaña de muestreo se realizó en la localidad de Benezama (N38°42'0" y O0°46'0.01") (1697 habitantes, INE 2023) situada al noroeste de la provincia de Alicante. Para la toma de muestras se utilizó un captador secuencial de alto volumen (30 m<sup>3</sup>/h), con capacidad para 15 filtros, provisto de un cabezal PM<sub>2.5</sub> (Fig. 1). El equipo se situó en el patio de un colegio de educación primaria ubicado a las afueras de la ciudad. Se recogieron un total de 55 muestras diarias de PM<sub>2.5</sub> entre el 12 de julio y el 7 de septiembre de 2023 sobre filtros de fibra de cuarzo de 150 mm de diámetro, marca PALLFLEX. El captador se programó para comenzar el muestreo cada día a las 00:00, hora local.



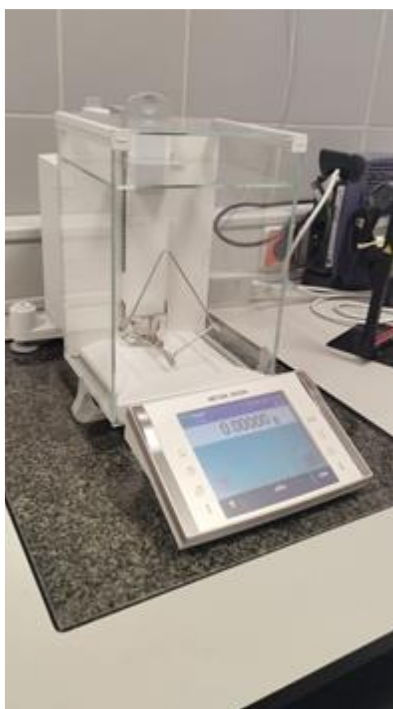


**Figura 1.** Equipo captador MCV de la estación de Benejama.

## **3.2. Análisis de las muestras**

### *3.2.1. Análisis gravimétrico*

Para determinar la concentración de  $PM_{2.5}$ , se realizó un análisis gravimétrico de los filtros (norma UNE-EN 12341:2015). Para ello, los filtros se pesaron cuatro veces antes y después de la captación, obteniéndose la masa pre- y post-captación como el promedio de los cuatro valores. Previamente a cada pesada, los filtros se acondicionaron en una sala con temperatura y humedad relativa controladas (19-21 °C y 45-50 %, respectivamente). Las cuatro pesadas se realizaron en un intervalo mínimo de 24 horas entre dos pesadas consecutivas. Para ello, se empleó una balanza analítica Mettler-Toledo modelo XP105 (Fig. 2), con una sensibilidad de 10  $\mu\text{g}$ . La concentración de partículas (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se determinó dividiendo su masa, calculada por diferencia entre las masas final e inicial del filtro, entre el volumen de aire muestreado.



**Figura 2.** Balanza de precisión utilizada para el análisis gravimétrico.

### 3.2.2. Análisis termo-óptico

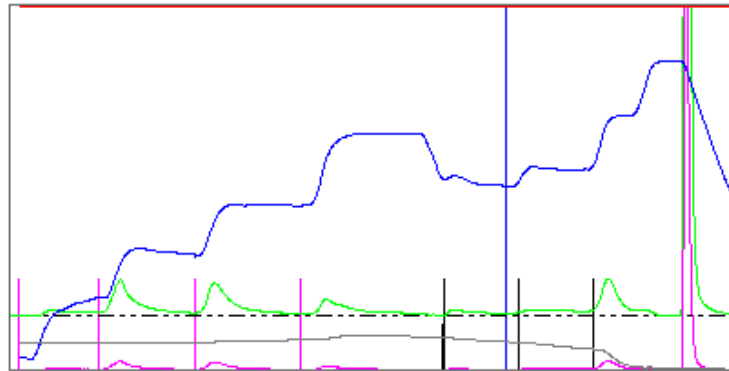
Para determinar el contenido de carbono orgánico y elemental de las muestras se utilizó el método de transmisión termo-óptico. Se empleó un analizador de OC y EC de *Sunset Laboratory* (Fig. 3). Para la realización de los análisis se cortaron porciones de filtro rectangulares de 1,5 cm<sup>2</sup>.



**Figura 3.** Equipo de análisis termo-óptico Sunset para la obtención de la concentración de carbono orgánico y elemental

Las muestras se analizaron siguiendo el protocolo EUSAAR\_2 (Cavalli et al., 2010), que realiza la determinación de OC y EC en varias fases (Fig. 4). Para ello, una porción de filtro de 1,5 cm<sup>2</sup> se coloca en el horno de cuarzo del instrumento. En la primera fase, que se produce en atmósfera helio, el filtro se calienta en cuatro etapas hasta una temperatura de 650 °C, lo que produce la evaporación de los compuestos orgánicos presentes en la muestra. Durante esta fase, los compuestos orgánicos vaporizados se oxidan catalíticamente a CO<sub>2</sub>, que es posteriormente reducido a CH<sub>4</sub>. Finalmente, la cantidad de metano formada se mide con un detector de ionización de llama (*Flame Ionization Detector* o FID). En la segunda fase, el filtro se calienta de nuevo en cuatro etapas hasta una temperatura final de 850 °C en atmósfera oxidante (98% He/2% O<sub>2</sub>), lo que produce la oxidación del EC presente en la muestra a CO<sub>2</sub>. De igual forma que durante la primera fase, el CO<sub>2</sub> es reducido posteriormente a CH<sub>4</sub>, el cual se cuantifica con un FID. Sin embargo, durante la primera fase del análisis parte del OC piroliza, dando lugar a carbono pirolítico (PC), con propiedades similares a las del EC. Para diferenciar el PC del EC, el equipo dispone de un láser óptico que mide la transmisión de luz a través del filtro. Durante la primera fase, la transmitancia disminuye progresivamente a medida que el parte del OC es transformado en PC. Al inicio de la segunda fase, el valor de transmitancia vuelve a aumentar a medida que el PC y el EC se transforman en CO<sub>2</sub>. Cuando la transmisión de luz a través del filtro iguala a la observada al comienzo de la primera fase se fija el conocido como *Split point*. La cantidad de metano medida durante la primera fase y durante la segunda fase hasta el *Split point* se considera proporcional al OC (e incluye el PC). Por otro lado, el metano formado tras el *Split point* representa el EC real de la muestra.

**Sample ID:BNJM-81A AGUA 4/15/2024 1:41:55 PM**  
**Instrument Name: Inst#365** BaseVolatile area = 53285.0  
**FID: FID1: OK FID2: OK** Pyrolyzed area = 3733.0  
**Organic C = 3.64 ±0.28 ug/sq cm** Base EC area = 22830.0  
**Carbonate C = 0.00 ± ug/sq cm** Calibration area = 210081.0  
**Elemental C = 1.46 ±0.17 ug/sq cm** FID2 Calibration area = 51952.0  
**Total C = 5.09 ±0.45 ug/sq cm**  
**Manual peak:** start =  Manually Integrated Area =  
 end =   **Integrate to Baseline**  
**FID1 FID2 Temperature Laser Absorbance 0-6**



OC/EC Analysis Program (c) Sunset Laboratory, Inc.

**Sample Punch Area, sq cm**  **EC/TC ratio =**   
**Cal Constant Used**   
**Laser Correction**

**Figura 4.** Termograma de una de las muestras analizadas. En azul se muestra la evolución de la temperatura, En verde y rosa se muestra la respuesta del FID. En la etapa final se introduce una cantidad de gas conocida para realizar la calibración. La línea vertical azul corresponde al “split point”.

El equipo se calibró utilizando una disolución de sacarosa de concentración  $2,198 \mu\text{g C/m}^3$ . Se realizó una recta de calibrado a partir de diluciones de la disolución anterior. Diariamente se introduce una cantidad conocida de la disolución para comprobar la estabilidad del instrumento. A partir de las concentraciones de OC y EC proporcionadas por el analizador termo-óptico (en  $\mu\text{g/cm}^2$ ), se pueden determinar las concentraciones atmosféricas de ambos componentes por medio de las siguientes ecuaciones:

$$C_{OC} = \frac{[OC] \cdot S}{V_a} \qquad C_{EC} = \frac{[EC] \cdot S}{V_a}$$

Donde:

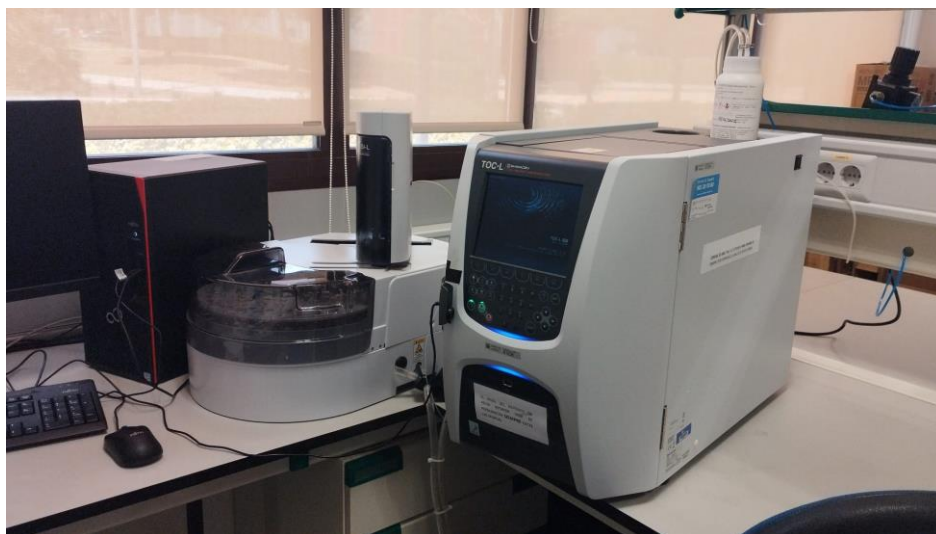
- $C_{OC}$  es la concentración atmosférica de OC, en  $\mu\text{g/m}^3$ .
- $C_{EC}$  es la concentración atmosférica de EC, en  $\mu\text{g/m}^3$ .
- $[OC]$  es la concentración superficial de OC en el filtro, en  $\mu\text{g/cm}^2$ .
- $[EC]$  es la concentración superficial de EC en el filtro, en  $\mu\text{g/cm}^2$ .

- S es el área de la mancha de partículas sobre el filtro, en  $\text{cm}^2$ .
- $V_a$  es el volumen de aire muestreado, en  $\text{m}^3$ .

Para determinar el contenido de WSOC por el método termo-óptico (método indirecto), una porción del filtro de  $1,5 \text{ cm}^2$  se extrajo sumergiéndola en 3 mL de agua ultrapura durante dos horas. A continuación, el filtro se secó al aire durante 24 horas y se analizó para determinar el contenido de OC y EC insoluble tras la extracción (WIOC y WIEC). La concentración de WSOC de las muestras se calculó restando la concentración de OC insoluble presente en el filtro tras la extracción con agua, a la concentración total de OC. De forma análoga, se determinó el contenido de MSOC mediante extracción de las muestras con metanol. Todos los análisis se realizaron por duplicado, obteniéndose la concentración de OC, WSOC y MSOC como el valor medio de las dos medidas, con una desviación promedio entre los pares de medidas de 2,1, 3,2 y 3,1% respectivamente.

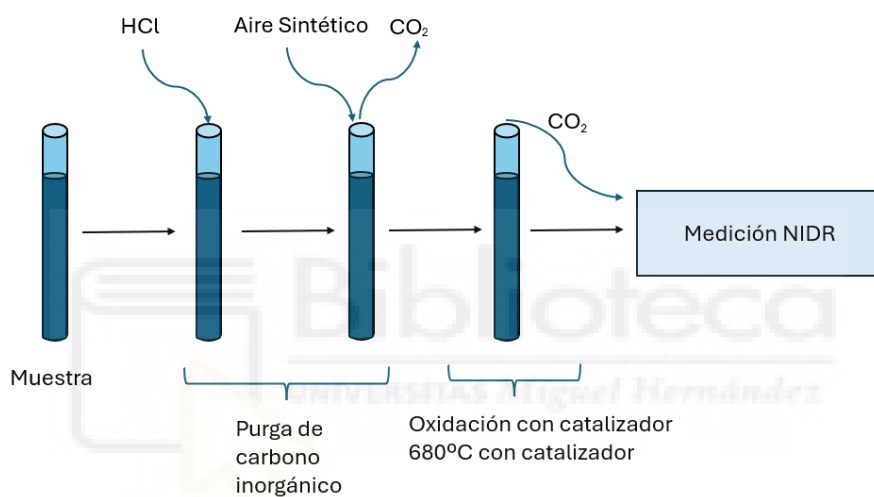
### 3.2.3. Análisis de carbono orgánico hidrosoluble

La concentración de WSOC (método directo) de las muestras se determinó también directamente utilizando un analizador de carbono orgánico total TOC-L CHS de Shimadzu (Fig. 5). Para ello, una porción de cada filtro de  $1,74 \text{ cm}^2$  se extrajo con 7,5 mL de agua ultrapura mediante agitación durante 45 minutos en un baño de ultrasonidos. Tras la extracción, la disolución se filtró utilizando un filtro de jeringa de 13 mm de diámetro y un tamaño de poro de  $0,45 \mu\text{m}$  para eliminar los restos de fibras del filtro y los materiales insolubles.

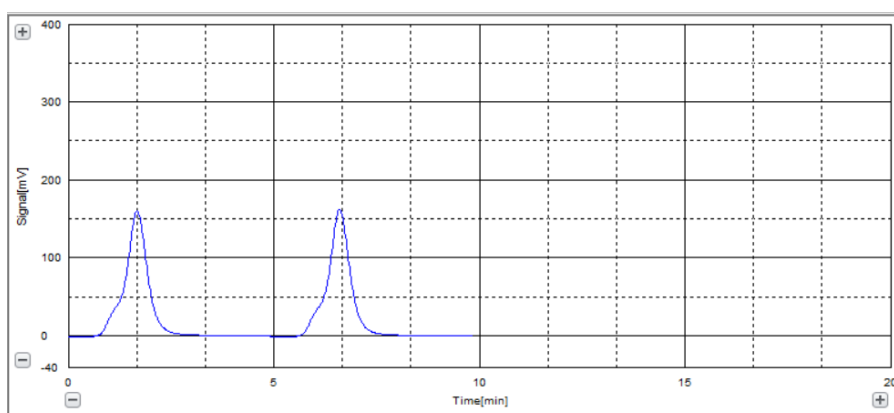


**Figura 5.** Analizador de carbono orgánico hidrosoluble.

El contenido de WSOC de cada muestra se determinó en forma de carbono orgánico no purgable (*Non-Purgeable Organic Carbon* o NPOC). En primer lugar, la disolución se acidifica con ácido clorhídrico 1 M y se burbujea con aire puro, lo que produce la transformación del carbonato presente en la muestra en  $\text{CO}_2$  y su posterior eliminación (Fig. 6). A continuación, la muestra se oxida con la ayuda de un catalizador de platino a  $680^\circ\text{C}$  para obtener  $\text{CO}_2$ , el cual se cuantifica mediante un sensor infrarrojo no dispersivo (NDIR por sus siglas en inglés). La señal analógica del sensor NDIR forma un pico cuya área es proporcional a la concentración de carbono de la muestra, realizando el análisis por duplicado y dando el valor de la media. (Fig. 7).



**Figura 6.** Procedimiento esquemático de análisis NPOC.

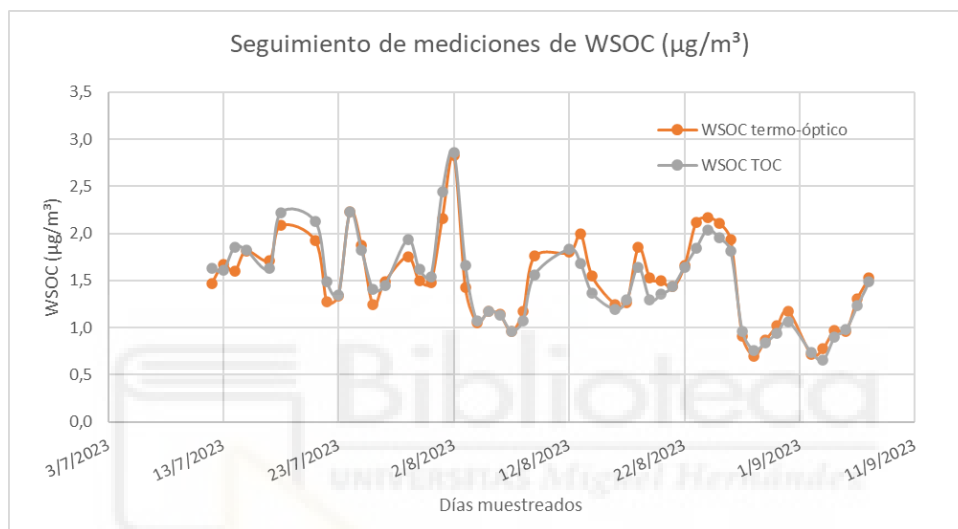


**Figura 7.** Señal analítica muestra BNJM-60 en TOC. El área del pico es proporcional a la concentración de NPOC presente en la muestra.

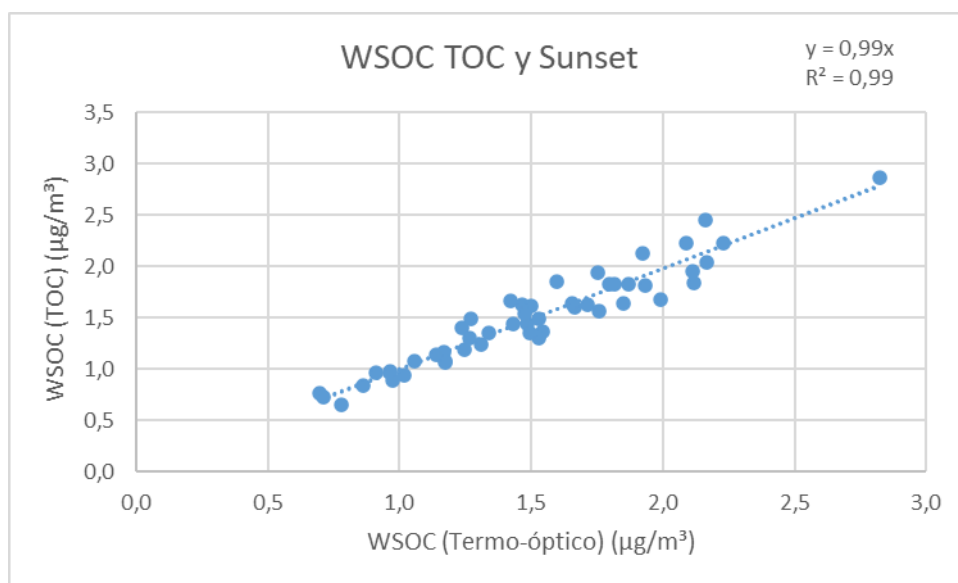
## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Comparación de las concentraciones de WSOC medidas con el método termo-óptico y el analizador de carbono orgánico total

En la figura 8 se muestra la variabilidad en las concentraciones de WSOC medidas en las muestras analizadas con el equipo de análisis termo-óptico (método indirecto) y con el analizador de carbono orgánico total (método directo). En la figura 9 se representa la correlación existente entre ambas medidas y se obtiene, mediante un ajuste por mínimos cuadrados la línea que mejor se ajusta a los datos experimentales.



**Figura 8.** Evolución temporal de las concentraciones de WSOC medidas mediante el método directo (TOC) y método indirecto (termo-óptico) de las muestras de  $\text{PM}_{2.5}$ .



**Figura 9.** Gráfico de dispersión con línea de tendencia, ecuación de recta y cálculo de  $R^2$ .

En la figura 8, se observa claramente que la evolución temporal de la concentración medida por ambos métodos es muy similar, destacando incluso la reproducibilidad de los valores máximos y mínimos. Además, a partir del gráfico de correlación (Fig. 9) podemos afirmar que existe una correlación directa entre ambas metodologías, al existir un  $R^2$  muy próximo al valor 1 (0,99). La pendiente obtenida es, también, muy cercana a la unidad. Este análisis se ha realizado sin tener en cuenta los errores experimentales de ambos métodos, que son aproximadamente del 10% en el método directo (TOC) y de alrededor del 20% en el indirecto. Para ambas metodologías se ha despreciado el valor de las concentraciones de los blancos por ser mucho menores a las concentraciones determinadas.

<b>Método</b>	<b>Concentración WSOC (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>) Termo-óptico</b>	<b>Concentración WSOC (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>) TOC</b>
<b>Media</b>	1,52	1,48
<b>Desviación</b>	0,48	0,46
<b>Max</b>	2,82	2,86
<b>Min</b>	0,61	0,63

**Tabla 1.** Concentración de WSOC con análisis Termo-óptico y con analizador de carbono hidrosoluble.

En la tabla 1 se presentan los datos promedio, desviación típica, mínimo y máximo obtenidos durante la campaña por ambos métodos (indirecto-termo-óptico y directo TOC).

<b>Prueba t-método directo y indirecto</b>	<b>WSOC Termo-óptico (este estudio)</b>	<b>WSOC TOC (este estudio)</b>
<b>Media</b>	1,52	1,48
<b>Varianza</b>	0,23	0,21
<b>Observaciones</b>	54,00	54,00
<b>P valor: dos colas</b>	0,54	

**Tabla 2.** Prueba t para WSOC con análisis Termo-óptico y con analizador de carbono hidrosoluble.

Para estar seguros de la igualdad de los resultados obtenidos por ambas técnicas se ha realizado además un test estadístico (tabla 2) de comparación de medias pareadas obteniéndose un valor p de 0,54, por encima del 0,05, rechazándose la hipótesis de que existen diferencias significativas entre ambos grupos de valores, y, por tanto, se puede considerar que las medidas son iguales.



No existen en la bibliografía experimentos de comparación entre estas dos metodologías exactamente. Si que se ha encontrado un trabajo (Yang et al., 2003) en el que se comparan los resultados de WSOC obtenidos con el TOC con los obtenidos a partir de un método directo que consistiría en introducir directamente un volumen del extracto en el analizador termo-óptico para analizar su contenido en WSOC (previa concentración con un rotavapor). Mediante este método mediríamos directamente el WSOC, sin tener en cuenta los valores de OC y de WIOC. Los resultados obtenidos son también muy buenos y comprobables a los obtenidos en este estudio.

Aunque en el método indirecto se incrementa el error debido a que se hacen más manipulaciones y mediciones, la realización de los análisis por duplicado permite determinar si se ha cometido algún error y por lo tanto permitiría realizar más medidas en caso de que éstas fueran muy distintas. Como se ha comentado antes la mayor diferencia porcentual que se ha obtenido entre las dos medias es de alrededor del 8,9 %, teniendo una desviación promedio entre cada pareja de medidas del 3,5 %.

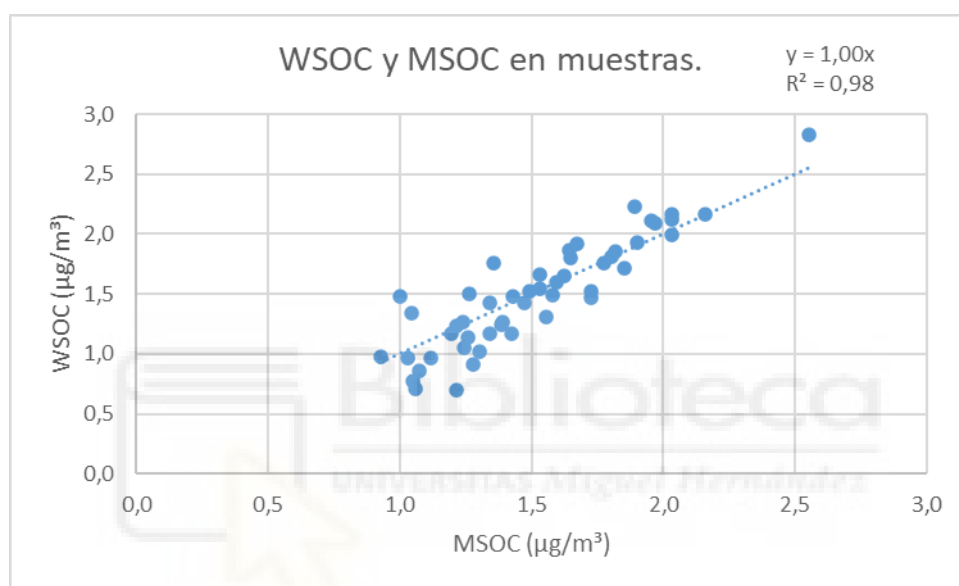
A la vista de estos resultados podemos confirmar que el método indirecto es perfectamente válido para la determinación de las concentraciones de WSOC en aerosoles atmosféricos y por lo tanto no es necesaria la utilización de un TOC para la realización de este tipo de análisis. Es cierto que el método indirecto tiene sus limitaciones, por ejemplo, si en las muestras existe un alto contenido en carbonatos (como ocurre en muestras de PM<sub>10</sub> principalmente), ya que no pueden ser eliminados por el método indirecto, y por lo tanto se obtendrá una concentración que diferirá de la obtenida por el método directo.

#### **4.2 Contenido de MSOC y WSOC en las muestras**

En la tabla 4 se presentan los valores promedio, máximo, mínimo y los ratios entre las concentraciones del carbono orgánico soluble en agua (WSOC) y metanol (MSOC) con respecto al total del carbono orgánico (OC). Se observa que las concentraciones de MSOC ( $1,6 \pm 0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y WSOC ( $1,5 \pm 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) son similares y por tanto su contribución al OC total también, con unos porcentajes de 62% y 60% respectivamente. Para comprobar si existía alguna diferencia entre las concentraciones obtenidas en función del método de extracción se ha aplicado un test estadístico (prueba t para muestras pareadas), obteniéndose que no hay diferencia significativa entre ambos ( $p \text{ valor}=0,69 > 0,05$ ). Esto además se puede corroborar con la gran correlación existente entre ambos componentes y observando que la pendiente tiene un valor cercano a la unidad.

	Concentración OC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentración WSOC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentración MSOC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	WSOC/OC	MSOC/OC
<b>Media</b>	2,6	1,5	1,6	0,60	0,62
<b>Desviación</b>	0,8	0,5	0,4	0,09	0,11
<b>Máximo</b>	4,4	3,1	2,6	0,8	0,8
<b>Mínimo</b>	1,4	0,6	0,9	0,3	0,4

**Tabla 4.** Concentración de OC, WSOC y MSOC.



**Figura 10.** Correlación entre WSOC y MSOC.

Los datos de la figura 10 indican que no existe mucha diferencia en las extracciones por los diferentes disolventes. Hay que recalcar que no se han tenido en cuenta los errores de las medidas que implicarían un mayor error en la pendiente. En otros estudios se muestran diferencias mucho más elevadas, a pesar de observarse también claras correlaciones entre las concentraciones de MSOC y WSOC, obteniéndose siempre concentraciones mayores en las extracciones con metanol (Chen et al., 2024; Rathod et al., 2024). Los estudios en los que ocurre lo dicho anteriormente están caracterizados por tener una concentración de material particulado mucho más elevado, por estar medido en núcleos urbanos muy importantes, y por haberse realizado las campañas de muestreo durante los meses de invierno (Tang et al., 2021; Rathod et al., 2024). Los filtros utilizados en este estudio se recogieron en un entorno rural durante una campaña realizada en verano. Lo anterior parece indicar que durante los meses de verano y en un entorno con baja intensidad de actividad antropogénica con ambas extracciones se obtienen los mismos resultados. Esto es debido, posiblemente, a la ausencia de compuestos no polares

emitidos por fuentes como puede ser el tráfico, la quema de biomasa y las fuentes de combustión de origen industrial. Sería necesario ratificar estas hipótesis con medidas durante los meses de invierno en este emplazamiento donde se espera una importante contribución de la quema de biomasa al total del aerosol atmosférico.

<b>Localización</b>	<b>OC <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math></b>	<b>WSOC <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math></b>	<b>MSOC <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math></b>	<b>WSOC /OC</b>	<b>MSOC /OC</b>	<b>Referencia bibliográfica</b>
<b>Benejama (España) Verano.</b>	2,6 ± 0,8	1,5 ± 0,5	1,6 ± 0,4	0,60	0,62	Este estudio.
<b>Beijin (China) Invierno</b>	20,5	8,15 ± 5,4	17,5 ± 11,8	0,40	0,85	Cheng et al., 2017
<b>Meseta Tibetana (China) Verano</b>	3,7 ± 0,9	1,7 ± 0,6	3,0 ± 0,9	0,45	0,81	Wu et al., 2020
<b>Meseta Tibetana (China) Invierno</b>	3,8 ± 1,9	1,7 ± 0,7	3,6 ± 2,1	0,45	0,95	Wu et al., 2020
<b>Nanjín (China) Anual</b>	9,5 ± 4,8	5,5 ± 2,4	8,7 ± 4,3	0,57	0,91	Xie et al., 2020
<b>Yangzhou (China) Invierno</b>	14,7 ± 7,6	7,5 ± 3,3	12,8 ± 6,9	0,50	0,87	Chen et al., 2020

**Tabla 5.** Comparación de las concentraciones de OC, WSOC, MSOC y de los ratios WSOC/OC y MSOC/OC respecto a otros estudios. En esta tabla se recogen estudios en los que la concentración de MSOC es mucho mayor que la de WSOC.

En la tabla 5 se presentan resultados encontrados en la bibliografía en los que la concentración de MSOC es mucho mayor que la de WSOC. En Beijín (Cheng et al., 2017) las concentraciones son más altas que en el resto de los estudios debido a que las muestras se recogieron en invierno y en un entorno urbano con mucho tráfico de vehículos. Es el estudio con mayor diferencia entre WSOC y MSOC, por lo que se asocia que las emisiones del tráfico contribuyen significativamente a la concentración de MSOC. En cambio, las concentraciones en la meseta tibetana (Wu et al., 2020) son mucho menores. Al localizarse en un entorno natural el aerosol es mayoritariamente de origen biogénico, además, en este estudio se observa que el ratio MSOC/OC aumenta de un 0,81 a un 0,95 de la estación de verano a la estación de invierno respectivamente, mientras que el ratio WSOC/OC y el OC no tienen cambios significativos a lo largo del año. En el estudio realizado en Nanjing (Xie et al., 2020) se observa un mayor valor de MSOC/OC con una media

anual de 0,91, que no varía mucho entre las distintas estaciones. Las muestras corresponden a un ambiente urbano con un alto volumen de tráfico.

Al comparar los datos de la tabla, observamos que el ratio medio de WSOC/OC es ligeramente superior al encontrado en la mayoría de estudios, estando alrededor de  $0,50 \pm 0,10$  en los estudios comparados y de 0,60 en este estudio, es decir que el carbono orgánico soluble suele ser alrededor del 50% del total, comparado con el 60% encontrado en este estudio. Aunque la mayor diferencia se observa al comparar el ratio medio del MSOC/OC, porque en este estudio es muy similar al de WSOC/OC, a diferencia de los otros estudios vistos en la tabla, en los que se observa que el MSOC/OC suele tener una concentración mayor, entrono al  $0,85 \pm 0,10$ .

Localización	OC $\mu\text{g}/\text{m}^3$	WSOC $\mu\text{g}/\text{m}^3$	MSOC $\mu\text{g}/\text{m}^3$	WSOC /OC	MSOC /OC	Referencia bibliográfica
<b>Benejama (España) Verano.</b>	2,08 $\pm$ 0,8	1,06 $\pm$ 0,5	1,07 $\pm$ 0,4	0,50	0,53	Este estudio.
<b>Mumbai (India) Mañana (7-11 am)</b>	24,5 $\pm$ 10,3	13,2 $\pm$ 8,2	19,3 $\pm$ 7,1	0,54	0,79	Sarkar et al., 2019
<b>Mumbai (India) Tarde (12-4 pm)</b>	15,4 $\pm$ 3,1	12,3 $\pm$ 6,7	12,3 $\pm$ 5,5	0,80	0,80	Sarkar et al., 2019
<b>Bangkok (Tailandia) Estación calurosa</b>	9,6 $\pm$ 6,7	5,3 $\pm$ 4,1	4,3 $\pm$ 2,9	0,55	0,48	Tang et al., 2021
<b>Ioannina (Grecia) Invierno</b>	26,0	13,6	17,6	0,52	0,68	Paraskevopoulou et al., 2023
<b>Ioannina (Grecia) Verano</b>	2,6	1,6	1,7	0,61	0,65	Paraskevopoulou et al., 2023

**Tabla 6.** Comparación de las concentraciones de OC, WSOC, MSOC y de los ratios WSOC/OC y MSOC/OC con otros estudios. En este caso se presentan trabajos en los que la situación es más parecida a la obtenida en este trabajo.

En la tabla 6 se presenta una recopilación de estudios publicados en los que se ha realizado la extracción tanto con agua como con metanol. La tabla 6 se diferencia de la tabla 5 debido a que en esta última se presentan algunos ejemplos de estudios caracterizados por una concentración de MSOC superior al WSOC, mientras que en la tabla 6 son estudios en los que las concentraciones de MSOC y WSOC son del mismo orden. Cabe destacar que existen pocos estudios en Europa y que los que se han encontrado son principalmente en zonas con altos niveles de contaminación por partículas como se puede observar solo mirando las concentraciones de carbono orgánico.

Aunque en la mayor parte de la tabla 6 los datos corresponden a un clima muy diferente al mediterráneo, se encuentra que la diferencia entre WSOC y MSOC es pequeña en estudios que tienen lugar en las estaciones calurosas y secas, al contrario de lo ocurrido en estudios llevados a cabo en invierno (Chen et al., 2024; Rathod et al., 2024), siendo una posible causa de las diferencias debido a las bajas concentraciones de aerosol de origen antropogénico en el aire. También existen estudios que relacionan la diferencia de WSOC y MSOC respecto a la fracción horaria. En Mumbai, por ejemplo, se encontró una mayor concentración de MSOC respecto WSOC en promedio diario, aunque durante la tarde, las concentraciones de MSOC y WSOC eran prácticamente iguales, aumentando la concentración de WSOC del 54% de por las mañanas al 80% de las tardes, con un valor prácticamente igual al MSOC (80%). Este fenómeno se atribuye a que por la mañana predomina la aparición de compuestos orgánicos primarios (POC) y sustancias aromáticas, procedentes de las emisiones de los vehículos, mientras que por la tarde existe una mayor concentración de SOC y compuestos alifáticos polares oxidados (Sarkar et al., 2019). La fotooxidación es la principal causa de formación de SOC en verano, a consecuencia de las altas cantidades de radiación solar (Galindo et al., 2019) y dicha fotooxidación también produce una transformación del WIOC a WSOC (Sciare et al., 2011).

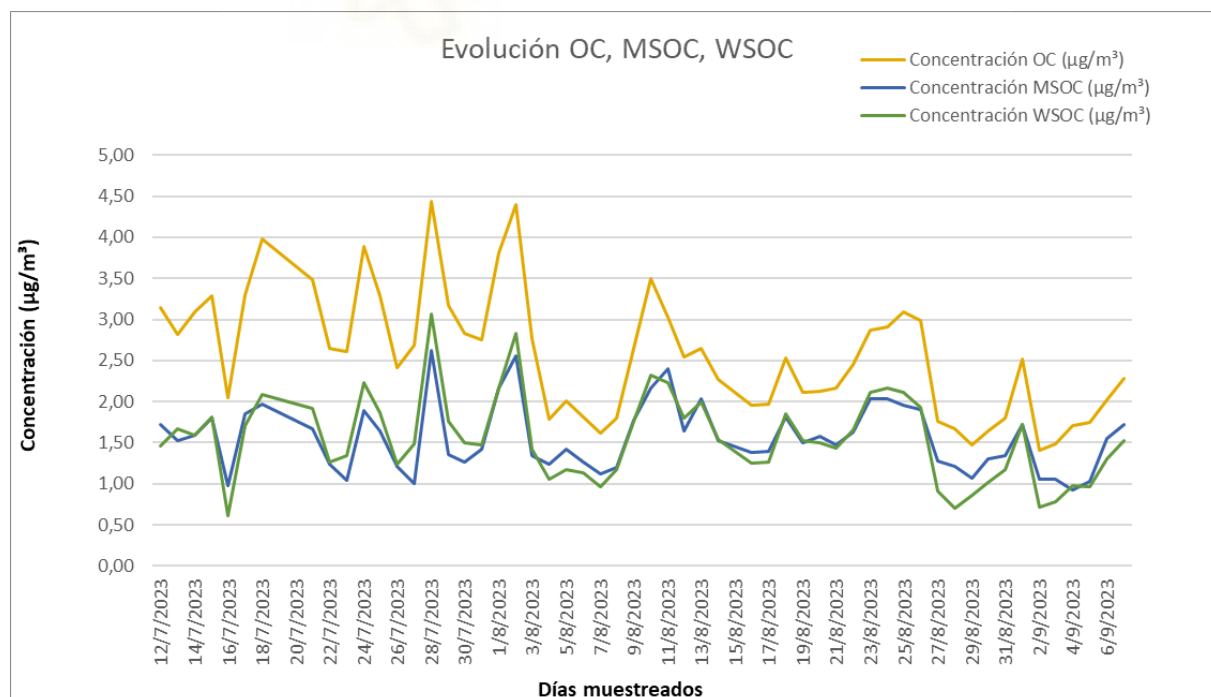
Es decir, los compuestos secundarios y envejecidos (oxidados) se extraen de la misma forma con agua y metanol, siendo sólo los de origen primario los que necesitan el uso de metanol (no se extraen todos) para poder ser extraídos. Concluyendo que la poca diferencia entre ambos ratios (WSOC y MSOC) se deba a una escasa concentración de emisiones antropogénicas primarias y una mayoría de origen secundario.

El estudio más representativo y comparable, es el realizado en Grecia, otro país de clima mediterráneo, en el que se observa un valor de verano más similar a los obtenidos en Benejama. Se observa un MSOC superior en invierno, aunque no tan diferenciado como en los estudios asiáticos con respecto al WSOC. En el estudio las diferencias en los datos de verano de las

concentraciones de MSOC y WSOC están relacionadas, según los autores, con que durante el verano existe mayor cantidad de SOC y existe una mayor evaporación de compuestos volátiles. Las principales diferencias entre el estudio en Grecia y el llevado a cabo en Benejama están relacionadas con que en Grecia los datos se recogen en un entorno urbano, en vez de en un entorno rural.

#### 4.3 Evolución de las concentraciones de los compuestos carbonosos

En la figura 11 se muestra la evolución temporal de las concentraciones de OC, MSOC y WSOC. Durante el mes de julio se puede observar unos picos que se repiten de forma periódica. Al comparar los valores de OC, los valores máximos tienen lugar los días laborables entre semana, como el día 24/07, lunes, con un valor de 3,88  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; el día 28/07 viernes con un valor de 4,43  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; o el día 02/08 miércoles con un valor de 4,39  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . En cambio, los días con mínimos corresponde su mayor parte, a días no laborables, así como los domingos, como el día 16/07 domingo, con un valor de 2,05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; el día 22/07 y 23/07 sábado y domingo, además de ser día de reflexión y de elecciones, con valores de 2,65 y 2,60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente; y el día 30/07 domingo, con un valor de 2,83  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Existe valores excepcionales como un valor mínimo el día 26/07 de 2,41  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , el cual no está relacionado con ninguna festividad ni condición meteorológica reseñable.



**Figura 11.** Evolución de las concentraciones de carbono orgánico (OC), carbono orgánico soluble en metanol (MSOC) y carbono orgánico soluble en agua (WSOC).

	<i>No laborable</i>	<i>Laborable</i>
<b>Media</b>	2,76	3,30
<b>Varianza</b>	0,20	0,33
<b>Observaciones</b>	6	13
<b>P-valor: dos colas</b>	0,0461	

**Tabla 7.** Media, varianza, observaciones y valor de P para los días no laborables y laborables mes de julio.

Si tomamos como valores de referencia el valor del OC (Tabla 7) se observa una diferencia significativa ( $p < 0,05$ ) entre los días laborales y los fines de semana en el mes de julio. Lo que indica que existe una relación de la cantidad de OC, WSOC y MSOC presente en el entorno rural y la actividad humana.

Posteriormente, se muestra que se rompe ese patrón, con un periodo de bajas concentraciones, del día 03/08 jueves al día 08/08 martes. Más adelante, no se encuentra patrón de concentraciones que se pueda atribuir a un patrón semanal, aunque se observan concentraciones mínimas, si hablamos del OC, de  $1,77 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $1,68 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en los días 27/08 domingo y 28/08 lunes, días en los que se registraron precipitaciones locales. Un valor máximo de  $2,51 \mu\text{g}/\text{m}^3$  que se encuentra al final de la gráfica coincide con el día 01/09 viernes, posteriormente se observan concentraciones bajas en los días 02/09 y 03/09 con concentraciones de 1,41 y  $1,48 \mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente, que también están relacionadas con precipitaciones. Durante estos episodios se observa una disminución del WSOC respecto al MSOC. Finalmente aumentan las concentraciones progresivamente hasta el final del periodo de muestreo.

Esta evolución coincide con el patrón típico estacional en el que el mes de agosto sigue siendo en el que mayoritariamente la población está de vacaciones y por lo tanto se reduce mucho toda la actividad, no solo desde el punto de vista industrial y/o del transporte, si no que se reduce también de forma significativa la actividad agraria en los campos que rodean al municipio.

Como se ha mencionado antes, en los días de lluvia disminuye en mayor medida las concentraciones de WSOC con respecto a las de MSOC, (diferencia de 21% del OC el día 28/07) lo que significa que estos días, a consecuencia de la lluvia, se han producido actividades humanas que han aumentado las emisiones directas, creando mayor cantidad de POC y observando una mayor diferencia entre las concentraciones de WSOC y MSOC.

## 5.-Conclusiones

Con los datos obtenidos en este estudio se puede concluir:

- Vista la equivalencia entre los resultados obtenidos de las concentraciones de carbono orgánico soluble en agua (WSOC) con el método indirecto y directo, se pueden concluir que se pueden realizar estudios con resultados fiables con la metodología indirecta, por lo que no es necesario la utilización de un equipo específico que realice el análisis de las concentraciones de WSOC de forma directa. Esta conclusión se restringe a fracciones del aerosol donde no haya una contribución importante de carbonatos.
- La realización de la campaña durante los meses del verano y en un entorno rural ha determinado que la mayor cantidad de carbono obtenido sea de origen secundario, lo cual, condiciona directamente las concentraciones de WSOC y MSOC, obteniéndose valores muy similares y por tanto ratios equivalentes con respecto al OC. Se puede concluir que el uso de metanol para la realización de las extracciones no implica una diferencia significativa de OC soluble con respecto al uso de agua. De nuevo esta conclusión hay que restringirla al entorno y a la época del año en la que se ha realizado el estudio.
- Al observar la evolución estacional de los datos analizados, podemos concluir que la actividad humana condiciona directamente las concentraciones de OC, WSOC y MSOC en el entorno de medida, no siendo el único factor a tener en cuenta (meteorología).



## 6.- Proyección futura

Dados los resultados obtenidos, es de interés seguir avanzando en el conocimiento de la composición del carbono orgánico del aire, con las siguientes líneas de investigación complementarias a este estudio:

- Ampliar el periodo de muestreo al año, para comprobar la variación estacional en WSOC y MSOC. Realizar campañas intensivas en invierno donde se espera una contribución importante de la quema de biomásas y por tanto de compuestos no solubles en agua, pero sí en metanol.
- Realizar extracciones con metanol a filtros ya extraídos anteriormente con agua y viceversa, para poder tener conocimiento de que sustancias son solubles en ambos disolventes, solo en uno, o en ninguno.
- Muestrear en otras zonas, así como en una estación de centro urbano o de fondo urbano y examinar las diferencias en las concentraciones.
- Crear una campaña en la que se muestreen filtros en diferentes periodos del día, para poder observar cómo varía la composición del OC en función de la fotooxidación diaria.
- Comprobar las concentraciones obtenidas en muestreos de diferentes fracciones del aerosol, como en  $PM_{10}$  o  $PM_1$ .
- Probar si se obtienen los mismos resultados de concentración de WSOC utilizando el método directo propuesto en la bibliografía que consiste en inyectar el extracto soluble en el analizador termo-óptico.

## 7.-Bibliografía

- Adebiyi, A., Kok, J., Murray, B., Ryder, C., Stuu, J., Kahn, R., Knippertz, P., Formenti, P., Mahowald, N., Pérez C., Klose, M., Ansmann, A., Samset, B., Ito, A., Balkanski, Y., Biagio, C., N. Romanias, M., Huang, Y., Meng, J. (2023). A review of coarse mineral dust in the Earth system. *Aeolian Research* 60, 100849.
- Bhowmik, H., Naresh, S., Bhattu, D., Rastogi, N., Prévôt, A., Tripathi, S. (2021). Temporal and spatial variability of carbonaceous species (EC; OC; WSOC and SOA) in PM<sub>2.5</sub> aerosol over five sites of Indo-Gangetic Plain. *Atmospheric Pollution Research* 12, 375-390.
- BOE-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.
- Bond, T.C., Doherty, S.J., Fahey, D.W., Forster, P.M., Berntsen, T., DeAngelo, B.J., Flanner, M.G., Ghan, S., Kaercher, B., Koch, D. (2013) Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *J. Geophys. Res. Atmos* 118, 5380–5552.
- Briggs, N. and Long, C. (2016) Critical review of black carbon and elemental carbon source apportionment in Europe and the United States. *Atmospheric Environment* 144, 409-427.
- Cai, J., Zeng, X., Zhi, G., Gligorovski, S., Sheng, G., Yu, Z., Wang, X., and Peng, P. (2020) Molecular composition and photochemical evolution of water-soluble organic carbon (WSOC) extracted from field biomass burning aerosols using high-resolution mass spectrometry. *Atmos. Chem. Phys* 20, 6115–6128.
- Canales, M., Quintero, M., Castro, T., García, R. (2014). Las Partículas Respirables PM<sub>10</sub> y su Composición Química en la Zona Urbana y Rural de Mexicali, Baja California en México. *Información Tecnológica* 25, 13-22.
- Cao, T., Li, M., Zou, C., Fan, X., Song, J., Jia, W., Yu, C., Yu, Z., Peng, P. (2021) Chemical composition, optical properties, and oxidative potential of water- and methanol-soluble organic compounds emitted from the combustion of biomass materials and coal, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 13187–13205.
- Casotti, I., Alves, C. (2021). Road dust resuspension: A review. *Atmospheric Research* 261, 105740.
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., Putaud, J. (2010). Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurement Techniques* 3, 79-89.

- Chen, H., Zhou, R., Fang, L., Sun, H., Yang, Q., Niu, H., Liu, J., Tian, Y., Cui, M., Yan, C. (2024). Variations in optical properties of water- and methanol-soluble organic carbon in PM<sub>2.5</sub> in Tianjin and Handan over the Wintertime of 2018–2020. *Atmospheric Research* 303, 107332.
- Chen, Y., Xie, X., Shi, Z., Li, Y., Gai, X., Wang, J., Li, H., Wu, Y., Zhao, X., Chen, M., Ge, X. (2020) Brown carbon in atmospheric fine particles in Yangzhou, China: Light absorption properties and source apportionment. *Atmospheric Research* 244, 105028.
- Cheng, Y., He, K., Engling, G., Weber, R., Liu, J., Du, Z., Dong, S. (2017). Brown and black carbon in Beijing aerosol: Implications for the effects of brown coating on light absorption by black carbon. *Science of The Total Environment* 599-600, 1047-1055.
- Clemente, Á., Galindo, N., Nicolás, J.F., Crespo, J., Pastor, C., Yubero, E. (2023). Local versus regional contributions to PM<sub>10</sub> levels in the Western Mediterranean. *Aerosol and Air Quality Research* 23, 230218.
- Contini, D., Vecchi, R., Viana, M. (2018). Carbonaceous aerosols in the atmosphere. *Atmosphere* 9, 181.
- Fitzgerald, J., Marine aerosols: A review. (1991) *Atmospheric Environment* 25, 533-545.
- Galindo, N., Yubero, E., Clemente, A., Nicolás, J.F., Navarro-Selma, B., Crespo, J. (2019). Insights into the origin and evolution of carbonaceous aerosols in a mediterranean urban environment. *Chemosphere*, 235. 636-642.
- Gouw, J., Jiménez, J.L. (2009). Organic aerosols in the Earth's atmosphere. *Environmental Science and Technology* 43, 7614-7618.
- Hopke, P., Dai, Q., Li, L., Feng, Y. (2020). Global review of recent source apportionments for airborne particulate matter. *Science of The Total Environment* 740, 140091.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J. (2005). Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmos Chem Phys* 5, 1053-1123.
- Khoder, M. I. (2002). Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area. *Chemosphere* 49, 675-684.

- Koulouri, E., Saarikoski, S., Theodosi, C., Markaki, Z., Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Mäkelä, T., Hillamo, R., Mihalopoulos, N. (2008). Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean, *Atmospheric Environment* 42, 6542-6550.
- Laskin, A., Laskin, J., Nizkorodov, S.A. (2015). Chemistry of atmospheric brown carbon. *Chem Rev* 115, 4335-4382.
- Long, C.M., Nascarella, M.A., Valberg, P.A. (2013). Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. *Environmental Pollution* 181, 271-286.
- Ma, L., Li, Z., Li, B., Fu D., Sun, X., Sun, S., Lu, L., Jiang, J., Meng, F., Qi, H., Zhang, R. (2022) Light-absorption and fluorescence fingerprinting characteristics of water and methanol soluble organic compounds in PM<sub>2.5</sub> in cold regions of Northeast China. *Science of The Total Environment* 832, 151136.
- Meza, L., Quintero, M., García, R., Ramírez, J. (2010). Estimación de Factores de Emisión de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, en Vías Urbanas en Mexicali, Baja California, México. *Información tecnológica*, 21, 45-56.
- Molina C, Toro R, Manzano CA, Canepari S, Massimi L, Leiva-Guzmán MA (2020) Airborne aerosols and human health: Leapfrogging from mass concentration to oxidative potential. *Atmosphere* 11, 917.
- Paraskevopoulou, D., Kaskaoutis, D.G., Grivas, G., Bikina, S., Tsagkaraki, M., Vrettou, I.M., Tavernaraki, K., Papoutsidaki, K., Stavroulas, I., Liakakou, E., Bougiatioti, A., Oikonomou, K., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N. (2023) Brown carbon absorption and radiative effects under intense residential wood burning conditions in Southeastern Europe: New insights into the abundance and absorptivity of methanol-soluble organic aerosols. *Science of The Total Environment*, 860, 160434.
- Paraskevopoulou, D., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Theodosi, C., and Mihalopoulos, N. (2014). Long-term characterization of organic and elemental carbon in the PM<sub>2.5</sub> fraction: the case of Athens, Greece. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 13313–13325.
- Park, S.S., Kim, J.H. (2014). Possible sources of two size-resolved water-soluble organic carbon fractions at a roadway site during fall season. *Atmos Environ* 94, 134-143.

- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C., Artiñano, B., Hansson, H., Harrison, R., Buringh, E., Brink, H., Lutz, M., Brüchmann, P., Straehl, P., Schneider, J. (2004). Speciation and origin of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in selected European cities. *Atmospheric Environment* 38, 6547-6555.
- Rathod, T., Sahu, S., Tiwari, M., Bhangare, R., Ajmal, P. (2024) Optical properties of water soluble and organic soluble carbonaceous aerosols at an urban location in India. *Atmospheric Pollution Research* 15, 101956.
- Sarkar, C., Venkataraman, C., Yadav, S., Phuleria, H., Chatterjee, A. (2019) Origin and properties of soluble brown carbon in freshly emitted and aged ambient aerosols over an urban site in India. *Environmental Pollution* 254, 113077.
- Sciare, J., O. d'Argouges, R. Sarda-Estève, C. Gaimoz, C. Dolgorouky, N. Bonnaire, O. Favez, B. Bonsang, and V. Gros (2011), Large contribution of water-insoluble secondary organic aerosols in the region of Paris (France) during wintertime, *J. Geophys. Res.*, 116, 22203.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2016). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. Wiley, New York.
- Tang, J., Wang, J., Zhong, G., Jiang, H., Mo, Y., Zhang, B., Geng, X., Chen, Y., Tang, J., Tian, C., Bualert, S., Li, J., and Zhang, G. (2021) Measurement report: Long-emission-wavelength chromophores dominate the light absorption of brown carbon in aerosols over Bangkok: impact from biomass burning, *Atmos. Chem. Phys.* 21, 11337–11352.
- Velali, E., Papachristou, E., Pantazaki, A., Choli-Papadopoulou., Planou, S., Koura, A., Manoli, E., Besis, A., Voutsas, D. (2016). Redox activity and in vitro bioactivity of the water-soluble fraction of urban particulate matter in relation to particle size and chemical composition. *Environ Pollut* 208, 774-786.
- Wu, G., Wan, X., Ram, K., Li, P., Liu, B., Yin, Y., Fu, P., Loewen, M., Gao, S., Kang, S., Kawamura, K., Wang, Y., Cong, Z. (2020) Light absorption, fluorescence properties and sources of brown carbon aerosols in the Southeast Tibetan Plateau. *Environmental Pollution* 257, 113616.
- Xie, X., Chen, Y., Nie, D., Liu, Y., Liu, Y., Lei, R., Zhao, X., Li, H., Ge, X. (2020) Light-absorbing and fluorescent properties of atmospheric brown carbon: A case study in Nanjing, China. *Chemosphere*, 251, 126350.
- Yang, H., Li, Q., Yu, J.Z. (2003) Comparison of two methods for the determination of water-soluble organic carbon in atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 37, 6.

Yu, Q., Chen, J., Qin, W., Cheng, S., Zhang, Y., Sun, Y., Xin, K., Ahmad, M. (2021) Characteristics, primary sources and secondary formation of water-soluble organic aerosols in downtown Beijing. *Atmos. Chem. Phys.* 21, 1775–1796.

