



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

# Estudi exhaustiu de la matèria orgànica submicrònica en aerosols urbans i dels efectes de les transformacions secundàries

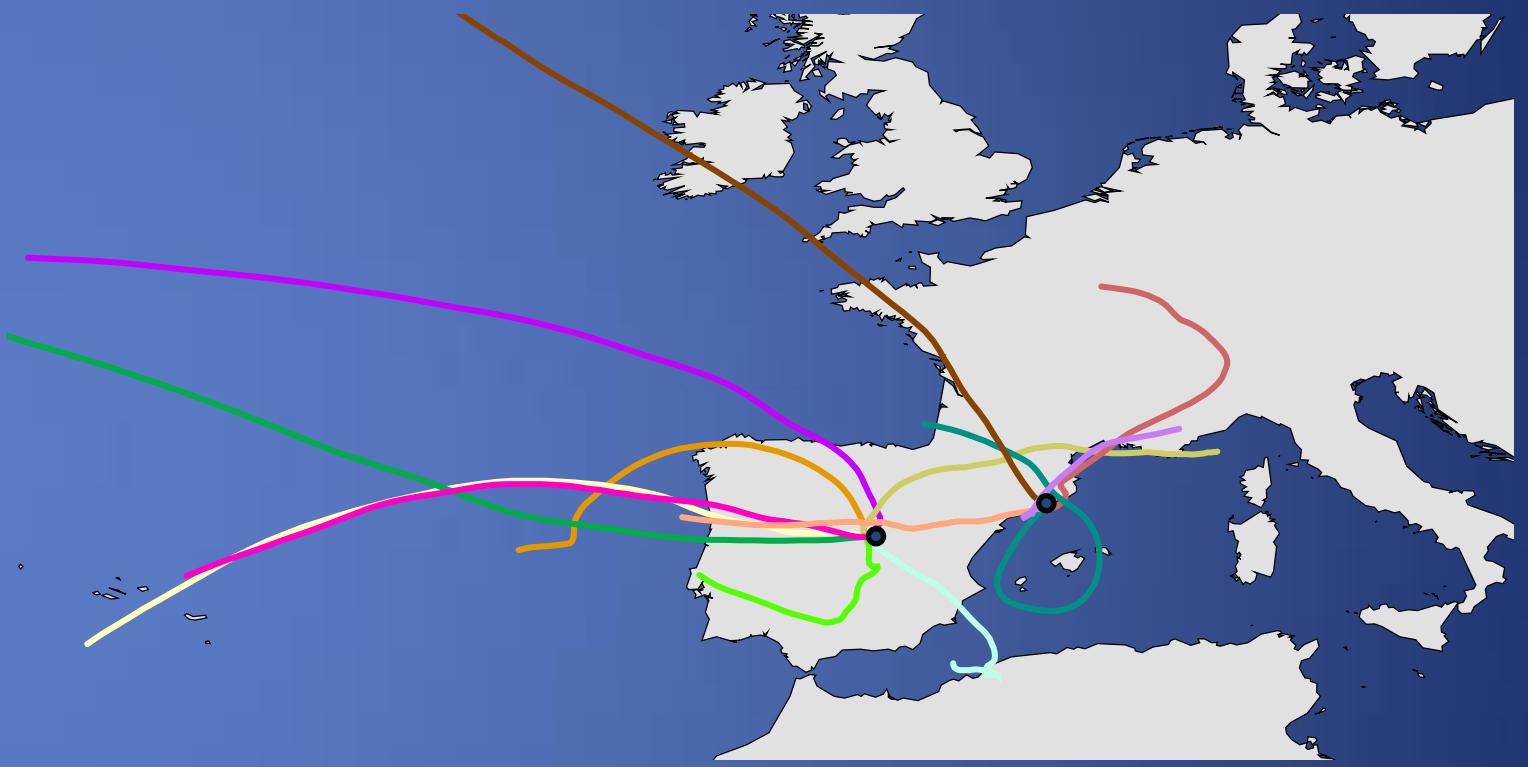
Marta Fontal Maestre

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([deposit.ub.edu](http://deposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([deposit.ub.edu](http://deposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([deposit.ub.edu](http://deposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

# Estudi exhaustiu de la matèria orgànica submicrònica en aerosols urbans i dels efectes de les transformacions secundàries



Tesi Doctoral

2016

Marta Fontal Maestre

Marta Fontal Maestre



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

 **CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

CSIC  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

idae<sup>a</sup>

Programa de Doctorat:  
**Química Analítica del Medi Ambient i la Pol·lució**

**ESTUDI EXHAUSTIU DE LA MATÈRIA ORGÀNICA  
SUBMICRÒNICA EN AEROSOLS URBANS I DELS  
EFFECTES DE LES TRANSFORMACIONS SECUNDÀRIES**

Memòria presentada per optar al grau de  
**Doctor per la Universitat de Barcelona** per

**Marta Fontal Maestre**

**Directors de Tesi**

Dra. Pilar Fernández  
Científic Titular

Institut de Diagnosi  
Ambiental i Estudis de  
l'Aigua (IDAEA-CSIC)

Dr. Joan Grimalt  
Professor d'Investigació

Institut de Diagnosi  
Ambiental i Estudis de  
l'Aigua (IDAEA-CSIC)

**Tutora de Tesi**

Dra. María Teresa Galcerán  
Catedrática

Departament de Química  
Analítica  
Universitat de Barcelona

Barcelona, juliol de 2016

Aquest treball de recerca s'ha pogut realitzar gràcies al suport del Consell Superior d'Investigacions Científiques, el Ministeri de Economia i Competitivitat mitjançant un beca predoctoral FPI del Pla Nacional d'Investigació Científica, Desenvolupament i Innovació Tecnològica (CTQ2009-14777-C02-01).

*“After climbing a great hill,  
one only finds that there are  
many more hills to climb”*

Nelson Mandela



## AGRAÏMENTS

Al final tot arriba, després de passar un període de la meva vida realitzant el present treball, arriba el moment de concluir aquest capítol, sense oblidar-me dels moments viscuts amb els meus companys al CSIC i a la Universitat. En aquest petit escrit vull donar les gràcies a totes les persones que he trobat al llarg del camí durant aquesta experiència única.

Vull agrair, als meus directors; el Joan Grimalt i la Pilar Fernández, i la meva tutora, Maite Galcerán per tota la confiança depositada en mi, per haver-me donat la oportunitat de fer aquesta tesi doctoral en el món de la química ambiental i per l'immens esforç en el meu aprenentatge.

També agrair a totes les persones implicades en el projecte: el Juan, la Begoña i el Mario, el Jordi, la Natalia, el Barend i l'Esther. Hem fet una bona feina!

Barend van Drooge, gràcies per estar durant tot aquest camí d'aprenentatge al meu costat, per la teva implicació i visió davant les situacions i per haver estat tant a prop en els moments més complicats. Sense tu, no hagués sigut el mateix.

Jordi, gràcies per haver-me ensenyat tant en diversos camps de la química i sobretot en l'HPLC.

A tots els meus companys del grup: Anuar, Joan Anton, Josep, Yolanda, Marta C., Lourdes, Óscar, David, Marta F., Esther V., Berit, Mercè, Guillermo, Patricia, Natalia, Eva, Bibi, Aleix, Laura, Isabel, Imma, Esther M, gràcies per compartir aquesta etapa de la meva vida amb mi.

També a altres companys del centre com la Carmen, la Marta Casado, la Garay i la Mariana. A la Marta Alier per tots aquells moments d'experimental, per les precioses 'caminates' muntanya a munt, i per tot el que em compartit! A l'Anuar per estar sempre al darrere meu i per tot el que he après amb ell durant aquests anys, la seva ajuda, sensibilitat i humanitat és d'agrair.

També vull donar les gràcies a les persones encarregades dels equips analítics del centre, la Roser, la Dori i la Maria per la seva professionalitat i per els bons moments que hem compartit.

Gràcies, als amics més propers, els de Mataró: Isa, Mari, Raquel, Martona, Sergio, Raul, Baloo, David; els de la facultat: Sònia (i Xevi), Raquel, i en especial a l'Anna i David (i també al Biel), per ajudar-me i estar sempre quan us he necessitat.

Vull agrair de tot cor a la meva família: als meus pares, al meu germà i la Mireia, i a la Laia que encara que és petita cada dia apren algunes cosa nova amb ella! Gràcies per tot el suport i estima incondicional que m'heu donat des de el primer dia fins l'últim. Sense vosaltres, res de tot això hagués estat possible.

A la meva parella i la seva família: Jose Luis, Maribel, Patricia, Núria i la petita Arlet per tots els ànims per finalitzar aquest treball.

Especialment, al Jose. Els més sincers agraïments per la teva comprensió, sensibilitat i per transmetre'm l'energia necessària en tot moment. No tinc paraules per descriure

l'amor que sento per tu! Gràcies per ser com ets i per caminar junts en aquesta vida!  
Arrenca una nova etapa per tots dos ☺!

Moltes gràcies a tots i totes.

Un bonic dia, d'un bonic mes de 2016

## **Taula de continguts**

Resum	iii
Abstract	v
Acrònims, abreviatures i símbols	vii
<b>1. CAPÍTOL 1: Introducció</b>	1
1.1. Els aerosols atmosfèrics	3
1.2. Origen i fonts dels aerosols atmosfèrics	8
1.3. Formació i processos de transformació dels aerosols atmosfèrics	11
1.4. Composició orgànica dels aerosols	15
1.4.1. Compostos orgànics d'interès	16
1.4.2. Presència dels compostos d'interès en aerosols urbans	28
1.5. Metodologies analítiques	33
1.5.1. Presa de mostra de material atmosfèric	33
1.5.2. Tractaments de mostra	35
1.5.3. Mètodes d'anàlisi de compostos orgànics	37
<b>2. CAPÍTOL 2: Objectius</b>	47
2.1. Objectius generals i específics	49
2.2. Estructura de la Tesi	50
<b>3. CAPÍTOL 3: Anàlisis dels compostos orgànics</b>	53
3.1. Àrees d'estudi: Madrid i Barcelona	55
3.2. Presa de mostra de PM <sub>1</sub>	60
3.3. Anàlisi química de PM <sub>1</sub> de Madrid i Barcelona	63
3.3.1. Exercici interlaboratori	69
3.4. Relació dels treballs presentats	70
3.4.1. Desenvolupament i optimització de la metodologia analítica Per a l'anàlisi dels aerosols atmosfèrics	71
3.4.1.1. Article 1	73
3.4.1.2. Article 2	87
3.4.2. Determinació dels compostos orgànics en aerosols urbans	97
3.4.2.1. Article 3	99
3.4.2.2. Article 4	113
3.4.2.3. Article 5	133
<b>4. CAPITOL 4: Discussió de resultats</b>	169

4.1. Desenvolupament i optimització de metodologies analítiques per l'anàlisi dels compostos d'interès	171
4.2. Determinació de compostos orgànics en aerosol urbà	180
4.2.1. Levoglucosà i altres traçadors de crema de biomassa	180
4.2.2. Compostos relacionats amb el trànsit	189
4.2.3. Traçadors primaris relacionats amb la presència humana	193
4.2.4. Els traçadors secundaris	195
<b>5. CAPITOL 5: Conclusions</b>	199
5.1. Conclusions	201
<b>6. CAPITOL 6: Annex</b>	207
Annex 1	209
<b>7. CAPITOL 7: Bibliografia</b>	211

## **RESUM**

L'estudi dels compostos orgànics presents a l'atmosfera i el seu origen antropogènic i biogènic, ha estat un tema de gran interès els darrers anys amb l'objectiu de resoldre la problemàtica de la contaminació atmosfèrica de zones urbanes i el seu efecte negatiu sobre la salut de la població, així com per generar estratègies per afavorir la qualitat de l'aire.

Aquest estudi forma part del projecte AERTRANS finançat pel Ministeri de Economia i Competitivitat (Pla Nacional de I+D+i CTQ2009-14777-C02-01) que porta per títol: Estudi comprensiu de la matèria orgànica submicrònica en aerosols urbans i rurals i dels efectes de les transformacions secundàries. En concret, en aquesta tesi s'ha estudiat la composició i les fonts d'emissió de la matèria orgànica dels aerosols atmosfèrics de la denominada fracció ultrafina o PM<sub>1</sub> (partícules de diàmetre aerodinàmic inferior a 1 μm) a ciutats amb nivells de contaminació atmosfèrica alts, com ara Madrid i Barcelona. Les zones d'estudi es van seleccionar en base als seus nivells de contaminació elevats i localització al sud d'Europa, caracteritzada per nivells d'insolació elevats que afavoreixen les transformacions fotoquímiques dels compostos presents a l'atmosfera. D'altra banda, tot i estar situades a la regió Mediterrània, les condicions meteorològiques són clarament diferents. Barcelona és una ciutat costanera afectada per un règim de brises i una humitat elevada, en canvi Madrid està situat a 667 m sobre el nivell del mar i el seu clima és més sec.

L'estratègia de presa de mostra va incloure períodes setmanals de dues mostres diàries tant a l'hivern com a l'estiu, amb la qual cosa es van poder investigar les fonts de contaminació i els processos atmosfèrics relacionats amb el cicle diürn (dia i nit) i setmanal (dies festius i feiners), així com les diferències entre les estacions càlides i les fredes. D'altra banda, es van agafar mostres a nivell del carrer sota la influència directa de les fonts primàries, i a una alçada aproximada de 50 m sobre el nivell del sòl, per investigar els processos relacionats amb la formació dels aerosols secundaris.

S'ha dedicat una atenció especial als compostos relacionats amb la crema de biomassa (levoglucosà, mannosà i galactosà). Per una banda, el mètode analític s'ha validat i certificat per al levoglucosà, i per l'altra, la seva detecció durant l'episodi d'un gran incendi i a la resta de mostres justifica que hagi estat objecte d'estudi preferent en aquesta tesi.

S'ha desenvolupat i optimitzat una metodologia analítica i instrumental per a l'anàlisi exhaustiva dels compostos orgànics en mostres de partícules que consisteix bàsicament en una extracció del filtre amb dissolvents orgànics (diclorometà i

metanol), seguit de una filtració, separació de l'extracte en fraccions, i concentració d'aquestes per la seva anàlisi per cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses (GC/MS). Els compostos principals que s'han trobat al material particulat d'ambdues ciutats són els alcans, hidrocarburs aromàtics policíclics (PAH), quinones, anhidrosacàrids, àcids i també productes derivats de l'isoprè i  $\alpha$ -pinè. Cal destacar que en el cas dels anhidrosucres relacionats amb la crema de biomassa, levoglucosà, mannosà i galactosà, la metodologia analítica desenvolupada es va validar mitjançant la participació en un exercici interlaboratori. El seu anàlisi en les mostres de Barcelona va permetre estudiar l'impacte de les emissions degudes a un gran incendi forestal sobre la ciutat.

S'han utilitzat eines quimiomètriques per extreure millor la informació acumulada a les bases de dades generades i així conèixer les fonts de contaminació atmosfèrica possibles a Madrid i Barcelona. La font principal de contaminants atmosfèrics és el trànsit. La crema de biomassa és una altra font contaminant molt important a l'hivern, en canvi a l'estiu predominen compostos secundaris formats a partir dels compostos orgànics volàtils emesos per les fonts biogèniques, que reaccionen amb agents oxidants i/o fotoquímics per formar productes d'oxidació, com per exemple els derivats polars de l'isoprè, l' $\alpha$ -pinè i els àcids carboxílics.

## **ABSTRACT**

The study of the chemical composition of organic matter in the atmospheric submicron aerosols and its anthropogenic and biogenic origin has generated much interest in recent years, in order to reduce the high pollution levels present in urban areas and their negative effects on the public health, as well as promote specific strategies to improve air quality.

This study has been performed in the framework of the research project AERTRANS, supported by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (*Plan Nacional de I+D+i* CTQ2009-14777-C02-01), and titled: Comprehensive study of submicron organic matter in urban and rural aerosols and the effects of secondary transformations. Specifically, this thesis is focused on the study of chemical composition and emission sources of organic matter in atmospheric ultrafine fraction of atmospheric aerosols PM<sub>1</sub> (particles with aerodynamic diameter <1μm) in urban areas with high pollution levels. Two Mediterranean cities, Madrid and Barcelona, were chosen as study areas to develop this project. These urban areas were selected based on their high pollution levels and their situation in southern Europe, characterized by high solar insolation, which results in photochemical transformations of compounds present in the atmosphere. Despite of their location in the Mediterranean region, there are clear differences in the meteorological conditions between these two sites. Barcelona is a coastal city affected by sea breeze regime and high atmospheric humidity. On the contrary, Madrid is located 667 meters above sea level and is characterized by a dry weather.

Air was sampled in cold and hot periods during a week taking two samples per day, in order to investigate pollution sources and atmospheric processes related to diurnal (day and night) and weekly (workdays and weekends) cycles, as well as seasonal differences. Additionally, simultaneous sampling of PM<sub>1</sub> at street level and at 50 m above ground level was performed to get insight into the atmospheric processes related to secondary aerosol generation.

In this work, it has been developed and optimized an analytical methodology for a broad spectrum analysis of organic compounds in PM<sub>1</sub> samples, which includes a pressurized liquid extraction with organic solvents (dichloromethane and methanol), followed by a filtration step, purification by normal phase high performance liquid chromatography and subsequent analysis by gas chromatography coupled to mass spectrometry. The main compounds found in the studied aerosol were *n*-alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons, hopanes, monosaccharide anhydrides

(levoglucosan, mannosan and galactosan), carboxylic and dicarboxylic acids, and secondary compounds related to the photooxidation of isoprene and  $\alpha$ -pinene. In the case of levoglucosan and its isomers, the analytical methodology was further validated through the participation in an interlaboratory exercise at European scale. In this sense, special attention has been paid to these biomass burning markers which has allowed to assess the impact of the emissions from an important forest fire occurred in July 2012, in the atmosphere of Barcelona.

Through the use of chemometric tools, it has been possible to establish the main anthropogenic pollution sources in both cities, related to traffic emissions. Biomass burning is also a significant source, mainly in winter, whereas in summer predominate secondary compounds generated from biogenic volatile organic compounds, which react with oxidizing agents and/or photochemically, this is the case of oxygenated derivatives of isoprene and  $\alpha$ -pinene.

## **ACRÒNIMS, ABREVIACIONS I SÍMBOLES**

<b>AEMA</b>	Agència europea del medi ambient
<b>AMS</b>	Espectrometria de masses d'aerosol
<b>APCI</b>	Ionització química a pressió atmosfèrica
<b>APPI</b>	Fotoionització a pressió atmosfèrica
<b>ASE</b>	Extracció accelerada amb dissolvents
<b>B[a]p</b>	Benzo[a]pirè
<b>BBOA</b>	Aerosol orgànic de la crema de biomassa
<b>BC</b>	Carbó negre
<b>CCN</b>	Nuclis de condensació al núvol
<b>CI</b>	Ionització química
<b>CPI</b>	Índex de preferència del carboni
<b>DCM</b>	Diclorometà
<b>DNA</b>	Àcid desoxiribonucleic
<b>EC</b>	Carbó elemental
<b>EI</b>	Ionització electrònica (Impacte)
<b>EPA</b>	Agència de protecció del medi ambient dels Estats Units
<b>ESI</b>	Ionització per electroespray
<b>FFQ</b>	Filtres de fibra de quars
<b>FFV</b>	Filtres de fibra de vidre
<b>FLD</b>	Detector de fluorescència
<b>FTIR</b>	Espectroscòpia d'infraroigs per transformada de Fourier
<b>GC</b>	Cromatografia de gasos
<b>GC/MS</b>	Cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses
<b>GPC</b>	Cromatografia de permeació en gel
<b>HOP</b>	Hopans
<b>HPLC</b>	Cromatografia líquida d'alta resolució
<b>HPLC-UV</b>	Cromatografia líquida d'alta resolució acoblada a UV/Vis
<b>HRMS</b>	Espectrometria de masses d'alta resolució
<b>Hx</b>	Hexà
<b>HYSPLIT</b>	<i>Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory</i>
<b>IN</b>	Nucli de gel
<b>IT</b>	Trampa de ions
<b>LC</b>	Cromatografia de líquids
<b>LC-MS/MS</b>	Cromatografia líquida acoblada a espectrometria de masses en tàndem
<b>LOD</b>	Límit de detecció
<b>LOQ</b>	Límit de quantificació

<b>MAE</b>	Extracció assistida per microones
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>MS</b>	Espectrometria de masses
<b>MS/MS</b>	Espectrometria de masses en tàndem
<b>MWE</b>	Extracció amb microones
<b>NICI</b>	Ionització química de ions negatius
<b>NMR</b>	Ressonància magnètica nuclear
<b>NPF</b>	Formació de partícules noves
<b>NP-HPLC</b>	Cromatografia de líquids d'alta resolució en fase normal
<b>OA</b>	Aerosol orgànic
<b>PAHs</b>	Hidrocarburs aromàtics policíclics
<b>PLE</b>	Extracció líquida pressuritzada
<b>PM</b>	Material particulat
<b>PM<sub>10</sub></b>	Material particulat amb un diàmetre aerodinàmic inferior a 10 µm
<b>PM<sub>2.5</sub></b>	Material particulat amb un diàmetre aerodinàmic inferior a 2.5 µm
<b>PM<sub>1</sub></b>	Material particulat amb un diàmetre aerodinàmic inferior a 1 µm
<b>PM<sub>0.1</sub></b>	Material particulat amb un diàmetre aerodinàmic inferior a 0.1 µm
<b>POA</b>	Aerosol orgànic primari
<b>Q</b>	Analitzador de quadrupol
<b>QqQ</b>	Analitzador de triple quadrupol
<b>RSD</b>	Desviació estàndard relativa
<b>SD</b>	Desviació estàndard
<b>SFE</b>	Extracció amb fluids supercrítics
<b>SIM</b>	Monitoratge selectiu de ions
<b>S/N</b>	Relació senyal/soroll
<b>SOA</b>	Aerosol orgànic secundari
<b>SOX</b>	Extracció Soxhlet
<b>SVOC</b>	Compostos orgànics semi-volàtils
<b>TD</b>	Desorció tèrmica
<b>TIC</b>	Corrent iònica total
<b>TLC</b>	Cromatografia en capa fina
<b>TOF</b>	Analitzador de temps de vol
<b>TSP</b>	Partícules totals en suspensió
<b>UFP</b>	Partícules Ultrafines
<b>USE</b>	Ultrasons
<b>UTC</b>	Temps universal coordinat
<b>UV</b>	Ultraviolat

<b>UV/Vis</b>	Espectroscòpia de llum ultraviolada/visible
<b>VOC</b>	Compostos orgànics volàtils
<b>XVPCA</b>	Xarxa de vigilància i previsió de la contaminació atmosfèrica
<b>ZQA</b>	Zones de qualitat de l'aire



# **Capítol 1: Introducció**

---



## **1.1 Els aerosols atmosfèrics**

La composició atmosfèrica ha variat al llarg del temps degut a les interaccions entre factors biològics i abiotics. La influència humana sobre la composició de l'atmosfera va tenir un punt d'inflexió en la Revolució Industrial a finals del segle XVIII, on hi va haver un augment dràstic d'emissions a l'atmosfera, sobretot a les zones més industrialitzades per l'augment de població i de consum energètic. Encara que a principis del segle XX va créixer l'interès de l'estudi de la contaminació ambiental, no és fins la segona meitat de segle quan es va prendre consciència de la preservació del medi ambient i de la importància dels efectes greus de la contaminació sobre la salut humana i la qualitat de vida.

Un dels malaurats episodis que va estar directament relacionat amb la contaminació atmosfèrica, amb un altíssim efecte negatiu sobre la població exposada, va ser el que va ocórrer l'any 1952 entre els dies 5 i 8 de desembre a Londres, on una capa de boira i fum produïda per la crema de carbó de baixa qualitat va quedar estancada sobre la ciutat a causa d'una inversió tèrmica. En aquell incident s'estima que van morir unes 4000 persones en relació directa amb els nivells alts de pol·lució atmosfèrica (Logan, 1953; Bell i Davis, 2001).

Arrel d'aquell incident, es va originar una conscienciació sobre la problemàtica que arrossegava la contaminació i els seus efectes. Això impulsà el desenvolupament de la Química Ambiental, essent aquesta una disciplina que s'encarrega de l'estudi de les fonts, les reaccions, el transport i el destí final de les espècies químiques orgàniques o inorgàniques presents als organismes, a l'aigua, el sòl o/ i l'aire de la Terra, a nivell global o local.

Actualment, els contaminants presents en el medi han originat problemes ambientals importants com el canvi climàtic, la destrucció de la capa de ozó o la distribució global de compostos tòxics que s'han estès per totes les zones de planeta, fins i tot les més remotes. L'atmosfera és un dels receptors d'aquests productes contaminants derivats de la societat tecnològica que inclouen compostos generats pel trànsit, de la crema de combustibles fòssils i productes químics sintètics nous, entre molts d'altres.

Independentment del seu origen, el material particulat (PM) o aerosol present a l'atmosfera és un contaminant atmosfèric pels seus efectes perjudicials en el sistema respiratori i genera un dels problemes mediambientals principals. Les concentracions de partícules atmosfèriques són objecte de legislació arreu del món. Actualment són

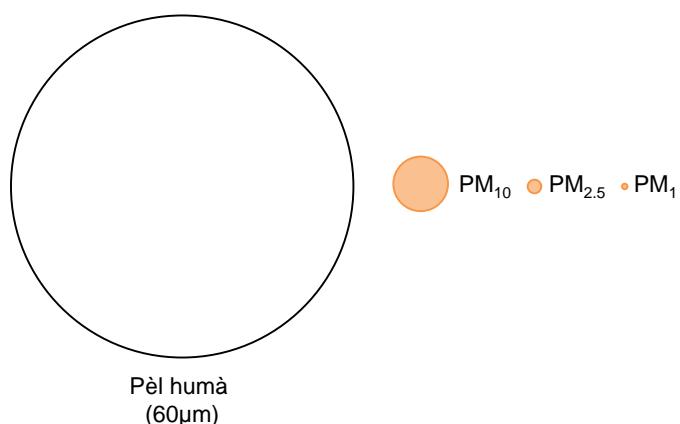
objecte d'estudi de molts investigadors per comprendre quins són els mecanismes principals que les produueixen, com canvien en composició i mida i quins efectes tenen en la salut humana.

Malgrat que les partícules només representen una fracció petita de l'aire intervenen en la formació de núvols i influeixen en el balanç radiatiu terrestre tot desencadenant canvis en el temps i el clima (Forster et al., 2007). El material particulat té un paper important en la propagació d'organismes biològics, material reproductor i patògens com el pol·len, bactèries, espires, virus, etc. A més a més, les partícules atmosfèriques poden viatjar al llarg de quilòmetres, tot influint en la visibilitat atmosfèrica (Watson, 2002) i generant efectes com l'augment de malalties cardio-vasculars en humans (Perez et al., 2009), la degradació de les façanes dels edificis i altres.

En general, els aerosols es poden classificar segons el diàmetre aerodinàmic. Aquesta classificació és important per estimar els efectes sobre la salut i per la regulació de la qualitat de l'aire (Baldasano et al., 2003). El material particulat es classifica principalment en  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  i  $PM_1$ , que es defineixen com les partícules amb un diàmetre aerodinàmic de 10, 2.5 i 1  $\mu\text{m}$ , respectivament, o menor. Aquestes fraccions són respirables pels humans. Els nivells de material particulat es poden expressar en unitats de concentració de massa o nombre de partícules per unitat de volum d'aire ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$  o partícules/ $\text{cm}^3$ ). Les  $PM_{10}$  s'associen a les partícules gruixudes, les  $PM_{2.5}$  i les  $PM_1$  representen els aerosols fins. Aquesta classificació ve donada per distingir propietats, fonts i mecanismes de formació. En el camp de la ciència atmosfèrica les partícules  $< 1 \mu\text{m}$  són les fines i les  $PM_{0.1}$  (partícules amb un diàmetre aerodinàmic de 0.1  $\mu\text{m}$ ) són les ultrafines (UFP).

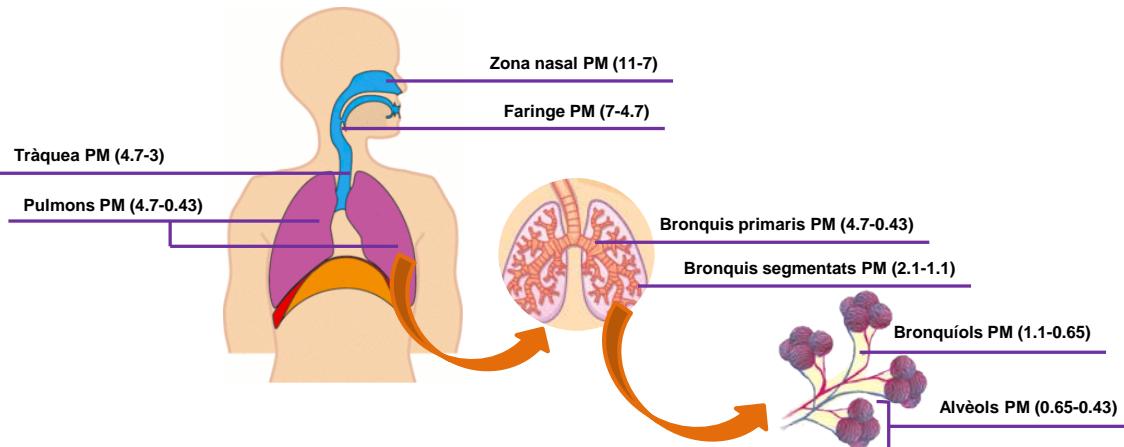
El diàmetre aerodinàmic dels aerosols és una propietat fonamental pel que fa al transport, l'eliminació i la deposició dels aerosols en el medi ambient. La diferenciació entre partícules fines i gruixudes també és clau per a l'estudi dels efectes sobre la salut humana. A la Figura 1.1 es mostra una comparació dels diàmetres d'un pel humà i les partícules  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  i  $PM_1$ . Una gran proporció de partícules fines i UFP són espècies secundàries i/o són controlades per emissions derivades de processos de combustió (material carbonós, elements traça, ions sulfat, nitrat i amoni). En canvi, les emissions primàries i els processos mecànics generen majoritàriament partícules gruixudes (pols mineral, productes d'abrasió dels neumàtics i desgast dels frens, esprai marí, aerosols biogènics), encara que poden haver-hi interaccions entre gasos i partícules primàries d'origen marí o de l'escorça terrestre (Querol et al., 1998).

Tal com s'ha esmentat anteriorment, la pol·lució atmosfèrica pot causar o empitjorar malalties respiratòries, al·lèrgiques i infeccioses, i també generar augments de la mortalitat, tal com s'ha documentat en diversos estudis epidemiològics i toxicològics (Katsouyanni et al., 2001; Pope III et al., 2002; Bernstein et al., 2004; Brunekreef i Forsberg, 2005; Kampa i Castanas, 2008; Lelieveld et al., 2015). La pol·lució atmosfèrica pot afectar diferents òrgans i sistemes del cos humà, tot produint efectes crònics negatius i càncers, per exemple en el sistema pulmonar (Gauderman et al., 2004). Precisament a les zones urbanes, existeix una clara relació entre les malalties cardiovasculars i respiratòries, i la qualitat de l'aire (Perez et al., 2009).



**Figura 1.1. Comparació de les mides de partícula de la fracció respirable dels aerosols i el diàmetre d'un cabell humà.**

Els mecanismes pels quals la pol·lució atmosfèrica causa efectes adversos sobre la salut són molt complexos i encara no estan totalment establerts. Diversos estudis relacionen els efectes nocius de la contaminació atmosfèrica amb les partícules fines i ultrafines dels aerosols juntament amb els contaminants a la fase gas de l'aire (Nemmar et al., 2002; Oberdörster et al., 2005; Pope III i Dockery, 2006; Nawrot et al., 2007). Les partícules de diferent mida aerodinàmica, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub> penetren en el tracte respiratori a diferents profunditats (Figura 1.1). Cal destacar que les UFP poden penetrar en els alvèols pulmonars i entrar a la circulació sanguínia més fàcilment tal com s'indica a la figura següent (Figura 1.2), o passar al cervell a través dels nervis olfactius, sent d'especial interès el seu estudi degut als efectes que poden provocar a curt, a mig o a llarg termini. Encara que de forma preliminar, diversos estudis indiquen una associació probable entre una exposició a llarg termini a aerosol fi i alteració del desenvolupament neurològic (Guxens i Sunyer, 2012).



**Figura 1.2. Esquema del sistema respiratori on s'indiquen fins a on poden penetrar partícules diferents (els valors entre parèntesi estan referits a la mida de partícula en  $\mu\text{m}$ ).**

En relació als efectes sobre el clima, les partícules atmosfèriques juguen un paper clau en el clima regional i global; els seus efectes es classifiquen en directes (radiació i temperatura) i indirectes (núvols i precipitacions). Aquelles partícules més hidròfiles solen actuar com a nuclis de condensació (CCN) i nuclis de gel (IN) sobre els quals es formen gotes de núvols o boira i cristalls de gel en presència de vapor d'aigua supersaturat. Els sulfats, les sals hidrosolubles i l'aerosol marí són els CCN més freqüents (Engelhart et al., 2008). Els aerosols influeixen en la mida i la densitat de les gotes dels núvols i les partícules de gel, i també en la intensitat i la distribució espacial i temporal de les precipitacions (Seinfeld i Pandis, 1998; Pöschl, 2005). Pel que fa a les propietats òptiques, els aerosols interfereixen en la transmissió de la radiació solar a l'atmosfera, tot dispersant i absorbint la radiació segons la mida i composició de les partícules (Forster et al., 2007).

Com és d'esperar, l'efecte dels aerosols sobre la visibilitat atmosfèrica i la degradació dels edificis i monuments s'observa principalment en zones urbanes on les emissions antropogèniques són més elevades i la dispersió és menor. Per exemple, en un entorn urbà és fàcil que la visibilitat disminueixi fins a nivell de metres (Wu et al., 2005a). La crema de biomassa i els incendis forestals també redueixen la visibilitat, juntament amb els episodis de calima (Watson, 2002). Per altra banda, la superfície dels edificis interactua amb el material particulat depositat, el caràcter àcid o soluble dels aerosols pot degradar considerablement la superfície de les construccions edificades (Brimblecombe, 2003).

Els efectes greus de la contaminació atmosfèrica viscuts en el segle passat, van augmentar l'interès de la població en l'estudi de la contaminació ambiental i l'inici dels

primers passos per un control i gestió adequats de la qualitat atmosfèrica. La qualitat de l'aire ve determinada per la presència a l'atmosfera de contaminants, tant d'origen biogènic com antropogènic, gasosos o material particulat. La EPA (*Environmental Protection Agency*) es va crear als anys 70 als Estats Units (EU) com a resposta a la demanda pública d'un medi ambient més net i també aleshores es va aprovar la US CAA (*US Clean Air Act*), una llei federal que regulava les emissions de fonts mòbils i estacionàries a l'aire ambient. A la Unió Europea es va regular els contaminants atmosfèrics a través de *EU Thematic Strategy on Air Pollution* amb nivells més restrictius que als Estats Units. Als anys 90, es va crear l'Agència Europea del Medi Ambient (AEMA) que recopila dades europees i elabora informes i indicadors sobre l'estat de medi ambient.

Actualment a Europa, la nova Directiva europea 2008/50/CE relativa a la qualitat de l'aire ambient i a una atmosfera més neta integra la majoria de legislació anteriorment aprovada excepte la directiva europea 2004/107/EC (quarta Directiva Filla derivada de la Directiva Marc). A l'Estat Espanyol, ambdues directives per a l'avaluació de la qualitat de l'aire s'han integrat com a Reial Decret 102/2011 en que s'estableixen límits, valors límit i valors objectius per avaluar els contaminants establerts en la Directiva: diòxid de sofre, diòxid de nitrogen, partícules, plom, benzè, monòxid de carboni i benzo[a]pirè (B[a]p) com a únic contaminant orgànic relacionat amb el material particulat atmosfèric.

**Taula 1.1. Normativa vigent per a l'aire ambient a Europa (\*sota la Directiva 2008/50/EC l'Estat membre pot sol·licitar una pròrroga fins a tres anys després de la data d'entrada en vigor de la Directiva 2008/50/EC en una zona específica. La sol·licitud està subjecta avaluació per la Comissió; \*\*nivell introduït a la Directiva 2008/50/EC; \*\*\*sota la Directiva 2004/107/EC).**

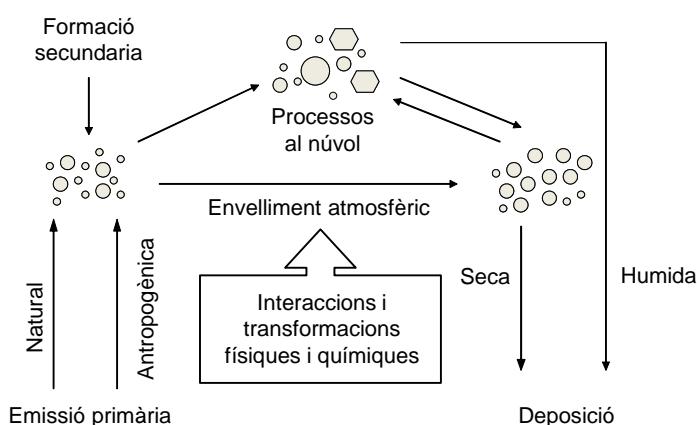
Contaminant	Concentració	Període de mitjana	Naturalesa jurídica	Superacions permeses cada any
PM <sub>10</sub>	50 µg/m <sup>3</sup>	24 hores	Valor objectiu entra en vigor 1.1.2005*	35
	40 µg/m <sup>3</sup>	1 any	Valor objectiu entra en vigor 1.1.2005*	-
PM <sub>2.5</sub>	25 µg/m <sup>3</sup> **	1 any	Valor objectiu entra en vigor 1.1.2005	-
PAH	1 ng/m <sup>3</sup> (B[a]p)	1 any	Valor objectiu entra en vigor 31.12.2012***	-

Entre els paràmetres legislatius s'estableix un valor límit per a les partícules PM<sub>10</sub> i un nou objectiu per PM<sub>2.5</sub>. Per a les partícules PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> els valors límits anuals són 40 i 25 µg/m<sup>3</sup> (mitjana anual) respectivament. Pel PM<sub>10</sub> el valor límit diari (la mitjana de 24 hores) es limita a 50 µg/m<sup>3</sup> (Taula 1.1). El B[a]p és un hidrocarbur aromàtic policíclic (PAH) que s'utilitza com a traçador de risc carcinogen en l'aire ambient, degut a l'alta exposició dels humans als contaminants atmosfèrics. El valor que s'estableix per al B[a]p és 1 ng/m<sup>3</sup> per al contingut total en la fracció PM<sub>10</sub> com a mitjana durant un any natural.

## 1.2 Origen i fonts dels aerosols atmosfèrics

Els aerosols són tècnicament una suspensió de partícules líquides o sòlides en un gas. En aquest sentit, el terme aerosol i material particulat no són totalment equivalents, ja que el terme aerosol engloba tant les partícules com la massa d'aire que les conté (Seinfeld i Pandis, 1998). De tota manera, el terme aerosol atmosfèric s'utilitza amb freqüència com a sinònim de partícules atmosfèriques tal com es farà servir d'aquí endavant en aquest treball.

Les partícules atmosfèriques provenen de diverses fonts emissores de caràcter natural o antropogènic. Els aerosols primaris són les partícules emeses directament a l'atmosfera. En canvi, la formació de partícules a través d'una conversió de gas a partícula es denominen aerosols secundaris. A la Figura 1.3 es representa d'una forma esquemàtica el comportament dels aerosols des de les fonts emissores passant per les reaccions secundàries i les vies de deposició. Les partícules experimenten diversos canvis en la mida, estructura i composició.



**Figura 1.3. Cicle atmosfèric dels aerosols basat en Pöschl (2005).**

Les partícules o material particulat han format sempre part de l'atmosfera, i són indispensables per a la condensació de núvols i la producció de precipitacions. La mida de partícula es troba en el rang dels nanòmetres (nm) fins a desenes de micròmetres ( $\mu\text{m}$ ); en el límit inferior es trobarien molècules o clústers de molècules que poden evolucionar per canvi de mida i composició, mentre que en el límit superior s'observarien les partícules de ràpida deposició (Seinfeld i Pandis, 1998; Pöschl, 2005).

Els aerosols atmosfèrics estan formats per una mescla molt complexa que conté una àmplia diversitat d'espècies químiques. Els components més habituals del material particulat són l'aigua, els elements de l'escorça terrestre, el material carbonós, els metalls a nivell traça, el sodi, el clorur, el nitrat, l'amoni i el sulfat. La fracció carbonosa dels aerosols està composta per carboni elemental i carboni orgànic. El carboni elemental o també anomenat carboni negre, carboni grafític o sutge, s'emet majoritàriament a l'atmosfera pels processos de combustió. Per altra banda, el carboni orgànic particulat es pot alliberar directament a l'atmosfera o formar-se mitjançant reaccions atmosfèriques on participen precursors orgànics gasosos (Seinfeld i Pandis, 1998). En particular, l'aerosol orgànic pot arribar a ésser un 20-90 % d'aerosol fi o PM<sub>1</sub> (Kanakidou et al., 2005). La fracció PM<sub>1</sub> té interès especial en aquest treball perquè és on es produeixen majoritàriament els processos de formació i transformació dels aerosols (Seinfeld i Pandis, 1998), i pel seu paper perjudicial per a la salut a escala global i local (Pope III et al., 2002).

Altrament, la determinació de les fraccions del carboni orgànic (OC), el carboni elemental (EC) i el carboni “negre” o *black carbon* en anglès (BC) a partir de mètodes de combustió tèrmica o transmissió òptica no permet profunditzar en el coneixement de les molècules orgàniques del aerosol (Viana et al., 2007). La caracterització química dels metalls de transició i de les espècies inorgàniques del PM s'ha estudiat extensament (Smichowski et al., 2007), en canvi la caracterització de la fracció orgànica està menys estudiada, segurament a causa de la seva complexitat analítica. La recerca sobre la matèria orgànica a nivell molecular ha esdevingut un tema d'investigació en augment en els últims anys per aconseguir profunditzar en els mecanismes de transformació i les fonts dels aerosols.

Els aerosols orgànics atmosfèrics provenen d'una gran varietat de fonts naturals i antropogèniques. L'origen predominant dels aerosols atmosfèrics a nivell global està relacionat amb les emissions primàries d'origen natural. Generalment, aquestes partícules es troben a l'atmosfera a causa dels processos mecànics com la generació

## Capítol 1: Introducció

d'aerosol marí o la resuspensió de pols mineral, i d'altres processos més minoritaris (generació d'aerosol provenint de les erupcions volcàniques o material biogènic). La pols provenint del sòl, les emissions volcàniques, la crema de biomassa, les emissions biogèniques (pol·len, espires i microorganismes com virus i bactèries, fongs o algues,...). També els aerosols secundaris generats per precursors gasosos naturals ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  com a gas precursor del sulfat i compostos orgànics volàtils (VOC) emesos per plantes, sòls, tempestes i volcans) són exemples de fonts importants de material orgànic particulat d'origen natural que s'emeten a la troposfera (Figura 1.4).



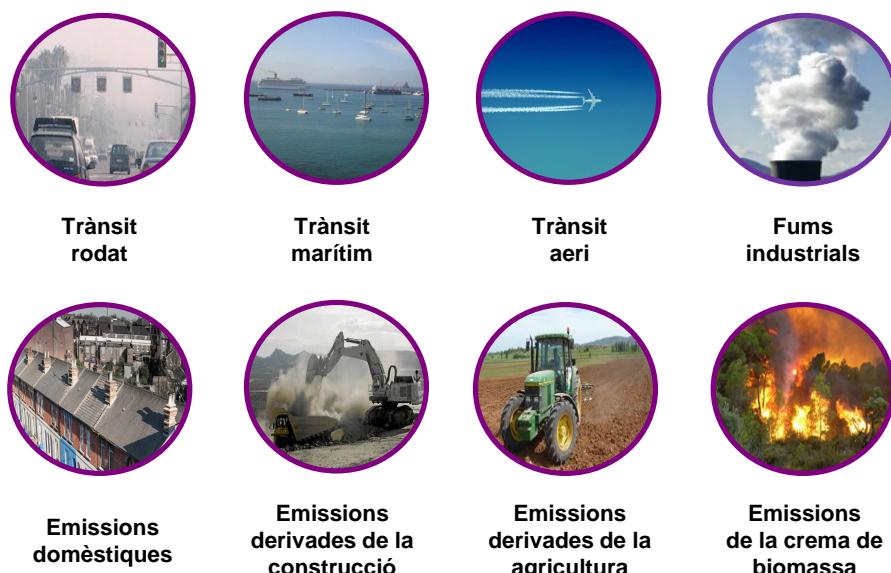
Figura 1.4. Exemples de fonts d'emissió d'aerosols d'origen natural.

Per l'altra banda, les emissions antropogèniques s'originen per les activitats socials i econòmiques de l'ésser humà i contribueixen a un augment local i regional dels nivells de partícules a l'atmosfera, més típiques en un entorn urbà. Normalment aquestes partícules es generen a partir de processos mecànics o de combustió. Les fonts d'aerosol orgànic principals són les emissions derivades del trànsit rodat, marítim i aeri, les emissions domèstiques, l'agricultura i la crema de biomassa (Figura 1.5). Les emissions industrials (fabricació de ciment, processos metal·lúrgics,...) i les emissions procedents de la construcció i la demolició també són fonts de material particulat. Les activitats agrícoles també generen emissions de partícules, com per exemple en la crema de biomassa per eliminar restes de vegetació. Aquestes activitats poden donar lloc a nivells de partícules alts encara que són d'influència local.

Una de les fonts d'emissió antropogènica més important en una ciutat és el trànsit, que emet gasos precursors i partícules ultrafines de carboni provinents del tub d'escapament dels vehicles. Les partícules generades pel trànsit per processos mecànics provenen de la resuspensió del material present al sòl i/o de l'erosió del ferm de rodament, del desgast del paviment, neumàtics i frens, i es caracteritzen per una mida de partícula gruixuda. En canvi, l'aerosol primari generat pels gasos d'escapament del vehicle són partícules fines formades per EC, elements traça i OC (Querol et al., 2001). Entre els diferents tipus de combustible, destaquen especialment

els vehicles de gasoil (Rose et al., 2006; Rodríguez i Cuevas, 2007). Les emissions d'aquests vehicles es caracteritzen per una concentració d'UFP que és un o dos ordres de magnitud superior a les emissions dels vehicles de gasolina i fins a  $10^5$  vegades més en termes de nombre total de partícules (Harris i Maricq, 2001).

La procedència i quantificació de les emissions representen una peça clau per estimar els efectes sobre la qualitat de l'aire i el clima, a més són molt importants per establir una bona estratègia de control de la pol·lució atmosfèrica.



**Figura 1.5. Exemples de fonts d'emissió d'aerosols d'origen antropogènic.**

### 1.3 Formació i processos de transformació dels aerosol atmosfèrics

Les partícules, tant primàries com secundàries, es troben a la capa límit de la troposfera, i en menor mesura a la troposfera lliure (Seinfeld i Pandis, 1998). Fins ara, s'havia pensat que l'aerosol orgànic primari (POA) constituïa una petita part de l'aerosol orgànic, però indicis nous suggereixen que el POA representa una fracció considerable del aerosol orgànic (Donahue et al., 2009).

Els aerosols orgànics experimenten diferents modificacions i transformacions que els transformen en aerosols orgànics secundaris (SOA). Els mecanismes de formació i evolució dels aerosols secundaris encara són poc coneguts, però en general es poden establir vàries vies per a la formació i transformació dels aerosols (Kroll i Seinfeld, 2005). A continuació es descriuen les principals:

- Formació de partícules noves (NPF) o nucleació: Succeeix a l'atmosfera a través de la nucleació de gasos precursores. La nucleació homogènia es caracteritza per formació de partícules noves directament de la fase gas.
- Partició gas-partícula: Captació i reaccions de compostos orgànics semi-volàtils (SVOC) en aerosols preexistents o en les partícules dels núvols per coagulació o condensació (Pankow, 1994).
- Reaccions químiques heterogènies o multi-fase: Formació de compostos orgànics no volàtils o de volatilitat baixa generats per reaccions químiques amb VOC o SVOC a la superfície de les partícules de l'aerosol o del núvol (Kroll i Seinfeld, 2008).

Les reaccions per formar aerosol secundari es poden produir per conversions de gas a partícula (nucleació homogènia) o per reaccions entre gasos i partícules atmosfèriques (heterogènies) mitjançant processos de coagulació o condensació (Warneck, 1988; Kulmala, 2003; Pöschl, 2005; Hallquist et al., 2009; Kirkby et al., 2011; Benson et al., 2011). La pressió de vapor afecta considerablement la partició dels compostos orgànics entre la fase gas i la fase particulada a l'atmosfera, i per tant als processos de formació i transformació dels aerosols. Els compostos no volàtils s'acumulen a la fase particulada, en canvi, els compostos volàtils es mantenen a la fase gas de l'atmosfera (Kanakidou et al., 2005). Entre aquests dos extrems es troben els compostos orgànics de volatilitat intermèdia (compostos semi-volàtils) els quals són presents en ambdues fases.

Els núvols contínuament experimenten cicles d'evaporació i condensació. Quan aquests tenen un contingut significatiu d'aigua, els compostos orgànics volàtils solubles són absorbts de la fase gas a les gotes. Un cop allà, aquestes espècies es poden oxidar a espècies de volatilitat menor, tot continuant com a partícules una vegada que les gotes dels núvols s'evaporen (Kanakidou et al., 2005). Aquest fenomen es defineix com a procés d'enveïlliment de les partícules (Raes et al., 2000; Pöschl, 2005).

Addicionalment, la mida de partícula també està relacionada amb el mecanisme mitjançant les partícules s'introdueixen a l'atmosfera (Figura 1.6). Aquests processos es poden classificar en els modes següents.

- Mode nucleació i mode Aitken. El primer comprèn partícules amb un diàmetre de fins a 10 nm i el segon inclou un marge de mida de 10 nm fins a 100 nm de diàmetre. Les partícules en el mode de nucleació estan formades per la

condensació de vapors calents durant els processos de combustió i per la nucleació d'espècies atmosfèriques que formen partícules noves o més recents (Vaattovaara et al., 2006). Aquests dos modes representen un percentatge ínfim de la massa total de les partícules presents a l'aire, en canvi en nombre de partícules és molt elevat.

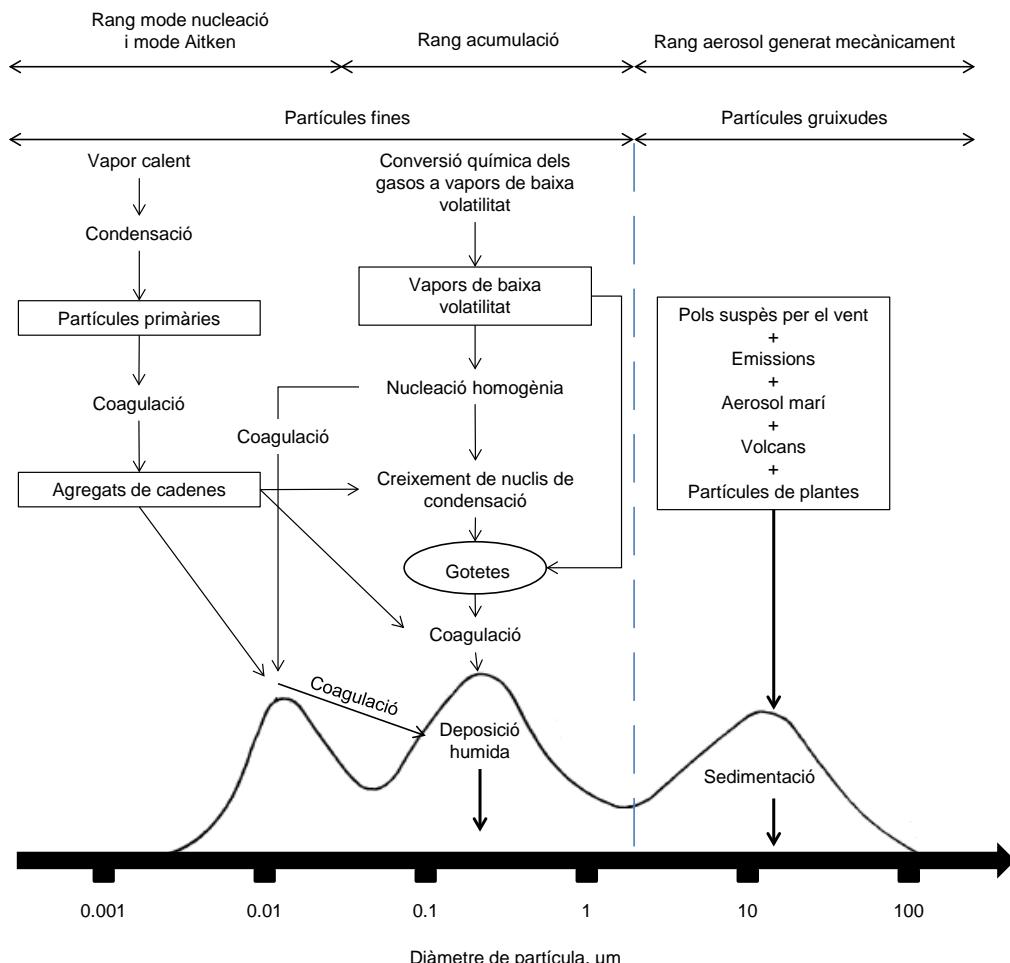
- Mode acumulatiu. Inclou des de partícules de 0.1 fins a 2.5  $\mu\text{m}$  de diàmetre. Representa una part substancial de la massa del aerosol i l'àrea superficial és major que en els altres modes. Les partícules en el mode acumulatiu provenen de la coagulació de partícules del mode nucleació i la condensació de vapor en partícules existents, tot causant un creixement de mida en aquest rang. L'eliminació de partícules en el mode acumulatiu és deficient, i per això tendeixen a acumular-se en aquest marge.
- Mode gruix. Aquest mode està format per processos mecànics i físics, i normalment els seus components són partícules primàries de pols natural o antropogènica. Aquestes partícules s'eliminen fàcilment de l'atmosfera, perquè tenen velocitats de sedimentació suficientment grans per depositar-se.

La nucleació depèn de diversos factors com les condicions atmosfèriques (temperatura, humitat relativa (RH), radiació solar) i les concentracions dels gasos precursors. També, la fotoquímica hi juga un paper clau degut a la generació de radicals que reaccionen amb gasos precursors per produir els vapors responsables en la formació de partícules noves. Aquestes partícules poden créixer per coagulació o conversió de gas a partícula fins a centenars de nanòmetres.

La nucleació i la condensació de components de la fase gas en partícules pre-existent són processos competitius. L'aire net afavoreix la nucleació i l'aire contaminat afavoreix la condensació quan la disponibilitat de l'àrea superficial de l'aerosol és suficientment alta, aquesta esdevé el procés més important (Rodríguez i Cuevas, 2007).

Per una altra banda, com que els mecanismes d'eliminació de l'atmosfera són eficients per les partícules de mida situada als extrems (petites i grans), però no en el mode acumulatiu, aquestes tendeixen a residir més temps a l'atmosfera que les partícules en mode nucleació o les partícules gruixudes (Seinfeld i Pandis, 1998). Els aerosols s'eliminen de l'atmosfera mitjançant dos mecanismes: deposició sobre la superfície de la Terra (deposició seca) i durant la formació de la precipitació (deposició humida). L'escombrat de partícules cap a la superfície terrestre per deposició humida es pot produir en el núvol o per sota del núvol per la pluja i la neu, entre d'altres. Els

temps de residència dels aerosols són molt variables degut a la diversitat dels mecanismes d'eliminació, en general poden variar des de pocs dies fins a setmanes (Seinfeld i Pandis, 1998).



**Figura 1.6.** Esquema ideal de la distribució de les àrees superficials de partícula de l'aerosol atmosfèric (Whitby i Cantrell, 1976), on s'indiquen els principals modes de generació, els diàmetres de partícula, les fonts, els processos de formació i els mecanismes d'eliminació (Seinfeld i Pandis, 1998).

Químicament, els processos de formació dels aerosols representen l'oxidació de compostos volàtils primaris presents a l'atmosfera provinents de processos naturals i antropogènics. S'inicia amb compostos com l'ozó ( $O_3$ ), el radical hidroxil ( $OH$ ), els òxids de nitrogen ( $NO_x$ ) o per fotòlisi. Aquests processos representen una via de formació i enveïlliment dels SOA (Rudich et al., 2007; Kroll i Seinfeld, 2008; Hallquist et al., 2009). En general, els aerosols orgànics secundaris estan formats per espècies que són productes d'oxidació funcionalitzats tant hidrofílics com hidrofòbics: carbonils, àcids carboxílics, alcohols, nitrats, etc. (Sullivan et al., 2006)(Figura 1.7).

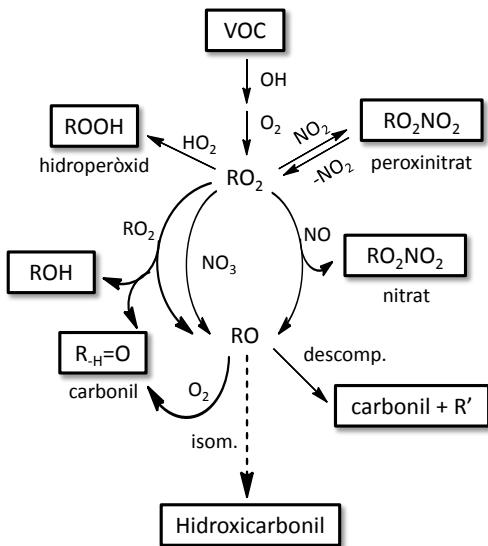


Figura 1.7. Esquema simplificat de la degradació de VOC (genèric) i els seus productes de primera generació (productes secundaris). Adaptat de Hallquist et al., 2009.

També es produeix l'oligomerització d'espècies a la fase condensada que conduceix a productes amb cadenes llargues de carboni com són les substàncies húmiques o productes provinents del isoprè (Kalberer et al., 2004; Surratt et al., 2006).

## 1.4 Composició orgànica dels aerosols

Els compostos orgànics naturals i antropogènics presents a l'aire ambient provenen bàsicament de quatre orígens majoritaris: les emissions biogèniques naturals, les emissions de la crema de biomassa (natural i antropogènica), les emissions antropogèniques i la matèria orgànica del sòl resuspesa. Per tant, la fracció orgànica de material particulat exhibeix un marge ampli d'estructures moleculars, propietats físiques, solubilitats i reactivitats, que fan que la seva caracterització sigui un gran repte.

S'han trobat i caracteritzat centenars de compostos orgànics a l'aerosol atmosfèric però s'estima que aquesta fracció només representa entre un 10 – 40 % del seu contingut orgànic (Pöschl, 2005; Mazurek, 2002). Els monoterpenes, els hidrocarburs i els alquens constitueixen les fonts globals principals precursores del aerosol orgànic secundari. Malgrat la complexitat de la matèria orgànica atmosfèrica, existeix la possibilitat d'esbrinar quines són les contribucions de les fonts d'emissió tant naturals com antropogèniques a l'aerosol atmosfèric mitjançant traçadors moleculars. Aquests traçadors han de ser suficientment estables a l'atmosfera per ser transportats des de la font fins a punts de control de l'aire per poder ser detectats i ens serveixen per

identificar i distingir fonts. Per tant, han de ser compostos orgànics primaris que no s'evaporin per passar a la fase gas durant el seu transport a l'atmosfera des de la font emissora al receptor (Cass, 1998; Medeiros i Simoneit, 2007b).

Els compostos derivats dels fragments de plantes poden ser abundants a la fracció fina dels aerosols rurals i remots, en canvi a zones urbanes aquesta font biogènica és més minoritària. La composició dels aerosols biogènics normalment està formada per àcids n-alcanoïcs, n-alcanols, n-alcans, esterols, diterpenoids, triterpenoids i sucres. Els àcids n-alcanoïcs, n-alcanols, n-alcans són constituents de les ceras epicuticulars i lípids de plantes superiors.

Les emissions antropogèniques inclouen un grup ampli de compostos traçadors segons la font d'on s'originen. Com a traçadors degut a l'acció humana, els n-alcans i els PAH són els principals marcadors provinents de motors dels vehicles (Pant i Harrison, 2013). Altres exemples de traçadors antropogènics són els hopans, la nicotina i els àcids (di)carboxílics. D'altra banda, els compostos emesos que serveixen com a traçadors de la crema de biomassa són els sucres anhidres (AS) com el levoglucosà (Lev), el galactosà (Gal) i el mannosà (Man) (Simoneit et al., 1999; Graham et al., 2002). Aquests són bons indicadors dels incendis i de les calefaccions domèstiques i de llenya. La temperatura té influència durant la crema a l'hora de determinar la alteració molecular i la transformació dels compostos orgànics emesos per combustibles de biomassa.

A mode de resum, a la Taula 1.2 es mostren les característiques que influeixen en la composició dels aerosols: fonts, vies de formació, temps de residència, distància recorreguda i solubilitat tot comparant els aerosols fins i gruixuts.

La concentració de la pol·lució atmosfèrica a nivell global, continental, regional i urbà, depèn del temps de residència i les propietats dels compostos, de les fonts d'emissió, les condicions meteorològiques i els models de transport (Seinfeld i Pandis, 1998). Convé destacar que els aerosols compten amb propietats físiques, químiques, morfològiques i termodinàmiques diverses que cal estudiar amb cura per comprendre quins són els seus efectes sobre la salut pública, el clima i la biosfera (Pöschl, 2005).

#### **1.4.1 Compostos orgànics d'interès**

Com s'ha esmentat abans, la composició orgànica dels aerosols és molt complexa i inclou des de compostos apolars i hidrofòbics fins a compostos polars solubles en aigua. Aquesta tesi doctoral té com a objectiu final la determinació de la composició orgànica dels aerosols urbans, per la qual cosa la metodologia analítica emprada no

estava dirigida a la detecció d'uns compostos o família de compostos concrets, sinó a una descripció comprensiva de múltiples famílies de compostos orgànics de diferents propietats físic-químiques, tot i això, l'estudi va incloure per defecte tota una sèrie de compostos que per la seva presència majoritària o pel fet de ser marcadors específics de fonts de contaminació atmosfèrica, presentaven un interès especial. En aquest apartat es descriuen aquests compostos i les seves característiques, així com les seves fonts principals a l'atmosfera.

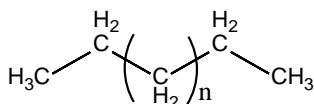
**Taula 1.2. Taula comparativa de les fonts, vies de formació, composició, temps de residència, distància recorreguda i solubilitat de les partícules fines i gruixudes adaptat de Wilson i Suh (1997).**

	<b>Partícules fines</b>	<b>Partícules gruixudes</b>
Fonts	Combustió de carbó, oli, gasolina, dièsel i fusta Productes de transformació a l'atmosfera de NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> i i compostos orgànics (VOC) Processos a alta temperatura: foneria, planta siderúrgica, trituradora, etc.	Resuspensió de pols i sòl Suspensió de sòl (agricultura, camí no pavimentat, mineria) Fonts biològiques Construcció/demolició Esprai oceànic
Vies de formació	Reaccions químiques Nucleació Condensació Coagulació Evaporació de gotes de núvol/boira on els gasos s'han dissolt i reaccionat	Suspensió de pols Alteracions mecàniques (trituració, mòltia, abrasió de superfícies) Evaporació d'esprais
Composició	Compostos orgànics (p. ex. PAH) Sucres anhidres (Lev) SOA de l'isoprè SOA del α-pinè Sulfat, nitrat, amoni, i ions d'hidrogen EC Metalls	Pols resuspresa (terra i carrer) Carbó i cendres en suspensió de fuel Òxids d'elements de l'escorça terrestre CaCO <sub>3</sub> , NaCl, sal marina Pol·len, floridura, espores de fongs Fragments de plantes i animals Restes de desgast dels neumàtics
Temps de residència	Dies a setmanes	Minuts a dies
Distància recorreguda	Centenars a milers de Km	< unitats a desenes de Km
Solubilitat	Principalment solubles, higroscòpics	Principalment insolubles i no higroscòpics

Entre els compostos apolars destaquen per la seva concentració i presència els alcans, provinents tant d'emissions biogèniques com antropogèniques. L'alliberament

de ceras epicuticulars de plantes vasculars i la suspensió directa de pol·len, microorganismes i insectes conformen les fonts dels alcans d'origen biogènic. En canvi, les fonts antropogèniques inclouen residus de combustibles fòssils, fusta i fragments de l'agricultura i fulles (Mazurek et al., 1989; Cass, 1998; Schauer et al., 2002) (Figura 1.8).

La distribució relativa dels *n*-alcans entre homòlegs de diferents pesos moleculars proporciona una idea de les fonts més probables que han originat les mesgles. El predomini dels *n*-alcans homòlegs amb nombre d'àtoms de carboni imparell que s'observa en el material biològic de les plantes, ve donada per l'especificitat d'un enzim regulador en els processos biosintètics, que dona lloc a estructures concretes dels components de les plantes (Mazurek et al., 1989). Per a mesurar la importància de les diverses fonts dels *n*-alcans s'utilitza l'índex de preferència del carboni (CPI), que es defineix com la relació entre la suma dels homòlegs amb nombre d'àtoms de carboni imparell i parells. Mentre que els *n*-alcans imparells són els homòlegs predominants sintetitzats per les plantes (*n*-C<sub>29</sub>, *n*-C<sub>31</sub>, *n*-C<sub>33</sub>) (Simoneit i Mazurek, 1982), a les emissions degudes a la combustió de petroli o derivat no s'observa aquest predomini. Aquestes mesgles originals han estat transformades per processos de catagènesi i s'ha perdut el predomini parell-imparell, per tant, el CPI és pròxim a la unitat. A més, els processos de cracking per la fabricació de gas-oil i gasolina fan que els *n*-alcans predominants siguin de longitud de cadena més curta, des de *n*-C<sub>10</sub> fins a *n*-C<sub>23</sub> en el primer i entre *n*-C<sub>3</sub> i *n*-C<sub>10</sub> en el segon. Segons diversos estudis, els valors de CPI permeten classificar els *n*-alcans com procedents de material biogènic (CPI>3), o derivats del petroli o d'una alteració tèrmica parcial del petroli o de materials biològics recents (CPI~1) (Mazurek et al., 1989).



**Figura 1.8. Estructura química dels alcans lineals (n és nombre d'unitats repetides de -CH<sub>2</sub>- en funció del nombre d'àtoms de carboni de la molècula).**

Els PAH són compostos molt tòxics emesos a l'atmosfera per combustió incompleta de material orgànic (Inuma et al., 2007; Rogge et al., 1993a; Schauer et al., 2007). Els PAH estan formats per anells de benzè fusionats de forma lineal, angular o formant un clúster, i per definició només contenen àtoms de carboni i hidrogen. Degut a les seves característiques físiques i químiques, són compostos

lipofílics i solubles en dissolvents orgànics. La seva toxicitat alta els ha convertit en objecte d'estudi des dels inicis de la Química Orgànica Ambiental (Schauer et al., 2007). Aquesta toxicitat depèn de la seva estructura, hi ha isòmers que són totalment innocus mentre d'altres són extremadament tòxics. Entre aquests darrers es troba el B[a]p (Figura 1.9), que té un alt potencial carcinogen i mutagen. L'EPA va establir una llista amb setze PAH prioritaris d'interès ambiental i toxicològic especial degut a les propietats mutagèniques i carcinogèniques.

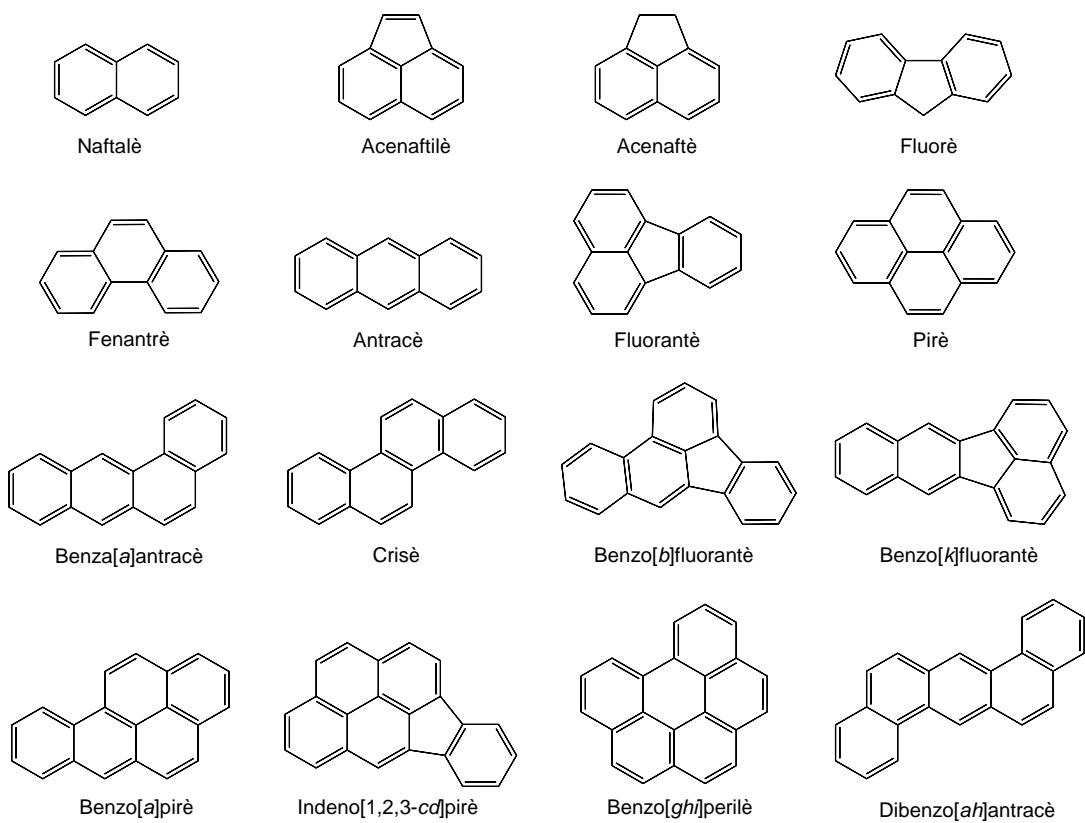
Els PAH són emesos per totes les fonts de combustió (gasolina, dièsel, fusta, oli, carbó), són semi-volàtils i alguns reaccionen ràpidament a l'atmosfera, per tant només es poden utilitzar com a traçadors moleculars un grup reduït d'aquests compostos. Els PAH amb un pes molecular elevat, entre 5 i 6 anells, es troben majoritàriament associats a les partícules atmosfèriques i es poden utilitzar com a traçadors de gasos d'escapament dels vehicles, entre ells es troben el B[a]p, inde[1,2,3-cd]pirè (I[123-cd]p), benzo[ghi]perilè (B[ghi]p) i dibenz[ah]antracè (D[ah]a). Els PAH de pes molecular baix com ara el naftalè són majoritàriament a la fase gas i els PAH intermedis de tres i quatre anells es distribueixen entre les dues fases a l'aire. Addicionalment, les relacions de PAH isomèrics es fan servir per distingir entre fonts diferents. Per exemple, per indicar les emissions de vehicles dièsel i gasolina es fa servir la relació I[123-cd]p/(I[123-cd]p + B[ghi]p) (Alves, 2008; Galarneau, 2008; Sicre et al., 1987). En qualsevol cas, aquestes relacions tenen un valor aproximat degut a la variabilitat de les fonts i la reactivitat específica a la degradació fotoquímica de cada compost.

Les quinones (oxi-PAH), 9-fluorenona (9F) i 9,10-antraquinona (910A) són emeses a l'atmosfera per combustions incompltes de materials orgànics diversos (Figura 1.10). Les fonts majoritàries són la combustió de residus domèstics i la crema de biomassa (linuma et al., 2007). Aquests derivats dels PAH també es formen a través de reaccions atmosfèriques amb espècies oxidants com l'ozó, els radicals hidroxil i nitrat així com també per fotoreaccions induïdes per raigs UV (Walgraeve et al., 2010).

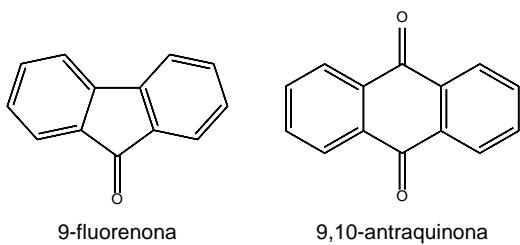
Els oxi-PAH contenen un o més oxígens carbonílics units a l'estructura de l'anell aromàtic. En particular, els àtoms d'hidrogen del grup metilè del fluorè mostren una reactivitat considerable que fan que s'oxidin ràpidament a la seva respectiva cetona, la 9F. Aquestes quinones tenen una pressió de vapor i un pes molecular més alts que els seus PAH predecessors, encara que la 9F i la 910A també es troben tant a la fase gas com a la fase particulada de l'atmosfera. Els PAHs i els derivats d'aquests compostos

generen espècies reactives d'oxigen en els sistemes biològics, tot causant danys al DNA (Ramdahl, 1983; Valavanidis et al., 2006).

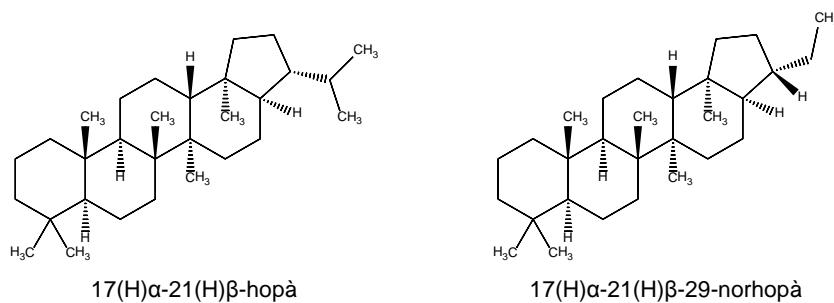
Els hopans són triterpens pentacíclics, que posseeixen sis unitats de isoprè tal com es pot apreciar a les seves estructures (Figura 1.11). Aquests hidrocarburs provenen del petroli i es troben enriquits en els olis minerals, perquè aquests són productes als que s'han tret les parafines. La seva presència en els aerosols urbans reflecteix aportacions d'emissions de residus d'olis lubricants sense cremar dels vehicles a gasoil i gasolina (Rogge et al., 1993a; Rogge et al., 1993b; Schauer et al., 2007).



**Figura 1.9. Estructura química del grup dels 16 PAH considerats com prioritaris per la EPA.**

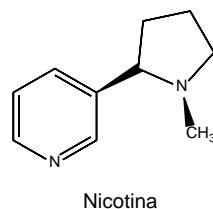


**Figura 1.10. Estructures químiques de la 9-fluorenona i la 9,10-antraquinona.**



**Figura 1.11. Estructura dels hopans identificats a l'aerosol urbà.**

La nicotina és un alcaloide present en concentracions altes en el fum del tabac (Figura 1.12), i és present principalment a la fase gas perquè té una volatilitat alta, encara que també es pot trobar en el material particulat (Rogge et al., 1994; Bi et al., 2005). Aquest compost s'utilitza com a traçador de fum de tabac en atmosferes urbanes.

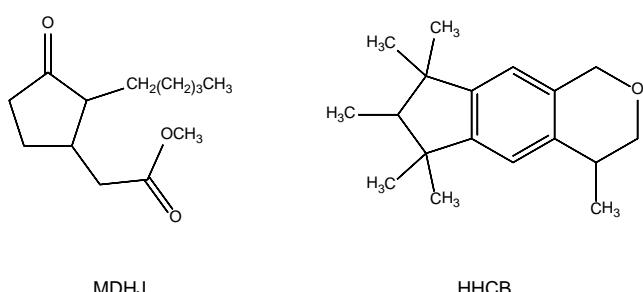


**Figura 1.12. Estructura química de la nicotina.**

La galaxolida (HHCB) i el dihidrojasmonat de metil (MDHJ) són fragàncies sintètiques (Figura 1.13) semi-volàtils i estan presents en un gran ventall de productes, tot incorporant-se a l'aire ambient després del seu ús. La HHCB és un additiu aromàtic que s'afegeix als cosmètics, perfums, productes de neteja de casa, als olis aromàtics i als agents de netejar, polir i rentar. Sembla que actua com a disruptor endocrí amb possibles efectes estrogènics i androgènics (Van Der Burg et al., 2008). Per altra banda, el MDHJ és una ciclopentenona amb propietats afrodisíques que s'usa en perfums i sabons per productes de neteja i per a la cura personal (Gavris et al., 2015). La presència d'aquests compostos en els aerosols és indicadora d'aportacions humanes i domèstiques. Aquests compostos són abundants a l'aire ambient extern i intern.

Els anhidrosucres s'emeten en grans quantitats a l'atmosfera quan es produeix una crema de biomassa tant per raons naturals com accions antropogèniques. Provenen

d'una alteració tèrmica (>300 °C) de la cel·lulosa i la hemicel·lulosa (Simoneit et al., 1999; Simoneit, 2002; Fine et al., 2004b) que en les condicions de temperatura esmentades generen productes volàtils i anhidrosacàrids. La cel·lulosa és un polímer lineal construït per 7000 – 12000 monòmers de D-glucosa i la hemicel·lulosa és una mescla de polisacàrids derivats de la glucosa, manosa, galactosa, xilosa i arabinosa. Les molècules de hemicel·lulosa estan formades per 100-200 monòmers de sucre, són menys estructurades que la cel·lulosa i la seva composició depèn àmpliament de les espècies d'arbres. Durant la combustió incompleta de la cel·lulosa es produeixen traçadors moleculars específics principalment el levoglucosà (Lev; 1,6-anidro- $\beta$ -D-glucopiranosa). Aquest està associat a les partícules fines i és suficientment estable a l'atmosfera per ser utilitzat com a traçador de crema de biomassa. En un procés semblant, el galactosà (Gal; 1,6-anidro- $\beta$ -D-galactopiranosa) i el mannosà (Man; 1,6-anidro- $\beta$ -D-mannopiranosa) se generen a partir de la crema de l'hemicel·lulosa, tal com s'il·lustra a la Figura 1.14.

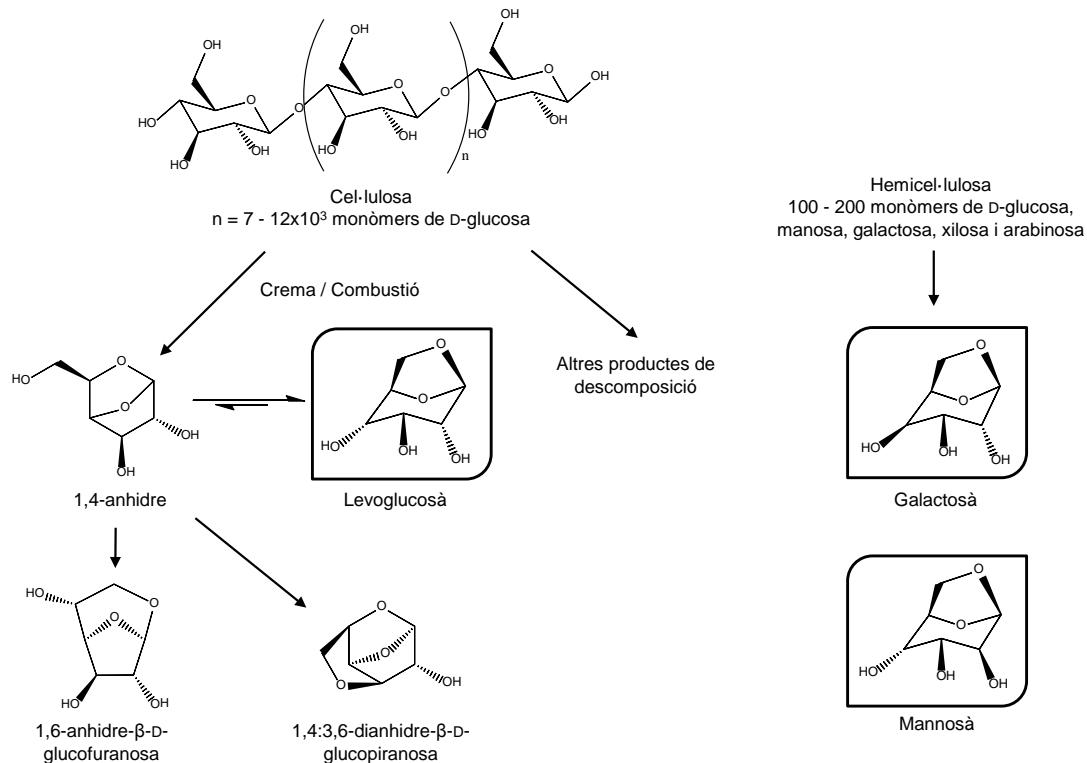


**Figura 1.13. Estructura química de dos molècules sintètiques utilitzades en fragàncies.**

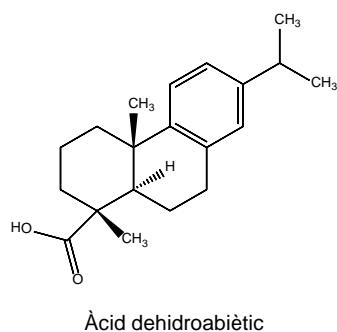
Altres àcids com l'àcid dehidroabiètic o DHA (Figura 1.15) s'emeten usualment en la combustió de plantes coníferes i estan relacionats amb els traçadors de crema de biomassa (Nolte et al., 1999; Iinuma et al., 2007; Medeiros i Simoneit, 2007b). El DHA és un producte natural també emès per aquestes plantes però en situacions de combustió, l'emissió a l'atmosfera té un flux molt superior (Nolte et al., 1999; Iinuma et al., 2007; Medeiros i Simoneit, 2007b).

Els sacàrids primaris ( $\alpha$ - i  $\beta$ -glucosa, sucrosa i micosa) són constituents importants de material orgànic del sòl i estan relacionats amb teixits de plantes i microorganismes (Figura 1.16). El mannitol i xilitol són sacàrids reduïts i estan associats a matèria orgànica del sòl (Figura 1.16). D'altra banda, el mannitol (Figura 1.16) està relacionat amb els fongs (Simoneit et al., 2004a; Medeiros i Simoneit, 2007b). Tots aquests sacàrids s'emeten directament a l'atmosfera per contribucions del sòl o fongs. Les

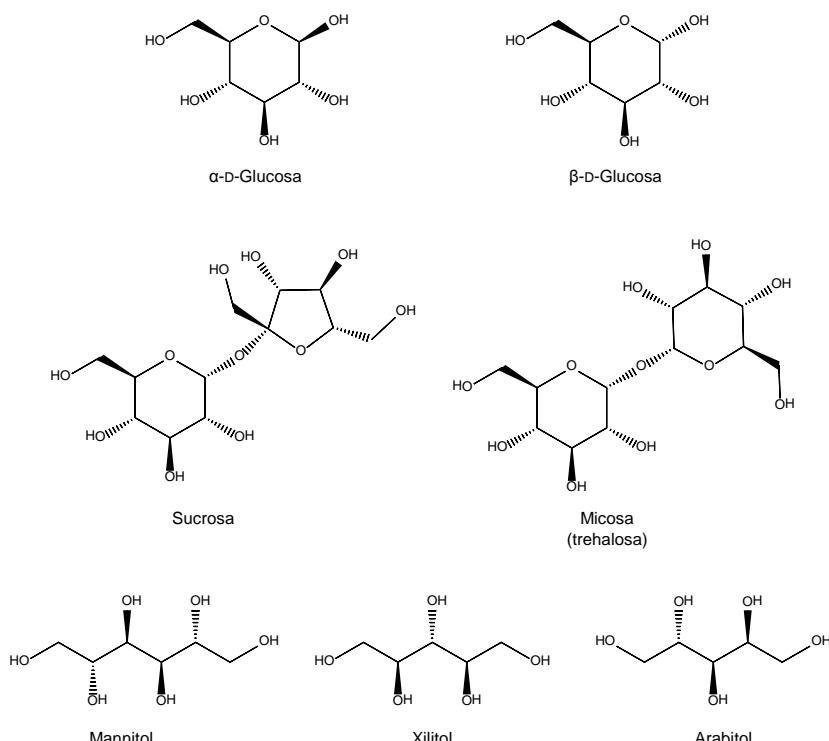
aportacions de sòl a l'atmosfera es produeixen per la resuspensió deguda a activitats antropogèniques o per l'erosió del vent que fa que el material del sòl arribi a l'aire. Aquests compostos estan associats a les partícules i no es degraden tant com els AS.



**Figura 1.14. Esquema de les reaccions de formació del levoglucosà i els seus isòmers.**



**Figura 1.15. Estructura del àcid dehidroabiètic.**

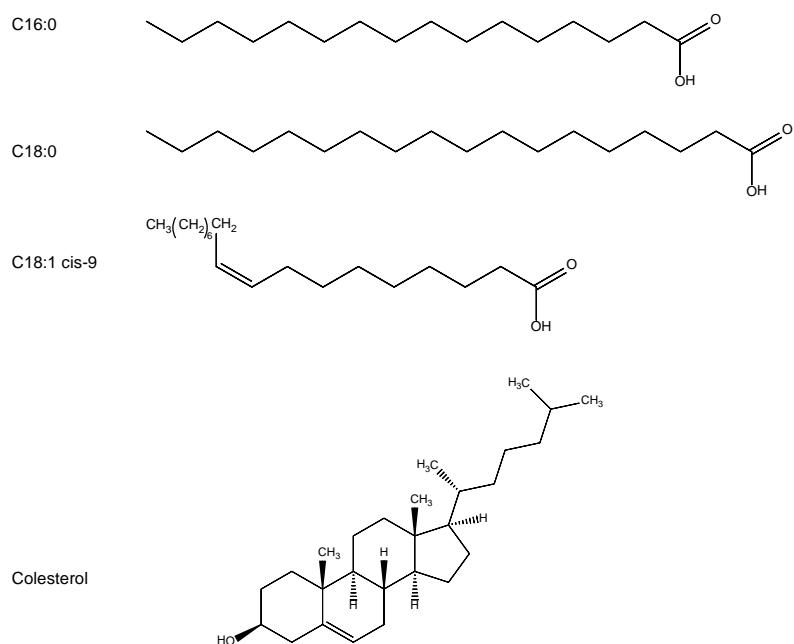


**Figura 1.16. Estructura química de diferents sacàrids i poliois.**

Les operacions de processament dels aliments, sobretot en els rostidors emprats a les cuines d'establiments de restauració, són una altra font de partícules molt important en una ciutat. Els traçadors de partícules provinents del fum del cuinat de la carn són el colesterol (Figura 1.17) i els àcids grassos derivats de la carn (Rogge et al., 1991; Cass, 1998). Els àcids grassos predominants d'aquest grup són l'àcid hexadecanoic (àcid palmític o C16:0) i els àcids de cadena C<sub>18</sub> (àcid esteàric (C18:0) i àcid oleic (C18:1 cis-9)) (Figura 1.17). Aquestes emissions estan relacionades amb els olis vegetals utilitzats per cuinar i els greixos animals (Mazurek et al., 1989; Schauer et al., 2007).

Els compostos provinents de la fotooxidació dels VOC biogènics són d'interès especial degut a què contribueixen a la formació d'aerosols secundaris. Els mecanismes de conversió de gas a partícula mitjançant l'oxidació fotoquímica són eficients quan els productes d'oxidació tenen una pressió de vapor més baixa que els productes predecessors. En aquest sentit, els derivats carbonílics són els compostos majoritaris dels terpens generats sota la influència de O<sub>3</sub>, OH o NO<sub>3</sub>, i són productes de reacció amb una pressió de vapor alta, cosa que fa que no sigui possible assolir una supersaturació i esdevenir una nucleació sota condicions ambientals. En canvi, els derivats dels àcids grassos com els àcids (di)carboxílics, àcids ceto-carboxílics,

hidroxid-cetones i poliols tenen pressions de vapor baixes que expliquen la formació de partícules noves (Christoffersen et al., 1998; Koch et al., 2000).



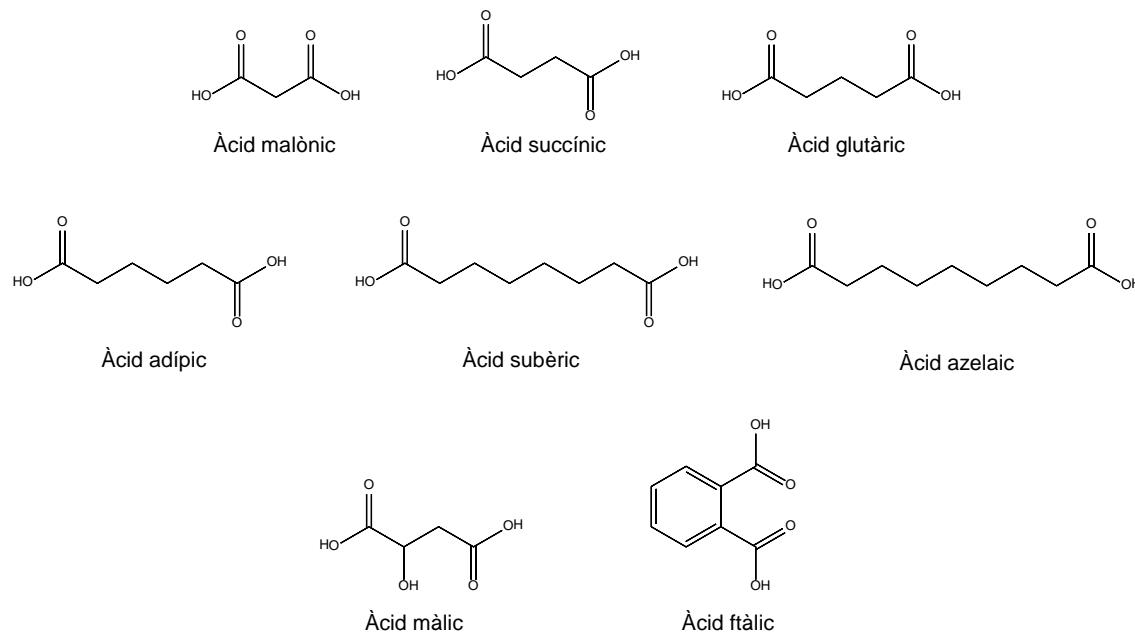
**Figura 1.17. Estructura química del àcid hexadecanoic (C16:0), àcid esteàric (C18:0), àcid oleic (C18:1), i el colesterol.**

Generalment, els àcids dicarboxílics, hidroxidicarboxílics i aromàtics-dicarboxílics es generen per processos fotoquímics (Jang i McDow, 1997; Kerminen et al., 2000; Heald et al., 2010; Sheesley et al., 2010; Paulot et al., 2011) tot i que la seva aparició pot reflectir contribucions de fonts diverses (cuinat d'aliments, emissions móbils,...). Entre els àcids dicarboxílics lineals es troben l'àcid malònic, succínic, glutàric, adípic, subèric i azelaic. També se ha descrit l'àcid màlic que comparteix el mateix nombre d'àtoms de carboni que l'àcid succínic però amb un hidroxil addicional. Finalment es troba l'àcid ftàlic amb un benzè i dos grups carboxílics en posició orto (Figura 1.18).

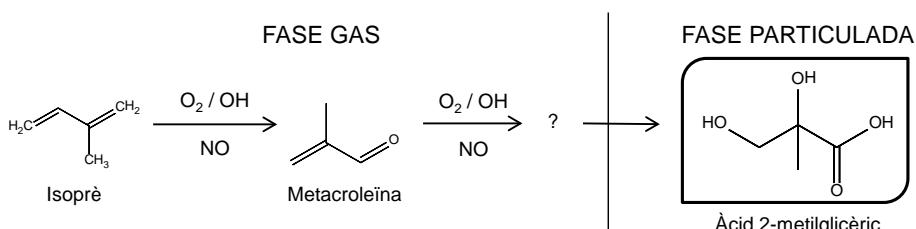
L'àcid azelaic s'ha relacionat amb la oxidació de l'àcid oleic en el doble enllaç del carboni en posició C-9. S'han esmentat diverses fonts com a responsables de les emissions d'àcid oleic, entre elles l'oxidació per ozó i la cocció dels aliments (Kawamura i Gagosian, 1987). Per altra banda, l'àcid màlic és un possible producte provinent de la reacció de l'àcid succínic amb el radical OH durant l'enveliment fotoquímic (Kawamura i Ikushima, 1993).

Un dels monoterpenes més importants i més abundant a part del metà, és l'isoprè (2-metil-1,3-butadiè), que és emès per arbres caducifolis (Guenther, 1995; Yu et al., 1999b; Harrison et al., 2001). Encara que la principal font emissora és la vegetació, a

l'hivern l'isoprè també pot ser alliberat degut a les emissions de trànsit (Seco et al., 2013). Les seves emissions depenen de la temperatura i de la llum, i són més altes els dies de calor intens. Aquesta molècula és altament reactiva a l'atmosfera degut al doble enllaç olefínic que conté l'estructura, essent un compost molt important en la formació d'aerosols secundaris, principalment mitjançant processos de nucleació (Christoffersen et al., 1998; Koch et al., 2000). Aquest compost és un precursor de SOA essencialment per reacció amb radicals OH. També pot reaccionar amb O<sub>3</sub> o NO<sub>3</sub> però la reacció amb el OH està més afavorida (Henze i Seinfeld, 2006). Nombrosos estudis han investigat la distribució d'isoprè i els seus productes d'oxidació a l'atmosfera (Claeys et al., 2004a; Claeys et al., 2004b). Concretament, els triols C<sub>5</sub>-alquens, l'àcid 2-metilglicèric, el 2-metiltreitol i el 2-metileritritol (Figura 1.19 i Figura 1.20) són traçadors de l'isoprè detectats a la fase particulada de l'atmosfera (Hallquist et al., 2009). Malgrat que el mecanisme de formació d'aquests productes no és totalment clar, a les figures Figura 1.19 i Figura 1.20 es mostren els mecanismes d'oxidació proposats sota diferents condicions de NO<sub>x</sub>.



**Figura 1.18. Estructura química dels àcids dicarboxílicos i altres àcids relacionats.**



**Figura 1.19. Mecanisme proposat per a la formació de SOA a partir de la fotooxidació de l'isoprè sota condicions de nivells alts de NOx.** Adaptat de Surratt et al. (2006).

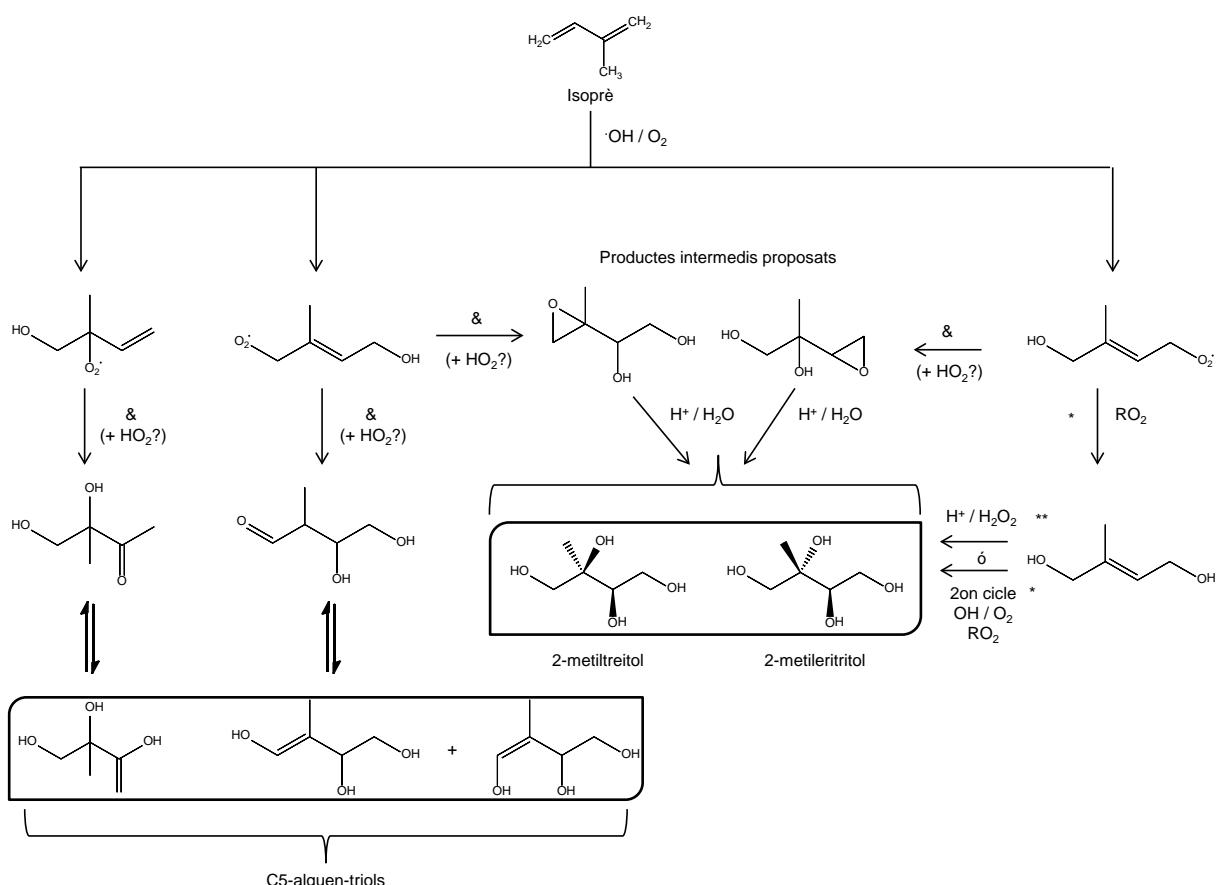
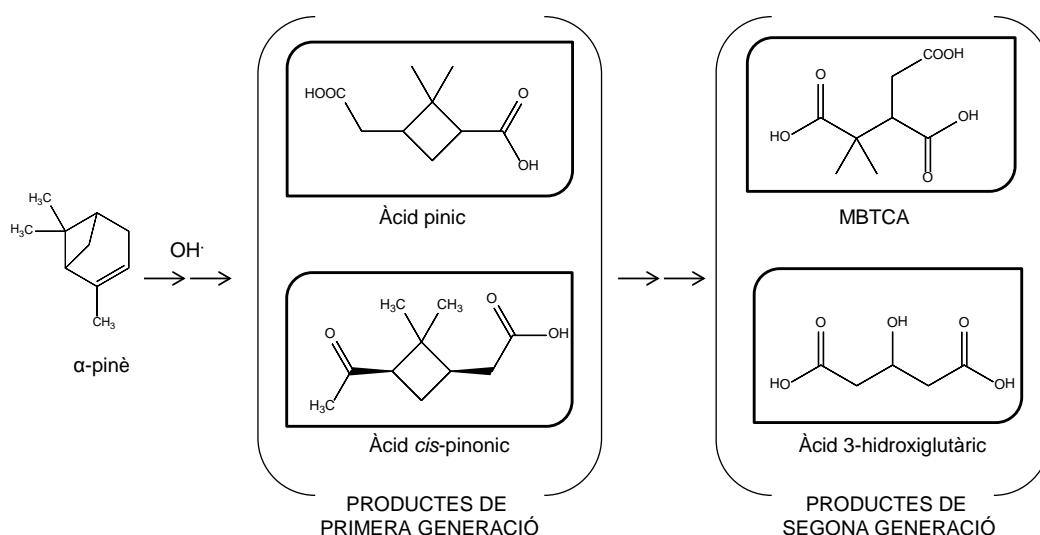


Figura 1.20. Vies de formació dels productes secundaris a partir de l'isoprè en condicions baixes de NOx. \* per més detalls veure Claeys et al. (2004a). \*\* per més detalls veure Edney et al. (2005). Adaptat de Surrat et al. (2006).

L' $\alpha$ -pinè és un monoterpè cíclic que conté un alquè i un anell de quatre àtoms de carboni que el fa molt reactiu. Diverses coníferes l'emeten, aquest monoterpè es troba en grans quantitats a escala global, especialment a la regió mediterrània (Seco et al., 2011). Els àcids *cis*-pinic i *cis*-pinònic són els productes majoritaris formats per reacció d'aquest terpè amb l'ozó (Yu et al., 1999a) i radicals OH (Larsen et al., 2001). Aquest darrer és un àcid format per un cicle entre un àcid carboxílic terminal i una cetona. La irradiació de  $\alpha$ -pinè en presència de  $\text{NO}_x$ , ozó i  $\text{OH}^-$  genera altres compostos altament

oxidats com l'àcid 3-metil-1,2,3-butatricarboxílic (MBTCA). La formació de l'àcid 3-hidroxiglutàric i el MBTCA a partir d'aquest monoterpè s'explica mitjançant reaccions d'oxidació addicionals de l'àcid *cis*-pinònic amb la participació de NO<sub>x</sub> i OH. L'àcid *cis*-pinònic, l'àcid *cis*-pinic, l'àcid 3-hidroxiglutàric i el MBTCA són productes de l'oxidació fotoquímica del α-pinè (Figura 1.21) presents en els aerosols (Claeys et al., 2007; Szmigielski et al., 2007; Hallquist et al., 2009; Muller et al., 2012).



**Figura 1.21. Mecanisme de formació simplificat dels compostos secundaris derivats del α-pinè.**

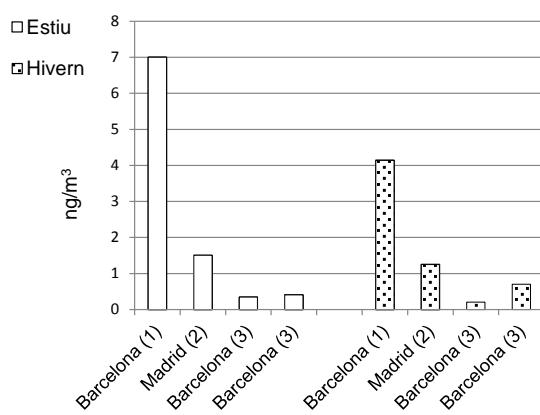
#### 1.4.2 Presència dels compostos d'interès en aerosols urbans

En aquest apartat es farà un resum de les concentracions de compostos orgànics trobades a zones urbanes descrites en diferents treballs de la bibliografia. Aquestes concentracions s'han estudiat en diferents fraccions del material particulat però el present estudi se centrarà en la fracció fina dels aerosols (PM<sub>1</sub>). Entre els compostos menys polars destaquen els *n*-alcans, que s'han estudiat en la fase particulada de atmosferes urbanes a Madrid (Mirante et al., 2013) i Barcelona (Aceves i Grimalt, 1993; Reche et al., 2012a; van Drooge i Grimalt, 2015), entre altres llocs. Normalment es troba un predomini dels *n*-alcans de n-C<sub>20</sub> a n-C<sub>35</sub> amb concentracions al voltant del pocs ng/m<sup>3</sup> (Figura 1.22).

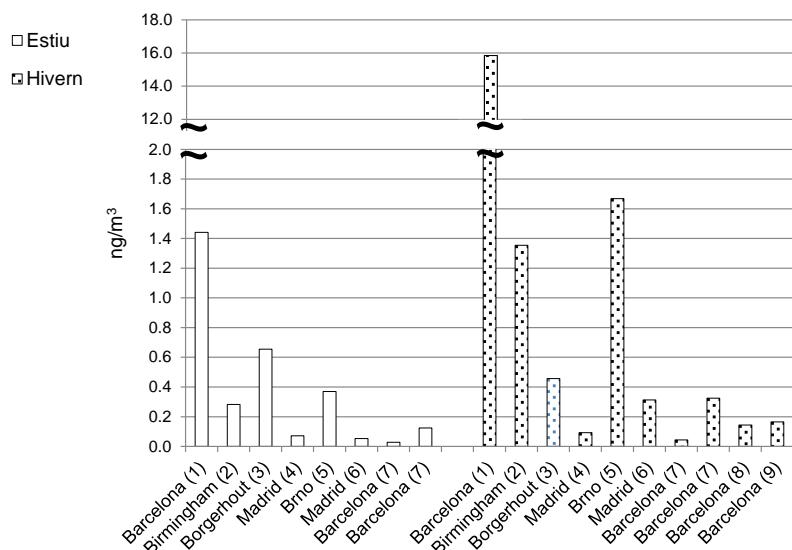
Els PAH s'han estudiat a zones urbanes de Birmingham (UK) (Smith i Harrison, 1996), Borgerhout (Bèlgica) (Ravindra et al., 2006), Brno (República Checa) (Křůmal et al., 2013), Madrid (Barrado et al., 2012; Mirante et al., 2013) i Barcelona (Aceves i Grimalt, 1993; Alier et al., 2013; van Drooge i Grimalt, 2015). Les concentracions dels

PAH soLEN ser de l'ordre dels centenars de  $\text{pg}/\text{m}^3$ , i els seus nivells tenen tendència a ser més alts a l'hivern (Figura 1.23).

Els HOP són compostos relacionats amb les emissions primàries del trànsit derivades dels residus no cremats dels olis que actuen com a lubricants. Les seves concentracions s'han descrit a Brno (República Checa) (Křumal et al., 2013) i Barcelona (Alier et al., 2013; van Drooge i Grimalt, 2015). El marge de concentracions és similar al dels PAH ( $\text{pg}/\text{m}^3$ ). A la Figura 1.24 es representen les concentracions de  $17(\text{H})\alpha$ - $21(\text{H})\beta$ -hopà i  $17(\text{H})\alpha$ - $21(\text{H})\beta$ -29-norhopà.



**Figura 1.22. Concentracions mitjanes dels *n*-alcans a l'estació d'estiu i hivern. Les referències bibliogràfiques corresponen a (1) Aceves i Grimalt (1993); (2): Mirante et al. (2013); (3) van Drooge i Grimalt (2015).**



**Figura 1.23. Nivells promig dels PAH a diverses zones urbanes europees a l'estiu i a l'hivern. Les referències bibliogràfiques corresponen a (1): Aceves i Grimalt (1993); (2): Smith i Harrison (1996); (3): Ravindra et al. (2006); (4): Barrado et al. (2012); (5): Krumal et al. (2013); (6): Mirante et al. (2013); (7): van Drooge i Grimalt (2015); (8): Reche et al. (2012a); (9): Alier et al. (2013).**

La nicotina és un altre compost important a l'aire urbà degut al consum de tabac. S'han trobat nivells de nicotina a la fase particulada en dos treballs que estudien aerosol atmosfèric a Barcelona, els nivells mitjans són de  $58 \pm 40 \text{ ng/m}^3$  a l'octubre (Alier et al., 2013) i de  $1.6 \pm 1.7 \text{ i } 12.7 \pm 7.2 \text{ ng/m}^3$  a l'estiu per a un diàmetre de partícula entre 1 i 0.5  $\mu\text{m}$  i inferior a 0.5  $\mu\text{m}$ , respectivament. A l'hivern, les mitjanes són de 0.6 i  $14.6 \text{ ng/m}^3$  entre 1 i 0.5  $\mu\text{m}$  i inferior a 0.5  $\mu\text{m}$ , respectivament (van Drooge i Grimalt, 2015).

La galaxolida i MDHJ s'usen àmpliament com a aromatitzants en productes de neteja i cura personal. Hi ha un nombre limitat d'estudis que descriuen els nivells de HHCB a l'aire ambient. Contràriament, hi ha més descripcions de les concentracions d'aquest compost en atmosferes interiors. En canvi pel MDHJ no s'ha trobat fins ara bibliografia relacionada amb els nivells en l'aire ambient o interior.

En el cas dels àcids dicarboxílics, s'ha fet un recull dels estudis d'aquests compostos entre 4 i 9 àtoms de carboni, i també dels àcids ftàlic i màlic (Figura 1.25). Hi ha estudis d'aquests compostos a Houston (Yue i Fraser, 2004) on es determinen els nivells de àcid succínic, àcid glutàric, àcid adípic, àcid pimèlic, àcid subèric i àcid azelaic, Oporto (Alves et al., 2014) que estudia els mateixos compostos abans esmentats més l'àcid màlic i Barcelona, on s'han descrit els nivells dels àcids malònic, succínic, glutàric, pimèlic, subèric, azelaic, glicèric, màlic, tartàric, tricarbalític i ftàlic (Alier et al., 2013) i, en un altre estudi, els àcids succínic, glutàric, pimèlic, subèric, azelaic, glicèric i màlic (van Drooge i Grimalt, 2015).

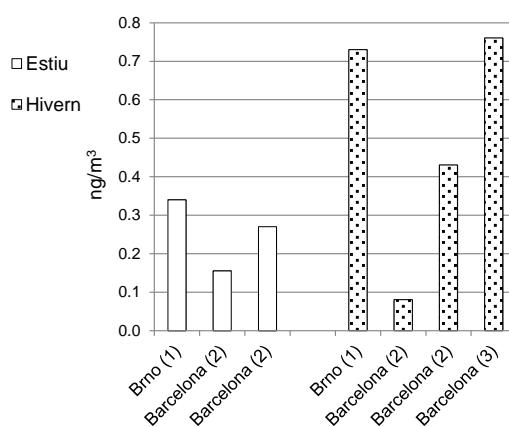
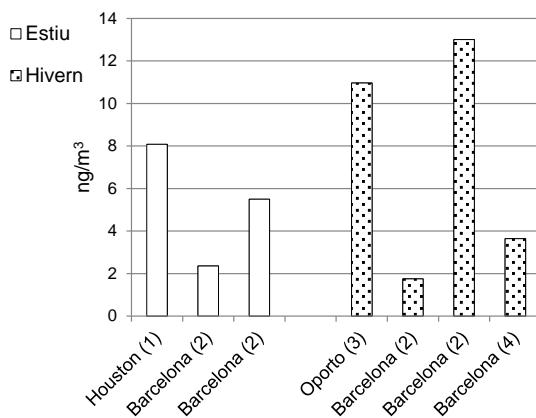
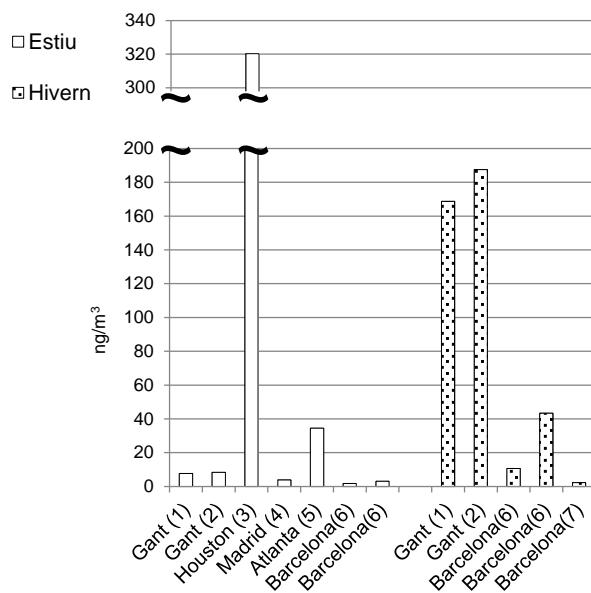


Figura 1.24. Concentracions mitjanes dels hopans observades a diferents ciutats europees. Les referències bibliogràfiques corresponen a (1): Krumal et al. (2013), (2): van Drooge i Grimalt (2015) i (3): Alier et al. (2013).



**Figura 1.25.** Mitjanes de les concentracions dels àcids dicarboxílics caracteritzats a diferents ciutats. Les referències bibliogràfiques corresponen a (1): Yue i Fraser (2004); (2): van Drooge i Grimalt (2015); (3): Alves et al. (2014) i (4): Alier et al. (2013).

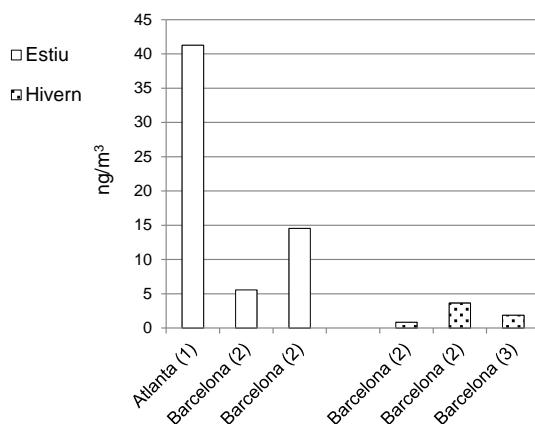
El Lev, Gal i Man s'emeten en concentracions altes durant la crema de biomassa. Les concentracions trobades a Europa són més altes a l'hivern (Pashynska et al., 2002; Zdráhal et al., 2002; Mirante et al., 2013; van Drooge i Grimalt, 2015) (Figura 1.26). Aquests compostos també s'han estudiat a Houston (Yue i Fraser, 2004; Zheng et al., 2014).



**Figura 1.26.** Concentracions mitjanes del levoglucosà i els seus isòmers. Les referències bibliogràfiques corresponen a (1): Pashynska et al. (2002); (2): Zdráhal et al. (2002); (3): Yue i Fraser (2004); (4): Mirante et al. (2004); (5): Zheng et al. (2014); (6): van Drooge i Grimalt (2015) i (7): Alier et al. (2013).

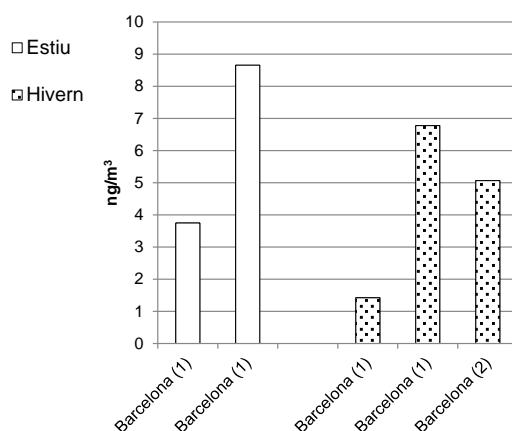
Els nivells dels productes d'oxidació del isoprè (2-metiltreitol, 2-metileritritol, àcid 2-metilglicèric i els C<sub>5</sub>-alquens triols) mostren una variació estacional clara, amb

concentracions més elevades a l'estiu que a l'hivern, tal com es veu als estudis a Barcelona (van Drooge i Grimalt, 2015) (Figura 1.27). Altres treballs descriuen els nivells en èpoques concretes, per exemple en l'aerosol fi d'Atlanta (Chan et al., 2010) i Barcelona (Alier et al., 2013) (Figura 1.27).



**Figura 1.27.** Concentracions mitjanes dels productes d'oxidació del isoprè. Les referències bibliogràfiques corresponen a (1): Chan et al. (2010); (2): van Drooge i Grimalt (2015) i (3): Alier et al. (2013).

Per últim, també s'han caracteritzat els productes d'oxidació del  $\alpha$ -pinè típicament observats a l'aerosol fi com l'àcid *cis*-pinònic, l'àcid hidroxiglutàric, el MBTCA i l'àcid pinic (Figura 1.28). Diversos estudis realitzats a Madrid (Mirante et al., 2013) i Barcelona (Alier et al., 2013; van Drooge i Grimalt, 2015) han descrit els nivells d'aquests compostos en diferents èpoques.



**Figura 1.28.** Mitjanes dels productes d'oxidació del  $\alpha$ -pinè. Les referències bibliogràfiques corresponen a (1): van Drooge i Grimalt (2015); (2): Alier et al. (2013).

## 1.5 Metodologies analítiques

La gran complexitat que comporta la matriu d'una mostra atmosfèrica amb un gran nombre d'espècies individuals presents i les concentracions a nivell traça d'alguns compostos, representa un repte analític important que necessita instruments i mètodes altament sensibles i selectius. Per aquest motiu, s'han utilitzat un gran nombre de mètodes per a l'estudi dels aerosols atmosfèrics i els seus components.

La selecció i combinació dels mètodes analítics depèn del tipus de mostra i dels objectius de l'estudi. També es necessari trobar un compromís entre la sensibilitat i selectivitat, entre la resolució temporal i de mida, entre l'equipament disponible i la mà d'obra. La quantificació i anàlisi de la composició química es pot portar a terme per tècniques *off-line* (mostreig i anàlisis per separat) o tècniques *on-line* (mesures i dades a temps real).

Les tècniques *on-line* proporcionen informació de la composició que és menys específica en quant a la informació química però amb temps d'adquisició ràpids que generen dades quasi a temps real. En aquest sentit, un dels avenços més recents en la caracterització de la composició i la mida a temps real dels aerosols és l'AMS (en anglès *aerodyne aerosol mass spectrometer*) (Jayne et al., 2000). Les tècniques *off-line* proporcionen una informació més completa sobre la composició química a nivell individual i són molt utilitzades per a la caracterització molecular dels aerosols, malgrat la seva complexitat. Aquest és el cas dels mètodes que usen cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (GC/MS), la cromatografia líquida acoblada a l'espectrometria de masses (LC/MS), la ressonància magnètica nuclear (NMR) i la espectroscòpia de infraroigs per transformada de Fourier (FTIR). Amb aquestes tècniques, l'obtenció de dades necessita utilitzar mètodes relativament llargs i les dades tenen temps de resolució d'hores fins a dies (Hallquist et al., 2009). Tanmateix són necessàries perquè permeten aconseguir una informació molt completa dels compostos present a l'atmosfera i les seves concentracions. Això permet conèixer les variacions temporals i estacionals dels compostos analitzats.

### 1.5.1 Presa de mostra de material atmosfèric

Els procediments analítics més comuns establerts poden resumir-se en: condicionament i trasllat del mostrejador d'aerosols, recollida de partícules, determinació de la massa i la superfície, extracció, derivatització, digestió o descomposició, vaporització, separació i detecció. La presa de mostra de partícules atmosfèriques es pot fer amb diferents condicions i mecanismes de mostreig

(McMurtry, 2000). En general, s'utilitza un mostrejador equipat amb una bomba de succió i un element de retenció que selecciona la fracció d'interès segons la mida de partícula del aerosol. Per a aquesta finalitat, s'han utilitzat mostrejadors d'alt, mitjà i baix volum. Els mostrejadors de baix volum operen de 2 a 48 hores a un flux des de 1 m<sup>3</sup>/h fins a 1.8 m<sup>3</sup>/h i els d'alt volum des de 25 m<sup>3</sup>/h fins a 100 m<sup>3</sup>/h. Els mostrejadors de volum mitjà tenen un flux d'aire de l'ordre de 150 m<sup>3</sup>/dia. El mostreig de partícules atmosfèriques ha d'arribar a un compromís entre temps de mostreig i material recol·lectat per assegurar la representativitat de les mostres en quant a naturalesa, propietats físiques i químiques, i també evitar la formació d'artefactes, normalment degut a l'adsorció, evaporació i reaccions químiques durant el procés de mostreig (Little, 1999).

Els equips d'alt volum són molt comuns degut al cost relativament baix, la seva robustesa i el seu maneig fàcil. Aquest és l'equip escollit per la determinació dels compostos presents a l'atmosfera a nivell traça que requereix el mostreig d'alt volums d'aire ambient. Normalment, l'element de retenció de les partícules atmosfèriques sol ser un filtre que varia en funció del tipus de mostreig i l'anàlisi posterior. Algunes característiques més importants a l'hora de considerar el material d'un filtre són l'estabilitat química, tèrmica i mecànica, l'eficiència del mostreig de partícules, la resistència al flux, la capacitat de càrrega i les concentracions del blanc. Un altre aspecte a tenir en compte és l'obtenció de les partícules sobre filtres que no contaminin les mostres amb els mateixos materials del filtre. Això fa que els materials escollits per al mostratge siguin filtres de fibra de vidre (FFV) o quars (FFQ). Aquests es poden escalfar en una mufla a temperatures de 350°C amb el que s'eliminen tots els compostos orgànics que poden tenir. Una altra avantatja d'aquests materials és que tenen una resistència baixa al pas de l'aire (Turpin et al., 2000).

Els mostrejadors de volum baix o mitjà es basen en el mateix principi de funcionament del mostrejador d'alt volum, però s'utilitzen per l'anàlisi de compostos que es troben a l'atmosfera a concentracions altes, generalment a la fase gas. Amb la finalitat de determinar la concentració de les partícules en un marge de mida específic, s'han desenvolupat diferents instruments que es poden adaptar als mostrejadors d'alt i mitjà volum tot definint la fracció de la mida de partícula que serà mostrejada. En tots els equips és molt important el calibratge del dispositiu per mesurar el flux i l'acondiciament dels filtres abans i després de la exposició. La pesada dels filtres es realitza en una microbalança amb els filtres condicionats com a mínim 24 hores amb valors estables de temperatura i humitat relativa. Un cop que s'han obtingut les mostres, aquestes s'han d'emmagatzemar fins l'anàlisi. Normalment les mostres es

guarden i s'aïllen amb fulls d'alumini durant el transport i l'emmagatzematge. Les mostres d'aerosols atmosfèrics es tractaran seguint un mètode d'anàlisi adient als compostos que es vol estudiar.

### **1.5.2 Tractaments de mostra**

S'han realitzat nombrosos estudis sobre la composició orgànica d'origen natural i antropogènic en aerosols urbans i en regions remotes i rurals. A la Taula 1.3 hi ha un recull representatiu dels mètodes d'extracció i tractament de mostra més emprats des dels anys 80 fins l'actualitat. La fracció no-polar, i especialment els PAHs, s'han identificat i quantificat en nombrosos estudis. En particular molts estudis s'han centrat en els 16 PAH prioritaris definits per l'EPA (Taula 1.3). A part dels hidrocarburs, també s'han identificat compostos polars com per exemple els anhidrosacàrids i els àcids di(carboxílics).

La mida de partícula és un altre paràmetre important per a l'estudi dels aerosols, concretament en els últims anys hi ha un major interès en la fracció fina dels aerosols ( $PM_{2.5}$ ,  $PM_1$ ). L'extracció és el primer pas per analitzar els compostos orgànics de les mostres. Té com objectiu traspassar els analits des de la superfície dels filtres a una solució. Aquesta etapa és crítica perquè els resultats depenen de la eficàcia de l'extracció. La tècnica més comú és l'extracció amb dissolvents orgànics, tot emprant diferent mètodes per augmentar la recuperació dels components com l'extracció amb Soxhlet (SOX), ultrasons (USE) o l'ús de líquids pressuritzats (PLE)). També s'han utilitzat tècniques d'extracció amb fluids supercrítics (SFE), la desorció tèrmica (TD) i l'extracció aquosa bàsica o àcida. Cal ajustar el dissolvent o mescla de dissolvents a utilitzar als compostos que es vulgui analitzar. En el nostre cas interessen dissolvents que evitin la hidròlisi dels anhidres, esters, etc. i que siguin molt eficients per un gran nombre de compostos.

Els mètodes d'extracció tradicionals són el SOX i els USE, i els més actuals són l'extracció per microones assistit (MAE), l'extracció amb solvents accelerada (ASE) i l'extracció en fase sòlida (SPE). Pel que fa a l'extracció amb Soxhlet, es molt comú utilitzar diclorometà (DCM) o mescles de diclorometà amb metanol (MeOH) o acetona (ACE) (Aceves i Grimalt, 1993; Alves et al., 2011; Cochran et al., 2012; Gogou et al., 1998; Müller et al., 2005; Sicre et al., 1987; Simó et al., 1991; Stephanou i Stratigakis, 1993; van Drooge i Grimalt, 2015; Yassaa et al., 2001). Un dels inconvenients del mètode SOX és que en general es requereixen temps d'extracció llargs (entre 8 i 24 hores), junt amb un consum de solvents relativament alt en comparació a altres

mètodes. No obstant això, el mètode amb Soxhlet es considera una tècnica estàndard per l'extracció de material particulat atmosfèric ja que és la més efectiva i exhaustiva. Els ultrasons com a tècnica d'extracció constitueixen un mètode molt ràpid on el temps d'extracció pot variar entre 15 min i 1.5 h i el volum d'extracció va des de 8 fins a 200 ml. Amb aquest mètode també es poden utilitzar els dissolvents més comuns com el DCM, MeOH, toluè, acetat d' etil, entre d'altres (Alier et al., 2013; Cordell et al., 2014; He et al., 2004; Křúmal et al., 2013; Masurek et al., 1987; Medeiros et al., 2006; Pashynska et al., 2002; Reche et al., 2012a; Simoneit et al., 2004a; Simoneit i Masurek, 1982; Zheng et al., 1997).

Altres tècniques com l'ASE, PLE (Björklund et al., 2000; Richter et al., 1996), extracció per fluids supercrítics (Lewis et al., 1995; Romero et al., 2002) i extracció amb microones (MWE) o assistida per microones (Barrado et al., 2012; Zielinska et al., 2004; Karthikeyan et al., 2006) tenen com objectiu aconseguir reduir el consum de dissolvents i temps d'extracció, augmentar l'eficiència d'extracció i facilitar l'automatització del procés. La PLE té un consum baix de dissolvent i un temps d'extracció reduït, a més l'alta pressió i temperatura fan que s'incrementi l'eficiència en el procés d'extracció. Diversos treballs han descrit l'ús d'aquesta tècnica d'extracció en el cas de material particulat (Cheng i Li, 2004; Lintelmann et al., 2005; Wu et al., 2005b; Okuda et al., 2006; Ravindra et al., 2006; Bandowe et al., 2014).

Després de l'extracció, a vegades es necessita la purificació dels extractes de la mostra (o *clean-up* en anglès), per separar els compostos que no són d'interès dels que cal analitzar. Normalment els extractes es purifiquen per cromatografia en columna tot utilitzant diversos adsorbents com sílice, floril, alúmina o una combinació d'aquests materials tal com es mostra a la Taula 1.3 (Aceves i Grimalt, 1993; Alier et al., 2013; Alves et al., 2011; Cheng i Li, 2004; Gogou et al., 1998; Kallenborn et al., 1999; Křúmal et al., 2013; Okuda et al., 2006; Peck i Hornbuckle, 2004; Reche et al., 2011; Romero et al., 2002; Sicre et al., 1987; Simó et al., 1991; Stephanou i Stratigakis, 1993; van Drooge i Grimalt, 2015; Wu et al., 2005b; Yassaa et al., 2001; Zheng et al., 1997). En alguns casos, només es filtra la mostra per eliminar partícules sense necessitat de purificar l'extracte. També s'ha descrit l'ús de la cromatografia en capa prima (TLC), la cromatografia de permeació en gel (GPC) i l'ús de cromatografia de líquids d'alta resolució (HPLC) amb aquesta finalitat (Simoneit i Masurek, 1982; Yusà et al., 2006). En alguns casos s'ha utilitzat l'electroforesi capilar (Neusüss et al., 2000).

La tècnica instrumental més emprada per a l'anàlisi dels components presents a l'atmosfera és la cromatografia de gasos (CG), generalment amb columnes apolars. Aquest mètode permet analitzar un nombre molt gran de compostos en un sol procés cromatogràfic. Usualment el detector és un espectròmetre de masses i això assegura una resposta selectiva a la gran quantitat de compostos que elueixen de la columna chromatogràfica. Moltes aplicacions utilitzen per a la identificació i quantificació dels analits d'interès columnes amb fase estacionaria composta per 5 % difenil – 95 % dimetilsiloxà, comercialment conegudes com HP-5 o DB-5 (Taula 1.4) (Aceves i Grimalt, 1993; Kawamura i Ikushima, 1993; Zheng et al., 1997; Gogou et al., 1998; Kallenborn et al., 1999; Karthikeyan et al., 2006; Medeiros et al., 2006; Bi et al., 2008; Pietrogrande et al., 2010; Cochran et al., 2012; Reche et al., 2012a; Krůmal et al., 2013; Alier et al., 2013; Cordell et al., 2014; van Drooge i Grimalt, 2015).

Aquesta tècnica fa necessari modificar les propietats físiques i químiques d'aquelles espècies més polars presents als extractes. Cal derivatitzar els compostos amb grups funcionals polars (hidrògens actius) per convertir-los en espècies més volàtils i menys polars. Alguns d'aquests compostos no són estables en les condicions de temperatura alta de l'injector i la derivatització és un mètode per millorar aquesta característica. Per altra banda, la disminució de la polaritat per derivatització permet analitzar compostos que altrament experimentarien adsorcions reversibles o irreversibles en el sistema chromatogràfic.

Les principals reaccions de derivatització que s'utilitzen per aquest fi són la sililació, la metilació i la acilació. En la derivatització de mostres atmosfèriques és comú l'ús del agent sililant *N,O*-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) amb el catalitzador trimetilclorosilà (TMCS), però també s'utilitza el diazometà (metilant), el trifluorur de bor en metanol o butanol (metilant) i el sililant *N*-metil-*N*-(trimetilsilil)trifluoroacetamida (MSTFA) com a agents derivatitzants (Taula 1.3).

### **1.5.3 Mètodes d'anàlisis de compostos orgànics**

Inicialment, l'acoblament de la cromatografia de gasos amb espectrometria de masses (GC/MS) va ser una tècnica utilitzada per tal de identificar traçadors geoquímics per l'exploració de petroli i després va passar a aplicar-se a la geoquímica orgànica en general (Medeiros i Simoneit, 2007a; Cass, 1998). GC/MS és una de les tècniques analítiques combinades més utilitzades per l'elucidació de compostos presents en extractes de mescles orgàniques de mostres mediambientals perquè, com s'ha dit anteriorment, permet analitzar una gran quantitat de compostos en un únic

## ***Capítol 1: Introducció***

---

procés cromatogràfic. L'ús intensiu d'aquesta tècnica es mostra el recull bibliogràfic representatiu de mètodes reflectit a la Taula 1.4.

Malgrat la utilitat de la GC/MS, la identificació de compostos desconeguts segueix sent una tasca analítica exigent que necessita tècniques complementàries d'alta resolució, ionització suau de MS o tàndem de MS (MS/MS). Finalment l'estudi s'ha de complementar amb una bona interpretació de l'espectre de masses resultant, posterior confirmació amb un patró (sintetitzat o aïllat), o anàlisi per NMR quan la quantitat de mostra disponible ho permet (Hallquist et al., 2009).

**Taula 1.3. Resum dels procediments d'extracció i tractament de mostres d'aerosol més comuns.** Superíndex 1: HC: hidrocarburs, N-PAH: PAH nitrogenats, OHs: alcohols, PO-PIN: productes d'oxidació de l' $\alpha$ -pinè, PO-ISO: productes d'oxidació del isoprè, SAC: sacàrids, Superíndex 2: DSAE: extracció de solvent amb sonicació assistida, ACN: acetoniitril, DEE: dietil eter, Hx: Hexà, TOL: touè. Superíndex 3: NP-HPLC cromatografia de líquids d'alt rendiment en fase normal, el – significa que no utilitzen el pas de la purificació. Superíndex 4: pir: piridina, BuOH: butanol, BF<sub>3</sub>: Trifluorur de bor.

Referència	Compostos <sup>1</sup>	Mostreig	Extracció <sup>2</sup>	Clean-up <sup>3</sup>	Derivatització <sup>4</sup>
Simoneit i Mazurek (1982)	HC, ÀCIDS, CET, EST	FFQ	USE (DCM)	1)14% BF <sub>3</sub> en MeOH 2)TLC	BSTFA + 1 % TMCS:pir (1:1)
Sicre et al. (1987)	ALCANS, PAH	FFV – mida segregada	SOX (DCM:MeOH 2:1)	Saponificació (6% KOH) Columna sílice i alumina	-
Mazurek et al. (1989); Mazurek et al. (1987)	HC, ÀCIDS	FFQ – PM <sub>2.5</sub>	USE seqüencial: 1) Hx:DEE (9:1; 2) benzè:isopropanol (2:1)	-	Diazometà
Simó et al. (1991)	ALCANS, OHs, ÀCIDS	FFV	SOX(DCM:MeOH 2:1)	Columna sílice i alumina	BSTFA
Aceves i Grimalt (1993)	ALCANS, PAH, CET, EST, ÀCIDS, OHs	FFV	SOX (DCM)	Columna sílice i alumina	BSTFA
Stephanou i Stratigakis (1993)	ALCANS, PAH, CET, OHs, ÀCIDS	FFV	SOX (DCM)	Columna sílice	BF <sub>3</sub> – (MeOH 1:2)
Lewis et al. (1995)	PAH	FFV	SFE (CO <sub>2</sub> )	NP-HPLC	-
Zheng et al. (1997)	ALCANS, PAH, ÀCIDS, OHs	FFQ	USE (DCM)	Esterificació Columna sílice	BSTFA + TMCS:pir 1:1
Gogou et al. (1998)	ALCANS, PAH, oxi- PAH, CET, OHs, ÀCIDS	FFQ	SOX (DCM:MeOH 4:1)	Columna sílice	BSTFA (OH) Diazometà (ÀCIDS)
Kallenborn et al. (1999)	FRAG SINT	FFV– TSP	SOX (Hx:DEE 9:1)	Columna sílice	-
Yassaa et al. (2001)	ALCANS, PAH, oxi- PAH, N-PAH, ÀCIDS	FFQ	SOX (DCM:ACE 3:1)	BF <sub>3</sub> en MeOH – columna alumina	-
Pashynska et al. (2002)	AS, SAC	FFQ – PM <sub>10</sub>	USE (DCM:MeOH 2:1)	-	MSTFA + 1 % TMCS i pir
Romero et al. (2002)	PAH	FFQ – PM <sub>10</sub>	SFE (H <sub>2</sub> O en condicions subcritiques)	Columna sílice	-

Referència ( <i>Continuació</i> )	Compostos <sup>1</sup>	Mostreig	Extracció <sup>2</sup>	Clean-up <sup>3</sup>	Derivatització <sup>4</sup>
Cheng i Li (2004)	CET	FFQ – PM <sub>2,5</sub>	PLE (DCM:MeOH 3:1)	Columna sílice	-
He et al. (2004)	ALCANS, PAH, OHs, ACIDS, AS, SAC	FFQ – PM <sub>2,5</sub>	USE (DCM i MeOH)	-	BF <sub>3</sub> – MeOH i BSTFA
Peck i Hornbuckle (2004)	FRAG SINT	FFV – TSP	SOX seqüencial: 1) ACE; 2) Hx	Columna sílice	-
Simoneit et al. (2004b)	ALCANS, PAH, ÁCIDS, AS, SAC, OHs	QFF – TSP	USE (DCM:MeOH 2:1)	-	BSTFA + 1 % TMCS i pir
Zielinska et al. (2004)	PAH	TIGF	MWE (DCM)	-	-
Anttila et al. (2005)	ÁCIDS	FFQ – TSP	DSAE (MeOH)	-	-
Lintelmann et al. (2005)	PAH i oxi-PAH	FFQ – PM <sub>2,5</sub>	PAH: PLE (Hx:ACE 7:3) Oxi-PAH: USE (TOL:MeOH 3:2)	-	-
Müller et al. (2005)	ALCANS, CET, ÁCIDS, SAC, OHs, AS	FFQ – PM <sub>10</sub> , PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>1</sub>	SOX (DCM:MeOH 4:1)	-	BF <sub>3</sub> – MeOH BSTFA
Wu et al. (2005b)	PAH	FFV – TSP	PLE (DCM)	Columna sílice	-
Karthikeyan et al. (2006)	PAH	FFQ – PM <sub>2,5</sub>	MAE (ACE:Hx 1:1)	-	-
Medeiros et al. (2006)	AS, SAC	FFV – PM>1μm	USE (DCM:MeOH 2:1)	-	BSTFA:TMCS 99:1
Ravindra et al. (2006)	PAH, oxi-PAH	FFQ – PM <sub>2,5</sub>	PLE (DCM:ACE 1:1)	-	-
Rissanen et al. (2006)	ALCANS, PAH, oxi-PAH	FFQ – PM	DSAE (ACE:Hx 1:1)	-	-
Okuda et al. (2006)	PAH	FFQ – TSP	PLE (DCM)	Columna sílice / Columna de NH <sub>2</sub>	-
Yusà et al. (2006)	PAH	FFQ – PM <sub>10</sub>	SOX (DEE:Hx 1:9) i PLE (Hx:ACE 1:1)	GPC	-
Lintelmann et al. (2010)	Azaarenes	FFQ – PM <sub>2,5</sub>	PLE (DCM:MeOH 1:1)	-	-

Referència (Continuació)	Compostos <sup>1</sup>	Mostreig	Extracció <sup>2</sup>	Clean-up <sup>3</sup>	Derivatització <sup>4</sup>
Pietrogrande et al. (2010)	ÀCIDS, AS, SAC	FFQ – PM <sub>10</sub>	USE (H <sub>2</sub> O Mili-Q)	-	14 % BF3 – BuOH BSTFA + 1%TMCS
Alves et al. (2011)	ALCANS, PAH, AS, ÀCIDS, OHs	FFQ – PM <sub>2.5</sub> 10 i PM <sub>2.5</sub>	SOX (DCM) i USE (MeOH)	Columna sílice	BSTFA:TMCS 99:1
Barrado et al. (2012)	PAH, oxi-PAH	FFV – PM <sub>2.5</sub>	PAH: MWE(DCM) Oxi-PAH: USE (MeOH)	-	-
Cochran et al. (2012)	PAH, oxi-PAH, N-PAH	PM i pols	SOX seqüencial: 1) DCM 2) MeOH	SPE	BSTFA:TMCS 99:1
Reche et al. (2012a)	PAH	FFQ – PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>1</sub>	USE (H <sub>x</sub> :DCM 9:1)	Columna alumina	-
Alier et al. (2013)	PAH, HOP, AS, ÀCIDS, PO-PIN, PO-ISO	FFQ – PM1	USE (DCM:MeOH 2:1)	Columna alumina	BSTFA:TMCS 99:1 + pir
Křížmal et al. (2013)	PAH, HOP	FFQ – PM <sub>1</sub>	USE (H <sub>x</sub> :DCM 1:1)	Columna sílice	-
Bandowé et al. (2014)	PAH, oxi-PAH, N-PAH	FFQ – PM <sub>2.5</sub>	PLE (DCM)	-	BSTFA:TMCS 99:1
Cordell et al. (2014)	AS	FFQ – PM	USE (MeOH)	-	MSTFA:TMCS 99:1
van Drooge i Grimalt (2015)	ALCANS, PAH, HOP, oxi-PAH, ÀCIDS	FFV – mida segregada	SOX (DCM:MeOH 2:1)	Columna alumina	BSTFA:TMCS 99:1 + pir
Laborie et al. (2016)	FRAG SINT	FFQ - TSP	PLE (DCM:MeOH 2:1)	-	-

També existeixen mètodes de dos dimensions que aconsegueixen caracteritzar un conjunt més ampli de compostos que amb una única dimensió (Hamilton et al., 2004; Pól et al., 2006). Alguns exemples d'identificació molecular en aerosols atmosfèrics mitjançant mètodes de NMR es poden trobar als treballs de (Paglione et al., 2014; Suzuki et al., 2001). Les tècniques basades en espectroscòpies d'absorció com el UV/Vis i FTIR donen informació sobre la caracterització de petits compostos orgànics atmosfèrics i són més útils per la quantificació de compostos gasosos ja coneguts. La espectrometria FTIR s'ha utilitzat sobretot per l'especiació de VOC i partícules (Maria et al., 2002; Christian et al., 2004). Per altra banda, la detecció per UV/Vis i per fluorescència (FLD) són molt comuns en combinació amb la cromatografia de líquids i les seves aplicacions contribueixen a identificar molècules simples però també molècules grans amb grups cromòfors com els PAH (Smith i Harrison, 1996; Lintelmann et al., 2005; Okuda et al., 2006; Barrado et al., 2012).

A més a més, també s'usen tècniques *on-line* entre les quals destaca l'AMS (Alfarra et al., 2004; Carbone et al., 2014).

La HPLC-MS es va desenvolupar posteriorment al GC-MS, degut a diversos problemes d'acoblament. En aquesta tècnica es necessita una interfase per passar de la alta pressió i els alts volums de la HPLC, al buit que requereix la MS. Per aquest motiu, s'han dissenyat fonts de ionització que fan possible compatibilitzar el sistema HPLC amb MS. La desorció és el tipus de font de ionització que s'utilitza per transformar la mostra en ions gasosos directament i és aplicable a molècules amb un pes molecular superior a 1000 i que no siguin volàtils. La ionització per electroespray (ESI) és una tècnica de ionització suau que usa energia elèctrica per transferir els ions de la solució a la fase gas. La ionització química a pressió atmosfèrica (APCI) és un procés d'evaporació seguit de la ionització, sent complementaria al ESI. La APCI és una tècnica robusta i amb bona sensibilitat, que aporta espectres amb poca fragmentació i informació sobre el pes molecular, però amb poca informació estructural i a més, pot existir la possibilitat de degradació tèrmica. Les fonts de ionització més utilitzades en la determinació de compostos orgànics del material particulat són la ESI o APCI en mode de ió negatiu o positiu (Letzel et al., 2001; Lintelmann et al., 2005; 2006; Mirivel et al., 2009; Lintelmann et al., 2010; Kitanovski et al., 2012; O'Connell et al., 2013). També s'utilitzen altres fonts de ionització com el feix de partícules o PBI (*particle-beam* en anglès) (Bonfanti et al., 1996) o la APPI (fotoionització a pressió atmosfèrica) desenvolupada més recentment, on només es ionitzen les substàncies fotosensibles (Lintelmann et al., 2010).

**Taula 1.4. Principals mètodes d'anàlisi dels aerosol orgànics.** Superíndex<sup>1</sup>: veure taula 1.3 i acrònims, Superíndex<sup>2</sup>Característiques de les columnes de GC: llarg col. (m) x diàmetre intern (mm), espessor de pel·lícula ( $\mu\text{m}$ ); Columnes LC: llarg columna (mm) x diàmetre intern (mm), mida de partícula ( $\mu\text{m}$ ), C1: columna 1, C2: columna 2, Superíndex<sup>3</sup>: FID: detecció per ionització de flama, LIT: IT lineal; HRGC: cromatografia de gasos d'alta resolució, NICI: ionització química de ions negatius.

Compostos <sup>1</sup>	Columna <sup>2</sup>	Separació/detecció <sup>3</sup>	Referència
ALCANS, PAH	ALC: CP Sil 5 25 m x 0.32 mm PAH: SE-52 25 m x 0.32 mm	GC-MS	Sicre et al. (1987)
HC, ÀCIDS	OV-1701 30 m x 0.32 mm, 0.25 $\mu\text{m}$	HRGC HRGC-MS	Mazurek et al. (1987); Mazurek et al. (1989)
ALCANS, PAH, CET, EST, ÀCIDS, OHs	HC: HP-5 25 m x 0.2 mm, 0.11 $\mu\text{m}$ PF: DB-5 30 m x 0.25 mm, 0.2 $\mu\text{m}$	GC-FID GC-EI-MS	Aceves i Grimalt (1993)
ÀCIDS	HP-5 25 m x 0.32 mm, 0.52 $\mu\text{m}$ DB-5 30 m x 0.25 mm, 0.25 $\mu\text{m}$	GC-FID GC-MS (IT)	Kawamura (1993)
PAH, N-PAH	LiChrosorb Si-60 250mm x 4.6 mm; 10 $\mu\text{m}$	HPLC-PBI-MS	Bonfanti et al. (1996)
PAH	Hypersil Green 100mm x 4.6 mm; 5 $\mu\text{m}$	HPLC-UV/Vis-FLD	Smith i Harrison (1996)
ALCANS, PAH, ÀCIDS, OHs	HP-5 30 m x 0.25 mm, 0.25 $\mu\text{m}$ HP-5 MS 30 m x 0.25 mm, 0.25 $\mu\text{m}$	GC-FID GC-MS	Zheng et al. (1997)
ALCANS, PAH, oxi-PAH, N-PAH, ÀCIDS, OHs	HP-5 50 m x 0.32 mm, 0.17 $\mu\text{m}$ HP-5 MS 30 m x 0.25 mm, 0.25 $\mu\text{m}$	GC-FID GC-MS	Gogou et al. (1998)
FRAG SINT	HP Ultra 25 m x 0.2 mm, 0.11 $\mu\text{m}$ DB-5 MS 30 m x 0.25 mm, 0.25 $\mu\text{m}$	GC-NICI-MS (Q) GC-EI-MS (Q)	Kallenborn et al. (1999)
ALCANS, PAH, oxi-PAH, ÀCIDS	Chrompack CP-Sil-5 CB, 30 m x 0.25 mm, 0.1 $\mu\text{m}$ Silice fosa 70 m x 75 $\mu\text{m}$	GC-EI-MS (Q) CE (ÀCIDS)	Neusüss et al. (2000)
PAH, oxi-PAH, OHs	Nucleosil 120-7C6H5 (250 mm x 4 mm, 7 $\mu\text{m}$ )	HPLC-APCI-MS (Q)	Letzel et al. (2001)
AS, SAC	CP Sil 8CB 30 m x 0.25 mm, 0.25 $\mu\text{m}$	GC-EI-MS (IT)	Pashynska et al. (2002)
AS	CP Sil 8CB 30m x 0.25 mm, 0.25 $\mu\text{m}$	GC-FID GC-EI-MS	Zdráhal et al. (2002)
ALCANS, ÀCIDS	C1: HP-5 10 m x 0.18 mm, 0.18 $\mu\text{m}$ C2: DB17 1.66 m x 0.1 mm, 0.1 $\mu\text{m}$	GC <sub>1</sub> xGC <sub>2</sub> -MS (TOF)	Hamilton et al. (2004)
PAH	CPSil 8 30m x 0.25 mm, 0.25 $\mu\text{m}$	GC-EI-MS (IT)	Zielinska et al. (2004)
ÀCIDS, AS, OHs, SAC	Rtx-5 MS 30mx0.25mm, 0.25 $\mu\text{m}$	GC-EI-MS (IT)	Ion et al. (2005)
PAH	DB-5 MS 30 m x 0.25 mm, 0.25 $\mu\text{m}$	GC-EI-MS	Karthikeyan et al. (2006)
PAH oxi-PAH	PAH : MZ-PAH C-18, 250 mm x 3 mm i.d., 5 $\mu\text{m}$ , oxi-PAH: LiChroCart Superspher 100 C18 250mm x 4 mm i.d.	HPLC-FLD LC-APCI-MS-MS (QqQ)	Lintelmann et al. (2005)
AS, SAC	DB-5 MS 30 m x 0.25 mm, 0.25 $\mu\text{m}$	GC-EI-MS	Medeiros et al. (2006)
PAH	SPELCOSIL LC-PAHs (ODS, 250mm x 3.0mm i.d., 5 $\mu\text{m}$	HPLC-FLD	Okuda et al. (2006)

## Capítol 1: Introducció

ÀCIDS	C1: SCX 150 mm x 1 mm, 10 µm C2: C18 XBridge 50 mm x 3 mm, 2.5 µm	HPLC ( $C_1 \times C_2$ )-ESI-MS (TOF)	Pól et al. (2006)
PAH	BPX5 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm	GC-MS (IT)	Yusà et al. (2006)
ALCANS, PAH, HOP, OHs, ÀCIDS, SAC, AS	DB-5 30 m x 0.25 mm; 0.25 µm	GC-EI-MS	Bi et al. (2008)
ÀCIDS	BEH-C18 100 mm x 2.1 mm i.d., 1.7 µm	UHPLC-ESI-MS (TOF)	Mirivel et al. (2009)
Azaarenes	Gemini C18 250 mm x 2 mm i.d., 5 µm	HPLC-APPI-MS/MS (QqQ)	Lintelmann et al. (2010)
ÀCIDS	DB-5 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm	GC-EI-MS (IT)	Pietrogrande et al. (2010)
FRAG SINT	Zebron ZB-50 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm	GC-EI-MS	Ramírez et al. (2010)
ALCANS, PAH, oxi-PAH, HOP, OHs, SAC, AS, ÀCIDS, PO-PIN	TRB-5 MS 60m x 0.25mm; 0.25 µm	GC-EI-MS (Q)	Alves et al. (2011)
ALCANS, PAH, oxi-PAH, ÀCIDS, AS,	BPX5, 25 m x 0.22 mm, 0.25 µm	GC-TOFMS	Pietrogrande i Bacco (2011)
ÀCIDS, SAC, AS	DB-5 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm	GC-EI-MS (IT)	Pietrogrande i Bacco (2011)
PAH, oxi-PAH	PAH: Supelcosil C18 250 mm x 4.6 mm, 5 µm oxi-PAH: Eclipse XDB C-18 150 mm x 4.6 mm, 5 µm	HPLC-FLD	Barrado et al. (2012)
PAH, oxi-PAH, N-PAH	DB-5 MS 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm	GC-EI/NICI-MS	Cochran et al. (2012)
Aromàtics nitrogenats	Atlantis T3 150mm x 3/2.1mm; 3µm	HPLC-ESI-MS/MS (QqQ-LIT)	Kitanovski et al. (2012)
FRAG SINT	Rtx-PCB 60m x 0.25mm, 0.25 µm	GC-EI-MS	Mercier et al. (2012)
PAH	HP-5 MS 60m x 0.25mm, 0.25 µm	GC-EI-MS	Reche et al. (2012a)
PAH, HOP, ÀCIDS, AS, PO-PIN, PO-ISO	HP-5 MS 60m x 0.25mm, 0.25 µm	GC-EI-MS	Alier et al. (2013)
Oxi-PAH	Nucleosil 120-7C6H5 (150 x 3mm; 3µm) DB-5 MS 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm	HPLC-APCI-MS (Q) GC-EI-MS	O'Connell et al. (2013)
PAH, HOP	PAH: Rtx-5 30m x 0.32mm, 1 µm HOP: HP-5 MS 30m x 0.25mm, 0.25 µm	GC-EI-MS	Křímal et al. (2013)
AS	DB-5 MS 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm	GC-MS (Q)	Cordell et al. (2014)
ÀCIDS	BPX5, 50 m x 0.32 mm, 1 µm	GC-FID GC-EI-MS	Shannigrahi et al. (2014)
ALCANS, PAH, oxi-PAH, HOP, ÀCIDS	HP-5 MS 60m x 0.25mm, 0.25 µm	GC-EI-MS	van Drooge i Grimalt (2015)

Aquest treball de tesi doctoral està centrat en el projecte AERTRANS que té com objectiu conèixer la composició orgànica dels aerosols urbans menors d'una micra, les seves fonts i processos de transformació. Els aerosols d'aquesta mida són els que

entren més endins en el sistema pulmonar humà. A les ciutats és on es troben les emissions més altes d'aquests aerosols pel trànsit i una quantitat major de persones que els respiren. Són el lloc on és més important i urgent fer progressos en la comprensió de la composició d'aquestes partícules.

A més, un estratègic mostreig tant a nivell de carrer (a prop de les fonts emissores) com en altura a més de 40 m d'altura (a una zona més dispersa i a l'abast de masses d'aire regional i de les transformacions secundàries) en la mateixa ciutat ens dóna una visió més completa dels perfils de la composició orgànica. Barcelona i Madrid són exemples de contaminació urbana amb una gran influència del trànsit vehicular. La formació i la composició dels aerosols secundaris, les condicions meteorològiques de cada ciutat, el clima humit i el sistema de brises a Barcelona i el clima continental i més sec a Madrid són factors importants a tenir en compte en aquest estudi.

El projecte esta orientat a determinar els principals components orgànics dels aerosols primaris i secundaris a la fracció PM<sub>1</sub> per GC-MS. En aquests punts seleccionats s'estudiaran la variabilitat estacional i setmanal de la composició química orgànica dels aerosols i les seves fonts i també la identificació de productes polars generats per oxidació secundària de molècules orgàniques a l'atmosfera.

Aquests experiments ens ofereixen dades amb les quals podem distingir les fonts d'emissió, els compostos provinents de reaccions secundàries i els factors que intervenen en la composició química dels aerosols. El coneixement incomplet de la composició orgànica del material particulat < 1 µm fa necessari el desenvolupament de mètodes analítics que permetin l'estudi d'un ampli ventall de compostos orgànics en l'aerosol urbà. També fa necessari l'aplicació pràctica d'aquests mètodes a l'estudi de mostres d'aerosol de zones amb contribucions de trànsit importants.



## **Capítol 2: Objectius**

---



El present treball d'investigació s'ha portat a terme en el marc del projecte nacional AERTRANS (CTQ2009-14777-C02-01) dedicat a l'estudi de la composició orgànica del material particulat submicrònic en zones urbanes per tal d'entendre quins processos transformen els contaminants orgànics en aquestes zones. Concretament, el treball realitzat en aquesta memòria de Tesi se centra en l'estudi dels compostos orgànics presents a les partícules atmosfèriques submicròniques ( $PM_1$ ) de dues ciutats grans de la Península Ibèrica.

## **2.1 Objectius generals i específics**

L'objectiu general d'aquesta Tesi és contribuir al coneixement de la composició química orgànica del aerosol submicrònic i la seva distribució estacional i geogràfica a través de l'estudi de  $PM_1$  a dues ciutats amb una contaminació important pel trànsit. També interessa conèixer quins són els processos específics de transformació dels contaminants en les condicions ambientals de cada ciutat. Per arribar a aquesta fita, s'han desenvolupat i aplicat metodologies analítiques per a l'estudi dels compostos orgànics en atmosferes urbanes, i s'ha aprofitat l'ús d'eines estadístiques per proporcionar un coneixement millor del comportament dels compostos i de les seves fonts d'emissió.

Dins d'aquest objectiu general s'inclouen els objectius específics següents:

- Desenvolupament d'un mètode analític per identificar i determinar la concentració d'un grup ampli de compostos semi-volàtils i no volàtils en mostres de material particulat ( $PM_1$ ) recollides en períodes càlids i fredes a Madrid i Barcelona. Aquest mètode inclou els procediments d'extracció, purificació i derivatització de les mostres i l'anàlisi amb GC/MS.
- Disseny i presa de mostres de  $PM_1$  a diferents estacions, càlides i fredes, a dues ciutats de la Península Iberica: Madrid i Barcelona, per tal d'estudiar la composició orgànica dels aerosols urbans en diferents condicions atmosfèriques i climàtiques.
- Estudi de les transformacions secundàries i la seva contribució a la composició orgànica del material particulat submicrònic mitjançant l'anàlisi de mostres agafades a diferent altitud.
- Aplicació de mètodes quimiomètrics com la Resolució Multivariant de Corbes per Mínims Quadrats Alternats (MCR-ALS) en l'anàlisi de dades dels nivells

dels compostos orgànics i en l'estudi de la distribució de fonts de contaminació a Madrid i Barcelona.

## **2.2 Estructura de la Tesi**

La present memòria inclou una introducció sobre la problemàtica ambiental i les característiques del material particulat atmosfèric, seguida de l'enumeració dels objectius de la Tesi. El capítol següent es centra en la descripció de les àrees de mostreig i de la metodologia i les tècniques instrumentals utilitzades. Els resultats es presenten com un compendi de cinc articles publicats en revistes científiques de l'àmbit del medi ambient i química analítica. A continuació, hi ha un capítol dedicat a la discussió conjunta dels principals resultats obtinguts. Per últim, s'inclou una secció breu amb les conclusions més importants, seguida de la bibliografia i els annexos.

A continuació es relacionen els articles publicats en el present treball:

### **Article 1.**

M. Fontal, B.L. van Drooge, J.F. López, P. Fernández, J.O. Grimalt; *Broad spectrum analysis of polar and apolar organic compounds in submicron atmospheric particles*, Journal of Chromatography A (2015) 1404:28-38. (DOI: 10.1016/j.chroma.2015.05.042)

### **Article 2.**

M. Fontal, B.L. van Drooge, J.O. Grimalt; *A rapid method for the analysis of methyl dihydrojasmonate and galaxolide in indoor and outdoor air particulate matter*, Journal of Chromatography A (2016) 1447:135-140 (DOI: 10.1016/j.chroma.2016.04.028)

### **Article 3.**

B.L. van Drooge, M. Fontal, N. Bravo, P. Fernández, M.A. Fernández, J. Muñoz-Arnanz, B. Jiménez, J.O. Grimalt; *Seasonal and spatial variation of organic tracers for biomass burning in PM1 aerosols from highly insolated urban areas*, Environmental Science and Pollution Research (2014) 21:11661-11670. (DOI: 10.1007/s11356-014-2545-0)

**Article 4.**

B.L. van Drooge, M. Sicard, A. Stohl, M. Fontal, N. Bravo, A. Muñoz, D. Lange, P. Fernández, J.O. Grimalt; *Detection and simulation of wildfire smoke impacting in a Mediterranean urban atmosphere*, Atmospheric Pollution Research (2016) 7:494-502 (DOI: 10.1016/j.apr.2015.12.003.)

**Article 5.**

M. Fontal, B.L. van Drooge, N. Bravo, P. Fernández, M.A. Fernández, J. Muñoz-Arnanz, B. Jiménez, J.O. Grimalt; *Molecular organic tracer analysis in PM<sub>1</sub> in high-insolation developed world cities*. Enviat a la revista Environmental Science & Technology.



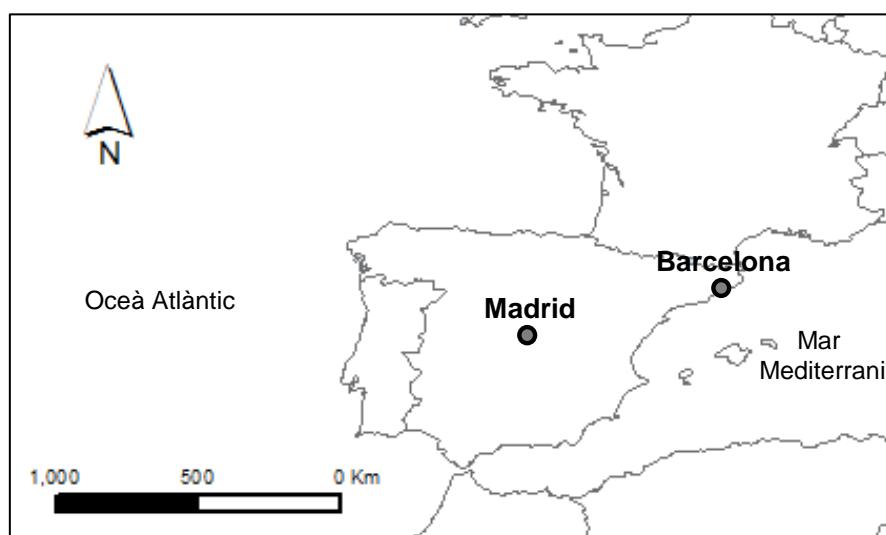
## **Capítol 3: Resultats**

---



### 3.1 Àrees d'estudi: Madrid i Barcelona

Madrid i Barcelona són les ciutats seleccionades per a l'estudi de la composició orgànica de les partícules fines PM<sub>1</sub> de l'aerosol atmosfèric. Aquestes ciutats són exemples de dues zones urbanes situades a la regió mediterrània amb contaminació deguda principalment a les emissions del trànsit (Figura 3.1). La regió mediterrània es caracteritza per una alta radiació solar que afavoreix reaccions fotoquímiques i, per tant la formació d'aerosols secundaris. Altres característiques del clima mediterrani són hiverns suaus, estius càlids i pluges escasses, concentrades sobretot a la tardor i l'hivern.



**Figura 3.1. Localització de les dues ciutats seleccionades en aquest estudi.**

La ciutat de Madrid (MRD) es troba situada a la zona central de la Península Ibèrica (Figura 3.1), a una altitud mitjana de 667 m sobre el nivell del mar, concretament al subaltriplà sud de l'Altiplà Central. Madrid és la tercera ciutat més poblada d'Europa amb una població de 3,1 milions d'habitants (Taula 3.1), darrere de Berlín i Londres. A més a més, la seva àrea metropolitana inclou uns 6 milions d'habitants i està delimitada per la *Sierra de Guadarrama* al nord-oest i per terreny muntanyós al nord-est i est.

Barcelona (BCN) està situada a la conca mediterrània, en un escenari meteorològic peculiar del nord-est de la Península Ibèrica (Figura 3.1). Aquesta regió es caracteritza per una topografia abrupta, amb muntanyes d'uns 400-500 m per sobre el nivell de la mar, en paral·lel a la línia de costa (NE-SO) i els rius Besòs i Llobregat que fan de frontera nord i sud, respectivament. Aquestes fronteres naturals eviten unes condicions

### **Capítol 3: Resultats**

---

continental més severes típiques del interior de Catalunya. La ciutat de Barcelona té una població aproximada de 1,6 milions d'habitants (Taula 3.1), és la segona ciutat més poblada a l'Estat Espanyol. Es troba entre les 15 ciutats més poblades de la Unió Europea. L'àrea metropolitana de Barcelona està molt poblada amb més de 6 milions d'habitants, densament industrialitzada i amb un trànsit molt dens. Madrid té una superfície molt superior a la de Barcelona, en canvi aquesta ciutat té una densitat de població tres vegades superior a la de Madrid (Taula 3.1).

**Taula 3.1. Dades relacionades amb la població de Madrid i Barcelona** (<sup>1</sup>Institut d'Estadística de Catalunya, 2015 (Generalitat de Catalunya) ; <sup>2</sup>Instituto Nacional de Estadística, 2015).

Ciutat	Població	Superficie (Km <sup>2</sup> )	Densitat (Hab/Km <sup>2</sup> )
Barcelona	1.604.555 <sup>1</sup>	101,4	15.8
Madrid	3.141.991 <sup>2</sup>	604,4	5.2

El clima de Madrid és mediterrani continental (continental sec) influït en gran proporció per les condicions urbanes. Els hiverns són freds, amb temperatures inferiors als 4-5°C, gelades freqüents i nevades ocasionals. Els estius són calorosos amb mitjanes properes als 24°C el juliol i l'agost, i amb màximes ocasionals que arriben als 35°C. La seva amplitud tèrmica anual és alta com a conseqüència de la seva altitud i llunyania del mar. Les precipitacions són mínimes a l'estiu, amb quatre mesos secs, del juny al setembre (AEMET). La geografia de Madrid sembla tenir un paper clau en l'entrada de material particulat atmosfèric extern a la ciutat. La generació de pols pels processos de resuspensió i el transport es veu afavorida per l'escalfament del sòl i la forta convecció tèrmica que, entre altres factors com ara l'aridesa i les precipitacions baixes, són comuns al centre de la Península Ibèrica a finals de primavera i durant l'estiu.

Barcelona té un clima mediterrani amb humitat alta, règim de brises i amb característiques d'un microclima urbà. Els hiverns són curts, frescos i relativament humits i la majoria dels anys no arriba a glaçar. Els estius són relativament secs, llargs i càlids. Al juliol i a l'agost les temperatures màximes diàries no acostumen a superar els 30 °C degut a l'entrada de vent de mar cap a terra. S'aprecien dos màxims de precipitació: la tardor (el més acusat) i la primavera (màxim secundari) (AEMET). Aquesta situació meteorològica desfavoreix les adveccions de masses d'aire, però la topografia de la costa de la Mediterrània occidental, conjuntament amb el típic cel clar i

les condicions relativament temperades, pot activar circulacions locals del vent, de manera que la contaminació de les zones urbanes i industrials es trasllada cap a entorns regionals de fons; tanmateix molt sovint aquesta meteorologia també causa registres de contaminació per partícules molt altes a la ciutat. L'escalfament diferencial entre el mar i la terra comporta la brisa de mar que genera un flux terra en dins durant el dia (brisa diürna) i un flux menys fort cap al mar a la nit (brisa nocturna). Aquests fluxos coincideixen amb l'orientació que generen les muntanyes. Aquesta dinàmica està més afavorida sota condicions sinòptiques dèbils des de la primavera fins la tardor (Soriano et al., 2001; Pérez et al., 2004).

Tots aquests factors donen lloc a un escenari amb una fenomenologia complexa amb grans emissions antropogèniques i naturals d'aerosols i una taxa de formació alta d'aerosols secundaris. Per altra banda, la transformació i la interacció dels aerosols i gasos contaminants afavoreixen l'acumulació de contaminants de forma local a la ciutat. L'evolució diària dels nivells de PM està regulada per la circulació del sistema de brises i per tant, la dinàmica de l'atmosfera té una gran influència en la qualitat de l'aire de Barcelona (Millán et al., 1997; Toll i Baldasano, 2000).

Una altra font natural de partícules que s'ha de tenir en compte a la Península Ibèrica és el transport de pols del Sàhara. Aquest és més freqüent a l'estiu, encara que també pot tenir lloc en altres estacions. Aquest transport afecta significativament als nivells de partícules en una gran part de la Península Ibèrica, sobretot de partícules més grans ( $PM_{10}$ ) (Artíñano et al., 2004; Pérez et al., 2008; Querol et al., 2009).

En ambdues ciutats, ha augmentat en els últims anys la fracció dels vehicles dièsel, representant més del 50% de la flota de vehicles a Madrid en alguns períodes (Plaza et al., 2011). A la Taula 3.2 s'observa les dades de matriculació a Madrid i Barcelona on es veu la mateixa tendència; es matriculen més vehicles dièsel que de gasolina, principalment els vehicles com els turismes, furgonetes, camions, autobusos i tractors industrials. En canvi, les motocicletes i ciclomotors es comercialitzen majoritàriament amb motor de benzina. Només en el cas dels turismes, sembla que durant l'any 2015 es comencen a igualar les matriculacions dièsel i benzina, encara que la matriculació de turismes dièsel segueix sent superior.

### Capítol 3: Resultats

**Taula 3.2. Matriculacions de vehicles a la ciutat de Barcelona (BCN) i Madrid (MRD) segons el tipus de combustible entre el període de 2011 i 2015 (\*dades provisionals, Direcció general de tràfic i l'Institut Nacional d'Estadística).**

Tipus de vehicle	Ciutat	Carburant	2011	2012	2013	2014	2015*
Turismes	BCN	Dièsel	11036	10544	12253	12094	12418
		Gasolina	8083	7136	7306	8449	10955
	MRD	Dièsel	30107	26364	27696	31270	32144
		Gasolina	16019	14433	15261	17930	24344
Motocicletes	BCN	Dièsel	-	1	-	-	2
		Gasolina	11349	9961	9806	10306	11996
	MRD	Dièsel	3	1	-	17	17
		Gasolina	8296	7317	6923	7931	9266
Furgonetes	BCN	Dièsel	1260	1039	1152	1452	1963
		Gasolina	90	104	69	90	81
	MRD	Dièsel	2937	2445	2333	2574	3428
		Gasolina	191	195	118	143	145
Ciclomotors	BCN	Dièsel	17	10	11	13	11
		Gasolina	1140	1289	768	691	764
	MRD	Dièsel	31	19	13	28	46
		Gasolina	855	567	763	820	879
Camions < 3500Kg	BCN	Dièsel	791	654	490	667	693
		Gasolina	23	4	12	11	18
	MRD	Dièsel	1490	1000	885	1102	1196
		Gasolina	12	13	-	2	1
Camions > 3500Kg	BCN	Dièsel	116	60	82	93	144
		Gasolina	2	-	-	-	1
	MRD	Dièsel	380	212	185	184	286
		Gasolina	-	6	-	-	-
Autobusos	BCN	Dièsel	27	49	80	40	114
		Gasolina	-	-	-	-	-
	MRD	Dièsel	325	157	179	117	163
		Gasolina	10	5	22	16	27
Tractors industrials	BCN	Dièsel	59	69	98	112	161
		Gasolina	1	1	-	-	-
	MRD	Dièsel	148	100	268	250	276
		Gasolina	-	-	-	-	-

El predomini de vehicles dièsel té molta importància en relació a la contaminació atmosfèrica perquè emeten més partícules fines i UFP que els vehicles de motor de benzina. A més, el trànsit no només emet partícules relacionades amb els processos de combustió, sinó que també pot provocar la resuspensió de la pols depositada a les

zones de trànsit, de partícules provinents del desgast mecànic, de la erosió del paviment i de la degradació dels pneumàtics i dels frens (Pey et al., 2009). Un tret diferenciador entre les dues ciutats escollides és la arquitectura urbana característica de Barcelona, amb blocs quadrats i carrers estrets, que redueix la dispersió de contaminants. Aquest fet juntament amb l'elevada densitat de vehicles de Barcelona, la més alta d'Europa amb aproximadament 5800 vehicles per Km<sup>2</sup> (Ajuntament de Barcelona, 2012), fa que les zones urbanes de fons de Barcelona estiguin molt més afectades per les emissions dels vehicles que a Madrid.

Les emissions de fons regional/urbà i la nucleació fotoquímica induïda poden ser altres fonts importants de material particulat a l'atmosfera. Diversos factors com la insolació alta, la velocitat del vent, la humitat relativa baixa, el SO<sub>2</sub> disponible i l'àrea superficial de les partícules pre-existents són trets comuns que afavoreixen la formació de partícules noves (Kulmala i Kerminen, 2008). Aquesta està més afavorida a les ciutats del sud que a les del nord d'Europa (Reche et al., 2011).

Hi han altres fonts que també contribueixen significativament a les emissions relacionades amb els processos de combustió a l'àrea urbana, com ara les instal·lacions de calefacció residencial i comercial (gas natural, combustible fòssil, i algunes calderes de carbó, sobretot a Madrid) o les emissions durant el procés de cuinar. Aquestes fonts de partícules poden contribuir significativament de forma local als aerosols atmosfèrics que representen però una fracció petita de les emissions globals en les àrees d'estudi.

Ambdues ciutats compten amb una xarxa de vigilància de la qualitat de l'aire, que depèn de l'ajuntament en el cas de Madrid (Sistema Integral de la Qualitat de l'Aire) i de la Generalitat de Catalunya (Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica – XVPCA) a Barcelona. Aquests sistemes de control disposen d'estacions diferents on es mesuren la concentració dels contaminants atmosfèrics principals. Els organismes gestors d'aquests sistemes també generen prediccions a curt termini i s'encarreguen de difondre la informació a la població.

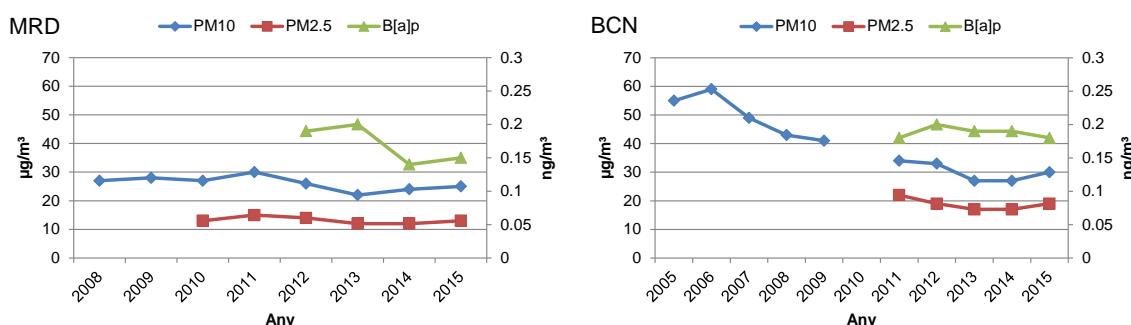
Madrid disposa d'una xarxa de vigilància de la contaminació atmosfèrica formada per 24 estacions remotes automàtiques que estan equipades amb els analitzadors necessaris per mesurar tant els nivells de gasos com de partícules. A part, la Comunitat de Madrid disposa d'altres punts de vigilància de qualitat de l'aire als entorns d'aquesta ciutat. A Catalunya, la XVPCA divideix el territori en les denominades zones de qualitat de l'aire (ZQA). Aquestes estan repartides per la ciutat

## Capítol 3: Resultats

(13 estacions de mesura de la qualitat de l'aire), a part dels altres punts de vigilància d'altres ciutats que es troben a la mateixa ZQA.

Les xarxes de vigilància de les dues ciutats ens proporcionen dades útils de la qualitat de l'aire. Aquestes dades són molt interessants en el moment de comparar les mesures pròpies amb les mesures de la resta d'estacions del sistema de qualitat de l'aire de cada ciutat. A Barcelona, s'ha escollit una estació situada al carrer Urgell cantonada Avinguda Roma, anomenada Eixample. En el cas de Madrid corresponen a la estació denominada la *Casa Árabe* o *Escuelas Aguirre* (entre C/ Alcalá i C/ O'Donell).

A la Figura 3.2 s'observen les tendències de les mitjanes anuals dels últims anys en les dues estacions esmentades anteriorment. Des que es mesura el B[a]p a Madrid, s'observa un descens petit de la seva concentració mitjana anual. En el cas de Barcelona el nivell és similar en els últims anys. Tant a Madrid com a Barcelona, les concentracions de PM mostren que aproximadament la meitat del PM<sub>10</sub> està constituït per partícules fines de PM<sub>2.5</sub>.



**Figura 3.2. Evolució anual dels nivells de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i B[a]p a Madrid (estació de vigilància *Escuelas Aguirre*) i a Barcelona (estació de vigilància del Eixample). L'eix vertical de la dreta indica els nivells per al B[a]p.**

### 3.2 Presa de mostra de PM<sub>1</sub>

La presa de mostres de PM<sub>1</sub> es va portar a terme simultàniament a nivell de carrer i al terrat d'un edifici tant a Madrid com a Barcelona. La localització dels punts de mostreig així com els períodes de presa de mostra a les dues ciutats s'indiquen a la Taula 3.3.

Es van utilitzar dos equips de mostreig d'alt volum Digitel DHA-80 (Digitel Elektronic Ag, Suïssa) equipats amb filtres de quars de 150 mm de diàmetre (model

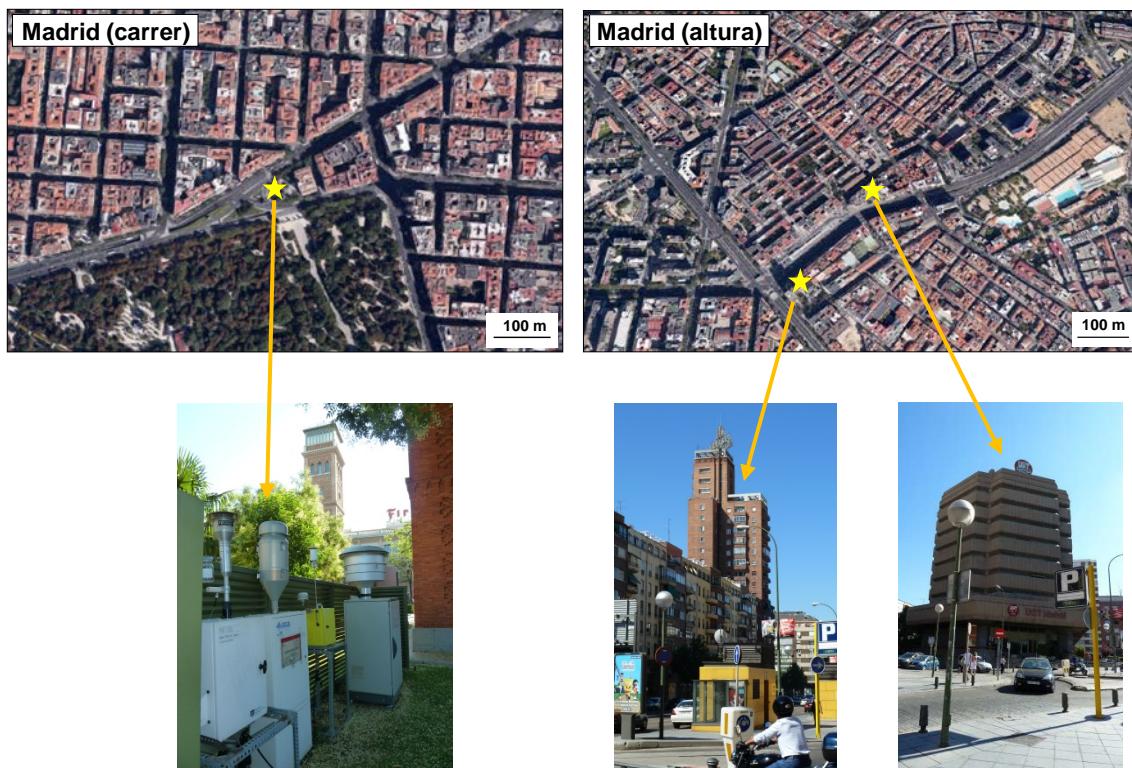
2500QAT-UP Pallflex, Pall Corporation) (Figura 3.3). Aquest és un equipament molt típic en el mostreig de material particulat atmosfèric. El flux al qual treballava l'equip era  $30\text{m}^3/\text{h}$  amb una resolució temporal de 12 hores de dia i 12 hores de nit, per tant cada mostra equival aproximadament a uns  $370\text{ m}^3$  d'aire.



**Figura 3.3. Captador d'alt volum Digitel DHA-80 per a la determinació de  $\text{PM}_1$ .**

Els equips de mostreig disposen d'un capçal de tall ( $\text{PM}_1$ ) pel que entra l'aire per efecte d'aspiració d'una bomba. Aquest aire lliure de partícules de diàmetre superior a  $1\text{ }\mu\text{m}$  travessa el filtre a través del capçal, que compleix amb la norma EN-12341, i és expulsat per l'extrem oposat del equip, tot quedant retingudes les partícules de diàmetre seleccionat sobre el filtre. Els equips compten amb un sensor per a la mesura del cabal d'aspiració i un comptador del volum total aspirat en un cicle de mostreig. Es pot operar de forma manual o bé programant la durada del cicle de mostreig i el canvi de filtre automàticament. El porta-filtres té un diàmetre de 150 mm i el cabal pot ser programat entre 10 i  $50\text{ m}^3/\text{h}$ .

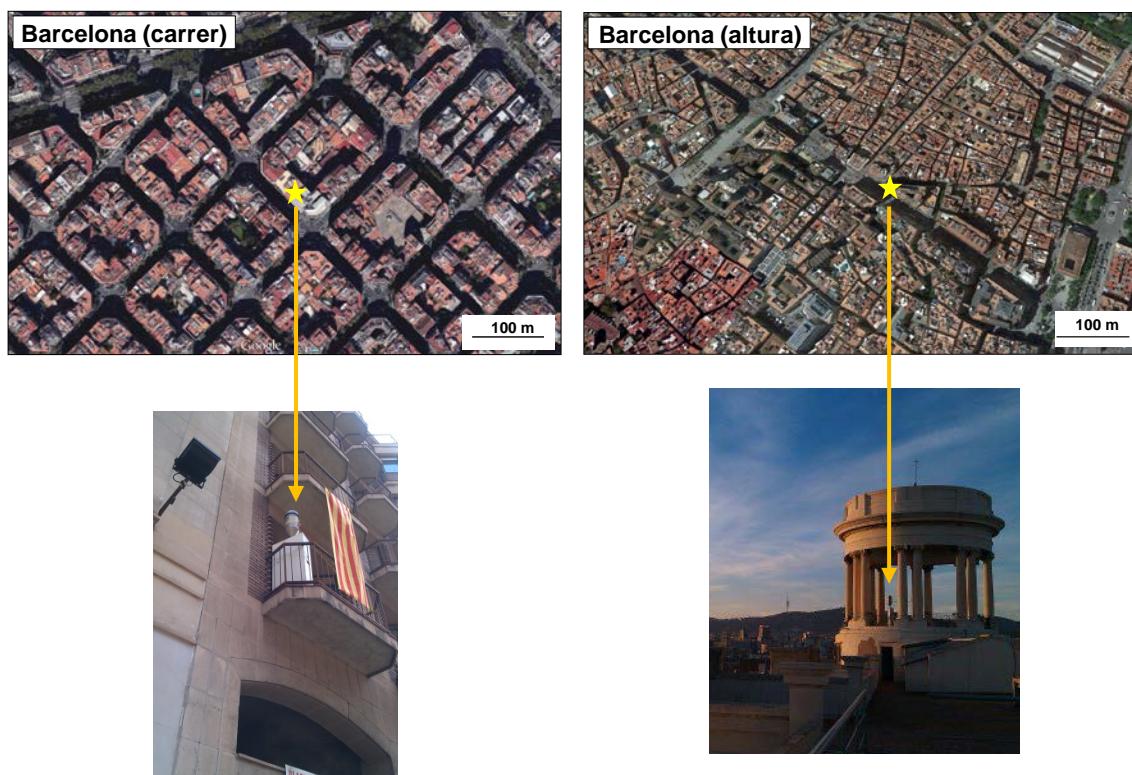
La primera ciutat que es va mostrejar va ser Madrid entre 2010 i 2012, tant a nivell de carrer com a una altitud de 50 m aproximadament, i en períodes càlids i freds (Taula 3.3). Els punts de mostreig seleccionats es localitzaven als jardins de la Casa Árabe (nivell de carrer, tipus urbà amb trànsit) i al terrat de la Torre Iberia. Posteriorment, l'equip d'aquesta Torre es va traslladar a l'edifici de l'UGT de Madrid situat al mateix carrer (Figura 3.4).



**Figura 3.4.** Localització dels punts de mostreig a Madrid a nivell de carrer (**Casa Àrabe**) i en altura (**Torre Iberia i Edifici UGT**).

La presa de mostra a Barcelona es va realitzar durant el 2012. Els punts de mostreig estaven localitzats al carrer Balmes per recollir aerosol a nivell de carrer (tipus urbà amb trànsit intens) i l'altre a l'edifici de CCOO situat a la Via Laietana (Taula 3.3). En el cas del carrer Balmes, l'equip es va situar al balcó del primer pis per motius de seguretat (Figura 3.5). Tant a Madrid com a Barcelona, les mostres a nivell de carrer es classifiquen com aerosol urbà.

La massa del material particulat depositat sobre el filtre es determina per anàlisi gravimètric amb una balança analítica. Els filters es pesen abans i després del mostreig, sota unes condicions de temperatura i humitat relativa estables (temperatura entre 20-23°C i humitat relativa 40-45% durant almenys 24 hores). Aquest filters es guarden individualment en sobre embolicats amb fulls d'alumini. A partir de la determinació gravimètrica i del volum de mostreig es determina la concentració de PM<sub>1</sub>. Una vegada determinat aquest paràmetre, es realitza l'anàlisi química del material recollit al filtre.



**Figura 3.5.** Localització dels punts de mostreig a Barcelona a nivell de carrer i en altura.

**Taula 3.3.** Taula de la situació i dades dels mostreigs a Madrid i Barcelona.

Ciutat	Nivell	Adreça	Ubicació	Període de mostreig
Madrid	Carrer	Carrer O'Donnell, 1	40° 25' 17.144" N 3° 40' 54.793" O	23/08/2010 - 30/08/2010; 01/09/2010 - 08/09/2010; 03/10/2010 - 17/10/2010; 17/02/2011 - 28/02/2011; 03/03/2011 - 06/03/2011; 19/07/2011 - 27/07/2011
	Terrat	Avinguda d'Amèrica, 2	40° 26' 14.672" N 3° 40' 36.930" O	
	Terrat	Avinguda d'Amèrica, 25	40° 26' 21.012" N 3° 40' 29.229" O	
Barcelona	Carrer	Carrer Balmes, 138	41° 23' 37.576" N 2° 9' 24.847" E	18/07/2012 - 27/07/2012; 06/09/2012 - 17/09/2012; 12/12/2012 - 21/12/2012
	Terrat	Via Laietana, 16	41° 23' 1.27" N 2° 10' 45.638" E	

### 3.3 Anàlisi química de PM<sub>1</sub> de Madrid i Barcelona

D'acord amb els mètodes d'extracció i anàlisi i la disponibilitat dels diferents equips (GC-MS, ASE, aparell Soxhlet, HPLC-UV/Vis) es posà en marxa l'estudi de la matèria

### **Capítol 3: Resultats**

---

orgànica a nivell molecular dels aerosols atmosfèrics. Al principi, les mostres es van començar a analitzar per extracció amb Soxhlet i després es va desenvolupar i optimitzar un mètode d'extracció amb PLE.

El desenvolupament d'un nou mètode d'extracció es féu amb un equip de PLE, denominat comercialment ASE 150 (Dionex Corporation) (Figura 3.6). Aquest sistema disposa d'una cel·la d'extracció formada per un tub i dos taps, on es deposita la mostra, en els extrems de la cel·la es recomana utilitzar filtres de fibra de vidre (en el nostre cas) per evitar obturacions possibles del sistema. En la majoria dels casos es pot utilitzar el mateix dissolvent que s'usa amb Soxhlet. Els resultats obtinguts amb extracció ASE es compararen amb els de Soxhlet per estudiar l'eficàcia del mètode nou.



**Figura 3.6. L'equip ASE 150 a l'esquerre i el muntatge per a l'aparell Soxhlet a la dreta.**

El procés d'extracció per PLE s'inicia amb l'escalfament de la cel·la per assegurar que la mostra i la cel·la estan en equilibri tèrmic (pas opcional). A continuació, el sistema omple la cel·la d'extracció amb el dissolvent fins aconseguir una pressió estable de 1500 psi (10.35 MPa). Aquestes condicions de pressió i temperatura es mantenen durant un temps concret durant el qual té lloc la denominada extracció estàtica. Passat aquest temps, el dissolvent s'arrossega fins al vial de recol·lecció i s'esbandeix amb dissolvent nou. La quantitat de dissolvent nou que es fa passar pot variar entre un 50% fins a un 100% del volum de la cel·la. Aquest cicle es repeteix el nombre de vegades estipulat en el programa escollit. Finalment, el sistema es purga amb nitrogen per eliminar el dissolvent sobrant des de la cel·la fins al vial de recol·lecció. L'extracció estàtica i l'esbandida pot repetir-se múltiples vegades per aconseguir una extracció adequada. En aquest sistema es poden variar els dissolvents i la temperatura per aconseguir extraccions de compostos orgànics amb diferents polaritats.

Un cop obtingut l'extracte en un vial, es fa una filtració per evitar les partícules en suspensió (Figura 3.7). Per a aquest pas, s'ha utilitzat una xeringa de vidre amb un filtre de fibra de vidre en un porta-filtres d'acer inoxidable, per evitar així possibles contaminacions de materials de plàstic. L'extracte es rotaevapora a pressió baixa fins a 1-2 ml. A continuació, el líquid es traspassa a un vial per concentrar-lo fins a 1 ml (Figura 3.7). Aquest extracte es divideix en diferents alíquotes per realitzar l'anàlisi de compostos polars o el fraccionament per a una posterior anàlisi de compostos no polars i moderadament polars.



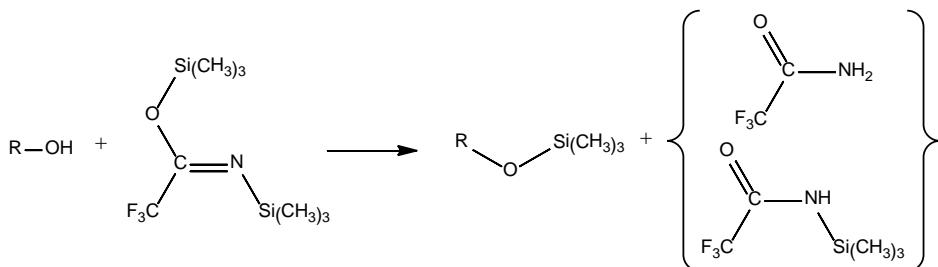
**Figura 3.7. Etapes de filtració (esquerre) i concentració al vial per evaporació sota flux de nitrogen (dreta).**

Per facilitar l'anàlisi i la identificació dels components orgànics apolars i moderadament polars a nivell traça, els extractes se sotmeten a un fraccionament per cromatografia de líquids d'alta resolució en fase normal (NP-HPLC). Aquest procediment permet obtenir fraccions que contenen famílies de compostos diferents en base a la seva polaritat, de menys polar a més polar, com ara: alcans, PAH, compostos carbonílics, alcohols i àcids carboxílics. El fraccionament per HPLC es va realitzar en un equip Agilent 1200 Series (Agilent, USA) que es mostra a la Figura 3.8, equipat amb un desgasificador de buit, una bomba quaternària, un injector automàtic amb un *loop* de 100  $\mu\text{l}$ , una columna de silicagel de fase normal, un compartiment termostatitzat per a la columna, un detector DAD (*Diode Array Detector*) i un col·lector de fraccions automàtic. Les condicions cromatogràfiques utilitzades inclouen un gradient binari amb tres dissolvents (H<sub>x</sub>, DCM i MeOH).



**Figura 3.8.** L'equip de HPLC utilitzat per fraccionar els extractes.

Per determinar els compostos polars en GC-MS cal canviar les seves propietats químiques mitjançant una reacció de derivatització. Com a derivatitzant es va utilitzar el reactiu BSTFA, molt versàtil i molt utilitzat per reemplaçar els hidrògens actius dels compostos polars per un grup trimetilsilil (TMS), que, en general, és més estable tèrmicament, menys polar i més volàtil que el compost sense derivatitzar. Un factor important en el procés de derivatització a tenir en compte és mantenir la reacció en condicions anhidres perquè es produeixi amb èxit. També s'afegeix TMCS i piridina que actuen com a catalitzadors per compostos que reaccionen lentament o amb impediment estèric. La siliació és la derivatització més emprada per procediments d'anàlisi amb GC. En la figura següent es mostra la reacció d'una molècula genèrica amb un grup –OH que reacciona amb el BSTFA (Figura 3.9).



**Figura 3.9.** Esquema de la reacció d'un compost amb hidrogen actiu i l'agent derivatitzant BSTFA.

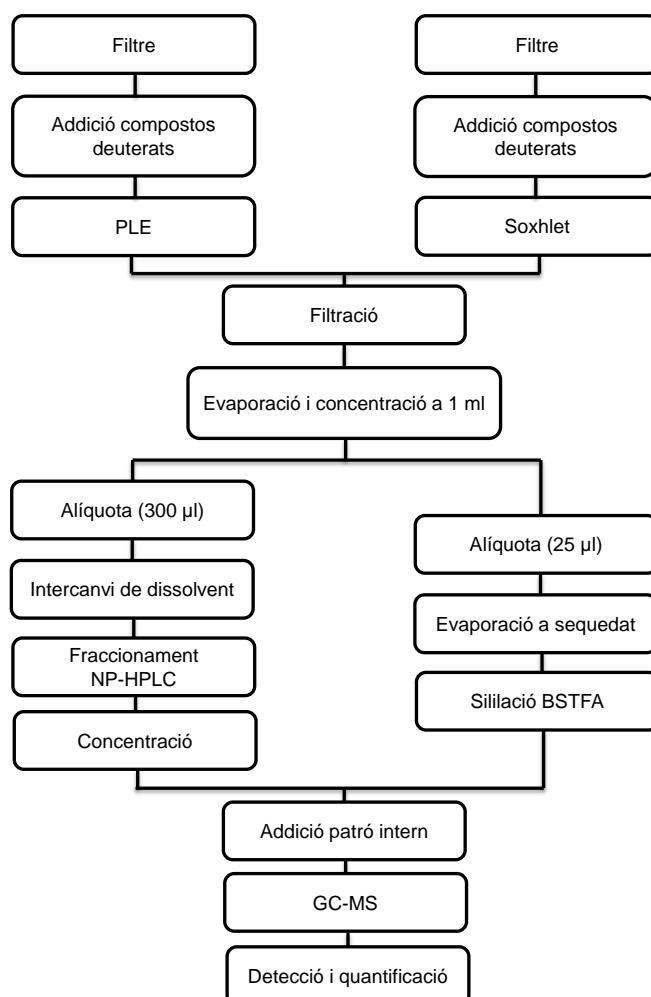
Un cop s'ha portat a terme la reacció, s'afegeix el patró intern i s'injecta al GC-MS (Figura 3.10). Aquesta és una tècnica amb límits de detecció baixos, i per tant és adient per estudiar els compostos a nivell traça. Addicionalment, la utilització de columnes capil·lars permet la connexió directa al MS. La volatilització necessària de la mostra en aquesta tècnica instrumental fa que sigui aplicable a molècules volàtils amb un pes molecular inferior a 1000 i que no es degradin tèrmicament. La GC/MS és una

de les tècniques més potents per separar, identificar i quantificar un gran nombre de compostos orgànics presents als aerosols.



**Figura 3.10. L'equip de cromatografia de gasos acoblat a un espectròmetre de masses.**

Com a resum, a continuació es mostra un esquema de l'anàlisi de mostres d'aerosol que s'ha desenvolupat en aquest treball per estudiar els compostos orgànics d'ambdues ciutats de la Península Ibèrica (Figura 3.11).



**Figura 3.11. Esquema de l'anàlisi dels filtres d'aerosol.**

## Capítol 3: Resultats

En aquest treball, s'aconsegueix la caracterització de partícules submicròniques a nivell molecular amb l'ús de tècniques adequades com la GC/MS. Els pics dels cromatogrames s'identifiquen comparant el temps de retenció de la mostra i patró, i en el cas de no haver-hi patró, comparant l'espectre de masses de la mostra amb la biblioteca d'espectres de masses.

A tall d'exemple es mostren dos chromatogrames, el primer correspon a un dia d'estiu a Madrid, en el que destaquen l'àcid màlic i el MBTCA que són abundants en aquesta època de l'any. A l'altre chromatograma es mostra un dia d'hivern, on els traçadors de combustió de biomassa (Lev i el DHA) són més abundants que a l'estiu (Figura 3.12). Per altra banda, l'àcid palmític i esteàric s'observen clarament en els dos chromatogrames.

En el cas dels traçadors de crema de biomassa, durant els períodes freds es pot identificar en el TIC el levoglucosà i els seus isòmers (Figura 3.13).

Altres compostos com els alcans presenten un chromatograma amb una distribució típica d'una família de compostos homòlegs, que s'elueixen per ordre creixent dels seus punts d'ebullició (Figura 3.14).

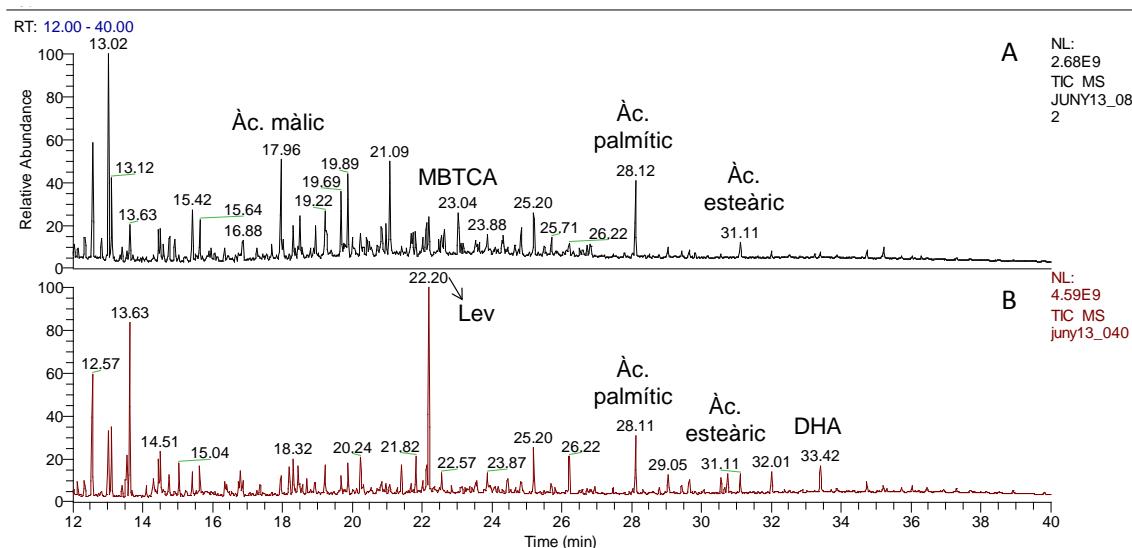
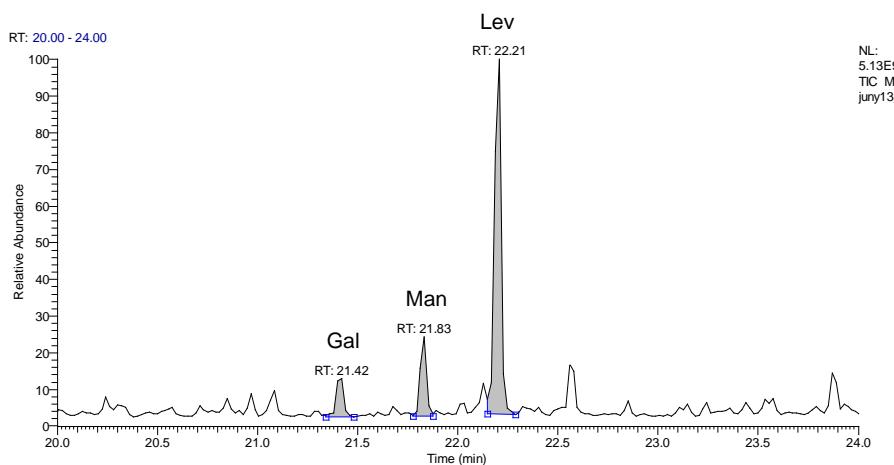
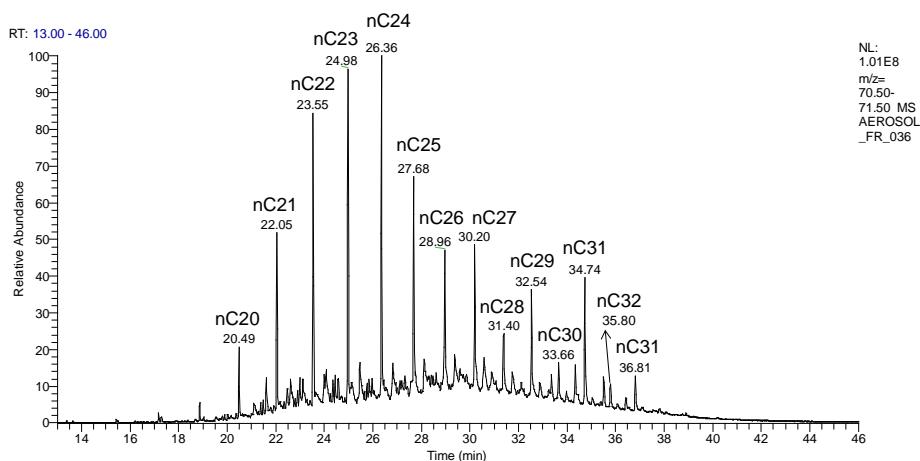


Figura 3.12. Exemples de chromatogrames d'una mostra de Madrid a l'estiu (A) i a l'hivern (B) analitzats per GC/MS, i la identificació d'alguns compostos en el TIC i els temps de retenció.



**Figura 3.13.** Cromatograma d'una mostra de PM<sub>1</sub> recollida a l'hivern on es mostren els traçadors de crema de biomassa: el galactosà, el mannosà i el levoglucosà obtinguts per GC/MS en mode *Fullscan* (TIC).



**Figura 3.14.** Exemple d'un chromatograma de Barcelona de la família del alcans d'una mostra recollida a l'hivern ( $m/z$  71).

### 3.3.1 Exercici interlaboratori

Una selecció de laboratoris d'Europa, en la qual també participà el nostre grup, van formar part d'un exercici interlaboratori per l'anàlisi del Lev i els seus isòmers (Man i Gal) organitzat per INERIS (Paris, França). L'objectiu d'aquest estudi era avaluar la reproductibilitat i repetibilitat analítica assolides pels participants amb el seu propi mètode analític.

La participació en aquest exercici va estar oberta primer a grups europeus participants en el projecte ACTRIS, i després a altres laboratoris europeus. Finalment,

## **Capítol 3: Resultats**

---

es van reunir 13 participants per l'esmentat estudi que es va porta a terme sota les normes de la ISO 5725-1. L'organitzador va verificar que el material objecte de la intercal-libració era suficientment estable i homogeni, tot seguint els criteris d'avaluació de l'Annex B de la norma NF ISO 13528. Tota la informació d'aquest exercici interlaboratori està descrita a l'informe DRC-13-136071-08508B (Verlhac, 2013).

Cada laboratori disposà de tres mesos per al registre, recepció dels materials i lliurament dels resultats per part dels participants. Els laboratoris van rebre dos filtres amb mostra real de concentracions diferents (filtre A i C), un filtre de blanc de camp (filtre B) i un material de referència (SRM, pols sòlida NIST 1649b). El material atmosfèric fou recollit sobre filtres de fibra de quars el desembre del 2012 amb un mostrejador d'alt volum i un flux d'operació de 70 m<sup>3</sup>/h.

L'exercici interlaboratori va incloure l'extracció de tres porcions equivalents de cada filtre (les porcions es pesaren per ajustar els resultats al pes) i del material certificat. La preparació de les solucions patrons, l'anàlisi i el processament de les dades es féu d'acord amb el mètode desenvolupat en cada laboratori. Així, aquesta comparació permet validar el procediment analític sencer fins i tot davant efectes matriu en el cas de l'anàlisi dels filtres. A més a més l'exercici permeté la comparació de les concentracions obtingudes en l'anàlisi del material de referència amb les dades certificades. Els resultats es tractaren estadísticament (ISO 13528, algoritme A) i tota la informació dels grups participants es va recollir de manera confidencial en un informe on es mostra i compara la qualitat de tots els resultats obtinguts.

Els resultats obtinguts pel Departament de Química Ambiental en aquest exercici d'intercal-libració han estat molt satisfactoris. Es descriuen en detall a l'article 3 de la present memòria de tesi.

### **3.4 Relació dels treballs presentats**

Aquesta tesi se centra en l'estudi de la composició química orgànica dels aerosols amb un diàmetre de partícula inferior a 1 µm en zones urbanes. Els compostos orgànics són una part molt important dels aerosols atmosfèrics a la que fins ara s'ha dedicat molt poca atenció. En concret, entre els tipus diferents d'aerosols, les partícules de mida inferior a 1 µm són més perilloses per a la salut perquè poden arribar fins als alvèols pulmonars i passar a la sang, o al cervell a través dels nervis olfactius. Actualment a la UE estan legislat els nivells acceptables de PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> i B[a]p, entre altres components del material atmosfèric, però no els de PM<sub>1</sub> ni molts dels compostos que hi ha en aquesta fracció. Calen més estudis que identifiquin i

quantifiquin els compostos presents en aquesta fracció per poder avaluar la conveniència d'implementar mesures de control.

Madrid i Barcelona s'han seleccionat com a zones d'estudi per les seves semblances i les seves diferències. Ambdues ciutats estan situades a la Península Ibèrica aproximadament a la mateixa latitud, però Barcelona està quasi a nivell de mar i en canvi Madrid es troba a uns 700 m d'altitud. Això proporciona a la segona un grau d'insolació més gran que a la primera. A les dues ciutats les condicions atmosfèriques afavoreixen l'acumulació de contaminants i el trànsit és la font principal de contaminació atmosfèrica. En aquesta tesi s'han publicat diversos articles que mostren els resultats obtinguts. Un d'ells es centra en el desenvolupament de la metodologia analítica utilitzada, descrita a la secció 3.4.1. És important assenyalar que en el cas del MDHJ és la primera vegada que s'estableix un mètode d'anàlisi per detectar la seva presència en el aire ambient. Els resultats relacionats amb els traçadors de crema de biomassa estan descrits en dos publicacions que se inclouen a l'apartat 3.4.2. Un dels treballs mostra els nivells trobats a Madrid i Barcelona (a nivell de carrer i en altura) durant diferents mostreigs, tant en èpoques fredes com càlides, mentre que l'altre es centra en l'ús de aquests traçadors de crema de fusta per a la detecció de l'impacte de les emissions provinents d'un incendi, que va tenir lloc a la regió de l'Empordà el juliol del 2012, sobre la ciutat de Barcelona. Finalment, en l'últim article es mostren els resultats que relacionen processos fotooxidatius dels aerosols amb les condicions climàtiques de cada ciutat, així com les concentracions de les diferents famílies de compostos analitzades.

### **3.4.1 Desenvolupament i optimització de la metodologia analítica per a l'anàlisi dels aerosols atmosfèrics**

A l'article 1 es descriu l'optimització i desenvolupament d'una metodologia analítica enfocada a la caracterització de les mostres d'aerosols PM<sub>1</sub>. El mètode inclou l'extracció amb PLE, el fraccionament de l'extracte per a l'anàlisi de compostos no polars mitjançant NP-HPLC i/o derivatització per els compostos polars, i l'anàlisi dels extractes (fraccions i alíquots derivatitzades) per GC/MS. L'eficàcia i idoneïtat de la metodologia desenvolupada s'avalua per comparació dels resultats obtinguts amb els mètodes tradicionals com l'extracció amb Soxhlet. El mètode desenvolupat en aquesta memòria permet l'anàlisi de compostos orgànics primaris i secundaris presents a l'aerosol submicrònic urbà depositat en filtres de fibra de quars i es desenvolupa amb l'objectiu de determinar un ampli marge de compostos orgànics amb diferents polaritats.

### **Capítol 3: Resultats**

---

L'article 2 descriu la metodologia per l'anàlisi de MHDJ i HHCB en mostres de PM<sub>1</sub> i PM<sub>2,5</sub>, essent aquesta la primera vegada que s'estableix un mètode analític per a la determinació de MHDJ en mostres d'aire. L'extracció d'aquestes dues fragàncies sintètiques es duu a terme amb PLE, posterior filtració del extracte, concentració, derivatització amb BSTFA i TMCS, i anàlisi per GC/MS. Els resultats obtinguts es comparen amb els observats amb extracció amb Soxhlet. Les concentracions d'aquests compostos trobades són més importants a la fracció fina (PM<sub>1</sub>) predominantment en atmosferes interiors, com aules de col·legis o en estacions de metro.

**Article 1**

**Broad spectrum analysis of polar and apolar organic compounds in submicron atmospheric particles.**

Autors:

Marta Fontal, Barend L. van Droge, Jordi F. López, Pilar Fernández, Joan O. Grimalt

Publicat a:

**Journal of Chromatography A**, 1404, 28-38, 2015

doi: 10.1016/j.chroma.2015.05.042

Acceptat: 19 Maig 2015





# Broad spectrum analysis of polar and apolar organic compounds in submicron atmospheric particles<sup>☆</sup>



Marta Fontal, Barend L. van Drooge, Jordi F. López, Pilar Fernández, Joan O. Grimalt\*

Department of Environmental Chemistry, Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAE), CSIC, Jordi Girona, 18, 08034 Barcelona, Catalonia, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 5 March 2015

Received in revised form 18 May 2015

Accepted 19 May 2015

Available online 27 May 2015

### Keywords:

Pressurized liquid extraction

Organic acids

Polar compounds

Atmospheric compounds

Levoglucosan

Polycyclic aromatic hydrocarbons

PM<sub>1</sub>

Urban atmosphere

## ABSTRACT

A method for the quantitative analysis of organic compounds on submicron particulate matter (PM<sub>1</sub>) collected on quartz filters was developed. The compounds analyzed encompassed C<sub>22</sub>–C<sub>35</sub> alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), quinones, levoglucosan, cis-pinonic acid and short chain dicarboxylic acids such as malonic, succinic, glutaric, adipic, suberic, azelaic, malic and phthalic acids. The method included extraction with a pressure liquid extraction system, sample filtration through glass fibre filter, fractionation by high performance liquid chromatography and subsequent analysis by gas chromatography coupled to mass spectrometry. The study of the extraction efficiency of different solvent mixtures showed that DCM:MeOH 1:1 was the one providing the highest recoveries for all compounds. Extraction temperatures of 100 °C provided better results than 60 °C or 80 °C. This method provided comparable extraction efficiency and qualitative and quantitative data to those involving Soxhlet extraction. Method recoveries for alkanes, most PAH, quinones and polar compounds calculated from spiked real samples were 52–72%, 78–101%, 50–62% and 76–104%, respectively, reproducibilities were 2–28%, 7–29%, 10–27% and 5–28%, respectively, limits of quantification were 0.01–0.1 ng/m<sup>3</sup>, 0.01–0.27 ng/m<sup>3</sup>, 0.04 ng/m<sup>3</sup> and 0.32–2.8 ng/m<sup>3</sup>, respectively, which affords the quantification of a broad number of primary and secondary organic constituents of submicron aerosols.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Atmospheric aerosols encompass nanometric and micrometric liquid and solid particles. They are important constituents of the biosphere and have effects on climate and public health. Exposure to ambient aerosols can cause or enhance respiratory, allergic, cardiovascular and infectious diseases. These atmospheric particles may originate from a wide variety of sources, natural and anthropogenic, and processes, primary and secondary [1,2].

Primary aerosols encompass alkanes originating from epicuticular higher plant waxes or fossil-fuel residues [3], polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) produced from incomplete combustion for domestic heating, energy production or vehicular traffic and polar compounds generated by vehicular traffic, meat cooking and biomass burning. Secondary aerosols are formed by atmospheric reaction of primary components with ozone, hydroxyl and nitrate

radicals, which may generate of polar organic compounds such as quinones, and some dicarboxylic acids among others [4–6]. The organic composition of submicron atmospheric particles results from contributions of these primary and secondary aerosol constituents [7–10].

Submicron particles can penetrate into the membranes of the respiratory tract, enter into the blood circulation system or be transported along olfactory nerves into the brain. These particles are typically found in urban atmospheres at high concentrations [11]. They may contain PAH and PAH derivatives of known carcinogenic and mutagenic activity and polar compounds that can cause oxidative stress and other effects. Incidence rates of several health disturbances have been associated to concentrations of submicron air particulate matter and traffic-related air pollution in urban areas [12–14].

Despite previous studies on the organic chemical composition of aerosols, strong uncertainties on sources, composition, properties and mechanisms of formation still remain, namely in the submicron particles [15–19]. These unknown aspects constitute a strong handicap for the identification of specific health effects related to aerosol human exposure. Progress of understanding the etiology of these effects requires insight into the physical and chemical aerosol

\* Presented at the XIV Scientific Meeting of the Spanish Society of Chromatography and Related Techniques, 1–3 October 2014, Barcelona, Spain.

\* Corresponding author. Tel.: +34 934006118; fax: +34 932045904.

E-mail addresses: [jgoqam@cid.csic.es](mailto:jgoqam@cid.csic.es), [joan.grimalt@idaea.csic.es](mailto:joan.grimalt@idaea.csic.es) (J.O. Grimalt).

composition. This need of more information is particularly important in urban areas where human exposure to aerosols is highest.

This goal requires an increasing number of analyses at high temporal resolution. Methods allowing the determination of large numbers of compounds in efficient and simple ways are needed. Often, these methods involve an initial ultrasonic [8,10,15,20] or Soxhlet [21,22] extraction steps. Unfortunately, these extraction procedures are time consuming and require large solvent volumes, which constitute a problem for environmental disposal. Several methods have been developed, e.g. microwave, supercritical-fluid [23,24] or pressurised liquid extraction (PLE) [25–27] to reduce extraction times, solvent volumes and to improve automation. PLE is simple, fast and simplifies the steps to obtain the final extract. All these aspects have encouraged the use of this technique for the extraction of organic compounds from a variety of environmental solid matrices.

Because of the broad variety of compounds present in the aerosol samples, chromatographic fractionation is used to separate the extracts according to polarity [10,21,24,28]. Gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) is the usual instrumental technique for determining organic compounds from low to moderate polarity in atmospheric aerosols [3,29]. However, thermally labile or low vapour pressure compounds because of highly polar functional groups must be derivatized before GC-MS analysis [30].

The present study reports the development of one of these methods using PLE [25,31,32]. Normal phase high performance liquid chromatography (HPLC) has been used to fractionate the extracts [28,33] and the fractions were analysed by GC-MS. A fast, low solvent consumption extraction method for the determination of a broad spectrum of organic compounds present in submicron atmospheric particles has been developed. It has been used for a comprehensive study of these particles in Barcelona during the cold and warm periods. Besides possibilities of identification of associations between airborne compounds and health effects, this approach also provides a strong insight into the composition of submicron aerosols.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Reagents and analytical standards

High purity SupraSolv® acetone (AC), hexane (HX), methanol (MeOH) and UniSolv® dichloromethane (DCM) were purchased from Merck (KGaA, Darmstadt, Germany). bis-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide and trimethylchlorosilane (BSTFA:TMCS, 99:1) were from Supelco (Bellefonte, PA, USA). Pyridine was obtained from Fluka Analytical (Steinheim, Germany).

All standards were of the highest commercially available purity (>98%): d<sub>4</sub>-succinic acid, 9,10-anthraquinone, 9-fluorenone, levoglucosan, malonic, succinic, glutaric, phthalic, adipic, azelaic, DL-malic and cis-pinonic acids were provided by Sigma Aldrich (Steinheim, Germany). d<sub>7</sub>-Levoglucosan was from Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA). 1-Phenyldodecane, suberic acid and an alkane mix (from n-C<sub>20</sub> to n-C<sub>35</sub>) were purchased from Fluka Analytical (Steinheim, Germany). d<sub>10</sub>-Pyrene, d<sub>50</sub>-tetracosane, d<sub>10</sub>-anthracene, d<sub>12</sub>-benz[a]anthracene, d<sub>12</sub>-benzo[b]fluoranthene, d<sub>12</sub>-benzo[ghi]perylene and the PAH mix: acenaphthylene (Acy), acenaphtene (Ace), fluorene (Flu), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Flua), pyrene (Pyr), benz[a]anthracene (B(a)a), chrysene (Chry), benzo[b]fluoranthene (B(b)f), benzo[k]fluoranthene (B(k)f), benzo[a]pyrene (B(a)p), indeno[1,2,3-cd]pyrene (I(123-cd)p), benzo[ghi]perylene (B(ghi)per) and dibenz[ah]anthracene (D(ah)a) were obtained from Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany).

The standard solutions used to construct calibration curves or surrogate standards were prepared in methanol (for the polar compounds) and cyclohexane (alkanes, PAHs and deuterated PAHs). These solutions were stored at -20 °C. The BSTFA and pyridine reagents were stored at 4 °C.

### 2.2. Spiked samples and PM<sub>1</sub> samples

Airborne particles PM<sub>1</sub> were collected at ground level and at 40 m above ground in Barcelona (*n*=56). Samples (12 h) were collected using a Digitel-DH80 Hivol-sampler (Digitel Elektronik AG, Switzerland) equipped with 150 mm diameter quartz filters 2500QAT-UP (Pallflex, Pall Corporation) at a flow rate of 30 m<sup>3</sup>/h (total air volume of 370 m<sup>3</sup>). The quartz filters were heated at 450 °C for 4 h to eliminate organic interferences prior to use. Before and after sampling, filters were weighed (in stable temperature and relative humidity conditions) for measurements of PM<sub>1</sub> mass content and stored in aluminium foil at -20 °C until analysis.

Organic compound extraction efficiency was evaluated from a series of spiked samples that were prepared by addition of the standard mixture of each pollutant family to PM<sub>1</sub> samples.

### 2.3. Pressurized liquid extraction

Filter extraction was performed by PLE using an accelerated solvent extraction instrument (ASE 150; Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, USA) [31]. In the PLE optimized method, the filter was folded and placed into 10 mL stainless steel extraction cell. Once in the cell, the filter was spiked with deuterated standards (d<sub>50</sub>-tetracosane, d<sub>10</sub>-anthracene, d<sub>12</sub>-benz[a]anthracene, d<sub>12</sub>-benzo[b]fluoranthene, d<sub>12</sub>-benzo[ghi]perylene, d<sub>4</sub>-succinic acid, d<sub>7</sub>-levoglucosan), to correct for potential losses during the analytical procedure and to compensate for matrix effects. Preheated glass fiber filters (27 mm, type D<sub>28</sub>; Dionex, Idstein, Germany) were placed in both open sides of the extraction cells to prevent fine particles from leaving the cell and blocking the system.

PLE conditions encompass a 5 min preheat time, followed by 3 static cycles of 5 min at 1500 psi. The flush volume was 60% followed by a purge with gaseous nitrogen during 100 s. The extract was collected in a 60 mL vial. An additional rinse with the extraction solvent mixture between samples was applied to clean the system. Extraction cells were cleaned between each run by sonication with DCM and methanol (1:1, v/v) (3 × 10 min). The extracts were then filtered through a preheated (450 °C) 25 mm diameter glass-microfibre membrane filter (Sartorius, France) using a 25 mm Swinnny stainless steel syringe filter holder (Sartorius, France) and a 30 mL glass syringe with Luer tip (Fortuna, Aldrich). The filtrate was concentrated by rotary evaporation to approx. 1.5 mL, transferred to a vial and further evaporated to 1 mL using a gentle stream of high-purity nitrogen.

The effect of different parameters on the extraction efficiency was evaluated including PLE cell size, extraction solvent composition, number of extraction cycles and extraction temperature. Unless otherwise noted, each extraction experiment was done in triplicate.

### 2.4. Soxhlet extraction

Soxhlet extractions (8 h) were carried out in an apparatus with 100 mL DCM-MeOH (2:1, v/v). The filters were spiked with standard surrogates, folded with tweezers and placed into the Soxhlet (50 mL). The extracts were filtered and concentrated as described above.

## 2.5. Derivatization

Aliquots of 25 µL from 1 mL of the sample extract were evaporated under a gentle stream of nitrogen to dryness. Then, BSTFA:TMCS (25 µL) and pyridine (10 µL) were added and the solution was heated at 70 °C during 1 h [3] to obtain the TMS ether or ester derivatives of the polar compounds (saccharides and acids). Before gas chromatographic analysis, an injection standard of 1-phenyldodecane was added.

## 2.6. HPLC fractionation

Aliquots of 300 µL from 1 mL of the sample extracts were concentrated, redissolved in hexane and subjected to fractionation by HPLC using a normal-phase column (100 Å silica column, 25 cm × 0.4 cm i.d., 5 µm; Teknokroma, Barcelona, Catalonia, Spain) connected to a 2 cm guard column with the same packing. 100 µL of sample extracts were injected with an Agilent 1200 series autosampler (Agilent, Palo Alto, CA, USA) equipped with a 100 µL loop. The HPLC system consisted of a quaternary LC pump, a thermostated column compartment, an automatic fraction collector and a diode-array detector operating at 254 nm. Gradient elution was performed with three solvents: hexane, DCM and MeOH. The elution program started isocratically with 100% hexane for 10 min followed by a linear gradient to 100% DCM in 10 min and then to 5% MeOH in 5 min. Final conditions of 15% MeOH were reached in 5 additional min, and held for 20 min. Initial conditions were re-established by a 5 min linear gradient to 100% DCM, held for 5 min, back-flushing for 8 min at a flow rate of 1 mL/min, and a 5 min linear gradient to 100% hexane, which were held during 15 min for column equilibration. The column temperature was set at 40 °C and the flow rate during fraction collection was 0.5 mL/min (Fig. 1).

Four fractions, each of them containing different pollutant groups were collected and concentrated under a gentle stream of nitrogen. Before analysis, d<sub>10</sub>-pyrene internal standard was added to correct for instrumental instability.

## 2.7. GC-MS analysis and quantification

Samples were injected in a Thermo gas-chromatograph (GC) coupled to a mass spectrometer (MS) (Thermo Trace GC Ultra—DSQ II) equipped with fused silica capillary columns RXi® 5Si MS (0.25 mm × 0.25 µm film thickness) of variable length: 30 m for alkanes, PAH and quinones and 60 m for polar compounds. Electron impact ionization (70 eV) was used. The column temperature program started at 70 °C (nonpolar compounds) or 60 °C (polar compounds) which were held for 1 min, then temperature was increased to 120 °C at 10 °C/min, and then to 310 °C at 6 °C/min, followed by 25 min isothermal conditions at 310 °C. Samples were analysed in splitless mode (splitless time: 0.8 min). Injector, ion source and transfer line temperatures were 280 °C, 250 °C and 270 °C, respectively. Helium was used as carrier gas (0.9 mL/s). MS operated at full scan (*m/z* 50–650) mode.

Compound identification was performed by comparison with the chromatographic retention time and mass spectra of authentic standards, reported mass spectra and the mass spectral library of the GC/MS data system. Alkanes were quantified by the *m/z* 71 fragment ion and PAHs by their molecular ions. The *m/z* 180 and 208 ions were used to quantify 9-fluorenone and 9,10-anthraquinone, respectively. Polar compounds were identified by the retention time and the *m/z* fragments characteristic of their TMS derivatives: *m/z* 233, 247, 147, 233, 275, 171, 295, 303 and 317 for malonic, succinic, glutaric, DL-malic, adipic, cis-pinonic, phthalic, suberic and azelaic acids, respectively, and *m/z* 204 for levoglucosan. Quantitative data were obtained by the internal standard method, response factors referred to the internal standard in the calibration curves.

**Table 1**  
Relative extraction yields of the groups of compounds.

Compound	Relative extraction yield (%)		
	Extract 1	Extract 2	Extract 3
Alkanes	87	9	4
LMW-PAH	84	11	5
HMW-PAH	62	28	10
Diacids	75	24	1
Anhydrosugars	85	15	—

Reported concentrations were corrected by the recoveries of the surrogate standards.

Field and analytical blanks were performed in parallel with the spiking studies and sample analysis. Blank levels were between <1 and 30% of the sample levels. Method efficiencies were assessed from recoveries of surrogate standards added to the filters prior to extraction as well as by comparison of the quantitative data obtained by PLE and Soxhlet extraction.

## 3. Results and discussion

### 3.1. PLE optimization

This study was aimed to develop a fast, low solvent consumption efficient extraction method for a broad spectrum of organic compounds present in PM<sub>1</sub>. The effect of different extraction conditions on the extraction efficiency of a variety of organic compounds with a wide range of polarities, namely, number of extraction cycles, cell size, extraction solvent composition and temperature was considered. Spiked quartz filters and spiked PM<sub>1</sub> samples were examined for the tests.

#### 3.1.1. Cell size

Two cells volumes were evaluated for the extraction of PM<sub>1</sub> filters: 34 mL and 10 mL. No differences in extraction efficiency were observed between the two cell volumes. 10 mL cells were preferred as they decrease significantly the amount of solvent consumed. Addition of diatomaceous earth is needed to fill up the entire volume of 34 mL cells which increases blank levels. All remaining experiments were performed with 10 mL extraction cells.

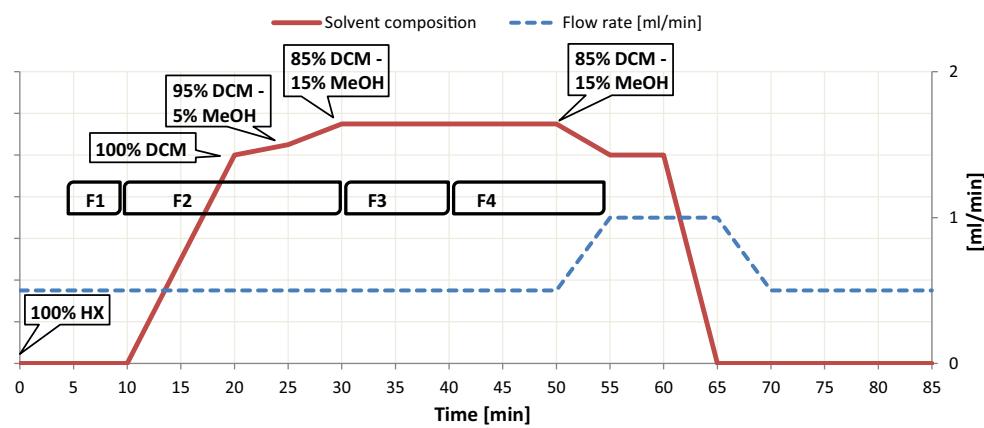
#### 3.1.2. Number of extraction cycles

Sequential extractions of two PM<sub>1</sub> filters, collection of each extract separately and analysis were performed for assessment of the recoveries in each step. Most of the analytes were recovered between 62% (anhydrosugars) and 87% (alkanes) in the first extract, followed by an additional extraction yield between 9% (alkanes) and 28% (HMW-PAH) in the second (Table 1). In the third, the recoveries ranged between 0 (anhydrosugars) and 10% (HMW-PAH).

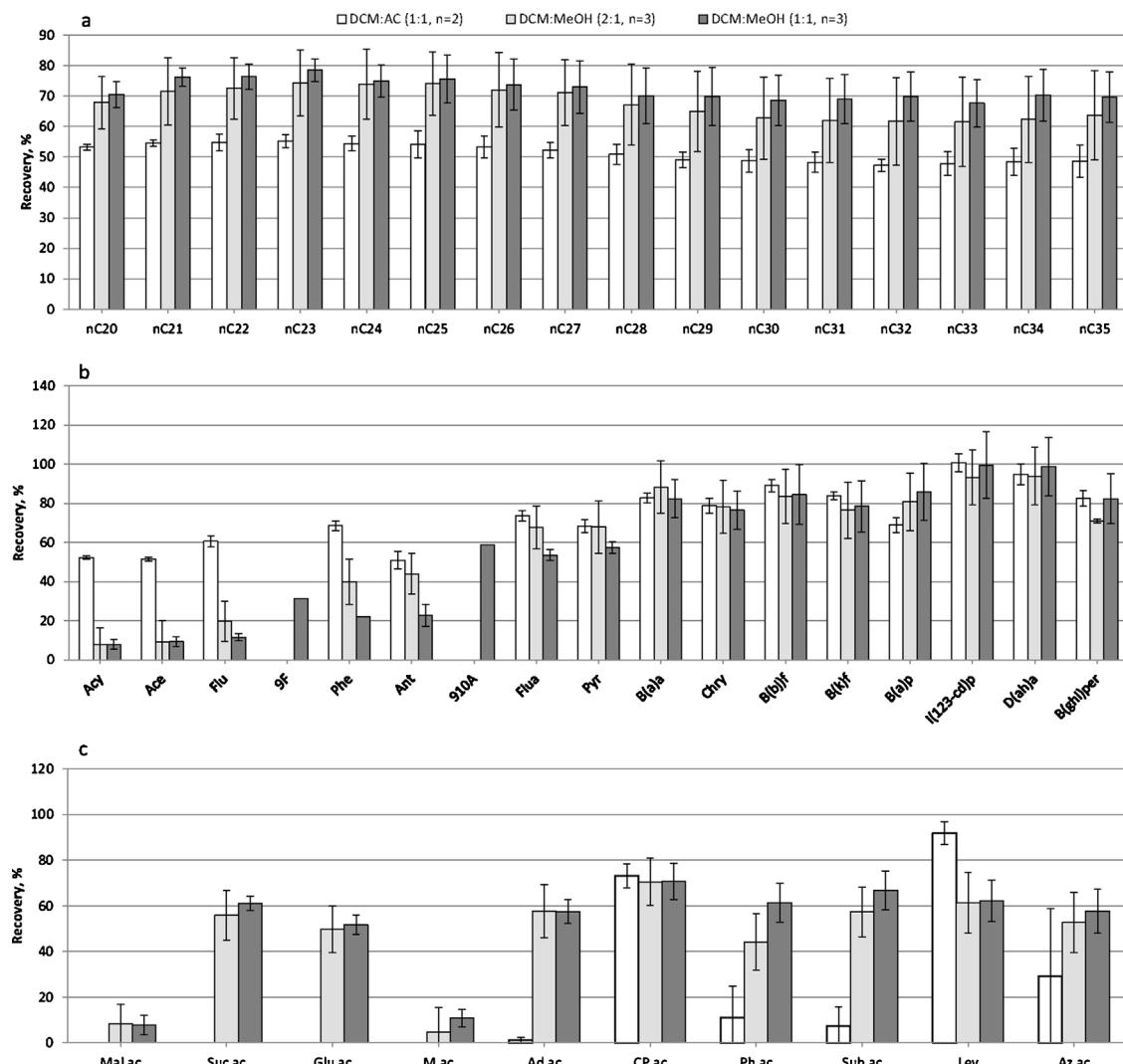
#### 3.1.3. Extraction solvent

Soxhlet extraction of organic compounds from aerosol filters is mainly achieved using DCM or DCM mixed with other solvents [20,34,35]. Accordingly, the mixtures chosen for PLE extraction were DCM and AC (1:1, v/v) (DCM:AC 1:1), DCM and MeOH (2:1, v/v) (DCM:MeOH 2:1) and DCM and MeOH (1:1, v/v) (DCM:MeOH 1:1).

Blank quartz filters were spiked with 500–2500 ng of the above mentioned alkanes, PAHs, aromatic quinones, acids and levoglucosan, which are equivalent to air concentrations between 1.5 and 7 ng/m<sup>3</sup> for sampling air volume of 370 m<sup>3</sup>. Three replicates of the spiking filters were analyzed for each test. The extraction procedure for the DCM:MeOH mixtures was as follows: 5 min preheat time, stainless steel cells (10 mL), 3 static cycles of 5 min at 1500 psi and 100 °C, 60% flush volume and 100 s purge time. The extraction



**Fig. 1.** HPLC solvent program and fractionation of the extract (DCM: dichloromethane; HX: hexane; MeOH: methanol).



**Fig. 2.** PLE extraction efficiencies of (a) alkanes, (b) PAH and (c) polar compounds extracted with different mixtures of solvents (DCM:AC (1:1), DCM:MeOH (2:1) and DCM:MeOH (1:1)). Error bars correspond to one standard deviation. Compound identifications indicated in Tables 2 and 3.

procedure for the DCM:AC 1:1 followed the conditions described in [27]: 5 min preheat time, stainless steel cells (10 mL), 3 static cycles of 5 min at 1500 psi and 100 °C, 150% flush volume and 300 s purge time. The extraction yields of this PLE method are represented in Fig. 2. The optimum conditions for extraction varied between analytes. DCM:AC 1:1 showed lower extraction efficiencies of alkanes

( $51 \pm 3\%$ ). The two mixtures of DCM and MeOH generated similar results for this group of compounds,  $68 \pm 5\%$  and  $72 \pm 3\%$  for DCM:MeOH 2:1 and DCM:MeOH 1:1, respectively (Fig. 2b and c). Analysis of these n-alkane mixtures spiked on filters containing real PM<sub>1</sub> samples provided average recoveries of  $62\% \pm 6.1\%$  (Table 2).

**Table 2**Validation results for the alkanes and PAHs spiked in PM<sub>1</sub> filter samples (*n*=3).

Compound name	Abbreviation name	Recovery (%) <i>n</i> =3	Repeatability RSD (%) <i>n</i> =3	Reproducibility RSD (%) <i>n</i> =3	LOD (ng/m <sup>3</sup> ) <i>n</i> =10	LOQ (ng/m <sup>3</sup> ) <i>n</i> =10
<i>n</i> -Eicosane	<i>n</i> C20	72	4	21	0.11	0.29
<i>n</i> -Heneicosane	<i>n</i> C21	72	6	19	0.04	0.1
<i>n</i> -Docosane	<i>n</i> C22	66	5	7	0.03	0.07
<i>n</i> -Tricosane	<i>n</i> C23	61	8	2	0.03	0.1
<i>n</i> -Tetracosane	<i>n</i> C24	62	5	13	0.02	0.07
<i>n</i> -Pentacosane	<i>n</i> C25	70	8	11	0.01	0.04
<i>n</i> -Hexacosane	<i>n</i> C26	65	10	18	0.01	0.04
<i>n</i> -Heptacosane	<i>n</i> C27	59	1	17	0.005	0.01
<i>n</i> -Octacosane	<i>n</i> C28	65	1	24	0.01	0.02
<i>n</i> -Nonacosane	<i>n</i> C29	54	7	16	0.01	0.02
<i>n</i> -Triaccontane	<i>n</i> C30	59	5	26	0.005	0.01
<i>n</i> -Hentriaccontane	<i>n</i> C31	52	10	28	0.01	0.03
<i>n</i> -Dotriaccontane	<i>n</i> C32	60	6	25	0.01	0.03
<i>n</i> -Tritriaccontane	<i>n</i> C33	54	9	28	0.02	0.05
<i>n</i> -Tetraaccontane	<i>n</i> C34	62	5	14	0.01	0.03
<i>n</i> -Pentraaccontane	<i>n</i> C35	58	4	17	0.03	0.07
Acenaphthylene	Acy	17	29	n.d.	0.03	0.08
Acenaphthene	Ace	68	32	n.d.	0.03	0.09
Fluorene	Flu	39	12	n.d.	0.04	0.13
Phenanthrene	Phe	79	9	29	0.01	0.03
Anthracene	Ant	80	15	n.d.	0.01	0.03
Fluoranthene	Flua	84	18	19	0.05	0.15
Pyrene	Pyr	78	19	16	0.09	0.24
Benz(a)anthracene	B(a)a	81	19	29	0.02	0.04
Chrysene	Chry	101	17	24	0.02	0.06
Benz(b)fluoranthene	B(b)f	94	20	12	0.04	0.10
Benz(k)fluoranthene	B(k)f	86	16	27	0.00	0.01
Benz(a)pyrene	B(a)p	91	18	7	0.08	0.21
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	I(123-cd)p	94	13	13	0.05	0.12
Dibenz(ah)anthracene	D(ah)a	89	16	24	0.10	0.25
Benz(ghi)perylene	B(ghi)per	79	15	13	0.13	0.27

n.d.= Not detected.

The results of the PAH standards spiked in the blank filters can be divided between those corresponding to the most volatile compounds (Acy to Ant) and those from the less volatile compounds (Flua to B(ghi)per). The second group is more abundant in particulate matter and filters than the first. The higher extraction efficiencies for all PAHs were obtained with DCM:AC 1:1, involving a recovery of  $57 \pm 8\%$  for the volatile PAH and  $82 \pm 11\%$  for the less volatile PAH. The recoveries of the mixtures of DCM:MeOH were similar, for the more volatile compounds  $24 \pm 17\%$  and  $15 \pm 7\%$  for DCM:MeOH 2:1 and DCM:MeOH 1:1, respectively, and for the less volatile PAHs 80% in both cases with mean relative standard deviations (RSD%) of 10% and 15% for DCM:MeOH 2:1 and DCM:MeOH 1:1, respectively. Analysis of these PAH mixtures spiked on filters containing real PM<sub>1</sub> samples provided average recoveries of  $77 \pm 22\%$  (Table 2).

In the group of polar compounds the recoveries of dicarboxylic acid standards spiked on blank filters were  $38 \pm 16\%$ ,  $50 \pm 21\%$  and  $12 \pm 15\%$  for DCM:MeOH 2:1, DCM:MeOH 1:1 and DCM:AC 1:1, respectively. The best recovery of phthalic and malic acids were obtained with DCM:MeOH 1:1,  $61 \pm 12\%$  and  $11 \pm 4\%$ , respectively. Succinic, glutaric, malonic and malic acids were not extracted with DCM:AC 1:1 (Fig. 2c). Conversely, levoglucosan and cis-pinonic acid showed good recoveries with DCM:AC 1:1. However, this mixture was discarded due to the lack of extraction power for the above mentioned dicarboxylic and hydroxyacids. In the DCM:MeOH mixtures higher recoveries were obtained with equal proportion of both solvents than with DCM:MeOH 2:1. The RSDs for the DCM:MeOH 1:1 mixture were 4–14%, 1–31% and 1–17% for alkanes, PAHs and polar compounds, respectively. The recovery and RSD (%) of levoglucosan were similar to those obtained in a previous study on air filters which were extracted with a mixture of DCM:MeOH (80:20, v/v) [20]. Spiking these standards into real PM<sub>1</sub> samples gave rise to recoveries of  $82 \pm 17\%$  with the DCM:MeOH 1:1 mixture and 104% and 50%, respectively, for cis-pinonic acid and

fluorenone. The recoveries of phthalic and malic acids were 88% and 85%, respectively. The recovery differences of the highly polar compounds such as malic acid when determined in spiked blank filters or filters containing real PM<sub>1</sub> samples suggest an adsorption effect in the first case.

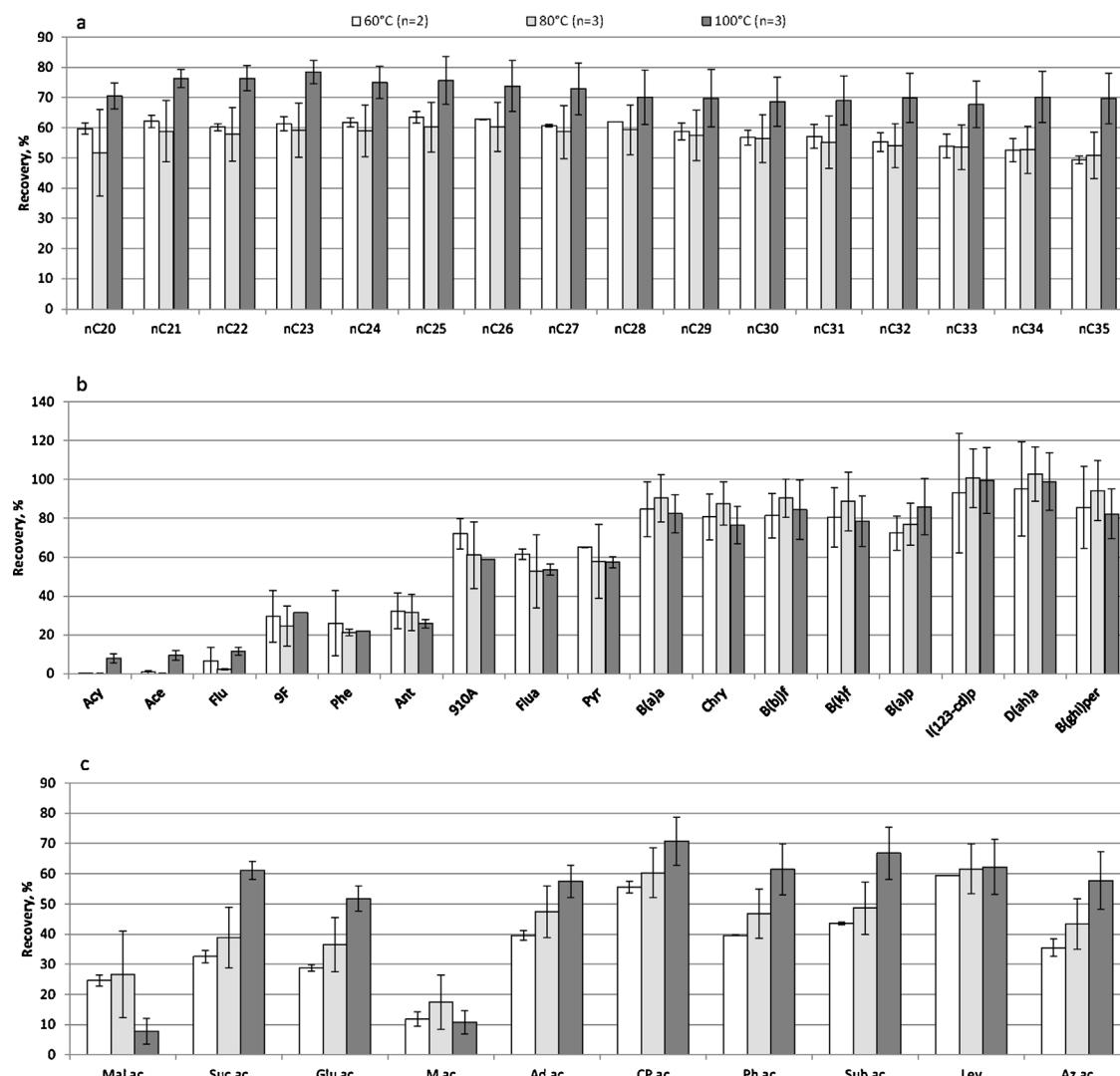
### 3.1.4. Temperature

The influence of temperature was evaluated from the extraction of spiked blank filters with the standards mentioned above. Temperatures of 60 °C, 80 °C and 100 °C were tested with the following procedure: 5 min preheat time, 3 static cycles of 5 min at 1500 psi, 60% flush volume, 100 s purge time and stainless steel cells (10 mL).

The best mean extraction recoveries for the alkanes were obtained at 100 °C, with average RSD of  $72 \pm 3\%$  (Fig. 3a). The recoveries for the more volatile PAHs were  $13 \pm 15\%$ ,  $11 \pm 14\%$  and  $15 \pm 8\%$  at 60 °C, 80 °C and 100 °C, respectively, and for the less volatile PAH they were  $80 \pm 11\%$ ,  $84 \pm 17\%$  and  $80 \pm 15\%$  at 60 °C, 80 °C and 100 °C, respectively (Fig. 3b).

Extraction of levoglucosan at 80 °C and 100 °C showed similar efficiencies ( $62 \pm 9\%$ ) (Fig. 3c). Succinic, glutamic, adipic, cis-pinonic, phthalic, suberic and azelaic acids showed the best extraction efficiencies at 100 °C,  $61 \pm 5\%$ ,  $52 \pm 7\%$ ,  $58 \pm 8\%$ ,  $70 \pm 12\%$ ,  $61 \pm 12\%$ ,  $67 \pm 12\%$  and  $58 \pm 13\%$ , respectively. The lowest extraction efficiencies of these compounds were found at 60 °C. Two compounds, malic and malonic acids, showed low recoveries and the best extraction efficiencies were observed at 80 °C,  $27 \pm 15\%$  and  $17 \pm 10\%$ , respectively. In general, the highest RSD were obtained at 60 °C and the lowest at 100 °C.

Higher temperatures can weaken analyte–matrix interactions caused by van der Waals forces and hydrogen bonding which decrease the energy required for desorption [32]. Higher temperatures also lower the viscosity of the solvents allowing for better matrix penetration and faster diffusion rates of the compounds from the matrix into the solvent [31,33].



**Fig. 3.** PLE extraction efficiencies of (a) alkanes, (b) PAH and (c) polar compounds after extraction at different temperatures (60 °C, 80 °C and 100 °C). Error bars correspond to one standard deviation. Compound identifications indicated in Table 2 and 3.

To sum up, the best results for polar compounds were at 100 °C, with a mean recovery  $51 \pm 22\%$  and with a mean RSD (%) of 20%. Therefore, an extraction temperature of 100 °C and a solvent mixture of DCM:MeOH 1:1 was chosen as standard conditions for PLE of organic aerosol compounds.

### 3.2. Comparison of the extraction methods

Comparison of the developed PLE method and Soxhlet extraction was performed by separate extraction of four aliquots of one PM<sub>1</sub> filter, two by PLE and two by Soxhlet extraction. In general, all compounds showed similar concentrations with both methods (Fig. 4). The average concentration values obtained with both methods were not statistically significantly different within 95% of confidence (Student *t*-test;  $p < 0.05$ ). The overall RSD was lower than 20%. In the case of alkanes and PAHs these values were lower for Soxhlet than for PLE but for polar compounds they were very similar with both methods. Both methods can therefore be considered equivalent. Other studies compared PLE and Soxhlet for the extraction of alkanes and PAH from marine particulate matter [23], they found similar RSDs with both methods for alkanes and lower RSD% for PAHs with Soxhlet than with PLE. In the study of extraction of PAHs from diverse solid materials [36], PLE showed lower RSD

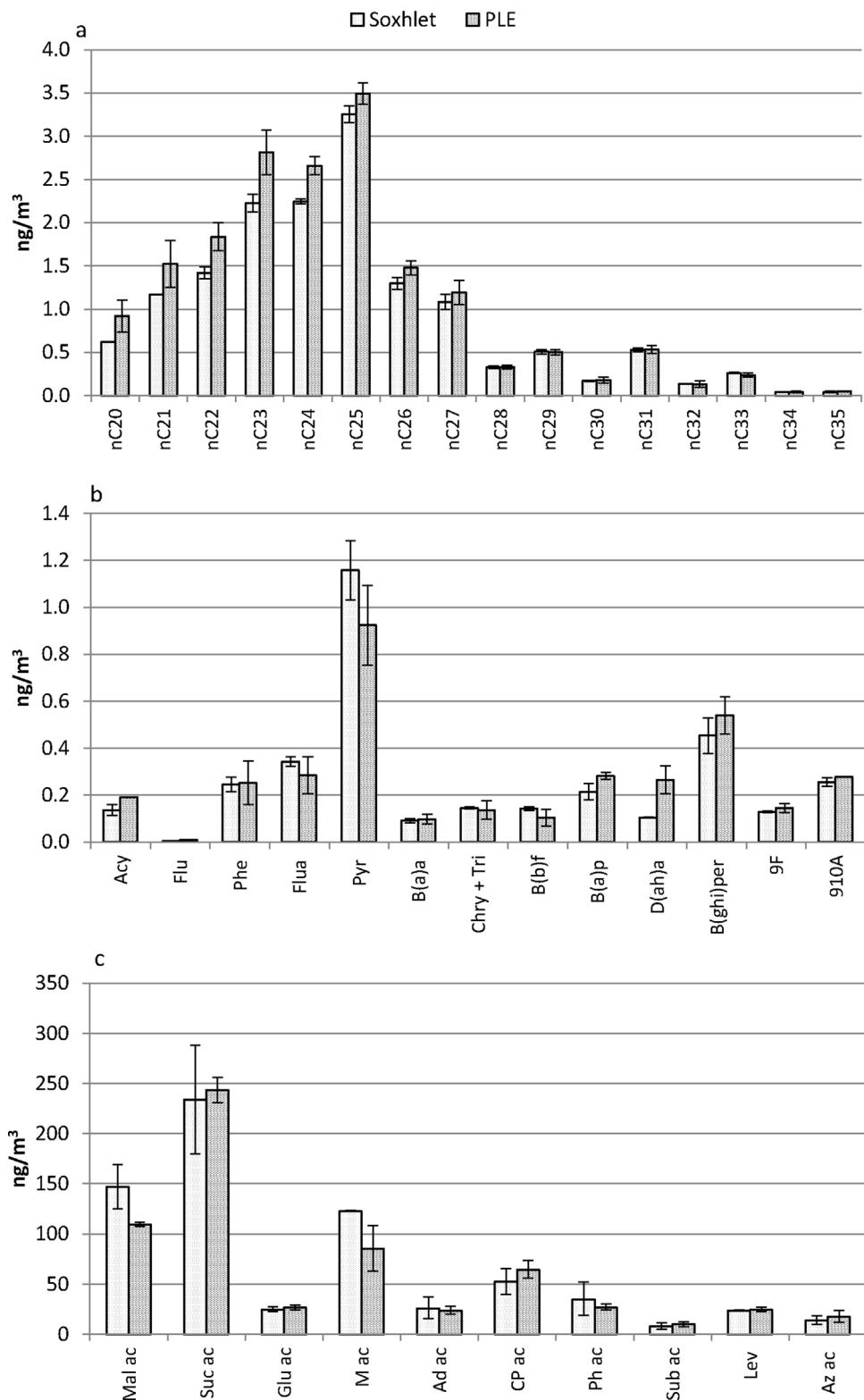
mean (5%) but a larger range of variability than Soxhlet, whereas the latter showed mean RSDs of 10% and a shorter range between 10 and 15% RSD.

### 3.3. HPLC

Normal phase HPLC was used for fractionation of the organic aerosol mixtures. The solvent elution program described in the experimental section allowed separating the compounds following a polarity gradient. Alkanes were collected in a first fraction (F1; 4–9 min), PAHs and quinones in a second fraction (F2; 9–30 min) and polar compounds in two additional fractions (F3; 30–40 min) and (F4; 40–55 min) (Fig. 1). After fractionation, a back-flush was performed to eliminate possible impurities (55–63 min) and then the column was re-equilibrated before the next injection. This program provided reproducible fractions with similar composition that were suitable for further analysis.

### 3.4. Method validation

Linearity, recovery, repeatability and reproducibility were calculated for all compounds (Tables 2 and 3). Quantification was based on peak areas, and was performed by the internal standard



**Fig. 4.** Concentrations of (a) alkanes, (b) PAH and (c) polar compounds extracted by Soxhlet and PLE. Error bars correspond to one standard deviation. Compound identification indicated in Tables 2 and 3.

(IS) method using deuterated analogues of the compounds (and in the absence of them the most similar in terms of structure) as surrogate standards.

The linearity of the method was calculated from five point calibration curves of standards for alkanes (0.1–50 ng/μL), PAHs

(0.005–1.5 ng/μL), quinones (0.05–10 ng/μL) and polar compounds (0.02–500 ng/μL). The concentration of the internal standard along the calibration curve was maintained constant at 1 ng/μL. The observed regression coefficients have always been higher than 0.98.

**Table 3**Method analytical indicators for real PM<sub>1</sub> filters spiked with standards.

Compound name	Abbreviation name	Structure	Recovery (%) n = 3	Repeatability RSD (%) n = 3	Reproducibility RSD (%) n = 3	LOD (ng/m <sup>3</sup> ) n = 10	LOQ (ng/m <sup>3</sup> ) n = 10
9-Fluorenone	9F		50	7	27	0.01	0.04
9,10-Anthaquinone	910A		62	18	10	0.01	0.04
Malonic acid	Mal ac		76	15	27	0.74	1.6
Succinic acid	Suc ac		99	3	5	1.3	2.8
Glutaric acid	Glu ac		78	5	29	0.43	1.2
Adipic acid	Ad ac		93	5	14	0.64	1.4
Suberic acid	Sub ac		95	6	35	0.13	0.32
Azelaic acid	Az ac		93	3	28	0.20	0.51
Malic acid	M ac		85	12	n.q.	0.62	1.6
Cis-pinonic acid	CP ac		104	6	23	0.26	0.72
Phthalic acid	Ph ac		88	5	16	0.48	1.2
Levoglucosan	Lev		88	6	22	0.49	1.4

n.q. = Not quantified.

For each compound, method recoveries were determined from comparison of the amounts obtained in the analysis of a spiked real PM<sub>1</sub> winter sample and direct chromatographic injection of equivalent amounts (n = 3). For alkanes, most PAHs, quinones and polar compounds the observed recovery values were 52–72%, 78–101%, 50–62% and 76–104%, respectively. Three PAH, Acy, Ace and Flu, showed low recoveries as consequence of losses during solvent evaporation. Among the polar compounds, all recoveries were higher than 85% except in the case of malonic and glutaric acids, 76% and 78%, respectively.

Repeatability was calculated extracting 3 portions of the same filter sample described above in the same day and determining the RSD (%) of the three results. The RSD values were 10% or lower for the alkanes (Table 2) and 20% or lower for the PAHs. Acy and Ace, constituted an exception, 29% and 32%, respectively, as

consequence of the influence of solvent evaporation losses mentioned above. In the case of quinones, equal or lower RSD repeatability values than 20% were observed and the repeatability of the polar compound analyses was below 10% except in the case of malonic and malic acids, 15% and 12%, respectively (Table 2).

Reproducibility (intermediate precision) was determined extracting four portions in different days and calculating the RSD (%) of the measured concentrations. The sample chosen for this calculation was collected during the night in winter. Thus, some compounds such as Acy, Ace, Flu, Ant, suberic and malic acids were under limit of detection or their concentrations were very low. Excluding these compounds, the RSD values of alkanes, PAHs, quinones and polar compounds were 2–28%, 7–29%, 10–27% and 5–28%, respectively. The LODs and limits of quantification (LOQs) of the method were calculated as the average

**Table 4**

Average winter and summer concentrations of the most abundant polar compounds, alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in Barcelona (n=56).

		Winter	Summer
		Mean ± sd (ng/m <sup>3</sup> )	Mean ± sd (ng/m <sup>3</sup> )
Polar compounds	Succinic acid	22 ± 7.1	21 ± 6.3
	Glutaric acid	4.2 ± 1.9	4.6 ± 1.7
	Adipic acid	1.3 ± 0.56	1.6 ± 0.49
	Suberic acid	1.5 ± 0.72	1.5 ± 0.46
	Azelaic acid	22 ± 7.9	18 ± 4.5
	Malic acid	15 ± 9.5	97 ± 88
	Phthalic acid	5.0 ± 2.5	6.3 ± 4.6
	Cis pinonic acid	21 ± 1.80	27 ± 5.6
	Levoglucosan	280 ± 130	21 ± 5.8
Alkanes	nC22	1.7 ± 0.81	0.55 ± 0.10
	nC23	2.6 ± 1.4	0.91 ± 0.17
	nC24	3.2 ± 1.7	1.1 ± 0.18
	nC25	3.0 ± 1.1	1.5 ± 0.33
	nC26	2.5 ± 1.3	1.2 ± 0.26
	nC27	3.5 ± 1.0	2.0 ± 0.52
	nC28	1.3 ± 0.58	0.70 ± 0.18
	nC29	2.0 ± 0.45	1.1 ± 0.36
	nC30	0.70 ± 0.15	0.42 ± 0.11
	nC31	2.1 ± 1.0	1.3 ± 0.42
	nC32	0.41 ± 0.12	0.31 ± 0.11
	nC33	0.76 ± 0.35	0.51 ± 0.22
PAHs	Benzo[b+j+k]fluoranthene	1.3 ± 0.55	0.36 ± 0.08
	Benzo[e]pyrene	0.73 ± 0.37	0.23 ± 0.06
	Benzo[a]pyrene	0.68 ± 0.40	0.10 ± 0.04
	Indeno[123-cd]pyrene	0.77 ± 0.38	0.16 ± 0.09
	Benzo[ghi]perylene	1.9 ± 1.3	0.37 ± 0.14
	9-Fluorenone	0.20 ± 0.15	n.d.
	9,10-Anthraquinone	0.32 ± 0.15	n.d.

n.d. not detected.

concentrations in the blanks ( $n=10$ ) plus three and ten times the standard deviations, respectively. LOQs for alkanes, PAHs, quinones and polar compounds ranged between 0.01–0.1 ng/m<sup>3</sup>, 0.01–0.27 ng/m<sup>3</sup>, 0.04 ng/m<sup>3</sup> and 0.32–2.8 ng/m<sup>3</sup>, respectively. These values are adequate for the determination of these compounds in real samples.

### 3.5. Sample analyses

This method has been used for the analysis of the above mentioned compounds in the submicron air particles of Barcelona between July 2012 and July 2013. This city has a Mediterranean climate that is characterized by relatively high atmospheric humidity and an active sea-mountain breeze system. Barcelona is one of the most densely populated cities of Europe. Air quality is mostly influenced by congested traffic [7]. Both ground and roof sampling sites were situated in streets with heavy traffic, Balmes (41°23'37.576"N 2°9'24.847"E) and Laietana (50 m, 41°23'1.27"N 2°10'45.638"E), respectively. The filter samples ( $n=56$ ) were collected in 12 h intervals (08:00 to 20:00 UT and 20:00 to 08:00 UT). The average concentrations and standard deviation values of the most abundant compounds are summarized in Table 4.

The PAH concentrations were similar to those found in other Mediterranean cities [12,37]. The higher abundances in winter were in agreement with higher emissions from combustion sources from this period. Higher photooxidation during summer may also have decreased the PAH concentrations in the atmospheric particles [21]. The most abundant PAHs were benzo[b+j+k]fluoranthene and benzo[ghi]perylene, which are typically encountered in sites influenced by traffic emissions [38]. Benzo[a]pyrene, a compound with an annual limit value of 1 ng/m<sup>3</sup> [39], was found in concentrations of 0.68 ng/m<sup>3</sup> and 0.1 ng/m<sup>3</sup> in the cold and warm periods, respectively. The higher concentrations in winter could be caused by enhanced emissions from domestic

heating, lower boundary layer (less vertical mixing and dispersion) and reduced photo-chemical degradation.

The alkanes exhibited a distribution predominated by odd carbon-numbered straight chain homologues that is typical of plant waxes [3,40]. The observed concentrations were in the range of those found in other studies in forested and urban areas [41]. Lower relative abundance of the shorter chain length homologues, C<sub>22</sub>–C<sub>27</sub>, was observed in summer which is consistent with a higher relative partitioning of these compounds to the gas phase at higher environmental temperatures [7].

The presence of levoglucosan in this urban area has been related to regional biomass burning instead of local emissions [18,37]. It showed higher concentrations in winter which was consistent with higher emissions by biomass burning during the cold period [18,27]. The levels of this anhydrosugar were comparable to those from other urban background sites in Europe [42].

Malic, succinic, azelaic and phthalic acids were the most abundant polar compounds, which is in agreement with previous studies in urban sites [10,43]. The higher concentrations of malic acid in summer are consistent with the formation of this dicarboxylic acid by secondary reactions in the atmosphere as consequence of photooxidation [44].

Phthalic acid concentrations were around 6 ng/m<sup>3</sup>. The lack of important concentration differences in summer and winter suggests that the formation of these compounds is not season dependent, and/or that their main precursors are abundant throughout the year. Traffic emissions are therefore a likely source, since vegetation emissions are higher in summer [45]. The general trend observed for dicarboxylic acids and phthalic acid was not observed for malic acid concentrations. This dicarboxylic acid showed highest concentrations in summer (Table 4), indicating that the precursor of this compound is probably different from the one of the other acids. It is not unlikely that a portion of malic acid originate from biogenic sources after aqueous-phase photooxidation

[46]. cis-Pinonic acid was found in all samples and in higher concentrations in summer. This acid is an oxidation product of  $\alpha$ -pinene by reaction with hydroxyl radicals.  $\alpha$ -Pinene is mainly emitted by conifers. The higher abundance of cis-pinonic acid in summer is consistent with higher emissions of  $\alpha$ -pinene in the warm seasons.

## 4. Conclusions

PLE using 10 mL cells and a solvent mixture of DCM:MeOH 1:1 at 100 °C is useful for the efficient extraction of alkanes, PAHs, quinones and polar compounds, e.g. dicarboxylic acids, from filters containing the submicron fraction of aerosols. These extracts are then fractionated by normal phase HPLC and analysed by GC-MS. In these conditions, PLE provides extraction yields equivalent to Soxhlet extraction for these compounds. The use of PLE reduces total sample preparation time from 2 days to 1 day, and the solvent consumption is lower than in Soxhlet. The method proposed in the present study, involving PLE, filtration, concentration, derivatisation and analysis by GC-MS, is rapid and reliable for the qualitative and quantitative analysis of the above mentioned broad spectrum of primary and secondary organic compounds in submicron particles.

## Acknowledgements

We thank the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness for the fellowships Aertrans (CTQ2009-14777-C02-01) and Expo-Cov (CTM2012-39298).

## References

- [1] J. De Gouw, J.L. Jimenez, Organic aerosols in the Earth's atmosphere, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 7614–7618.
- [2] U. Poschl, Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 7520–7540.
- [3] P.M. Medeiros, B.R.T. Simoneit, Gas chromatography coupled to mass spectrometry for analyses of organic compounds and biomarkers as tracers for geological, environmental, and forensic research, *J. Sep. Sci.* 30 (2007) 1516–1536.
- [4] C. Oliveira, C. Pio, C. Alves, M. Evtyugina, P. Snatos, V. Gonçalves, T. Nunes, A.J.D. Silvestre, F. Palmgren, P. Wählén, S. Harrad, Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the north and south of Europe, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 5555–5570.
- [5] M. Claeys, W. Wang, A.C. Ion, I. Kourtchev, A. Gelencsér, W. Maenhaut, Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 4093–4098.
- [6] M. Claeys, R. Szmigelski, I. Kourtchev, P. van der Veken, R. Vermeylen, W. Maenhaut, M. Jaoui, T.E. Kleindienst, M. Lewandowski, J.H. Offenberg, E. Edney, Hydroxycarboxylic acids: markers for secondary organic aerosol from photooxidation of  $\alpha$ -pinene, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 1628–1634.
- [7] M. Aceves, J.O. Grimalt, Seasonally dependent size distributions of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols from densely populated areas, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 2896–2908.
- [8] X. Bi, B.R.T. Simoneit, G. Sheng, S. Ma, J. Fu, Composition and major sources of organic compounds in urban aerosols, *Atmos. Res.* 88 (2008) 256–265.
- [9] A.I. Barrado, S. García, E. Barrado, R.M. Pérez, PM<sub>2.5</sub>-bound PAHs and hydroxy-PAHs in atmospheric aerosol samples: correlations with season and with physical and chemical factors, *Atmos. Environ.* 49 (2012) 224–232.
- [10] M. Alier, B.L. van Drooge, M. Dall Osto, X. Querol, J.O. Grimalt, R. Tauler, Source apportionment of submicron organic aerosol at an urban background and a road site in Barcelona (Spain) during SAPUSS, *Atmos. Chem. Phys.* 13 (2013) 10353–10371.
- [11] M.A. Mazurek, Molecular identification of organic compounds in atmospheric complex mixtures and relationship to atmospheric chemistry and sources, *Environ. Health Persp.* 110 (2002) 995–1003.
- [12] S.R. Mesquita, B.L. van Drooge, C. Reche, L. Guimarães, J.O. Grimalt, C. Barata, B. Piña, Toxic assessment of urban atmospheric particle-bound PAHs: relevance of composition and particle size in Barcelona (Spain), *Environ. Pollut.* 184 (2014) 555–562.
- [13] J.A. Bernstein, Health effects of air pollution, *J. Allergy Clin. Immunol.* 114 (2004) 1116–1123.
- [14] G. Polichetti, S. Cocco, A. Spinali, V. Trimarco, A. Nunziata, Effects of particulate matter (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub>) on the cardiovascular system, *Toxicology* 261 (2009) 1–8.
- [15] B.R.T. Simoneit, Organic matter of the troposphere-III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States, *Atmos. Environ.* 181 (1984) 51–67.
- [16] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 636–651.
- [17] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 2700–2711.
- [18] B.L. van Drooge, M. Fontal, N. Bravo, P. Fernández, M.A. Fernández, J. Muñoz-Arnanz, B. Jiménez, J.O. Grimalt, Seasonal and spatial variation of organic tracers for biomass burning in PM<sub>1</sub> aerosols from highly isolated urban areas, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 11661–11670.
- [19] C.A. Alves, Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview, *Ann. Braz. Acad. Sci.* 80 (2008) 21–82.
- [20] V. Pashynska, R. Vermeylen, G. Vas, W. Maenhaut, M. Claeys, Development of a gas chromatographic/ion trap mass spectrometric method for the determination of levoglucosan and saccharide compounds in atmospheric aerosols. Application to urban aerosols, *J. Mass. Spectrom.* 37 (2002) 1249–1257.
- [21] M.A. Sicre, J.C. Marty, A. Saliot, X. Aparicio, J.O. Grimalt, J. Albaiges, Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin, *Atmos. Environ.* 21 (1987) 2247–2259.
- [22] B.L. van Drooge, J.O. Grimalt, Particle size-resolved source apportionment of primary and secondary organic tracer compounds at urban and rural locations in Spain, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 15 (2015) 9897–9939.
- [23] O.P. Heemken, N. Theobald, B.W. Wenclawiak, Comparison of ASE and SFE with Soxhlet, sonication, and methanolic saponification extractions for the determination of organic micropollutants in marine particulate matter, *Anal. Chem.* 69 (1997) 2171–2180.
- [24] M. Shimmo, J. Jäntti, P. Aalto, K. Hartonen, T. Hyötyläinen, M. Kulmala, M.-L. Riekola, Characterisation of organic compounds in aerosol particles from a Finnish forest by on-line coupled supercritical fluid extraction–liquid chromatography–gas chromatography–mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 378 (2004) 1982–1990.
- [25] E. Björklund, T. Nilsson, S. Bowadt, Pressurised liquid extraction of persistent organic pollutants in environmental analysis, *Trends Anal. Chem.* 19 (2000) 434–445.
- [26] Y. Cheng, S.-M. Li, Analytical method development of long-chain ketones in PM<sub>2.5</sub> aerosols using accelerated solvent extraction and GC/FID/MSD, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 84 (2004) 367–378.
- [27] J. Lintelmann, M.H. França, E. Hübner, G. Matuschek, A liquid-chromatography-atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometric method for the determination of azaarenes in atmospheric particulate matter, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 1636–1646.
- [28] I. Tolosa, S. de Mora, Isolation of neutral and acidic lipid biomarker classes for compound-specific-carbon isotope analysis by means of solvent extraction and normal-phase high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 1045 (2004) 71–84.
- [29] M. Aceves, J.O. Grimalt, Large and small particle size-screening of organic compounds in urban air, *Atmos. Environ.* 27B (1993) 251–263.
- [30] P.M. Medeiros, B.R.T. Simoneit, Analysis of sugars in environmental samples by gas chromatography–mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1141 (2007) 271–278.
- [31] B.E. Ritter, B.A. Jones, J.L. Ezzell, N.L. Porter, N. Avdalovic, C. Pohl, Accelerated solvent extraction: a technique for sample preparation, *Anal. Chem.* 68 (1996) 1033–1039.
- [32] N. Alexandrou, M.J. Lawrence, J. Pawliszyn, Cleanup of complex organic mixtures using supercritical fluids and selective adsorbents, *Anal. Chem.* 64 (1992) 301–311.
- [33] P. Jandera, Gradient elution in normal-phase high-performance liquid chromatographic systems, *J. Chromatogr. A* 965 (2002) 239–261.
- [34] B.R.T. Simoneit, M. Kobayashi, M. Mochida, K. Kawamura, M. Lee, H.J. Lim, B.J. Turpin, Y. Komazaki, Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign, *J. Geophys. Res.* 109 (2004) 1–22.
- [35] M. Kosikowska, M. Biziuk, Review of the determination of pesticide residues in ambient air, *Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 1064–1072.
- [36] S.B. Hawthorne, C.B. Grabanski, E. Martin, D.J. Miller, Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix, *J. Chromatogr. A* 892 (2000) 421–433.
- [37] C. Reche, T. Moreno, F. Amato, M. Viana, B.L. van Drooge, H. Chuang, K. Bérubé, T. Jones, A. Alastuey, X. Querol, A multidisciplinary approach to characterise exposure risk and toxicological effects of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> samples in urban environments, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 78 (2012) 327–335.
- [38] R. Ladji, N. Yassaa, C. Balducci, A. Cecinato, B.Y. Meklati, Distribution of the solvent-extractable organic compounds in fine (PM<sub>1</sub>) and coarse (PM<sub>1–10</sub>) particles in urban, industrial and forest atmospheres of Northern Algeria, *Sci. Total Environ.* 408 (2009) 415–424.
- [39] European Council Directive 2004/107/EC relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. Official Journal, L023, 26/01/2005, pp. 3–6.
- [40] G.R. Cass, Organic molecular tracers for particulate air pollution sources, *Trends Anal. Chem.* 17 (1998) 356–366.

- [41] I.G. Kavouras, E. Stephanou, Particle size distribution of organic primary and secondary aerosol constituents in urban, background marine, and forest atmosphere, *J. Geophys. Res.* 107 (2002), <http://dx.doi.org/10.1029/2000JD000278>
- [42] H. Puxbaum, A. Caseiro, A. Sánchez-Ochoa, A. Kasper-Giebl, M. Claeys, A. Gelencsér, M. Legrand, S. Preunkert, C.A. Pio, Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *J. Geophys. Res.-Atmos.* 112 (2007), <http://dx.doi.org/10.1029/2006JD008114>, D23S05.
- [43] B.L. van Drooge, M. Crusack, C. Reche, C. Mohr, A. Alastuey, X. Querol, A. Prevot, D.A. Day, J.L. Jimenez, J.O. Grimalt, Molecular marker characterization of the organic composition of submicron aerosols from Mediterranean urban and rural environments under contrasting meteorological conditions, *Atmos. Environ.* 61 (2012) 482–489.
- [44] R. Semperé, K. Kawamura, Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere, *Atmos. Environ.* 28 (1994) 449–459.
- [45] O. Jordà, M. Pandolfi, M. Sapda, J.M. Baldasano, J. Pey, A. Alastuey, D. Arnold, M. Sicard, B. Artiñano, M.A. Revuelta, X. Querol, Overview of the meteorology and transport patterns during the DAURE field campaign and their impact to PM observations, *Atmos. Environ.* 77 (2013) 607–620.
- [46] A.G. Carlton, B.J. Turpin, H.-J. Lim, K.E. Altieri, Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds, *Geophys. Res. Lett.* 33 (2006) L06822.



## **Article 2**

**A rapid method for the analysis of methyl dihydrojasmonate and galaxolide in indoor and outdoor air particulate matter.**

Autors:

Marta Fontal, Barend L. van Drooge, Joan O. Grimalt

Publicat a:

**Journal of Chromatography A**, 1447:135-140, 2016

doi: 10.1016/j.chroma.2016.04.028

Acceptat: 10 Abril 2016





## A rapid method for the analysis of methyl dihydrojasmonate and galaxolide in indoor and outdoor air particulate matter<sup>☆</sup>

Marta Fontal, Barend L. van Drooge\*, Joan O. Grimalt

Department of Environmental Chemistry, Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAE), CSIC, Jordi Girona, 18, 08034 Barcelona, Catalonia, Spain



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 28 December 2015

Received in revised form 7 April 2016

Accepted 10 April 2016

Available online 13 April 2016

#### Keywords:

Methyl dihydrojasmonate

Galaxolide

Outdoor air

Indoor air

Particulate matter

GC-EI-MS

### ABSTRACT

A method for the analysis of methyl dihydrojasmonate (MDHJ) in air particulate matter ( $PM_1$  and  $PM_{2.5}$ ) is described for the first time. This fragrance is determined together galaxolide (HHCB). Airborne particles were collected by filtration of air volumes between 100 and 1000 m<sup>3</sup>. Recovery efficiencies of filter extraction with Soxhlet and pressurized liquids were evaluated. The method included reaction with BSTFA:TMCS for generation of trimethylsilyloxy derivatives which prevented deleterious effects in the gas capillary column by interaction of hydroxyl groups from air constituents other than these fragrances. This step avoided the use of additional clean up methods such as liquid column chromatography affording direct quantification by GC-EI-MS. The proposed method had enough sensitivity for quantification of these fragrances in indoor and outdoor environmental samples using small aliquots of the PM extracts, e.g. 2.5%, and therefore saving sample material for eventual determination of other compounds. The detection limits were 0.03 ng and 0.01 ng for MDHJ and HHCB, respectively.

Both MDHJ and HHCB were predominantly found in the smallest PM fraction analyzed (<0.5 μm). The outdoor concentrations were highest in busy urban streets. However, indoor levels in school classrooms and subway stations were one order of magnitude higher than those observed outdoor. This difference was consistent with the use of these compounds as additives in cleaning and personal care products and the small dispersion of these fragrances in indoor environments. Information on the occurrence of this and other fragrances is needed to increase the understanding on the influence of anthropogenic activities in the formation of organic aerosols and source apportionment.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Urban atmospheres contain a complex mixture of organic compounds from natural and anthropogenic sources. Methyl dihydrojasmonate (MDHJ) is an additive in cleaning and personal care products used in a wide range of products. This compound and other synthetic fragrances, e.g. galaxolide (HHCB), are semivolatile (Table S1) and therefore incorporated to the ambient air after use. There is a need to know what is the role of this compound in the atmosphere, namely in urban areas where population density is highest. However, no analytical method for MDHJ had been described so far. Furthermore, the number of studies consider-

ing the occurrence of fragrances in atmospheric environments is relatively small in view of their widespread use [1]. MDHJ is a cyclopentenone (Table S1) [2] of potential aphrodisiac properties that is used in perfumes and flavors [3,4]. It is an ingredient for base and middle notes in perfumery because it remembers jasmine odor [4]. HHCB is lipophilic (Table S1), has a musk-like odor and is an additive in cosmetics, perfumes, cleaning, polishing and washing agents, household products and aromatic oils. In view of this large number of applications this compound is in the EPA list of Protection Volume [5,6]. It accumulates in the adipose tissue and has been detected in wildlife and humans, including breast milk [7]. It is also a suspect endocrine disruptor for possible estrogenic and androgenic effects [7].

MDHJ and HHCB have been found in residual waters [8–13], biota and sediments [1,10,14]. No reports are available for the occurrence of MDHJ in air and the number of studies on the occurrence of HHCB in outdoor ambient air is limited [9,15–18] and mainly focused on potential emission sources and degradation products. Due to their semi-volatility, these compounds high

\* Selected paper from the XV Scientific Meeting of the Spanish Society of Chromatography and Related Techniques (SECYTA2015) & the VII National Meeting of the Spanish Society of Mass Spectrometry (SEEM2015), 27–30 October 2015, Castellón de la Plana, Spain.

Corresponding author.

E-mail address: [barend.vandrooge@idaea.csic.es](mailto:barend.vandrooge@idaea.csic.es) (B.L. van Drooge).

relative high particle binding affinity involving adsorption onto ambient air particulate matter (PM) which could be especially relevant in indoor environments. Adults and children spend large part of their time indoors, where the air could be more contaminated than outdoors [17,19–22]. Besides buildings, the public transport systems, such as the subway, are also important indoor environments for daily exposure in modern urban areas [23]. Moreover, HHCB has been found in house hold cleaning products and was detected in the ambient air PM in various indoor environments, including kindergartens [21,24–26]. All these antecedents outline the need for rapid methods for the analysis of these compounds in air particles.

Previous analytical methods involved air filtration, filter extraction and liquid chromatographic clean up [15,20]. In the present study, a method to determine the concentrations of MDHJ and HHCB in ambient air PM of urban environments has been developed. Soxhlet and pressurized liquid extraction (PLE) were tested for the analysis of filter samples. Bis-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide and trimethylchlorosilane (BSTFA:TMCS, 99:1) and pyridine were added to the sample extracts to obtain the corresponding trimethylsilyl (TMS) ether or ester derivatives. The studied synthetic fragrances do not contain free hydroxyl groups (Table S1) and are analyzed underivatized. However, the above derivation step is needed to elute air constituents containing hydroxyl groups through the gas capillary column. The derivatization procedure eliminates a large number of compounds which would interfere in the performance of the chromatographic column and at the same time allows to analyzing other organic compounds, such as saccharides and acids, in a single run by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) [27].

Samples were collected between 2012 and 2013 in Barcelona, one of the most densely populated European urban areas. They include an urban background site, a busy road site and roof site, in- and outdoor air PM from two primary schools, and indoor air collected at four subway station platforms.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents and analytical standards

High purity dichloromethane (DCM) and methanol (MeOH) were used for extraction (UniSolv® and SupraSolv®, respectively; Merck KGaA, Darmstadt, Germany).

BSTFA:TMCS (99:1) were from Supelco (Bellefonte, PA, USA). Pyridine was from Fluka Analytical (Steinheim, Germany).

The standards were of the highest commercially available purity (>85 %): MDHJ (mixture of *cis* and *trans*) and 1-phenyldodecane were purchased at Fluka Analytical (Steinheim, Germany). HHCB were supplied by Sigma Aldrich (Steinheim, Germany). d<sub>7</sub>-Levoglucosan was from Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA). Stock individual solutions were stored at -20 °C, while BSTFA and pyridine reagents were stored at 4 °C.

### 2.2. Sampling

Outdoor sampling in the urban background of Barcelona was performed with a six stage Anderson cascade impactor to collect atmospheric particles of different sizes (>7.2; 7.2–3; 3–1.5; 1.5–1; 1–0.5; <0.5 µm) using a high volume (HiVol) sampler (MCV). Samples involving filtration during 72 h were obtained with glass fiber filters (Whatman, Maidstone, UK) [28]. Another outdoor sampling of PM<sub>1</sub> (aerodynamic particle diameter lower than 1 µm) was conducted in two urban sites in Barcelona at street level and at a roof 40 m above the street level using a Digitel-DH80HiVol sampler (Digitel Elektronik AG, Switzerland) that was equipped with a 150 mm diameter quartz filter (2500QAT-UP; Pallflex, Pall Corporation). Each filter encompassed 12 h sampling time during cold and warm periods [29]. In schools, PM<sub>2.5</sub> samples (aerodynamic particle diameter lower than 2.5 µm) were obtained using a HiVol sampler (MCV) equipped with a quartz fiber filter (2500QAT-UP). PM was collected from Monday to Friday at an 8 h sampling resolution during school activity. This sampling was performed simultaneously in classrooms with pupils and in the playground (outdoors) [30]. In the subway, PM was sampled in four different stations during cold and

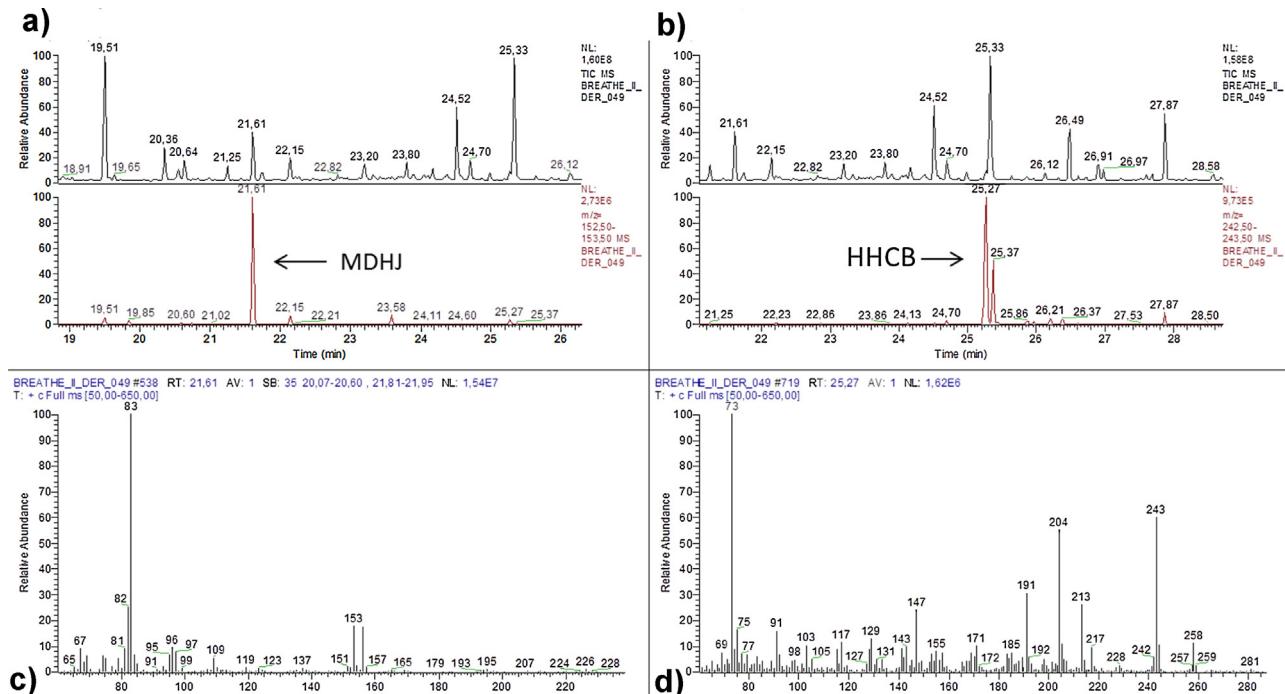
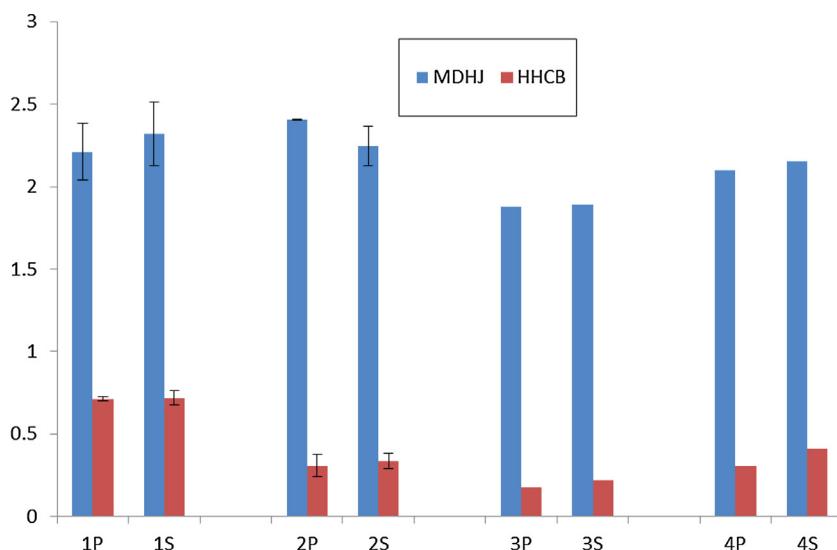
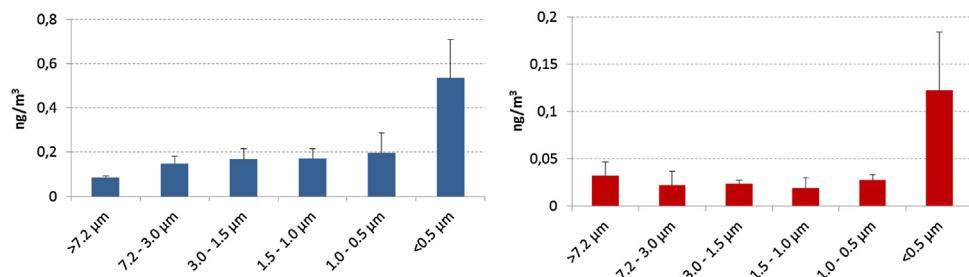


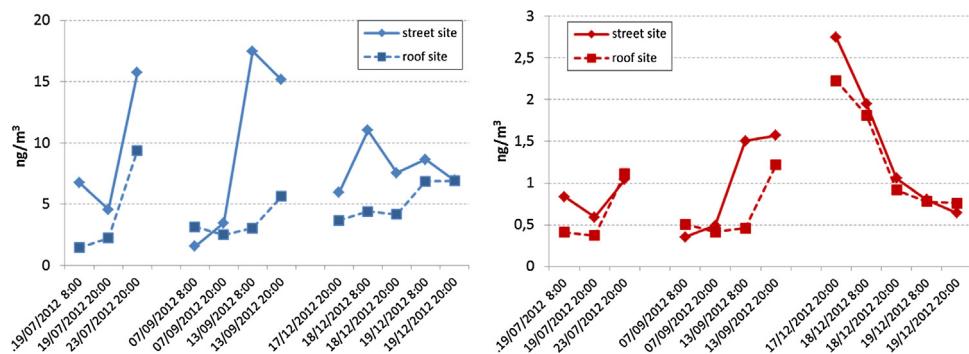
Fig. 1. Full scan of urban street PM<sub>1</sub> extract, mass fragmentograms and mass spectra of MDHJ (a,  $m/z$  153; c) and HHCB (b,  $m/z$  243; d).



**Fig. 2.** Average concentrations of MDHJ (blue) and HHCB (red) obtained in the extraction of several samples with PLE (P) and Soxhlet (S). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



**Fig. 3.** Particle size distribution of MDHJ (blue) and HHCB (red) concentrations ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) in an urban background site from Barcelona. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



**Fig. 4.** Concentrations of MDHJ (blue) and HHCB (red) in airborne PM at street (1.5 m) and roof (40 m) levels downtown Barcelona. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

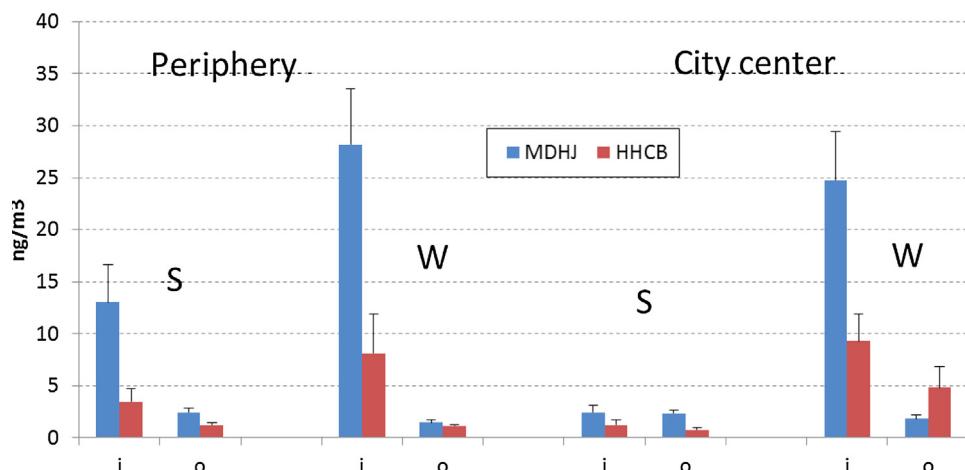
warm periods.  $\text{PM}_{2.5}$  samples were collected at a 9 h sampling resolution during the day using a HiVol sampler equipped with quartz fiber filters (2500QAT-UP) [23]. Blank filters were installed on site and treated as samples in all cases. After sampling, the filters were stored in aluminum foil at  $-20^\circ\text{C}$  until analysis.

### 2.3. Analytical procedure

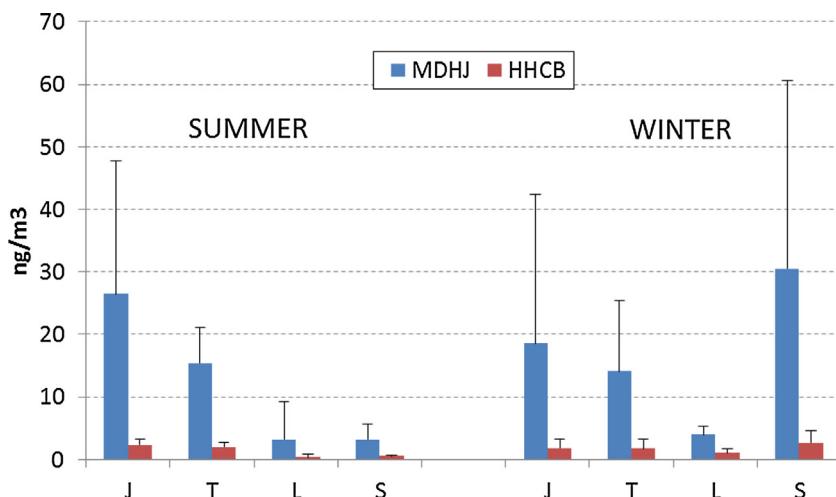
Whole filter samples were extracted either by PLE or by Soxhlet. Deuterated surrogate standards were added to the filters before extraction [27]. For PLE, an accelerated solvent extraction (ASE) instrument (ASE 150; Dionex Corporation, Sunnyvale, CA,

USA) was used. Soxhlet extraction was performed with 100 ml of DCM:MeOH (2:1, v/v). The extracts were filtered and concentrated to 1 ml by rotary evaporation and nitrogen gas. An aliquot of 25  $\mu\text{l}$  was then evaporated under a gentle stream of  $\text{N}_2$  to nearly dryness and derivatized using 25  $\mu\text{l}$  of BSTFA:TMCS (99:1, v/v) and 10  $\mu\text{l}$  pyridine. Reaction time was 1 h at  $70^\circ\text{C}$ . Then, 25  $\mu\text{l}$  of 1-phenyldodecane (30 ng) was added to extract as internal standard for the analytical injection step.

The samples were injected into a Thermo GC-MS (Thermo Trace GC Ultra-DSQ II, Austin, TX USA) equipped with a 60 m fused capillary column (RXi® 5Si MS 0.25 mm internal diameter  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$  film thickness). The MS operated in electron impact ionization



**Fig. 5.** Concentrations of MDHJ (blue) and HHCB (red) in airborne PM in classrooms (i, indoor) and playgrounds (o, outdoor) of two schools located in the periphery and the center of Barcelona during one week in summer (S) and winter (W). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



**Fig. 6.** Concentrations of MDHJ (blue) and HHCB (red) in airborne PM in platforms from subway stations (J, Joanic; T, Tetuan; L, Llefia; S, Sta. Coloma) in summer and winter. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

(70 eV). The organic compounds were identified by retention time and the characteristic *m/z* fragments of their corresponding ions, *m/z* 153 for MDHJ and *m/z* 243 for HHCB (Fig. 1). The final quantitative data were corrected by the recoveries of d<sub>7</sub>-levoglucosan as surrogate standard. More than ten field blanks were analyzed following the same methodology.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Method evaluation

Extraction is followed by TMS derivatization and GC-MS quantification which affords the analysis of large numbers of samples with very limited handling. The method has enough sensitivity as to determine the airborne PM concentrations of MDHJ and HHCB in indoor and outdoor environments.

##### 3.1.1. GC-MS analysis

The linearity of the GC-MS quantification was determined on concentration ranges of 0.03–17 ng and 0.02–9 ng/ $\mu$ l for MDHJ and HHCB, respectively (1  $\mu$ l injection; Fig. SI1). The column temperature program started at 60 °C which was held for 1 min, then increased to 120 °C at 10 °C/min, and then to 310 °C at 6 °C/min,

followed by 25 min of isothermal conditions at 310 °C. The samples were analyzed in splitless mode (0.8 min). Injector, ion source and transfer line temperatures were 280 °C, 250 °C and 270 °C, respectively. Helium was used as carrier gas (0.9 ml/s). The MS operated in full scan (*m/z* 50–650) mode. Linearity was kept along all concentration ranges (Fig. SI1) and the linear regression curves were used for compound quantification.

##### 3.1.2. Extraction methodology

Filters were extracted with mixtures of DCM:MeOH (2:1 v/v). The PLE method was developed to reduce the operational time, solvent amounts and to improve automation. Cell volumes of 10 ml were the minimum size needed for complete filter extraction. Use of these cells resulted in a final extraction volume of 45 ml after three extraction cycles. For Soxhlet extraction, the minimum volume was 50 ml, and the use of solvent volume was 100 ml with 3 cycles per hour during five hours.

The performances of the PLE and Soxhlet extraction were evaluated by dividing four filter samples from the urban street site into four equal weighed parts and extracting these aliquots with the two methods. The resulting concentrations obtained with both methods (Fig. 2) were not statistically significantly different within 95% of confidence (Student *t* test; *p* < 0.05).

### 3.1.3. Derivation with BSTFA:TMCS

The derivation method chosen in this study avoids the use of other clean-up steps, such as liquid column chromatography, because it generates TMS derivatives of the hydroxyl groups that could interfere in the performance of the GC column. Moreover, this derivation method allows to analyzing a wide range of organic compounds by gas-chromatography coupled to a mass-spectrometer (GC-MS) running in full-scan electron ionization mode.

### 3.1.4. Limits of quantification and detection

The present analytical method is able to quantify MDHJ and HHCB in environmental samples using 2.5% of the sample extracts (25 µl aliquots in 1 ml) which saves the remaining extract for determination of other compounds and eventual toxicity assays [31]. The quantification ranges were 0.03–17 ng and 0.02–9 ng for MDHJ and HHCB, respectively (1 µl injection). These intervals involved a quantification limit of 1.5 ng of each compound in the aliquots analyzed (25 µl BFTSA + 10 µl pyridine + 25 µl internal standard), corresponding to 60 ng in sample extracts of 1 ml or the filter sample. Typical sample volumes range between 100 m<sup>3</sup> and 1000 m<sup>3</sup> which involves an ambient air quantification limits of 0.6–0.06 ng/m<sup>3</sup>, respectively. These concentrations are much lower than 2.5 ng/m<sup>3</sup> that have been reported for HHCB in indoor locations in earlier studies [24–26].

Blanks did not show any peak at the retention time of the compounds in the specific ion fragmentograms. Baseline areas were used to determine the method detection limits (MDL), resulting in 0.03 ± 0.01 ng/µl injected for MDHJ and 0.01 ± 0.005 ng/µl injected for MDHJ and HHCB, respectively, corresponding to 70 ng and 30 ng in 1 ml extracts.

## 3.2. Analysis of outdoor and indoor ambient air PM

This method afforded the determination of MDHJ and HHCB in aerosol samples from different outdoor and indoor air PM collected in urban environments. The particle size distribution of these compounds was studied in an urban background site in which six aerodynamic particle fractions >7.2, 7.2–3, 3–1.5, 1.5–1, 1–0.5 and <0.5 µm were collected in spring and summer [28] by pumping approximately 2000 m<sup>3</sup> through a cascade impactor. The two compounds were found in all fractions, with highest abundance in the finest (<0.5 µm), 0.5 ng/m<sup>3</sup> and 0.12 ng/m<sup>3</sup> for MDHJ and HHCB, respectively (Fig. 3). HHCB was close to MDL in the coarser fractions. The predominance of these two compounds in the finest fraction indicates that they probably partition between the gas and particle phases.

Analysis of ambient air PM<sub>1</sub> samples ( $n=24$ ) collected in the urban center at street (1.5 m) and roof level (40 m) showed average MDHJ concentrations of 8.7 ± 5.1 and 4.4 ± 2.3 ng/m<sup>3</sup>, respectively, and average HHCB concentrations of 1.1 ± 0.70 ng/m<sup>3</sup> and 0.92 ± 0.59 ng/m<sup>3</sup>, respectively (Fig. 4). The higher concentrations at street level can be explained by closer distances to human sources.

These compounds were also measured in ambient air PM<sub>2.5</sub> of two school classrooms (indoor) and playgrounds (outdoor) simultaneously during one week in summer and winter ( $n=31$ ). The classroom concentrations of MDHJ and HHCB were generally higher than the outdoor equivalents, with levels ranging from 2.5 to 30 ng/m<sup>3</sup> for MDHJ and from 1 to 10 ng/m<sup>3</sup> for HHCB. The indoor-outdoor concentration differences were more significant in winter when the windows are closed (Fig. 5).

In the subway stations, MDHJ and HHCB were found in 6–60 ng/m<sup>3</sup> and 0.5–2.5 ng/m<sup>3</sup>, respectively (Fig. 6). These concentrations ( $n=54$ ) were similar to those found in the school classrooms and much higher than those observed in outdoor environments.

The concentration variability may respond to station design, ventilation, passenger densities and other causes.

Earlier studies on HHCB in indoor PM from kindergartens [24], sport centers [26] and laboratories [15] found concentrations ranging between 1 and 2.5 ng/m<sup>3</sup>, which are consistent with those found in indoor environments in the present study. Much higher HHCB concentration was observed indoor a cosmetic plant (100 ng/m<sup>3</sup>), while this was 3.5 ng/m<sup>3</sup> in the outdoor air in the vicinity of the plant [9]. Outdoor HHCB concentrations of 0.2 ng/m<sup>3</sup> have been observed in Norwegian air PM [15] which is similar to the urban background levels found in the present study. No previous studies are available on MDHJ PM air concentrations.

Levoglucosan-d<sub>7</sub> (2000 ng injected on filter) was used to correct for analytical losses. The average recoveries in PM from urban street sites, schools and metro stations were 93% ± 18, 70% ± 18, and 76% ± 9, respectively.

## 4. Conclusions

A method for the analysis of MDHJ and HHCB has been developed. This method provides a simplified and rapid procedure for analysis of these fragrances in relation to previously described protocols. It can encompass either PLE or Soxhlet extraction with equivalent results. The proposed method has enough sensitivity to be able to quantify outdoor concentrations of these compounds using 2.5% of the total filter extracts after collection of 100–1000 m<sup>3</sup>. Thus, the present analytical approach does not limit the possibilities of analysis of other GC-amenable air compounds.

The use of this method in particle samples fractionated by cascade impactor showed that both MDHJ and HHCB are mostly present in the finest (<0.5 µm) fraction. It also showed that the concentrations of these compounds in PM are higher in indoor than outdoor environments which is consistent with sources related to domestic cleaning products and human care articles.

## Acknowledgements

We thank the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness, FEDER and Obra Social “La Caixa” for financial support in the projects Aertrans (CTQ2009-14777-C02-01) and (METRO CGL2012-33066), and IMPROVE LIFE project (LIFE13 ENV/ES/000263).

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2016.04.028>.

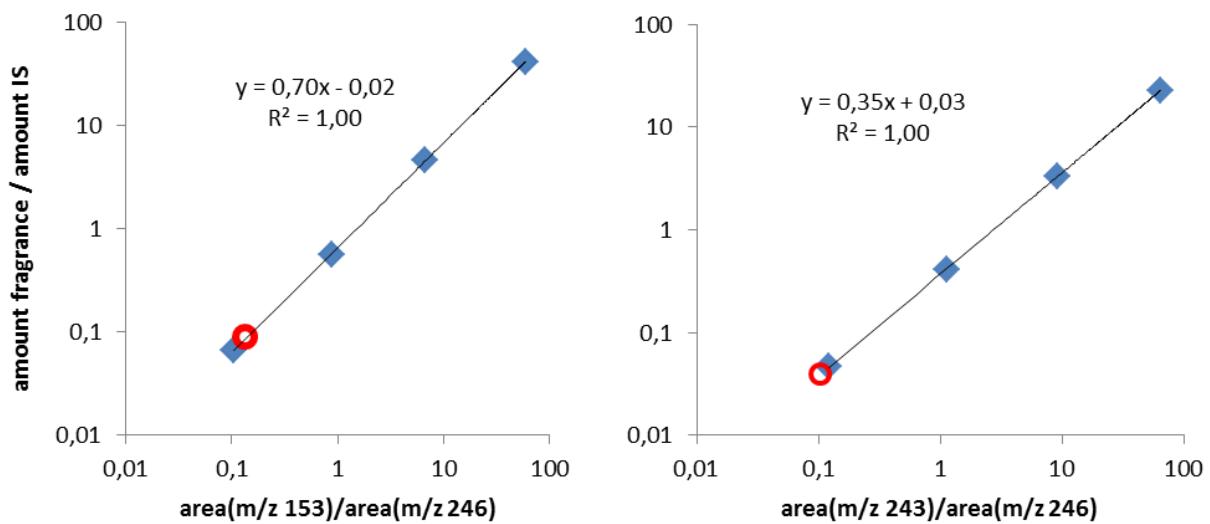
## References

- [1] A.M. Peck, Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices, *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 907–939.
- [2] J. Scognamiglio, L. Jones, C.S. Letizia, A.M. Api, Fragrance material review on methyl dihydrojasmonate, *Food Chem. Toxicol.* 50 (2012) S562–S571.
- [3] A.M. Api, D. Belsito, S. Bhatia, M. Bruze, P. Calow, M.L. Dagli, W. Dekant, A.D. Fryer, L. Kromidas, S. La Cava, J.F. Lalko, A. Lapczynski, D.C. Liebler, Y. Miyachi, V.T. Politano, G. Ritacco, D. Salvito, J. Shen, T.W. Schultz, I.G. Sipes, B. Wall, D.K. Wilcox, RIFM fragrance ingredient safety assessment, methyl dihydrojasmonate CAS registry number 24851-98-7, *Food Chem. Toxicol.* 82 (2015) S114–S121.
- [4] I. Gavris, E. Bodoki, P. Verite, R. Oprean, Assessment of perfume ingredients with aphrodisiac potential by gas chromatography–mass spectrometry, *Farmacia* 63 (2015) 760–764.
- [5] X. Zhang, S.K. Brar, S. Yan, R.D. Tyagi, R.Y. Surampalli, Fate and transport of fragrance materials in principal environmental sinks, *Chemosphere* 93 (2013) 857–869.

- [6] V. Homem, J.A. Silva, N. Ratola, L. Santos, A. Alves, Prioritisation approach to score and rank synthetic musk compounds for environmental risk assessment, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90 (2015) 1619–1630.
- [7] B. van der Burg, R. Schreurs, S. van der Linden, W. Seinen, A. Brouwer, E. Sonneveld, Endocrine effects of polycyclic musks: do we smell a rat? *Int. J. Androl.* 31 (2008) 188–193.
- [8] V. Matamoros, J. Bayona, Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 5811–5816.
- [9] D. Chen, X. Zeng, Y. Sheng, X. Bi, H. Gui, G. Sheng, J. Fu, The concentrations and distribution of polycyclic musks in a typical cosmetic plant, *Chemosphere* 66 (2007) 252–258.
- [10] K. Bester, Analysis of musk fragrances in environmental samples, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 470–480.
- [11] M. Hijosa-Valsero, V. Matamoros, R. Sidrach-Cardona, J. Martín-Villacorta, E. Bécares, J.M. Bayona, Comprehensive assessment of the design configuration of constructed wetlands for the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewater, *Water. Res.* 44 (2010) 3669–3678.
- [12] A.E. Navarro, M.E. Hernández, J.M. Bayona, L. Morales, P. Ruiz, Removal of selected organic pollutants and coliforms in pilot constructed wetlands in southeastern Mexico, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 91 (2011) 680–692.
- [13] L. Vallecillos, F. Borrull, E. Pocurull, Recent approaches for the determination of synthetic musk fragrances in environmental samples, *Trends Anal. Chem.* 72 (2015) 80–92.
- [14] M. Parolini, S. Magni, I. Traversi, S. Villa, A. Finizio, Environmentally relevant concentrations of galaxolide (HHCB) and tonalide (AHTN) induced oxidative and genetic damage in *Dreissena polymorpha*, *J. Hazard. Mater.* 285 (2015) 1–10.
- [15] R. Kallenborn, R. Gatermann, S. Planting, G.G. Rimkus, M. Lund, M. Schlabach, I.C. Burkow, Gas chromatographic determination of synthetic musk compounds in Norwegian air samples, *J. Chromatogr. A* 846 (1999) 295–306.
- [16] A.M. Peck, K.C. Hornbuckle, Synthetic musk fragrances in Lake Michigan, *Environ. Sci. Technol.* 387 (2004) 367–372.
- [17] A.M. Peck, K.C. Hornbuckle, Synthetic musk fragrances in urban and rural air of Iowa and the Great Lakes, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 6101–6111.
- [18] N. Ramírez, R.M. Marcé, F. Borrull, Development of a thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry method for determining personal care products in air, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 4430–4438.
- [19] F. Mercier, P. Gorenneec, O. Blanchard, B. Le Bot, Analysis of semi-volatile organic compounds in indoor suspended particulate matter by thermal desorption coupled with gas chromatography/mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1254 (2012) 107–114.
- [20] N. Liu, Y. Shi, L. Xu, W. Li, Y. Cai, Occupational exposure to synthetic musks in barbershops, compared with the common exposure in the dormitories and households, *Chemosphere* 93 (2013) 1804–1810.
- [21] W. Wei, J. Bounier, G. Wyart, O. Ramalho, C. Mandin, Clenaing practices and cleaning products in nurseries and schools: to what extent can they impact indoor air quality? *Indoor Air* (2015) 1–9.
- [22] S. Laborie, E. Moreau-Guigou, F. Alliot, A. Desportes, L. Oziol, M. Chevreuil, A new analytical protocol for the determination of 62 endocrine-disrupting compounds in indoor air, *Talanta* 147 (2016) 132–141.
- [23] V. Martins, T. Moreno, M.C. Mingüellón, B.L. van Drooge, C. Reche, F. Amato, E. de Miguel, M. Capdevila, S. Centelles, X. Querol, Origin of inorganic and organic components of PM<sub>2.5</sub> in subway stations of Barcelona, Spain, *Environ. Pollut.* 208 (2016) 125–136.
- [24] H. Fromme, T. Lahrz, M. Piloty, H. Gebhart, A. Oddoy, H. Rüden, Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany), *Indoor Air* 14 (2004) 188–195.
- [25] C.J. Weschler, W.W. Nazaroff, Semivolatile organic compounds in indoor environments, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 9018–9040.
- [26] A. Sofuoğlu, N. Kiymet, P. Kavcar, S.C. Sofuoğlu, Polycyclic and nitro musks in indoor air: a primary school classroom and a women's sport center, *Indoor Air* 20 (2010) 515–522.
- [27] M. Fontal, B.L. van Drooge, J.F. López, P. Fernández, J.O. Grimalt, Broad spectrum analysis of polar and apolar organic compounds in submicron atmospheric particles, *J. Chromatogr. A* 1404 (2015) 28–38.
- [28] B.L. van Drooge, J.O. Grimalt, Particle size-resolved source apportionment of primary and secondary organic tracer compounds at urban and rural locations in Spain, *Atmos. Chem. Phys.* 14 (2015) 7735–7752.
- [29] B.L. van Drooge, M. Fontal, N. Bravo, P. Fernández, M.A. Fernández, J. Muñoz-Arnanz, B. Jiménez, J.O. Grimalt, Seasonal and spatial variation of organic tracers for biomass burning in PM<sub>1</sub> aerosols in highly isolated urban areas, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 11661–11670.
- [30] I. Rivas, M. Viana, T. Moreno, M. Pandolfi, F. Amato, C. Reche, L. Bouso, M. Àlvarez-Pedrerol, A. Alastuey, J. Sunyer, X. Querol, Child exposure to indoor and outdoor air pollutants in schools in Barcelona, Spain, *Environ. Int.* 69 (2014) 200–212.
- [31] S.F. Mesquita, B.L. van Drooge, E. Oliveira, J.O. Grimalt, C. Barata, N. Vieira, L. Guimarães, B. Piña, Differential embryotoxicity of the organic pollutants in rural and urban air particles, *Environ. Pollut.* 206 (2015) 535–542.

**Supplementary Information of Fontal, et al. Journal of Chromatography A**

**Determination of synthetic fragrances, methyl dihydrojasmonate (MDHJ) and galaxolide (HHCB), in urban indoor and outdoor ambient air particulate matter by GC-EI-MS.**



**Figure SI1.** Calibration curves for MDHJ (left graph) and HHCB (right graph). The x-axis represents the ratio of the ion area of the target compound and the area of the internal standard (1-phenyldodecane). The y-axis represents the ratio of the amount of the target compound (ng) and the amount of the internal standard (ng). The red marker in the graphs represents the method detection limit based on blank filter analyses + 3 times the standard deviation.

**Table SI1. Physicochemical properties of the studied compounds (<sup>1</sup> EPI Suite v4.00; <sup>2</sup> Balk and Ford, 1999)**

<b>Structure</b>		
<b>Abbreviation</b>	MDHJ	HHCB
<b>IUPAC name</b>	Methyl (3-oxo-2-pentylcyclopentyl)acetate	4,6,6,7,8,8-Hexamethyl-1,3,4,6,7,8-hexahydrocyclopenta[g]isochromene
<b>Synonyms</b>	Methyl dihydrojasmonate (MDHJ) Hedione	1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta[g]-2-benzopyran (HHCB) Galaxolide
<b>CAS number</b>	24851-98-7	1222-05-5
<b>Molecular formula</b>	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O
<b>Molecular weight</b>	226.32	258.4
<b>Vapor pressure (25 °C)</b>	0.00119 mm Hg <sup>1</sup>	0.0005 mm Hg <sup>2</sup>
<b>Log K<sub>ow</sub> (25 °C)</b>	2.98 <sup>1</sup>	5.9 <sup>2</sup>

[1] US EPA, 2010. Estimation Programs Interface SuiteTM for Microsoft Windows, v 4.00. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.

[2] F. Balk, R.A. Ford, Environmental risk assessment for the polycyclic musks AHTN and HHCB in the EU. I. Fate and exposure assessment, Toxicol. Lett. 111 (1999) 57-59.

### **3.4.2 Determinació dels compostos orgànics en aerosols urbans**

L'article 3 descriu les concentracions dels traçadors de crema de biomassa a les ciutats de Madrid i Barcelona. A més a més, es fa una anàlisi estadística dels canvis en aquestes concentracions durant l'any. Addicionalment, es mostren els resultats obtinguts en la participació d'un exercici interlaboratori, on s'ha avaluat el mètode d'extracció per al Lev i els seus isòmers, i s'ha confirmat la idoneïtat de la tècnica en concret per al Lev, Man i Gal.

L'article 4 també se centra en l'anàlisi dels traçadors de biomassa però en aquest cas amb l'objectiu d'estudiar l'impacte a Barcelona de les emissions provinents d'un incendi que va originar-se a l'Empordà, al nord de Catalunya. L'estudi es complementa amb l'anàlisi de les trajectòries del fum i la seva monitorització amb tècniques òptiques. A més a més, mitjançant l'aplicació d'un model de dispersió de partícules de Lagrange (FLEXPART), se simula el transport del PM<sub>2.5</sub> i del CO durant els dies de l'incendi. Les dades obtingudes amb el model teòric es comparen amb els valors de les mesures experimentals.

Per últim, el darrer article estudia diferents compostos orgànics, molt d'ells utilitzats com a traçadors de fonts o derivats dels processos secundaris. Es mesuren els seus nivells a Madrid i Barcelona tot posant èmfasi en la influència de les condicions climàtiques sobre les concentracions, com ara la humitat relativa i el règim de brises a Barcelona, i la radiació solar i la humitat baixa a Madrid. Addicionalment, es realitza una anàlisi estadística per identificar les fonts predominants a les dues ciutats.



### **Article 3**

#### **Seasonal and spatial variation of organic tracers for biomass burning in PM<sub>1</sub> aerosols from highly insolated urban areas.**

Autors:

Barend L. van Drooge, Marta Fontal, Natalia Bravo, Pilar Fernández, Mario A. Fernández, Juan Muñoz-Arnanz, Begoña Jiménez, Joan O. Grimalt

Publicat a:

**Environmental Science and Pollution Research International**, 21, 11661-11670, 2014

doi: 10.1007/s11356-014-2545-0

Acceptat: 9 gener 2014



# Seasonal and spatial variation of organic tracers for biomass burning in PM<sub>1</sub> aerosols from highly insolated urban areas

B. L. van Drooge · M. Fontal · N. Bravo · P. Fernández ·

M. A. Fernández · J. Muñoz-Arnanz · B. Jiménez ·

J. O. Grimalt

Received: 18 September 2013 / Accepted: 9 January 2014 / Published online: 30 January 2014  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

**Abstract** PM<sub>1</sub> aerosol characterization on organic tracers for biomass burning (levoglucosan and its isomers and dehydroabietic acid) was conducted within the AERTRANS project. PM<sub>1</sub> filters ( $N=90$ ) were sampled from 2010 to 2012 in busy streets in the urban centre of Madrid and Barcelona (Spain) at ground-level and at roof sites. In both urban areas, biomass burning was not expected to be an important local emission source, but regional emissions from wildfires, residential heating or biomass removal may influence the air quality in the cities. Although both areas are under influence of high solar radiation, Madrid is situated in the centre of the Iberian Peninsula, while Barcelona is located at the Mediterranean Coast and under influence of marine atmospheres. Two extraction methods were applied, i.e. Soxhlet and ASE, which showed equivalent results after GC-MS analyses. The ambient air concentrations of the organic tracers for biomass burning increased by an order of magnitude at both sites during winter compared to summer. An exception was observed during a PM event in summer 2012, when the atmosphere in Barcelona was directly affected by regional wildfire smoke and levels were four times higher as those

observed in winter. Overall, there was little variation between the street and roof sites in both cities, suggesting that regional biomass burning sources influence the urban areas after atmospheric transport. Despite the different atmospheric characteristics in terms of air relative humidity, Madrid and Barcelona exhibit very similar composition and concentrations of biomass burning organic tracers. Nevertheless, levoglucosan and its isomers seem to be more suitable for source apportionment purposes than dehydroabietic acid. In both urban areas, biomass burning contributions to PM were generally low (2 %) in summer, except on the day when wildfire smoke arrive to the urban area. In the colder periods the contribution increase to around 30 %, indicating that regional biomass burning has a substantial influence on the urban air quality.

**Keywords** Biomass burning aerosol · Organic tracers · Analytical methods · Urban air · PM<sub>1</sub> · Levoglucosan

## Introduction

Atmospheric particles have several adverse effects on human health (Pope et al. 2002) and atmospheric visibility, and partly compensate climate forcing by greenhouse gases (Forster et al. 2007). In urban environments, traffic is one of the major sources and is in many cases responsible for the exceedances of European air quality limit values for particulate matter (PM) (Pérez et al. 2010). Another important anthropogenic source for PM is biomass burning for residential heating after combustion of wood (Szidat et al. 2007), especially during the colder periods of the year (Puxbaum et al. 2007). Other indoor biomass burning sources that have influence on the outdoor PM are cooking activities, when charcoal was used as fuel (He et al. 2004; Hou et al. 2008). Additionally, the influence of wildfires (Phuleria et al. 2005; van Drooge et al. 2012) and removal of biomass waste from agricultural fields (Lee et al.

---

Responsible editor: Constantini Samara

**Electronic supplementary material** The online version of this article (doi:10.1007/s11356-014-2545-0) contains supplementary material, which is available to authorized users.

B. L. van Drooge (✉) · M. Fontal · N. Bravo · P. Fernández ·

J. O. Grimalt

Department of Environmental Chemistry, Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAE), CSIC, Jordi Girona, 18, 08034 Barcelona, Spain

e-mail: barend.vandrooge@idaea.csic.es

M. A. Fernández · J. Muñoz-Arnanz · B. Jiménez

Department of Instrumental Analysis and Environmental Chemistry, Institute of Organic Chemistry (IQOG), CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain

2008) can be very significant. Biomass burning can degrade the air quality as a primary pollution source in rural, but also in urban areas. During biomass combustion a very large quantity of organic compounds are emitted into the atmosphere; however, the composition of these organic compounds depends on many factors, such as the fuel composition, combustion and ambient air conditions (Simoneit 2002; Fine et al. 2004; Gonçalves et al. 2011; Vicente et al. 2013). It is therefore not an easy task to find suitable tracer compounds for biomass combustion (Simoneit 2002). Levoglucosan (L;1,6-anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose), a thermal degradation product of cellulose, is emitted in large quantities during almost any biomass combustion and has been proposed as organic tracer for this source (Simoneit et al. 1999). Besides levoglucosan, smaller quantities of other stereoisomeric anhydro-saccharides, i.e. mannosan (M;1,6-anhydro- $\beta$ -D-mannopyranose) and galactosan (G;1,6-anhydro- $\beta$ -D-galactopyranose) are normally emitted alongside. These later products result from burning of hemicelluloses. Dehydroabietic acid (DHA) is also emitted in large quantities during combustion of coniferous wood, and can therefore serve as an indicator for this specific fuel combustion (Simoneit 2002). Coniferous wood is an important fuel in the studied area for both residential heating as well as for wildfires, since coniferous tree species represent an important fraction of the regional forest composition (Gonçalves et al. 2011; Vicente et al. 2013).

Levoglucosan is easily detected in PM samples (Fabbri et al. 2008) and mainly associated to the fine aerosols after long-range atmospheric transport (Fraser and Lakshmanan 2000). In fact, many studies reported levoglucosan levels in different areas and different periods of the year (see references in Table 1). In the Northern European countries biomass burning is mainly linked to wood smoke from fireplaces and related to the colder periods in the year, while in the Southern European countries wildfires and biomass waste removal can also be important biomass burning sources (see reference Table 1). Recently, the impact of wildfires on the Iberian Peninsula was studied, and the results show that this source can have an important influence on the regional and local air quality (Vicente et al. 2012; 2013; van Drooge et al. 2012).

The organic tracer compounds must be relatively stable in the atmosphere to be used for source apportionment purposes. Although levoglucosan and its isomers have been detected in PM samples from remote areas, and can therefore be considered as useful tracer compounds for biomass burning (Fraser and Lakshmanan 2000), they may be less stable under conditions of high temperatures and oxidation by free hydroxyl radicals under high relative humidity conditions (Hennigan et al. 2010; Hoffmann et al. 2010). These depletion pathways may be more important in summer and practically irrelevant in winter, as observed in other studies (Fraser and Lakshmanan 2000; Mochida et al. 2010). The

**Table 1** Average values and standard deviation for the different variables analysed in the study

	T	P	PM <sub>1</sub>	PM <sub>10</sub>	G	M	L	DHA	L/(M+G)	L/DHA	L/PM <sub>1</sub>	L/PM <sub>10</sub>
	°C	mbar	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	ng/m <sup>3</sup>	mg/g	mg/g	mg/g				
Summer	BCN_street	25±3	1,013±3	22±10	38±18	1.9±0.8	1.2±0.6	15.8±7.6	3.4±2.0	5.3±1.9	5.8±3.4	0.8±0.3
	MRD_street	25±5	939±4	14±5	34±11	1.6±1.6	0.8±0.9	11.4±17.9	0.7±0.5	4.0±1.4	15.7±7.8	0.8±1.0
	BCN_roof	24±2	1,014±3	16±7	—	1.6±1.1	0.7±0.5	9.3±5.8	0.7±0.3	4.6±1.9	15.5±8.0	0.6±0.3
	MRD_roof	28±5	933±3	8±4	—	1.7±1.9	1.0±1.0	11.9±17.3	0.6±0.6	3.9±1.1	18.5±6.5	0.8±0.2
Autumn–winter	BCN_street	13±1	1,016±4	24±8	32±14	26.8±16.1	26.2±16.7	209±124	21.6±14.4	4.1±1.1	10.3±2.4	8.8±5.0
	MRD_street	14±6	935±21	14±6	26±14	9.9±8.7	12.3±12.7	94±86	15.2±16.9	4.9±2.1	10.6±7.2	7.0±6.1
	BCN_roof	12±1	1,016±5	20±5	—	26.2±18.5	29.6±19.4	205±109	24.1±15.5	4.0±1.1	9.4±3.3	10.3±5.0
	MRD_roof	13±6	935±8	10±5	—	9.9±9.2	12.5±19.4	91±102	14.9±24.7	4.8±1.9	10.3±5.5	15.9±10.4

Autumn–winter includes samples collected in October, February and March in the case of Madrid, while in the case of Barcelona they include those collected in December. For the calculation of the values in BCN\_roof, the sample collected during a wildfire event was not included. Compound identification: G galactosan, M mannosan, L levoglucosan, DHA dehydroabietic acid  
— not available

urban areas studied here are located in the Mediterranean region, which is characterized by relatively high solar radiation. Moreover, Barcelona (BCN) situated along the Mediterranean coast, is characterized by high atmospheric humidity, while on the contrary Madrid (MRD), situated on the higher plains in the centre of the Iberian Peninsula, presents dry atmospheric conditions. These geographical characteristics and atmospheric conditions may be relevant for the investigation of organic biomass burning tracer stability in different seasons. In both urban areas, biomass burning for residential heating and cooking is not expected to be significant considering the data of the local councils. Nevertheless, in order to investigate whether biomass burning aerosols arrive to the urban areas after regional atmospheric transport or from possible local sources, the PM<sub>1</sub> filter samples were collected simultaneously at street and roof level (50 m above street sites). Similar ambient air concentrations of the studied organic tracers would indicate that regional sources are responsible for the biomass burning aerosols in these urban areas (Caseiro and Oliveira 2012).

A total of 90 PM<sub>1</sub> samples were collected in street and roof sites in BCN and MRD during different seasons (summer and autumn–winter). Two different extraction methods, i.e. Soxhlet extraction and ASE, were applied in order to analyse the organic tracer compounds by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). The efficiencies of both extraction methods will be handled here. The ambient air PM<sub>1</sub> concentrations of the tracer compounds are discussed in terms of their source and the data is used to estimate the contribution of biomass burning to the urban PM.

## Material and methods

### Reagents and analytical standards

Methanol and dichloromethane were of high purity SupraSolv® and UniSolv®, respectively (Merck KGaA, Darmstadt, Germany). Bis-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide and trimethylchlorosilane (BSTFA/TMCS, 99:1) were supplied by Supelco (Bellefonte, PA, USA). Pyridine was obtained from Fluka (Steinheim, Germany).

All standards were of the highest purity commercially available: 1-phenyldodecane was obtained from Fluka (Steinheim, Germany), deuterated D7-levoglucosan was provided from Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA).

Calibration curves were constructed by injecting individual solutions from 0.01 to 600 ng/μL of levoglucosan prepared in methanol. Stock individual standard solutions were stored at -20°C, while the BSTFA and pyridine reagents were stored at 4°C.

### Sampling

Sampling was conducted in Madrid (MRD) from August 2010 to July 2011 and in Barcelona (BCN) from July 2012 to December 2012.

PM<sub>1</sub> samples were collected with a high volume air sampler (Digitel-DH80, Digitel Elektronic AG, Switzerland) equipped with pre-heated (450°C) quartz filters with a 12-h resolution (08:00 to 20:00 UT and 20:00 to 08:00 UT) in the centre of Barcelona (Balmes street=BCN\_street) 10 m above sea level (asl) and 50 m above ground level (agl) (Via Laietana=BCN\_roof). In Madrid, samples were collected at a street site (Escuelas Aguirre=MRD\_street) and a roof site 50 m agl (Av. de America=MRD\_roof). After sampling, filters were weighted for PM<sub>1</sub> mass determination and stored in aluminium foil at -20 °C for further analysis.

### Extraction

Extraction of aerosols samples was performed by Soxhlet extraction and by Accelerated Solvent extraction ASE (Dionex, ASE 150) using in both cases a mixture of dichloromethane and methanol (2:1 v/v). In the case of Soxhlet extraction, the filters were spiked with deuterated D7-levoglucosan, folded with tweezers and placed into the Soxhlet. Extraction was performed with 60 mL solvent mixture for 6 h. In the case of ASE, spiked filters were folded and placed into 10-mL stainless steel extraction cells end-closed with a glass-fibre filter (Dionex, Idstein, Germany). Sample extraction was performed by a 5-min preheat time, followed by three static cycles of 5 min at 1,500 psi and 100 °C, respectively. Flush volume was 60 % and purge time 100 s. The equivalence of these two methods will be discussed below.

### Filtration

All extracts were filtered prior to evaporation through a pre-washed (three times with 4 ml of dichloromethane methanol, 1:1 (v/v)) 25-mm diameter glass–microfibre membrane filter (Sartorius, France) using a 25-mm Swinny stainless steel syringe filter holder (Sartorius, France) and a 30-ml glass syringe with Luer tip (Fortuna, Aldrich). The tube containing the extract was rinsed three times and the solvent washings were recovered together with the extract filtrate through the same membrane filter. Then, the filtrate was first concentrated by rotary evaporator to about 1.5 mL and to 1 mL using a gentle stream of high-purity nitrogen.

### Derivatization

The derivatization procedure is similar to that described by Medeiros and Simoneit (2007). A 25-μL aliquot of the sample

extract was evaporated under a gentle stream of N<sub>2</sub> to dryness before the derivatization. Then, extracts were treated with 25 μL BSTFA/TMCS and 10 μL of pyridine at 70°C during 1 h in order to obtain the corresponding trimethylsilyl esters of the saccharides and acid. Before gas chromatographic analysis, 1-phenyldodecane was added as injection standard to correct for instrumental instability.

#### GC-MS analysis and quantification

Samples were injected in a Thermo gas-chromatograph coupled to a mass spectrometer (Thermo Trace GC Ultra-DSQ II) equipped with a 60-m fused capillary column (RXi 5Si MS 0.25 mm×0.25 μm film thickness). The MS was operated at 70eV electron ionization and the quadrupole was operated in full scan (*m/z* 50–650) mode. The column temperature program started at 60°C during 1 min followed by an increase at 10 °C/min up to 120 °C, and to 310°C (25 min) at 6 °C/min. The samples were analysed in the splitless mode (splitless time, 0.8 min). The injector, ion source and transfer line temperatures were 280, 250 and 270 °C, respectively. Helium was used as the carrier gas (0.9 mL/s).

Compound identification was performed by comparison with the chromatographic retention characteristics and mass spectra of levoglucosan standard reported mass spectra and the mass spectral library of the GC-MS data system. Levoglucosan, mannosan and galactosan were identified at the retention time of levoglucosan in the chromatogram in their derivatized TMS form with the *m/z* 204 fragmentogram in the case of levoglucosan and mannosan, and with *m/z* 217 in case of galactosan. Dehydroabietic acid was identified by *m/z* 236. Compounds were quantified by the internal standard method, response factors referred to the internal standard in the calibration curves. The concentrations were corrected by the recoveries of the surrogate standard D7-levoglucosan (*m/z* 206). The reproducibility of the method was assessed by of the quantified concentrations in triplicate analyses of blank and sample filters. Field blank levels were between <1 and 30 % of the sample levels and all reported concentrations are corrected for blank levels.

#### Complementary information

Meteorological data and PM concentrations were obtained from the local or regional authorities that run meteorological stations and air quality monitoring station near the ground-level sampling sites. The mean temperatures and PM concentrations for the samples are presented in Table 1.

Air mass backtrajectories were calculated for all samples using the HYSPLIT4 software from the NOAA-ARL (USA) (Rolph 2003). Here, the GDAS1 data used for the model calculation for the air mass trajectories were based on

isentropic surfaces. The calculations were performed for 72 h in 6 h consecutive steps. For the sampling sites the isentropic surfaces were related to the potential temperature at 500 m above ground level. These data is provided in the supplementary information.

## Results and discussion

#### Extraction method

In order to study the equivalence of Soxhlet extraction and ASE for the analysis of anhydro-saccharides in the urban air samples, a PM<sub>1</sub> filter was divided into four parts. Two parts were separately extracted by Soxhlet, while the other two parts were extracted by ASE. The concentration of levoglucosan varied from 26±2 ng/m<sup>3</sup> in Soxhlet extracts to 29±3 ng/m<sup>3</sup> in samples extracted with ASE. These concentrations were not statistically significant different and the overall relative standard deviation (RSD) was less than 8 %, which is small enough to consider these two extraction methods equivalent and suitable for the analysis of levoglucosan.

ASE extraction method for the determination of levoglucosan and its isomers was further validated by participating in an intercomparison exercise between 13 laboratories. Aliquots of blank and two sampled filters were analysed by triplicate. The obtained results were within the accepted analytical uncertainty of the test according to ISO 13528. Average recovery of deuterated D7-levoglucosan in these analysis was 72 %±15, which is similar to the average recovery obtained in the ambient air samples (*N*=90) collected in Barcelona and Madrid (67 %±14). The reproducibility of the analytical procedure was assessed through the RSD of the triplicate measurements. The RSD values were 31 % for the blank filter (<2 ng/cm<sup>2</sup>=limit of quantification (LOQ)), 7 % for the sample with 2,900 ng/cm<sup>2</sup>, and 4 % for the sample with 11,000 ng/cm<sup>2</sup>. These values demonstrated satisfactory extraction efficiencies and acceptable reproducibility of the analytical method. LOQ of 2 ng/cm<sup>2</sup> was determined as the average concentration in the blanks plus three times the standard deviation.

#### Organic biomass burning tracers analysis in urban PM<sub>1</sub> samples

##### *Concentrations of organic biomass tracers*

Levoglucosan (L), mannosan (M), galactosan (G) and dehydroabietic acid (DHA) were detected in all samples above the analytical LOQ. This contrasts with a former study conducted in BCN by Reche et al. (2012) where levoglucosan could not be detected in 95 % of the PM samples in summer. In that study, high-performance anion-exchange

chromatography was used for levoglucosan determinations, which generally have higher LOQ than the organic-solvent GC-MS method used in the present study.

Table 1 summarizes the average ambient air concentration of the organic biomass burning tracer compounds in the PM<sub>1</sub> filter samples. Samples collected in July, August or September were considered “summer” samples, based on the season and the similar high ambient air temperature (approximately 25°C; Table 1). On the other hand, samples collected in the other months were considered “autumn–winter” samples (approximately 13°C). At both sites, lowest concentrations were observed in summer, with average levels of 2 ng/m<sup>3</sup> for G and M and 10 ng/m<sup>3</sup> for L (Table 1). The concentration of DHA was 1 ng/m<sup>3</sup> in all sites, except at BCN\_street where the level was 3 ng/m<sup>3</sup> (Table 1). Autumn–winter concentrations were substantially higher, with average levels of G and M around 30 and 10 ng/m<sup>3</sup> in BCN and MRD, respectively. Concentrations of L were around 200 and 100 ng/m<sup>3</sup> in BCN and MRD, respectively, while DHA concentrations were around 20 and 15 ng/m<sup>3</sup> (Table 1). These levels are comparable to those observed in other studies that include urban and rural areas in the Mediterranean Basin (Table 2). For example, Puxbaum et al. (2007) reported L-concentrations of 32 ng/m<sup>3</sup> in summer at a rural site in Aveiro (Portugal), while high levels (1,290 ng/m<sup>3</sup>) were observed in winter. On the other hand, Reche et al. (2012) reported summer levels in BCN below their limit of

detection (2 ng/m<sup>3</sup>), while the average winter L-concentration was 60 ng/m<sup>3</sup>.

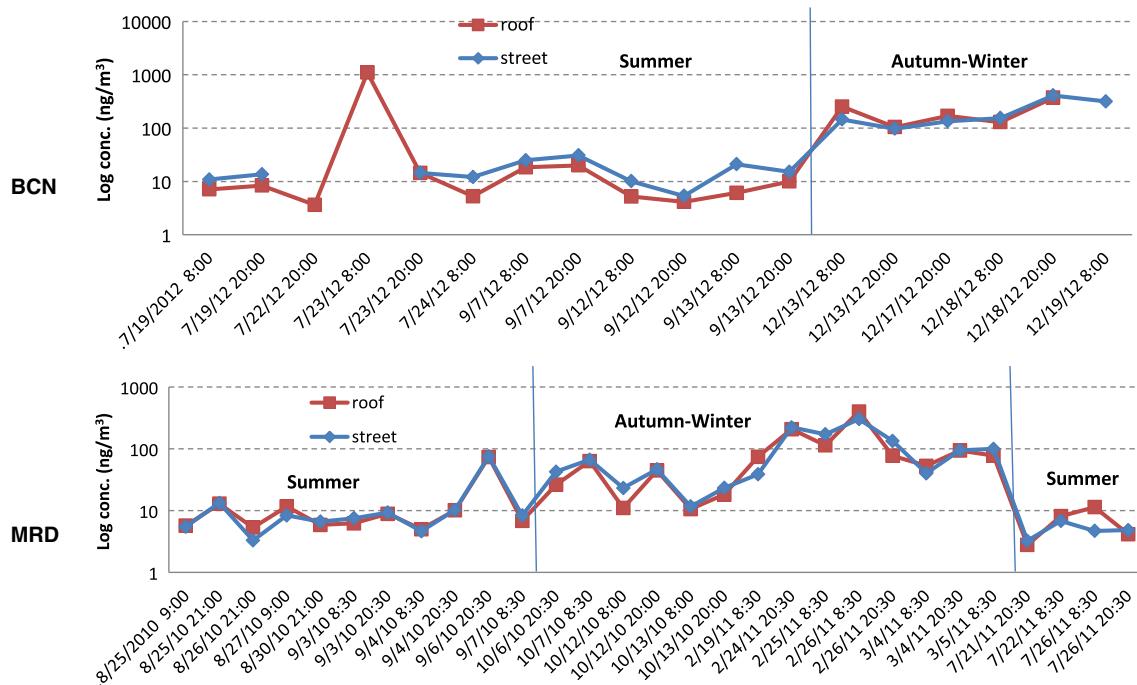
Generally, in those studies including samples from both summer and winter seasons showed the highest concentrations in winter. This seasonal difference can be explained by (1) larger emissions of the biomass burning tracers towards the atmosphere as a result of increased combustion for residential heating and biomass waste removal from gardens forests and field in autumn–winter, and (2) increased removal of the organic tracers by enhanced oxidation (Hennigan et al. 2010; Hofmann et al. 2010). In the present study the winter concentrations of the analysed compounds are between six and 40 times higher than in summer.

Biomass burning tracers in the studied urban areas are not expected to be emitted into the atmosphere from local sources, but arrive to the cities after regional atmospheric transport. A good example of such transport was observed in BCN\_roof in summer 2012. During the daytime of 23 July smoke from a wildfire situated 120-km north-east entered the city (see supplementary information (SI) for air-mass backtrajectories). Briefly, wildfire smoke was detected in the morning until the afternoon, with the highest biomass organic tracer concentrations observed during the whole study (van Drooge et al., in preparation). They were about two orders of magnitude higher than those observed in the previous and posterior days of the wildfire in summer in BCN (Fig. 1). The air-mass backtrajectories of these other periods followed partly the same track (see SI), however, without passing any wildfires on their way. Compared to the autumn–winter samples, the L-concentration in the wildfire sample was about one order of magnitude higher (Fig. 1). The samples collected in BCN in December 2012 correspond to a period of calm and sunny weather with air-mass backtrajectories flowing from the Iberian Peninsula (see SI). For the calculation of the average summertime concentrations in Table 1, these wildfire event data was not included. Unfortunately, no samples were collected at the street site, but it is likely that similar high concentrations would have been detected at that site, since the regional wildfire smoke was distributed relatively homogeneously within planetary boundary layer. For MRD, largest contrast between L-concentrations is observed between samples that were collected in August and February (8 vs. 178 ng/m<sup>3</sup>, respectively), while these periods had very similar air-mass backtrajectories (i.e. origin on the North-Atlantic and transport over the western Iberian Peninsula; SI). Another contrast is observed for the two sampling periods in October; the tracer concentrations were not significantly different while the origins of the sampled air-masses were in opposite direction. These results suggest that in summer the influence of biomass burning aerosols in the studied urban areas was more related to emission events, such as wildfires, in combination with air-mass trajectories, while in autumn–winter the general increase of biomass burning emissions in

**Table 2** Concentrations of levoglucosan (ng/m<sup>3</sup>) in different studies of northern and southern European countries

Study	Site	Specification	Levoglucosan (ng/m <sup>3</sup> )
Puxbaum et al. 2007	Azores (P)	Remote maritime	5
	Aveiro (P)	Rural	517
	Puy de Dome (F)	Remote continental	17
	Schauinsland (D)	Rural	24
	Sonnblick (A)	Remote continental	8
	K-Puszta (H)	Rural	309
Oliveira et al. 2007	Oporto (P)	Urban	120
	Copenhagen (DK)	Urban	40
Sillanpää et al. 2005 <sup>a</sup>	Amsterdam (NL)	Urban	360
	Athens (G)	Urban	45
	Barcelona (ES)	Urban	60
	Reche et al. 2012	Barcelona (ES)	60
Alier et al. 2013	Barcelona (ES)	Urban	8
This study	Barcelona (ES)	Urban	110
	Madrid (ES)	Urban	50

<sup>a</sup> Sum of levoglucosan, galactosan and mannosan



**Fig. 1** Log-transformed concentrations of levoglucosan ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) in Barcelona (BCN) and Madrid (MRD) in the street and roof sites

the region reduces the influence of the origin and track of the air mass.

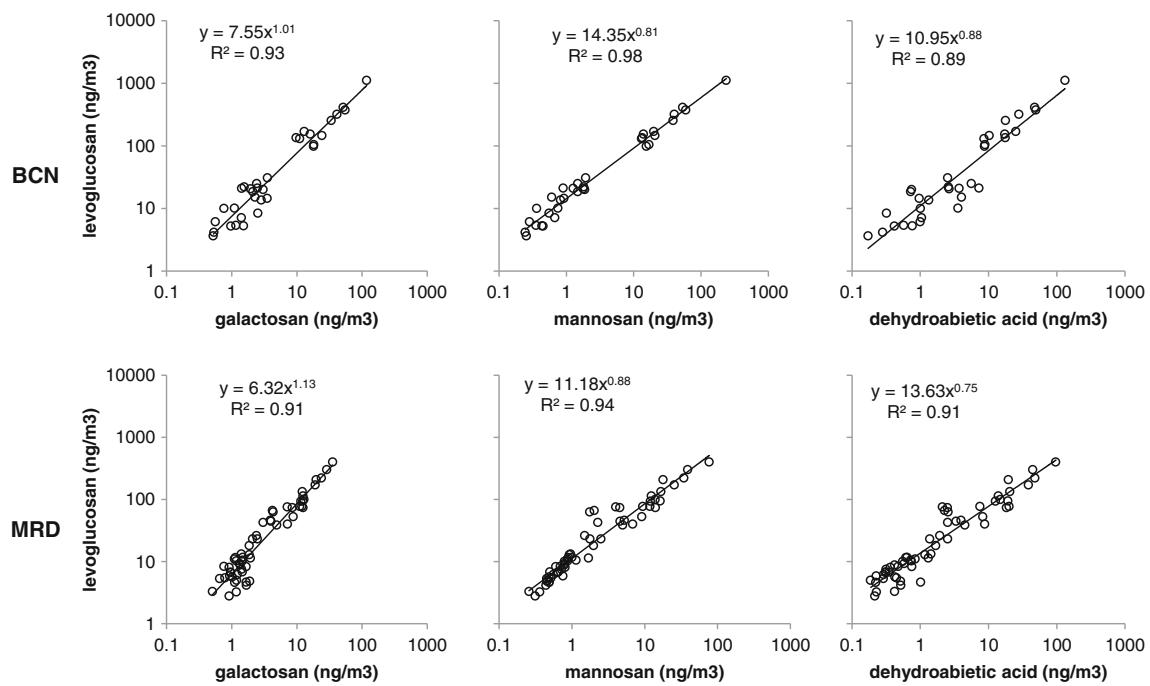
The influence of biomass burning aerosols from regional sources to the studied urban areas is further indicated by the very similar L-concentrations at the street and roof sites (Fig. 1). This uniform vertical distribution was not observed for PM concentrations that showed 40 % lower roof site levels than the corresponding street sites, due to local PM emissions from other sources at street level. These findings would be in agreement with data from the local councils that indicate that wood burning is not a significant energy source in these urban areas.

#### Relationship between anhydro-saccharides and dehydroabietic acid

The chemical composition of the biomass burning aerosol depends on many factors, such as biomass/wood type and combustion conditions (Fine et al. 2004; Engling et al. 2006), as well as atmospheric conditions, such as the oxidation potential of the atmosphere. As a consequence, the emission factors for G, M, L and DHA differ from source to source. On the other hand, it is unlikely that oxidation processes in the atmosphere have the same effect on the anhydro-saccharides and dehydroabietic acid. Therefore, regression analysis between concentrations of the different compounds as well as their ratios for the sampled days were performed in order to observe and discuss the variations. Statistically significant correlations among the individual compounds ( $0.9 < r^2 < 1$ ; Fig. 2) were observed at all sites, pointing to similar origin

of these compounds. Table 1 shows the average L/(M+G) and L/DHA ratios in the different sites, while the ratios for the individual samples are shown in Fig. 3. The L/(M+G) are similar between the street and roof sites in both urban areas, indicating that the anhydro-saccharides analysed on the same day have the same regional origin. There is no clear temporal trend and the ratios oscillate between 2 and 10 (Fig. 3), with average values around 4.5. These values were also observed in wintertime samples in BCN (Reche et al. 2012) and are in the range of those determined in softwood combustion emissions (Fine et al. 2004; Engling et al. 2006). When the wildfire smoke affected directly the urban area of BCN the ratio was 3.1, which could be considered as a representative ratio for a summertime wildfire aerosol after regional atmospheric transport. During these fires, besides wood also leaves and grasses are burnt, resulting in a complex atmospheric mixture. Analysis of direct wildfire smoke on the Iberian Peninsula in 2010 (Vicente et al. 2013) showed L/(M+G) ratios between 1 and 3, which is close to the one observed in summer 2012 in BCN.

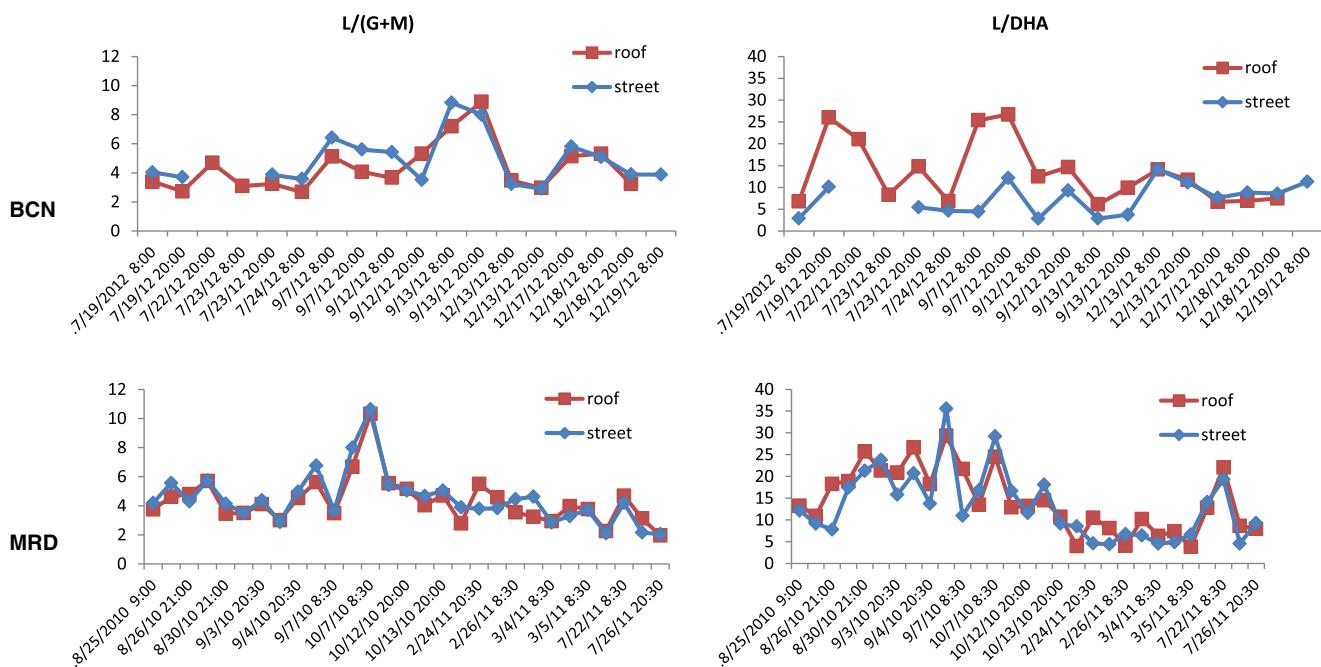
Although the anhydro-saccharides could be affected by oxidation in the atmosphere, especially in summer due to the higher oxidation potential of the atmosphere, the similar isomeric ratios for the different seasons (Table 1, Fig. 3) indicates that this process is probably not very relevant in the studied urban areas. Therefore, the small fluctuations of the isomeric ratios are likely related to changes in source emissions and atmospheric mixing. In both urban areas the highest ratios were observed in September and October, which may reflect such a type of change.



**Fig. 2** Log–log correlations among the organic tracer compounds in Barcelona (BCN) and Madrid (MRD)

The ratios of L/DHA show more in situ fluctuations than the L/(M+G). The L/DHA ratio is smallest in BCN\_street (5.8) in summer, while the other sites show average values between 15 and 18 (Table 1). In autumn–winter, all sites show values around 10. The ratios in the individual samples in BCN\_street are substantially lower than BCN\_roof in summer (Fig. 3). In winter, on the other hand, the ratios in the street and

roof sites are very similar in BCN and MRD. These results indicate that on certain summer days the street site of BCN is exposed to additional unidentified sources for DHA, as further indicated by the higher concentrations of DHA in BCN\_street with respect to BCN\_roof and MRD (Table 1). On the other hand, the good correlations between the L/DHA ratios in street and roof sites in BCN in winter and generally in



**Fig. 3** Isomeric ratios of levoglucosan/(mannosan+galactosan) (L/M+G) and the ratio between levoglucosan/dehydroabietic acid (L/DHA) in Barcelona (BCN) and Madrid (MRD) in the street and roof sites

Madrid suggest that in these cases the sampled air masses were under influence of similar biomass burning sources and/or atmospheric processes. The autumn–winter ratios in both sites areas are around 10 while those in summer are 15. Moreover, Fig. 3 shows that there is a substantial decrease of L/DHA ratio in Madrid from the days in September–October ( $19\pm6$ ) towards the sampling days in February–March ( $7\pm2$ ). This indicates a relative decrease of DHA, i.e. coniferous wood combustion, in September–October with respect to the winter days.

Lower contributions of coniferous wood combustion to the overall biomass burning are also evident in BCN\_roof site in summer (i.e. higher L/DHA ratios; Fig. 3). An exception can be observed on 23 July when the wildfire event affects the urban area of BCN; then the L/DHA is 8, which is similar to the autumn–winter ratios in this site. These results may also be interpreted as an increase of coniferous wood burning contributions in comparison to other combustion fuels during the wildfire event and colder period. On the other hand, the ratios in wildfire emission on the Iberian Peninsula in 2010 (Vicente et al. 2013) were ranging from 0.7 to 5.5, so much smaller than those observed in the urban atmospheres. It is therefore also possible that DHA in the ambient air is affected by oxidation during regional atmospheric transport at faster rates than levoglucosan, resulting in generally higher L/DHA ratios. The moderate negative correlations of L/DHA vs. log-DHA concentrations in BCN\_roof and MRD in general ( $r^2=0.3$ ) further support the faster depletion of DHA in ambient air compared to levoglucosan. Besides possible depletion of DHA during atmospheric transport, other DHA sources in urban areas could be responsible of the observed L/DHA ratios, which deserve further investigation. In any case, these uncertainties make DHA less suitable for source apportionment studies than anhydro-saccharides that seem to be stable enough for this purpose.

#### Source apportionment

The chemical analyses of the PM<sub>1</sub> filter samples in this study shows that the concentration of the biomass burning organic tracers increases from summer to autumn–winter by a factor 6 to 40, with an exception of the wildfire event in summer 2012 in BCN. On the other hand, the PM concentrations fluctuate along sampling periods, but no seasonal trend can be observed (Table 1). Average PM<sub>1</sub> levels at BCN\_street were 23 µg/m<sup>3</sup>, while the MRD\_street levels were 14 µg/m<sup>3</sup>. PM<sub>10</sub> concentrations were 38 and 30 µg/m<sup>3</sup> in BCN and MRD, respectively. At both sites there was a positive correlation between the PM<sub>1</sub> and PM<sub>10</sub> concentration (BCN\_street:  $r^2=0.8$ ; PM<sub>1</sub>/PM<sub>10</sub>=0.7; MRD\_street:  $r^2=0.6$ ; PM<sub>1</sub>/PM<sub>10</sub>=0.5), and the relatively high ratios indicate the importance of the submicron fraction in particulate matter in these urban areas. PM concentrations and PM<sub>1</sub>/PM<sub>10</sub> ratios are in range of those

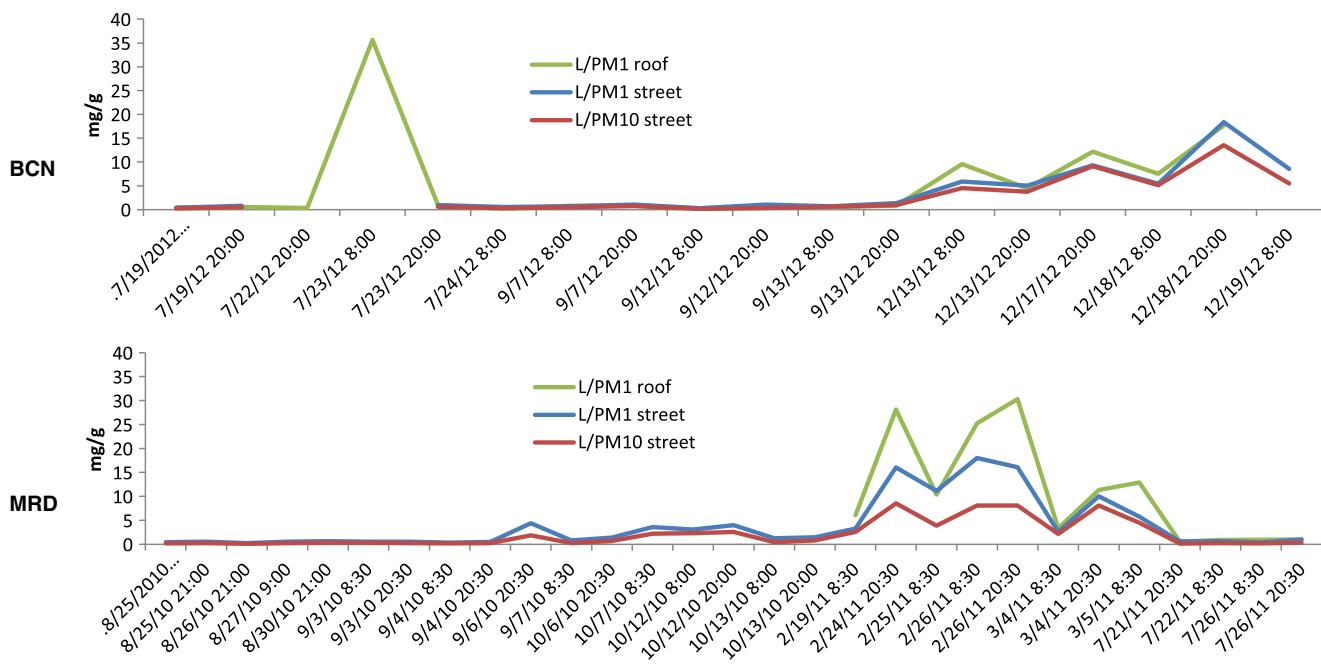
observed in other studies in the same sites (Querol et al. 2009; Dall’Osto et al. 2013). The PM<sub>10</sub> levels are close to the legislative annual limit value of 40 µg/m<sup>3</sup>, and emphasize the impact that PM can have on health in the studied areas.

However, based on the mass concentrations in the samples, it is obvious that the biomass burning contributions to the PM increase in the colder season, or on specific days when the urban areas are under influence of biomass burning smoke, such as a regional wildfire. These changes in biomass burning contribution can be reflected by the L/PM<sub>1</sub> and L/PM<sub>10</sub> ratios for the analysed samples as shown in Table 1 and Fig. 4. In summer, the L/PM<sub>1</sub> ratios are 0.6–0.8 mg/g, while in winter they increase ten to 20 times to values between 7 and 16 mg/g, with higher ratios at the roof sites (Table 1). These winter values were higher than those observed by Reche et al. (2012) in winter 2009 in BCN. The roof site value for the summer day when BCN was under influence of wildfire smoke is 35 mg/g (Fig. 4). The L/PM<sub>10</sub> ratio at the street sites also increases in winter (4–7 mg/g) with respect to summer (0.3–0.6 mg/g).

As mentioned in the introduction, the PM in urban areas is subject to the apportionment of several local sources, such as traffic and industrial emissions as well as regional sources, which include the formation of secondary aerosols (Pérez et al. 2010; Alier et al. 2013). The detected organic biomass burning tracers are transported to the urban areas after regional atmospheric transport. A further indication of this transport is the higher night time L/PM<sub>1</sub> values in BCN in winter (11 mg/g) with respect to daytime (7 mg/g), which reflects the transport of air from the inland towards the city during the night. The anti-cyclonic conditions in this period normally activates a seabreeze during daytime, diluting the influence of biomass burning, while during night time an air flow from the inland affects the urban area in BCN. This phenomenon is very typical in BCN and was also observed in former studies (Reche et al. 2012; Alier et al. 2013).

The exact contribution of biomass burning to PM is uncertain partly because of the large variability of the L/PM ratio in the biomass burning aerosol (Puxbaum et al. 2007; Vicente et al. 2012). As an example, Vicente et al. (2012) found L/PM<sub>2.5</sub> values ranging from 0.8 to 11 mg/g in wildfire smoke, while Gonçalves et al. (2011) reported 31 mg/g in residential wood burning. Although an additional contribution of PM<sub>1</sub> to PM<sub>2.5</sub> particle mass could result in a small decrease of the L/PM values in the present study, the results here indicate that on the day of the wildfire event in BCN the contribution of biomass burning to the urban aerosol was exceptionally high.

For the rough estimation of the biomass burning contributions to PM (%BB-PM) the highest reported ratio was applied. This results in average %BB-PM of 15 % in BCN and 19 % in MRD. The summer %BB-PM values are similarly low in both urban areas (around 2 %) with little difference between street and roof sites. Autumn–winter %BB-PM was 30 % in BCN



**Fig. 4** Levoglucosan/PM ratios ( $L/PM$ ; mg/g) in Barcelona (BCN) and Madrid (MRD) in the street and roof sites

and 33 % in MRD. Although the summertime %BB-PM contributions observed in the present study in BCN are lower than the 9 % calculated by Reche et al. (2012), the autumn–winter contributions were much higher than the 7 % wintertime contribution estimated in this previous study from a source-apportionment model using other inorganic and organic source tracers.

It is clear that the contribution calculations may suffer high uncertainties due to the large variability in the  $L/PM$  source ratios; however, they can serve to indicate that biomass burning can be a significant source of PM on specific days when the urban areas are exposed to biomass burning smoke.

### Implications and conclusions

Organic tracers for biomass burning (levoglucosan, mannosan, galactosan and dehydroabietic acid) were detected in all  $PM_1$  filter above the LOQ using organic solvent extraction methods and GC-MS analysis. The two extraction methods applied in this study, i.e. Soxhlet and ASE, provided equivalent results.

Ambient air PM concentrations for the tracer compounds were an order of magnitude higher in autumn–winter than in summer in both Barcelona and Madrid, except on specific days in summer when Barcelona was under direct influence of wildfire smoke. Good correlations were observed between the individual tracer compounds over the wide concentration range, although

changes in compound ratios in September–October could be interpreted as combustion fuel changes in this period of the year, which could be related to biomass waste removal in agricultural fields.

Concentrations of individual organic tracers were very similar between street and roof sites in Barcelona and Madrid which is consistent with a dominance of regional biomass burning emissions arriving to these urban areas. Nevertheless, dehydroabietic acid showed higher concentrations in summer in the street site in Barcelona, pointing to an additional unidentified local source. Moreover, there were indications that dehydroabietic acid is more susceptible to oxidation in the atmosphere than saccharides. On the contrary, levoglucosan and its isomers seem to be stable enough to suite for source apportionment purposes.

Estimation of the biomass burning contributions to PM indicates low contributions in summer (2 %), while they were around 30 % in autumn–winter in both urban areas. These contributions are larger than found in former studies. Although the estimations have relatively large uncertainties, it is clear that regional biomass burning have an influence on the urban air quality. Levoglucosan and its isomers are relatively easily detectable in  $PM_1$  samples and could therefore be included in routine analysis in air quality monitoring.

**Acknowledgments** This work was supported by the scientific research projects AERTRANS (CTQ2009-14777-C02-01) and TEAPARTICLE (CGL2011-29621).

## References

- Alier M, van Drooge BL, Dall’Osto M, Querol X, Grimalt JO, Tauler R (2013) Source apportionment of submicron organic aerosol at an urban background and a road site in Barcelona (Spain) during SAPUSS. *Atmos Chem Phys* 13:10353–10371. doi:[10.5194/acp-13-10353-2013](https://doi.org/10.5194/acp-13-10353-2013)
- Caseiro A, Oliveira C (2012) Variations in wood burning organic marker concentrations in the atmosphere of four European cities. *J Environ Monit* 14:2261–2269. doi:[10.1039/c2em10849f](https://doi.org/10.1039/c2em10849f)
- Dall’Osto M, Querol X, Alastuey A, Minguillon MC, Alier M, Amato F et al (2013) Presenting SAPUSS: solving aerosol problem by using synergistic strategies at Barcelona, Spain. *Atmos Chem Phys* 13: 8891–9019. doi:[10.5194/acp-13-8991-2013](https://doi.org/10.5194/acp-13-8991-2013)
- Engling G, Carrico CM, Kreidenweis CM, Collet JL Jr, Day DE, Malm WC et al (2006) Determination of levoglucosan in biomass combustion aerosol by high-performance anion exchange chromatography with pulsed amperometric detection. *Atmos Environ* 40:299–311. doi:[10.1016/j.atmosenv.2005.12.069](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.12.069)
- Fabbri D, Modelli S, Torri C, Cemin A, Ragazzi M, Scaramuzza P (2008) GC-MS determination of levoglucosan in atmospheric particulate matter collected over different filter materials. *J Environ Monit* 12: 1519–1523. doi:[10.1039/b808976k](https://doi.org/10.1039/b808976k)
- Fine PM, Cass GR, Simoneit BRT (2004) Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of wood types grown in the Midwestern and Western United States. *Environ Eng Sci* 21(3):387–409. doi:[10.1089/109287504323067021](https://doi.org/10.1089/109287504323067021)
- Forster P, Ramaswamy V et al. (2007) Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: IPCC, 2007, Climate Change 2007: The Physical Science Base. Contribution of Working Group I to the fourth Assessment Report of the IPCC, ISBN: 978 0521 88009–1
- Fraser MP, Lakshmanan K (2000) Using levoglucosan as a molecular marker for the long-range transport of biomass combustion aerosols. *Environ Sci Technol* 34:4560–4564. doi:[10.1021/es9912291](https://doi.org/10.1021/es9912291)
- Gonçalves C, Alves C, Fernandes AP, Monteiro C, Tarelho L, Evtyugina M, Pio C (2011) Organic compounds in PM2.5 emitted from fireplace and woodstove combustion of typical Portuguese wood species. *Atmos Environ* 45:4533–4545. doi:[10.1016/j.atmosenv.2011.05.071](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.05.071)
- He L, Hu M, Huang X, Yu B, Zhang Y, Liu D (2004) Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking. *Atmos Environ* 38:6557–6564. doi:[10.1016/j.atmosenv.2004.08.034](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.034)
- Hennigan CJ, Sullivan AP, Collett JL, Robinson AL (2010) Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. *Geophys Res Lett* 37, L09806. doi:[10.1029/2010GL043088](https://doi.org/10.1029/2010GL043088)
- Hoffmann D, Tilgner A, Iinuma Y, Herrmann H (2010) Atmospheric stability of levoglucosan: a detailed laboratory and modeling study. *Environ Sci Technol* 44:694–699. doi:[10.1021/es902476f](https://doi.org/10.1021/es902476f)
- Hou X, Zhuang G, Lin Y, Li J, Jiang Y, Fu JS (2008) Emission of fine organic aerosol from traditional charcoal broiling in China. *J Atmos Chem* 61:119–131. doi:[10.1007/s10874-009-9128-3](https://doi.org/10.1007/s10874-009-9128-3)
- Lee JL, Engling G, Lung SC, Lee KY (2008) Particle size characteristics of levoglucosan in ambient aerosols from rice straw burning. *Atmos Environ* 42:8300–8308. doi:[10.1012/es902476f](https://doi.org/10.1012/es902476f)
- Medeiros PM, Simoneit BRT (2007) Analysis of sugars in environmental samples by gas chromatography–mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1141:271–278. doi:[10.1016/j.chroma.2006.12.017](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.12.017)
- Mochida M, Kawamura K, Fub P, Takemura T (2010) Seasonal variation of levoglucosan in aerosols over the western North Pacific and its assessment as a biomass-burning tracer. *Atmos Environ* 44:3511–3518. doi:[10.1016/j.atmosenv.2010.06.017](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.06.017)
- Oliveira C, Pio C, Alves C, Evtyugina M, Santos P, Gonçalves V et al (2007) Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the North and South of Europe. *Atmos Environ* 41:5555–5570. doi:[10.1016/j.atmosenv.2007.03.001](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.03.001)
- Pérez N, Pey J, Cusack M, Reche C, Querol X, Alastuey A, Viana M (2010) Variability of particle number, black carbon and PM10, PM2.5 and PM1 levels and speciation: influence of road traffic emissions on urban air quality. *Aerosol Sci Technol* 44:487–499. doi:[10.1080/02786821003758286](https://doi.org/10.1080/02786821003758286)
- Phuleria HC, Fine PM, Zhu Y, Sioutas C (2005) Air quality impacts of the October 2003 Southern California wildfires. *J Geophys Res* 110: D07S20. doi: [10.1029/2004JD004626](https://doi.org/10.1029/2004JD004626)
- Pope CA III, Burnett RT, Thun MJ, Calle EE, Krewski D, Ito K, Thurston GD (2002) Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA* 287:1132–1141
- Puxbaum H, Caseiro A, Sánchez-Ochoa A, Kasper-Giebel A, Cleays M, Gelencsér A, Legrand M, Preunkert S, Pio C (2007) Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *J Geophys Res* 112:D23S05. doi: [10.1029/2006JD008114](https://doi.org/10.1029/2006JD008114).
- Querol X, Alastuey A, Moreno T, Viana MM, Castillo S, Pey J, Rodríguez S, Artiñano B, Salvador P, Sánchez M, García Dos Santos S, Herce Garraleta MD, Fernandez-Patier R, Moreno-Grau S, Negral L, Minguillón MC, Monfort E, Sanz MJ, Palomo-Marín R, Pinilla-Gil E, Cuevas E, de la Rosa J, Sánchez de la Campa A (2009) Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999–2005. *Atmos Environ* 42: 3964–3979. doi:[10.1016/j.atmosenv.2006.10.071](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.071)
- Reche C, Viana M, Amato F, Alastuey A, Moreno T, Hillamo R, Teinilä K, Saarnio K, Seco R, Peñuelas J, Mohr C, Prévôt A, Querol X (2012) Biomass burning contributions to urban aerosols in a coastal Mediterranean city. *Sci Tot Environ* 427–428:175–190. doi:[10.1016/j.scitotenv.2012.04.012](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.012)
- Rolph GD (2003) Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD
- Sillanpää M, Frey A, Hillamo R, Pennanen AS, Salonen O (2005) Organic, elemental and inorganic carbon in particulate matter of six urban environments in Europe. *Atmos Chem Phys* 5:2869–2879
- Simoneit BRT (2002) Biomass burning—a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Appl Geochem* 17:29–162. doi:[10.1016/S0883-2927\(01\)00061-0](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00061-0)
- Simoneit BRT, Schauer JJ, Nolte CG, Oros DR, Elias VO, Fraser MO et al (1999) Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmos Environ* 33:173–182
- Szidat S, Prévôt ASH, Sandradewi J, Alfara MR, Synal H-A, Wacker L et al (2007) Dominant impact of residential wood burning on particulate matter in Alpine valleys during winter. *Geophys Res Lett* 34, L05820. doi:[10.1029/2006GL02832](https://doi.org/10.1029/2006GL02832)
- van Drooge BL, Lopez J, Grimalt JO (2012) Influences of natural emission sources (wildfires and Saharan dust) on the urban organic aerosol in Barcelona (Western Mediterranean Basin) during a PM event. *Environ Sci Pollut Res* 19:4159–4167. doi:[10.1007/s11356-012-0890-4](https://doi.org/10.1007/s11356-012-0890-4)
- Vicente A, Alves C, Monteiro C, Nunes T, Mirante F, Cerqueira M, Calvo A, Pio C (2012) Organic speciation of aerosols from wildfires in central Portugal during summer 2009. *Atmos Environ* 57:186–196. doi:[10.1016/j.atmosenv.2012.04.030](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.030)
- Vicente A, Alves C, Calvo A, Fernandez A, Nunes T, Almeida SM, Pio C (2013) Emission factors and detailed chemical composition of smoke particles from the 2010 wildfire season. *Atmos Environ* 71: 295–303. doi:[10.1016/j.atmosenv.2013.01.062](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.062)

## Supplementary Information

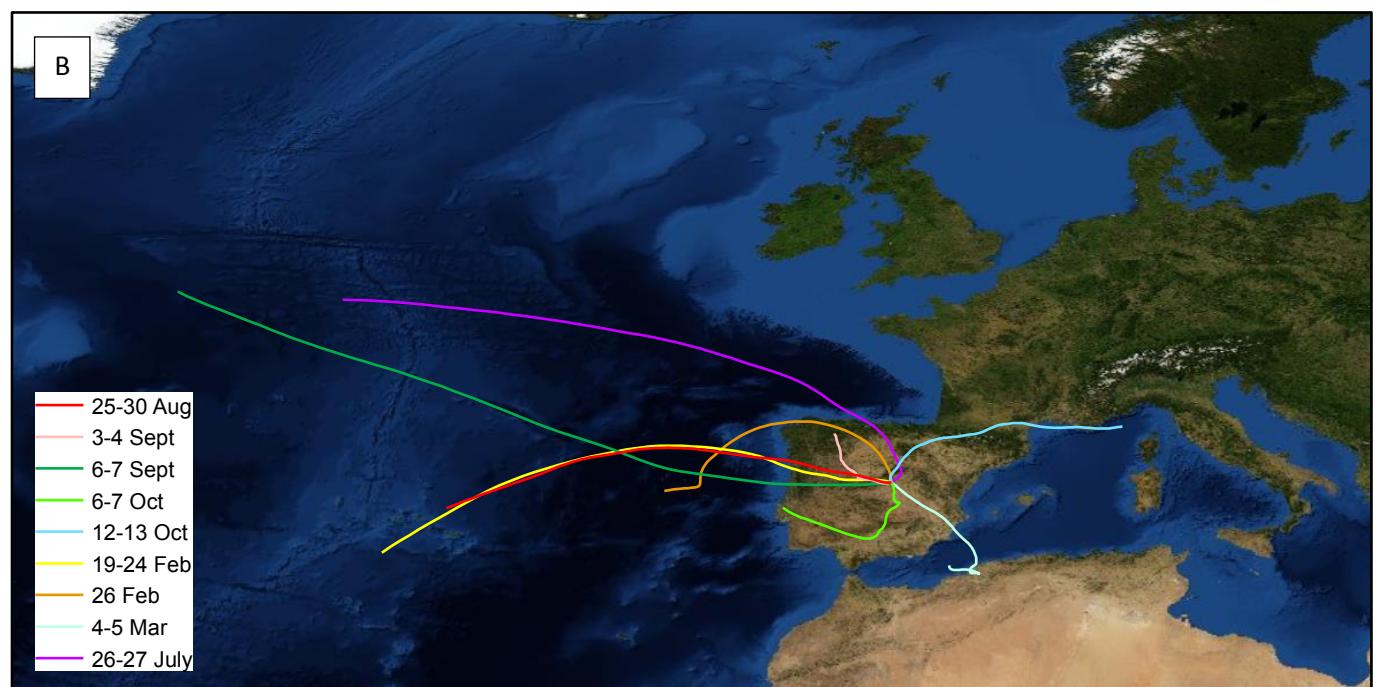
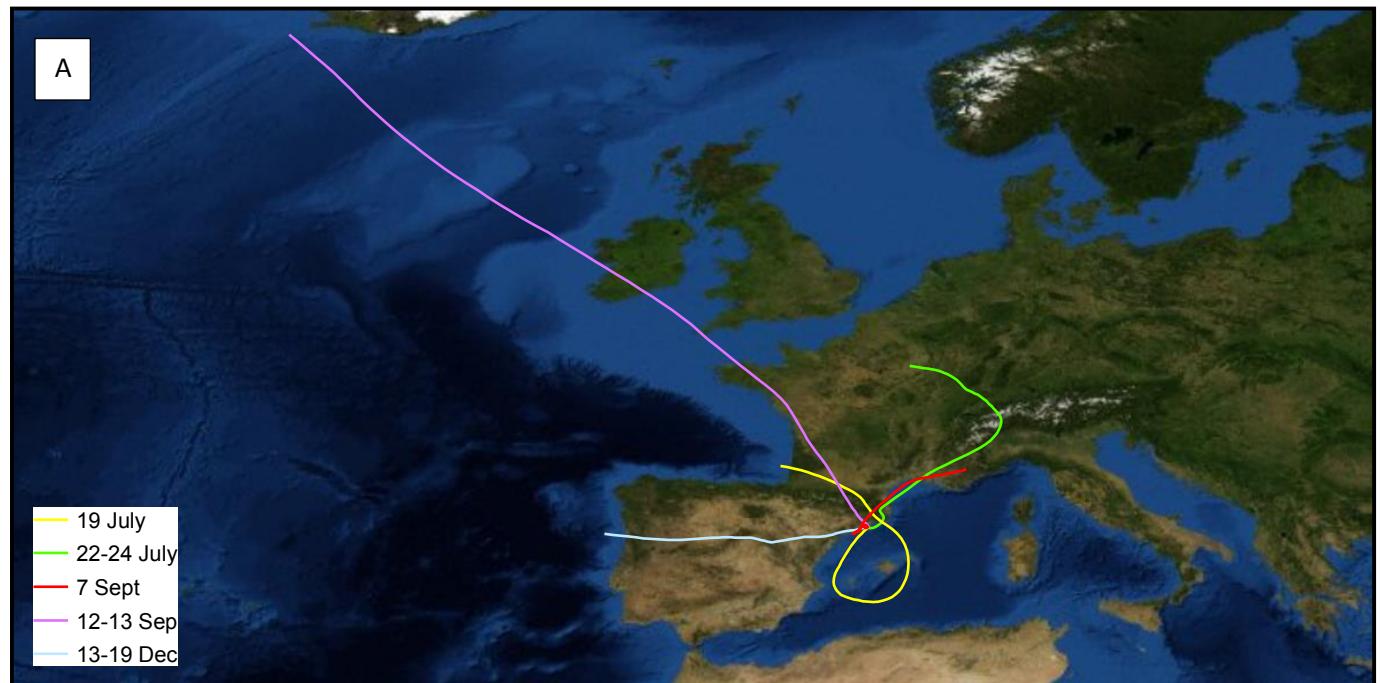
### Seasonal and spatial variation of organic tracers for biomass burning in PM1 aerosols in highly insolated urban areas

B.L. van Drooge<sup>1</sup>, M.Fontal<sup>1</sup>, N.Bravo<sup>1</sup>, P.Fernández<sup>1</sup>, M.A.Fernández<sup>2</sup>, J.Muñoz-Arnanz<sup>2</sup>, B.Jiménez<sup>2</sup>, J.O.Grimalt<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dpt. Environmental Chemistry. Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAE), CSIC. Jordi Girona, 18. 08034 Barcelona, Spain.

<sup>2</sup>Dpt. Instrumental Analysis and Environmental Chemistry. Institute of Organic Chemistry (IQOG), CSIC. Juan de la Cierva, 3. 28006 Madrid, Spain.

Correspondence to: barend.vandrooge@idaea.csic.es



SI. Air-mass backtrajectories (72h) for the sampled periods in Barcelona (A) and Madrid (B).



## **Article 4**

### **Detection and simulation of wildfire smoke impacting a Mediterranean urban atmosphere.**

Autors:

Barend L. van Drooge, Michaël Sicard, Andreas Stohl, Marta Fontal, Natalia Bravo, Alvaro Muñoz, Diego Lange, Pilar Fernández, Joan O. Grimalt

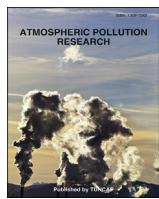
Publicat a:

**Atmospheric Pollution Research**, 7, 494-502, 2016

doi: 10.1016/j.apr.2015.12.003

Acceptat: 15 desembre 2015





## Original article

## Detection and simulation of wildfire smoke impacting a Mediterranean urban atmosphere



Barend L. van Drooge <sup>a,\*</sup>, Michaël Sicard <sup>b,c</sup>, Andreas Stohl <sup>d</sup>, Marta Fontal <sup>a</sup>, Natalia Bravo <sup>a</sup>, Alvaro Muñoz <sup>b,1</sup>, Diego Lange <sup>b,c,2</sup>, Pilar Fernández <sup>a</sup>, Joan O. Grimalt <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Dept. of Environmental Chemistry, Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), Barcelona, Catalonia, Spain

<sup>b</sup> Dept. of Signal Theory and Communications, Remote Sensing Lab, Technical University of Catalonia, Barcelona, Catalonia, Spain

<sup>c</sup> Ciències I Tecnologies de l'Espanya - Centre de Recerca de l'Aeronàutica i de l'Espanya / Institut D'Estudis Espacials de Catalunya (CTE-CRAE / IEEC), Technical University of Catalonia, Barcelona, Catalonia, Spain

<sup>d</sup> NILU – Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norway

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 13 August 2015

Received in revised form

14 December 2015

Accepted 15 December 2015

Available online 30 December 2015

## Keywords:

Urban organic aerosol

Levoglucosan

Polycyclic aromatic hydrocarbons

Regional wildfire smoke

LIDAR

FLEXPART

## ABSTRACT

The combined use of chemical analysis of organic molecules in atmospheric aerosols ( $PM_1$ ) collected in situ in Barcelona and optical measurements with a light detection and ranging (LIDAR) instrument allowed the characterization of the smoke plume from a wildfire that reached the city in July 2012. Analysis of the chemical composition of the aerosols collected on 23 July 2012 confirmed the large effect of biomass burning on urban air quality during a period of several hours. Typical biomass burning tracers, such as levoglucosan, dehydroabietic acid and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) were enhanced at the same time as the aerosol concentrations in the boundary layer increased. According to air-mass trajectory modeling, the biomass burning particles originated from a severe wildfire burning 120 km northeast of the city. On the following days, no significant contribution of wildfire smoke was found in the urban air, although the lidar detected particles aloft. A Lagrangian particle dispersion model (FLEXPART) was used to simulate the transport of aerosols ( $PM_{2.5}$ ) and carbon monoxide (CO), and the simulated concentrations in Barcelona were compared to in-situ measurements. FLEXPART simulated the onset of the wildfire smoke event in the urban center in the early morning of 23 July successfully; by contrast, the fast passage of the plume at the surface and the decoupling of the cleaner boundary layer from the persistent smoke plume aloft was not well captured. This was attributed to the fact that the model did not capture the local sea-breeze circulation well enough.

Copyright © 2015 Turkish National Committee for Air Pollution Research and Control. Production and hosting by Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Aerosols have adverse effects on human health (Pérez et al., 2009; Pope et al., 2002) and influence the Earth's radiative balance (Forster et al., 2007). In urban areas, and especially in the Mediterranean region, high background aerosol levels are often observed due to anthropogenic emissions (i.e. traffic, industry, etc.)

and stable atmospheric conditions with high solar insolation, resulting in accumulation of pollutants within the planetary boundary layer (PBL) (Millán et al., 1997; Pérez et al., 2010; Pey et al., 2008). Moreover, the Mediterranean area is often exposed to Saharan dust outbreaks that occur about 15 times per year. During these events, the background aerosol levels are increased by between two and four times in the Western Mediterranean and more than ten times in the Eastern Mediterranean (Querol et al., 2009). Wildfires are also common in the Mediterranean area in summer and constitute an additional pollution source that further increases the aerosol levels (Phuleria et al., 2005; Rodríguez et al., 2002; Verma et al., 2009). Exposure to aerosols from wildfires has been associated to toxic effects such as lung cell damage and airway inflammation (Barrett et al., 2006; Thoring et al., 1982). Although these effects are not exclusively linked to biomass burning

\* Corresponding author.

E-mail address: [barend.vandrooge@idaea.csic.es](mailto:barend.vandrooge@idaea.csic.es) (B.L. van Drooge).

Peer review under responsibility of Turkish National Committee for Air Pollution Research and Control.

<sup>1</sup> Now at: TELERAD, Anglet, France.

<sup>2</sup> Now at: Dept. of Sciences and Engineering, Universidad Católica Boliviana San Pablo, Cochabamba, Bolivia.

particles, there is evidence that they are more toxic than those from other emission sources on an equal-dose basis (Wegesser et al., 2009).

Recent studies for the urban area of Barcelona (Catalonia, Spain) showed a low-to-moderate impact of regional wildfire smoke and Saharan dust on the urban aerosol, which is normally dominated by local fossil fuel combustion sources (van Drooge et al., 2012). Simultaneous measurements of the vertical distribution of the aerosols in the atmospheric column showed that Saharan dust and wildfire smoke layers were mainly situated and transported in the free troposphere above the PBL (Sicard et al., 2011, 2012), with low impact on the air quality at ground level.

The present study focuses on the impact of a wildfire event that affected the urban area of Barcelona during a short period of time in July 2012 (see chronicle of wildfire in SI.1). On Sunday July 22nd (22J) a wildfire started along a highly transited highway near the border between France and Spain, in the Alt Empordà region, a forested area 120 km northeast of Barcelona. The fire burned for the next few days and was officially controlled on 25 July and completely extinguished on 30 July. As a result of the wildfire, four persons died, approximately 14,000 ha of mainly forested areas were burnt, as well as several farms and houses, and one camping site.

This paper describes the influence of the smoke plume generated by the fire on the urban aerosol concentrations in Barcelona by analyzing PM<sub>1</sub> samples and remote sensing lidar (Light Detection and Ranging) measurements, as well as satellite imagery and air mass trajectory modeling. The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART was used (Stohl et al., 1998, 2005) to study the pathways of sampled air masses to the measurement station and to identify the contribution of the wildfire event.

## 2. Materials and methods

### 2.1. PM<sub>1</sub> filter sampling and organic tracer compound speciation

Atmospheric particulate matter with an aerodynamic diameter less than 1 μm (PM<sub>1</sub>) was collected in the center of Barcelona (41°23'01.6"N; 2°10'45.8"E; 50 m above ground level (agl)) between 19 July and 24 July on pre-fired quartz filters (2500QAT-UP; Pallflex, Pall Corporation, USA) with 12 h time resolution (08:00 to 20:00 UT and 20:00 to 08:00 UT) using a Digitel-DH80 Hivolsampler (Digitel Elektronik AG, Switzerland).

A detailed description of the applied analytical procedure is given in Fontal et al. (2015). Briefly, PM<sub>1</sub> filter samples were extracted using a mixture of dichloromethane and methanol (2:1 (v/v) (Merck, Germany)). The sample extracts were filtered over 0.45 μm teflon membrane filter (Whatman, USA) in order to remove particles and concentrated by vacuum rotary evaporation to 1 mL. Aliquots of 25 μL of the extract were evaporated under a gentle stream of N<sub>2</sub>. Then, 25 μL of bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSFTA) + 1% trimethylchlorosilane (TMCS) (Supelco, USA) and 10 μL of pyridine (Merck, Germany) were added for derivatization of the saccharides, acids and polyols to their trimethylsilyl esters at 70 °C during 1 h. Samples were injected in a gas-chromatograph (GC) coupled to a mass spectrometer (MS) (Thermo Trace GC Ultra – DSQ II, Thermo Scientific, USA) equipped with a 60 m fused capillary column (RXi® 5Si MS 0.25 mm × 0.25 μm film thickness; Restek, USA). A MS selective detector was operated in full scan (*m/z* 50–650) and electron impact (70 eV) modes. The applied method allows quantitative determination of carboxylic acids, dicarboxylic acids (and derivatives), saccharides, aliphatic hydrocarbons (n-alkanes), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and hopanes. Method efficiency was assessed from recoveries of surrogate standards added to the filters

prior to extraction. Mean recoveries were higher than 70% for all compounds. Field blank levels were low, always below 30% of the levels found in the samples. All reported concentrations were corrected by surrogate recovery and blank levels. Limit of quantification of the individual organic compounds was 0.06 ng/m<sup>3</sup> for sugars, 0.03 ng/m<sup>3</sup> for n-alkanes and 0.001 ng/m<sup>3</sup> for PAH and hopanes.

All statistical calculations were performed using the SPSS v.17 package (SPSS Inc., Chicago, IL). Unless otherwise noted, significance levels of the log–log correlations were set at *p* < 0.01.

### 2.2. Lidar measurements

Profiles of the aerosol stratification were obtained by the EARLINET (European Aerosol Research Lidar Network) lidar located in the center of Barcelona (41.39 N, 2.11 E, 115 m asl). The system employs a Nd:YAG laser emitting pulses at 355, 532 and 1064 nm at a repetition rate of 20 Hz. In reception, the backscattered elastic radiation and also the nitrogen (at 387 and 607 nm) and the water vapor (at 407 nm) Raman-shifted backscattered radiation is recorded. The vertical resolution is 3.75 m and the typical time resolution is 1 min.

A CIMEL sun-photometer, part of the Aerosol Robotic Network (AERONET), situated 600 m away from the lidar system was used to provide the aerosol optical depth (AOD) in the whole atmospheric column in the spectral bands of 440, 675, 870 and 1020 nm. On 23 July, the aerosol optical coefficient profiles (backscatter and extinction) were retrieved by averaging the two-components elastic lidar inversion algorithm (Fernald, 1984; Klett, 1985; Sasano and Nakane, 1984) using a constant lidar ratio of 50 sr. On 24 and 25 July, sun-photometer data were simultaneously available with the lidar measurements, so that the two-component elastic lidar inversion algorithm could be constrained with the sun-photometer-derived AOD (Reba et al., 2010). The retrieval of the PBL height was made using the gradient method (Sicard et al., 2006).

### 2.3. FLEXPART simulations

Forward simulations of the fire pollution plumes were made with the Lagrangian particle dispersion model FLEXPART (Stohl et al., 1998, 2005). The model was driven with ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts) operational analysis data with 0.18° × 0.18° latitude/longitude resolution, 91 vertical model levels and 3 h time resolution. Simulations were made both for a passive carbon monoxide (CO) tracer and a PM<sub>2.5</sub> aerosol tracer undergoing dry deposition and scavenging by precipitation.

The emissions used for the simulations were taken from information available on the fire. The coordinates of the starting point of the wildfire and the consecutive chronicle of its evolution through time and space were obtained from the Fire Brigade reports (see SI.1 for the translation of the report). Based on the geographical position of the fire and satellite images (see SI.2), the surface area of the wildfire was estimated for the consecutive days (SI.3). The time resolution in relation to burnt area was not conclusive, especially on 22 July, when the fire was most active (SI.2). Accordingly, two scenarios (plume 1 and 2) were adapted with different burning areas on 22 July between 14:00 and 15:00 h (plume 1 and 2: 33 km<sup>2</sup> and 24 km<sup>2</sup>) and 15:00 and 17:00 h (plume 1 and 2: 9 km<sup>2</sup> and 19 km<sup>2</sup>) (SI.3). The areas burnt consisted of Mediterranean forests (76%) and agricultural fields (19%), and a mixture of different surfaces, including urbanized areas (5%). For Mediterranean vegetation types, Alves et al. (2011) estimated emission factors of 231 g CO/kg dry biomass burnt, and 9 g/kg for PM<sub>2.5</sub>. The biomass of

Mediterranean vegetation per surface area was estimated to be 200 Mg/ha (Ruiz-Peinado et al., 2013).

#### 2.4. Complementary data

Hourly NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> levels between July 19 and 24 were obtained from the Department of Territory and Sustainability of the Government of Catalonia. Satellite images were obtained from the MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) (NASA, USA) instrument. Air mass trajectories were calculated using the HYSPLIT4 software from the NOAA-ARL (USA) (Draxler and Rolph, 2013; Rolph, 2013). Here GDAS data were used for the model calculation and the air-mass trajectories were based on isentropic surfaces. For the sampling sites the isentropic surfaces were related to the potential temperatures at 100, 1500 and 2500 m above ground level (agl).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Remote sensing and in-situ urban air quality monitoring

A MODIS image (Fig. 1) shows that the wildfire smoke was transported in southerly direction on 23 July. The air quality parameters in the city center of Barcelona (station "Eixample" is situated in 41°23'7.40"N; 2°9'14.65"E) showed significantly ( $p < 0.01$ ) higher daytime levels (08:00h–20:00 UT) on 23 July for CO (1.2 mg/m<sup>3</sup>) and PM<sub>10</sub> (71 µg/m<sup>3</sup>), compared to the concentrations averaged over the other days during the period 19–24 July (0.7 ± 0.2 mg/m<sup>3</sup> and 33 ± 9 µg/m<sup>3</sup>, for CO and PM<sub>10</sub>, respectively; Table S1, Fig. 2). Other air quality parameters, i.e. NO, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> did not show any significant difference on 23 July with respect to the other days (34 vs. 23 ± 13 µg/m<sup>3</sup>, 67 vs. 58 ± 16 µg/m<sup>3</sup>, 63 vs. 48 ± 11 µg/m<sup>3</sup>, respectively for NO, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>; Table S1, Fig. 2). The relatively higher PM concentration on 23 July is even more pronounced if the period of the daily maximum concentrations is considered, between 07:00 UT and 14:00 UT. The highest measured concentrations at 10:00 UT were 1.8 mg/m<sup>3</sup> and 189 µg/m<sup>3</sup>, respectively, for CO and PM<sub>10</sub>. These peak concentrations of CO and PM<sub>10</sub> were not directly related to traffic emissions, since NO and NO<sub>2</sub> did not show any anomaly on 23 July. These results are in agreement with those found in other urban areas exposed to wildfire smoke, such as Los Angeles (Verma et al., 2009). However, besides increases of PM and

CO, an increase of NO was also detected in Los Angeles. In the present study, the monitoring station is, however, situated near busy streets, and traffic emissions of NO probably dominated even when the fire plume was observed. The PM<sub>10</sub> increase on 23 July was also observed at other urban stations in Barcelona, indicating that the PM event affected the entire urban area. Based on the PM concentrations on 23 July, the duration of this PM event was relatively short (approx. 5 h) resulting in a 24-h PM<sub>10</sub> concentration of 43 µg/m<sup>3</sup>, which is lower than the limit value of 50 µg/m<sup>3</sup> set by the current legislation (Directive, 2008). Nevertheless, the high PM<sub>10</sub> peak concentration of 189 µg/m<sup>3</sup> may have caused acute effects in part of the population that is most sensitive to particle exposure.

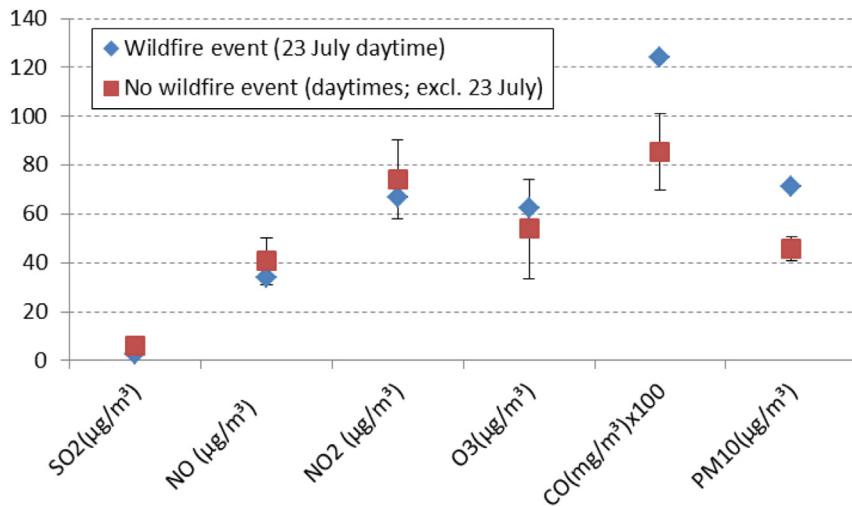
#### 3.2. Aerosol organic tracer analysis

During the occurrence of the wildfires, PM<sub>1</sub> filter samples with 12-h sampling resolution were collected in Barcelona for studying the concentrations of organic tracer compounds, including those for biomass burning and fossil fuel combustion, in the urban air. The filters were collected on 19 and 22 July (before the wildfire event), on 23 July (during the wildfire event), and on 24 July (after the wildfire event). For the present study, results of chemical analysis of the filter samples collected on 19 July (day–night), 22 July (day–night), 23 July (night) and 24 July (day–night), when there was no influence of the wildfire plume, were compared to the results for the filter sample that was collected during the daytime on 23 July, when wildfire smoke influenced the city's air quality (Table S1).

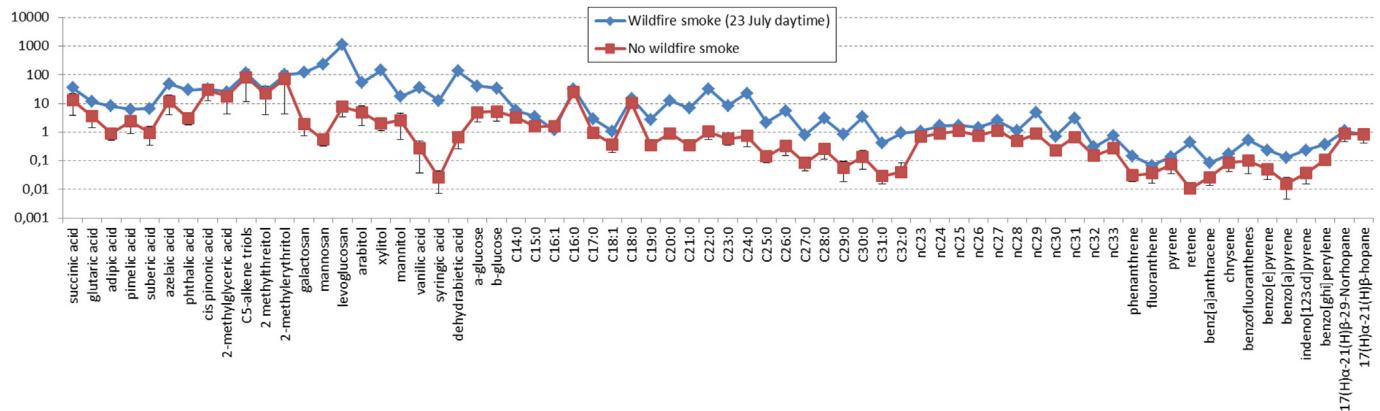
The chemical data (Table S1; Fig. 3) for 23 July (daytime) showed significantly higher concentrations of organic compounds that are typically strongly enhanced in biomass burning plumes, i.e. levoglucosan (1100 ng/m<sup>3</sup>), and its isomers, galactosan and mannosan, as well as xylitol, vanilic acid, syringic acid, and dehydroabietic acid (Fig. 3) (Vicente et al., 2012; Simoneit, 2002; Yan et al., 2008). The concentrations of these compounds were about two orders of magnitude higher than those observed during the other sampling periods, both before and after the wildfire event (e.g. levoglucosan = 8 ± 4 ng/m<sup>3</sup>; Fig. 3). The low levoglucosan concentrations of the samples not influenced by the fire plume were similar to the background levels found in previous studies in the same area (Alier et al., 2013; van Drooge et al., 2012; van Drooge and Grimalt, 2015), while the high daytime level (1100 ng/m<sup>3</sup>) on



**Fig. 1.** MODIS/TERRA image taken at 11:10 UT on 22 July imported into a Google Earth map and forward air mass trajectories starting at the site of the wildfire at 12:00, 16:00, 20:00, 00:00 and 04:00 UT.



**Fig. 2.** Mean hourly concentrations of  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{PM}_{10}$  at the urban site "Eixample" in Barcelona on 23 July (daytime: 8:00 to 20:00 h) (blue symbols). For comparison, mean values and corresponding standard deviations of the concentrations measured during the daytime on the other days before and after the wildfire event, are also shown (red symbols). The  $\text{PM}_{10}$  and  $\text{CO}$  concentrations are significantly ( $p < 0.01$ ) higher on 23 July during daytime than the other daytime concentration.



23 July was in the range of the concentrations observed at sites that were directly exposed to biomass burning smoke (van Drooge and Grimalt, 2015; van Drooge and Pérez-Ballesta, 2009; Puxbaum et al., 2007).

Long-chain n-alkanes (carbon number  $>$  nC27) and long-chain carboxylic acids (carbon number  $>$  C19:0) showed 5 to 10 times higher concentrations on 23 July, respectively, than in the other samples, with even higher carbon number preference for the carboxylic acids and odd carbon number preference for the n-alkanes (Table S1; Fig. 3). However, these compounds with the observed carbon number preferences can also act as tracers of leaf detritus. Yan et al. (2008) related the occurrence of these compounds in biomass burning plumes to the volatilization of plant waxes from the leaves at high temperatures, which is confirmed in the present study.

Other tracer compounds, such as C4–C9 dicarboxylic acids and phthalic acid, also increased on 23 July (Table S1; Fig. 3). The highest increase was observed for phthalic acid (10 times), while other dicarboxylic acid concentrations showed a three-fold increase. Phthalic acid could be linked to the oxidation of naphthalene (Kautzman et al., 2010) in the atmosphere. Naphthalene itself was not detected in the filter samples. Due to its high volatility it is

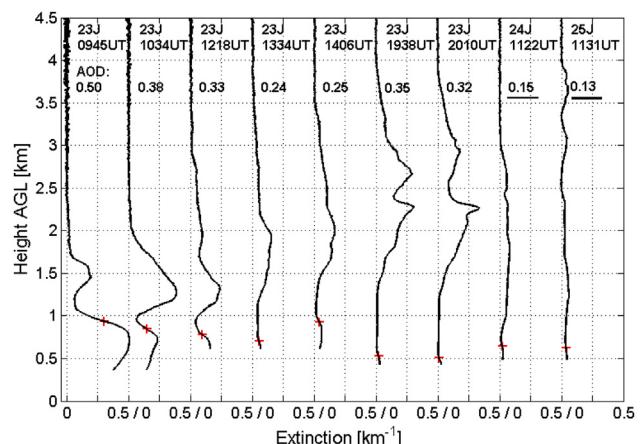
exclusively in the atmospheric gas phase, and cannot be analyzed with the used analytical method (Fontal et al., 2015). Higher molecular weight and particle-bounded PAHs between phenanthrene and benzo[ghi]perylene were found in the filters collected on July 23 at concentrations three-fold higher than those found for the other days ( $\sum\text{PAH} = 2.5 \text{ ng}/\text{m}^3$  vs.  $0.3\text{--}0.8 \text{ ng}/\text{m}^3$ ; respectively; Table S1; Fig. 3). PAHs are generated during the incomplete combustion of organic matter, including fossil fuel and biomass (Schauer et al., 2007). The observed PAH increase on 23 July during daytime was not related to increases of traffic emissions, since other markers of this source, such as hopanes (Rogge et al., 1993), did not increase, as is normally observed in the area (Alier et al., 2013). The observed increase of PAH on 23 July was therefore related to the wildfire smoke. Accordingly, some PAH, such as retene, are tracers of wood combustion, specifically pine wood (Ramdhahn, 1983). Indeed, retene concentrations on 23 July were  $0.43 \text{ ng}/\text{m}^3$  while they were only  $0.01 \text{ ng}/\text{m}^3$  on average in the other samples (Table S1; Fig. 3). Nevertheless, the overall observed increase of the PAH concentrations on 23 July was moderate. For instance, the concentrations of benzo[a]pyrene, one of the PAH with highest carcinogenic activity, was  $0.13 \text{ ng}/\text{m}^3$  in the daytime sample of 23 July (and  $0.02 \pm 0.01 \text{ ng}/\text{m}^3$  on the other days), while

the annual limit value is 1 ng/m<sup>3</sup>, which would correspond to a small impact on public health (Boström et al., 2002; Olivares et al., 2011).

Concentration ratios of PAH isomers, such as benzo[a]anthracene vs. chrysene (Baan/(Baan + Chrys)), benzo[a]pyrene vs. benzo[e]pyrene (BaP/(BaP + BeP)), and inden[123cd]pyrene vs. benzo[ghi]perylene (IP/(IP + BgP)), can be used as indicators for emission sources (Galarneau, 2008). However, these isomer ratios cannot stand alone as source apportionment tools due to the different sensitivity to photo-chemical degradation of the compounds (Esteve et al., 2006; Galarneau, 2008). Nevertheless, Baan/(Baan + Chrys), BaP/(BaP + BeP), and IP/(IP + BgP) ratios were 0.34, 0.35, and 0.38, respectively, on 23 July, and were higher than the mean isomeric ratios observed in the other samples ( $0.25 \pm 0.06$ ,  $0.23 \pm 0.05$ , and  $0.24 \pm 0.05$ ). This suggests a change of PAH composition on 23 July compared to the other days. Higher ratios of these isomeric pairs have also been observed in other studies of biomass (wood) burning plumes (van Drooge and Grimalt, 2015), while the overall lower ratios, such as IP/(IP + BgP), have been related to the presence of fossil-fuel combustions (Schauer et al., 2007). Therefore, the isomeric ratios indicate influence of biomass burning on the urban air quality on 23 July.

The observed increases in organic compounds in Barcelona at the time of the wildfires are consistent with the increases in organic aerosol constituents observed during other such episodes. For example, the organic compounds in smoke from wildfires in Mediterranean Biomes, such as those in summer 2009 in the Iberian Peninsula (Vicente et al., 2012), or those in Southern California in 2007 (Verma et al., 2009), showed large emissions of water-soluble organic compounds, such as levoglucosan and isomers, due to thermal alteration of celluloses, as well as vanillic acid, syringic acid and dehydroabietic acid. Increases in the emissions of long chain carboxylic acid and aliphatic hydrocarbons were observed during these episodes but the increases associated to PAH were generally 2 or 3 orders of magnitude lower compared to the aforementioned compounds. Retene was an exception to this general PAH variation. The increase in the concentration of this compound accounted for about 40% of all PAHs detected (Vicente et al., 2012). In these previous studies, the observed concentration increases of dicarboxylic acid were relatively low (Vicente et al., 2012). However, a substantial proportion of these and other oxygenated compounds are formed during the atmospheric transport via oxidation of volatile organic compounds (Yan et al., 2008; Yee et al., 2013). These oxidation processes may also lead to significant transformation of the primary emitted organic compounds, including levoglucosan (Hennigan et al., 2010). In the present study, considering the relatively fast transport of the air mass to the city and the period of the day in which it occurred (early morning), the sampled wildfire smoke was still relatively fresh. The high levoglucosan levels and the relatively small increase of oxygenated compounds are in agreement with limited transformation during atmospheric transport.

Comparison of the chemical composition of the aerosols sequentially collected in Barcelona prior and after July 23 (see Fig. 3) indicates that the influence of wildfire smoke on air quality was only significant during the daytime on 23 July. In the subsequent sample taken during the night from 23 to 24 July, the levels of the biomass burning tracer compounds were very similar to those observed on 19 and 22 July. These results indicate that the influence of wildfire smoke on the air concentration of organic compounds at the surface was decreasing to background levels within hours after the occurrence of the concentration peak.

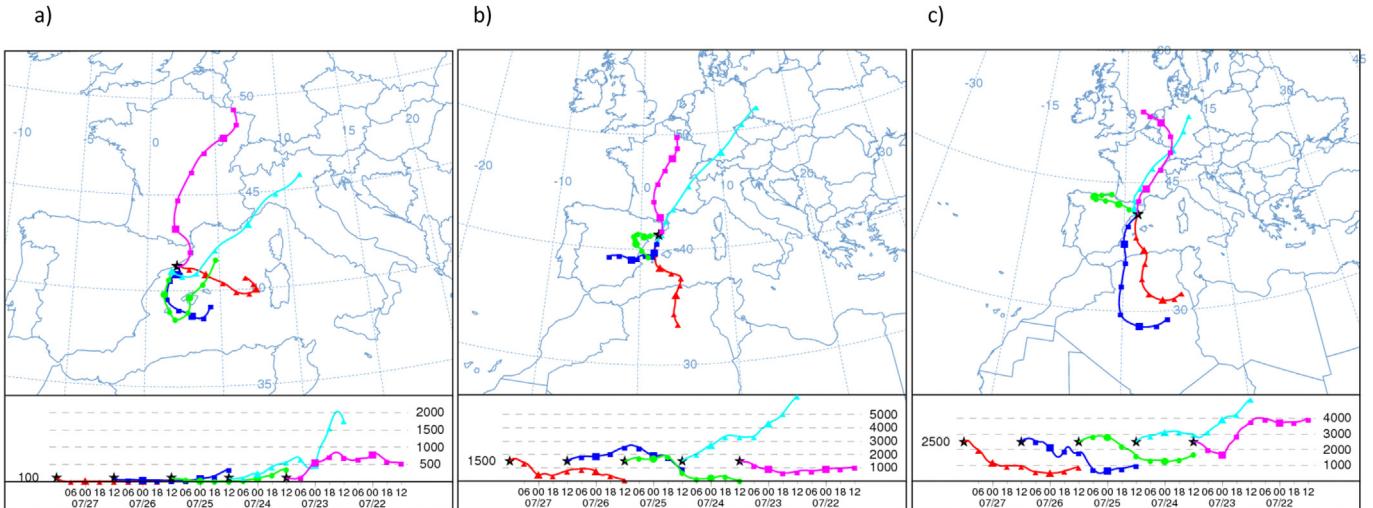


**Fig. 4.** Extinction coefficient profiles at 532 nm on 23, 24 and 25 July. The AOD is the lidar-retrieved AOD unless it is underlined, in which case it is the sun-photometer AOD. The boundary layer height is indicated by a red cross.

### 3.3. Aerosol stratification by lidar

Lidar extinction coefficient profiles taken between 09:45 and 20:10 UT on 23 July are shown in Fig. 4. For comparison, the profiles on 24 and 25 July around 12:00 UT are also shown. On 23 July at 09:45 UT the AOD value, 0.50, was high and most of the aerosol load was residing in the PBL. The extinction coefficient reached values in the PBL as high as 0.5 km<sup>-1</sup>, which was about 5 times higher than the typical seasonal value in Barcelona (Sicard et al., 2011). During the rest of the morning the AOD slowly decreased to ~0.25 around 14:00 UT. That decrease was associated with a continuous decrease of the extinction coefficient in the PBL (on the order of 0.25 km<sup>-1</sup> at 10:34 UT and 0.06 km<sup>-1</sup> at 14:06 UT), indicating a decrease of the aerosol concentrations. This is in agreement with the PM<sub>10</sub> concentration variation during the same time period. However, while the extinction coefficient decreased in the PBL, the extinction above the PBL increased. From 10:34 UT onward most of the aerosol load was no longer confined in the PBL but in a layer just above. At 10:34 UT this layer was rather thin (~1.3 km) while the extinction coefficient was high (peak at 0.39 km<sup>-1</sup>). At 14:06 UT the layer aloft was much wider (~2.5 km) but the extinction coefficient had decreased (peak at 0.17 km<sup>-1</sup>). These results indicate that the biomass burning particles detected in large quantity at ground level and in the PBL at ~10:00 UT were observed aloft shortly after. In the evening, at 19:38 and 20:10 UT, the elevated layer was even more pronounced with a center of mass around 2.5 km, a thickness of ~2.7 km and peaks of extinction coefficient greater than 0.25 km<sup>-1</sup>. The AOD had also increased. Subsequently, on 24 and 25 July, the AOD decreased. On 24 July, the biomass burning layer was still clearly visible (center of mass around 1.8 km, thickness of ~2.2 km and peaks of extinction coefficient of ~0.08 km<sup>-1</sup>) while on 25 July a multi-layer structure appeared up to 4 km. It is however, uncertain whether the layers observed on 25 July still contain biomass burning particles.

The Hysplit (Draxler and Rolph, 2013) air mass back trajectories from Barcelona (Fig. 5) were consistent with the northern (wildfire) origin of the air-mass at 12:00 UT on 23 July at all altitudes (100, 1500 and 2500 m), while the air-mass arriving on 24 July at ground level (100 m) was no longer coming from the North but rather from the East. These observations explain why no significant biomass burning signal was found at ground level (or in the PBL) after 23 July. On the other hand, the air-mass trajectories arriving in Barcelona at 1500 and 2500 m altitude on 24 July were still coming from the North. It is possible that wildfire smoke particles were transported towards Barcelona; although the air masses are coming



**Fig. 5.** 48-hour back-trajectories started every 24 h from Barcelona between 23 July and 27 July at 12:00 UT at an altitude of a) 100 m (ground level), b) 1500 m and c) 2500 m.

from higher altitude (Fig. 5b). On 25 July, the trajectories were rather short and circular indicating a possible re-circulation of air masses within the region. It is therefore possible that the multi-layer structure observed on 25 July was the result of mixing wildfire smoke particles with aerosols of other origin.

Our interpretation of the biomass burning plume transport is the following: At the beginning of the event, at midday on 22 July, the early fire ejected particles into the PBL. This plume was transported in southerly direction to the coast, following the synoptic winds. During the night, the land breeze pushed the plume further out over the Mediterranean Sea. Since convection at night is limited, the plume was confined to the lowest few hundreds of meters above the sea. At sunrise, the circulation reversed and the smoke plume was transported back to the land. The trajectories in Figs. 1 and 5a are parallel to the coast at 09:00 UT and start to bend towards land at 10:00 UT. It is around that time that the maximum PM levels are reached. At midday the sea-breeze regime carried the plume further inland and at higher elevation which cleared the air of Barcelona from the smoke particles.

#### 3.4. FLEXPART simulation of the wildfire event

The aforementioned data showed that the observed atmospheric particles were linked to the smoke plume that was transported towards the metropolitan area of Barcelona in the morning of 23 July. FLEXPART was used to investigate the transport of the biomass burning plume and determine the consistency between measured aerosol concentrations and simulated biomass burning plume.

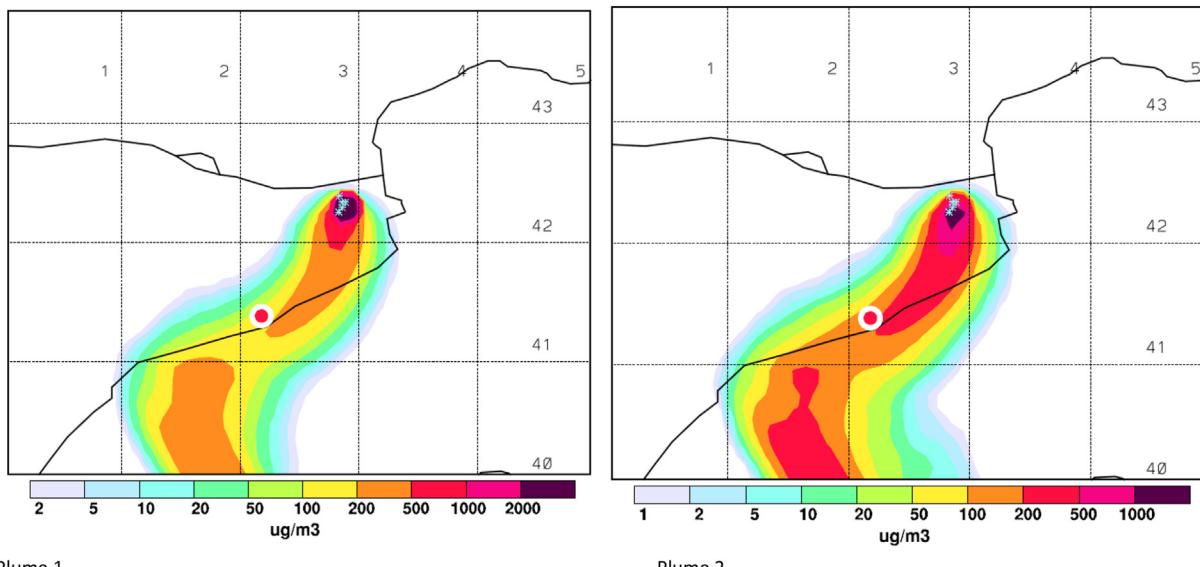
Fig. 6 shows the simulation of the smoke plumes of the two slightly different scenarios at the surface at 12:00 UT on 23 July, i.e. when smoke was observed in the urban area. In both cases, the smoke plume travels in southerly direction over the sea and then turns towards the land, where it reaches the city of Barcelona. The simulated PM<sub>2.5</sub> concentrations are between 100 and 200 µg/m<sup>3</sup>. These values are in the range of the maximum PM<sub>10</sub> concentrations measured in this period (189 µg/m<sup>3</sup>). Although there are no measured hourly PM<sub>2.5</sub> concentrations available, the comparison of measured PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> on 24-h resolution shows that 77% of the PM<sub>10</sub> is PM<sub>2.5</sub> on 23 July. This contribution of PM<sub>2.5</sub> was significantly higher ( $p < 0.01$ ) than the mean contribution on the other days ( $60\% \pm 4\%$ ), indicating that the measured PM concentrations during the wildfire event are indeed in the range of the simulated ones.

The simulated CO concentrations at 12:00 UT were 2.1 mg/m<sup>3</sup>, which is close to the maximum concentration measured (1.8 mg/m<sup>3</sup>). Despite this general agreement, detailed comparison of the measured and simulated time series of CO and PM show considerable differences (Fig. 7). The measured PM values reached their maximum concentrations around 10:00 on 23 July and decreased rapidly afterwards to background levels at 14:00, while the estimated values peaked around 12:00 (i.e., about two hours after the measured peak) and then slowly decreased until the evening of the next day (24 July; i.e., when the fire was almost extinct). The measured CO in the urban area also decreased more rapidly than the simulated CO, confirming that the duration of the smoke episode at the surface was overestimated by the model.

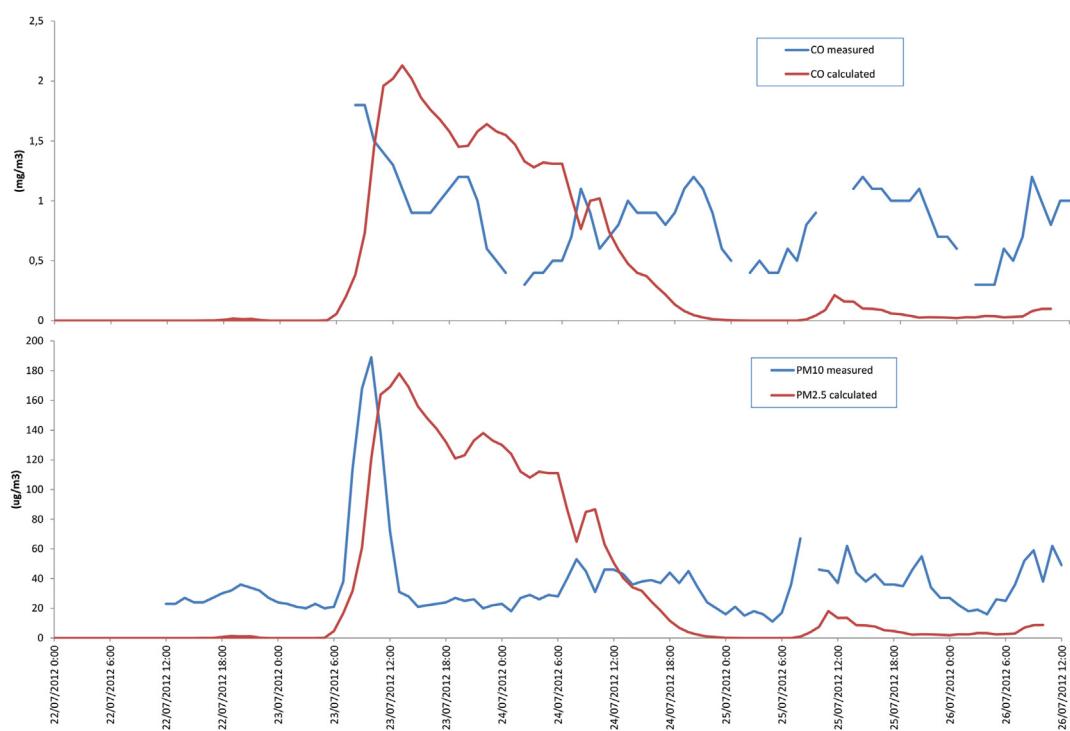
The too long persistence of simulated fire influence near the surface probably arises from a strong coupling in FLEXPART between the surface and the air mass just above the PBL. As we have seen from the lidar measurements, the biomass burning plume is indeed present above the city during the period that FLEXPART simulates fire influence; however, while in reality the pollution aloft is decoupled from the surface, FLEXPART mixes the pollution down to the surface. The modeling problems are likely related to the sea breeze circulation. The influence of the sea breeze circulation system can be large in coastal areas, especially in the Mediterranean region (Millán et al., 1997), and it cannot be fully captured at the resolution of the ECMWF input data used by FLEXPART. This difficulty may lead to errors in both the horizontal as well as vertical position of the biomass burning plume. In particular, it seems that the decoupling of the elevated pollution layer from the surface during transport over the sea was not captured and may contribute to the modeling problems.

#### 4. Conclusions

Smoke particles originating from a wildfire that started in the Alt Empordà region on 22 July 2012, about 120 km north of Barcelona, impacted the atmosphere of the city of Barcelona on 23 July. High aerosol loadings during the daytime of 23 July were found at ground level by PM<sub>10</sub> on-line monitoring stations (PM<sub>10</sub> = 71 µg/m<sup>3</sup> with a peak at 189 µg/m<sup>3</sup>) and in the PBL by lidar measurements (extinction coefficient ~0.5 km<sup>-1</sup>). The aerosol organic chemical composition confirmed the large contribution of biomass burning (e.g. levoglucosan concentration of 1100 ng/m<sup>3</sup> on 23 July vs. only 8 ± 4 ng/m<sup>3</sup> in other samples), together with a moderate increase of



**Fig. 6.** FLEXPART smoke plume simulation of  $\text{PM}_{2.5}$ , starting on 22 July at 10.00 UT and showing the situation on 23 July at 12.00 UT.  $\text{PM}_{2.5}$  particles from the wildfire are transported towards the urban area of Barcelona (red dot). Plume 1 and plume 2 differ slightly in burnt areas between 15:00 h and 19:00 h on 22 July but the total burnt area and  $\text{PM}_{2.5}$  emissions are the same in both scenarios (see SI.3).



**Fig. 7.** Measured and estimated (FLEXPART) CO ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) and  $\text{PM}_{10}$  (or  $2.5$ ) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) concentrations at the urban sampling site. No hourly data on  $\text{PM}_{2.5}$  was available, so the estimated values were compared with  $\text{PM}_{10}$ . Note that about 50% of the  $\text{PM}_{10}$  is  $\text{PM}_{2.5}$  in the 12 h samples of the studied period. The hourly time intervals are in UT.

toxic compounds, such as PAH ( $2.5 \text{ ng}/\text{m}^3$  on 23 July vs.  $0.6 \pm 0.3 \text{ ng}/\text{m}^3$  in other samples).

Satellite images, air-mass trajectories and Lagrangian particle dispersion model simulations confirmed that the origin of the biomass burning particles was the severe wildfire in Alt Empordà. On subsequent days, no significant contribution of smoke particles was found in the urban air at the surface, but the lidar found particles just above the urban PBL, the origin of which was confirmed by air-mass trajectory analyses.

FLEXPART model simulations were able to quantify the contributions of air pollutants from the wildfire in the city, but failed to reproduce the observed decoupling of surface concentrations from the pollution plume aloft from 23 July in the afternoon, hence producing a too persistent influence of the biomass burning plume at the surface.

The findings of the present study show different smoke trajectories from those observed in an earlier PM event in 2009. In that event, even though the wildfire smoke particles were concentrated

in an aerosol layer at 3 km above the city (Sicard et al., 2012), the influence on the air quality at ground level in the city was small (van Drooge et al., 2012). However, the biomass burning plume of the present study indeed reached the city of Barcelona at ground level and thus significantly influenced the urban air quality for several hours.

## Conflict of interest

The authors report no conflict of interest. There are not previous publications submitted for publication on the present data.

## Acknowledgments

Organic tracer analyses were supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation and Ministry of Economy and Competitiveness projects AERTRANS (CTQ2009-14777-C02-01) and TEAPARTICLE (CGL2011-29621).

Lidar measurements were supported by the ACTRIS (Aerosols, Clouds, and Trace Gases Research Infrastructure Network, 262254) Research Infrastructure Project funded by the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement no. 654169 and previously under grant agreement no. 262254 in the 7th Framework Programme (FP7/2007–2013); by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (project TEC2012-34575) and of Science and Innovation (project UNPC10-4E) and FEDER funds; and by the Department of Economy and Knowledge of the Catalan autonomous government (grant 2014 SGR 583).

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.apr.2015.12.003>.

## References

- Alier, M., Van Drooge, B.L., Dall'Osto, M., Querol, X., Grimalt, J.O., Tauler, R., 2013. Source apportionment of submicron organic aerosol at an urban background and a road site in Barcelona (Spain) during SAPUSS. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 10353–10371.
- Alves, C., Vicente, A., Nunes, T., Gonçalves, C., Fernandes, A.P., Mirante, F., Tarelho, L., Sánchez de la Campa, A.M., Querol, X., Caseiro, A., Monteiro, C., Evtugina, M., Pio, C., 2011. Summer 2009 wildfires in Portugal: emission of trace gases and aerosol composition. *Atmos. Environ.* 45, 641–649.
- Barrett, E.G., Henson, R.D., Seilkop, S.K., McDonald, J.D., Reed, M.D., 2006. Effects of hardwood smoke exposure on allergic airway inflammation in mice. *Inhal. Toxicol.* 18, 33–43.
- Boström, C.-E., Gerde, P., Hanberg, A., Jernström, B., Johansson, C., et al., 2002. Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environ. Health Perspect.* 110, 451–488.
- Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe.
- Draxler, R.R., Rolph, G.D., 2013. HYSPLIT (HYbrid Single-particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model Access via NOAA ARL READY. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. Website. <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>.
- Esteve, W., Budzinski, H., Villenave, E., 2006. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO<sub>2</sub> and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SM 1650a. *Atmos. Environ.* 40, 201–211.
- Fernald, F.G., 1984. Analysis of atmospheric lidar observations: some comments. *Appl. Opt.* 23, 652–653.
- Fontal, M., van Drooge, B.L., Lopez, J.F., Fernández, P., Grimalt, J.O., 2015. Broad spectrum analysis of polar and apolar organic compounds in submicron atmospheric particles. *J. Chromatogr. A* 1404, 28–38.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D.W., et al., 2007. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. In: IPCC, 2007, Climate Change 2007: the Physical Science Base. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC, ISBN 978 0521 88009-1.
- Galarneau, E., 2008. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: implications for source apportionment. *Atmos. Environ.* 42, 8139–8149.
- Hennigan, C.J., Sullivan, A.P., Collet, J.L., Robinson, A.L., 2010. Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. *Geophys. Res. Lett.* 37, L09806.
- Kautzman, K.E., Surratt, J.D., Chan, M.N., Chan, A.W.H., Hersey, S.P., Chhabra, P.S., Dallek, N.F., Wennberg, P.O., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2010. Chemical composition of gas- and particle-phase products from photooxidation of naphthalene. *J. Phys. Chem.* 114, 913–934.
- Klett, J.D., 1985. Lidar inversion with variable backscatter/extinction ratios. *Appl. Opt.* 24, 1638–1643.
- Millán, M.M., Salvador, R., Mantilla, E., Kallos, G., 1997. Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: results from European research projects. *J. Geophys. Res.* 102, 8811–8823.
- Olivares, A., van Drooge, B.L., Pérez-Ballesta, P., Grimalt, J.O., Piña, B., 2011. Assessment of dioxin-like activity in ambient air particulate matter using recombinant yeast assays. *Atmos. Environ.* 45, 271–274.
- Pérez, L., Medina-Ramón, M., Künnli, N., Alastuey, A., Pey, J., Pérez, N., García, R., Tobias, A., Querol, X., Sunyer, J., 2009. Size fractionate particulate matter, vehicle traffic, and case-specific daily mortality in Barcelona, Spain. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4707–4714.
- Pérez, N., Pey, J., Cusack, M., Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., 2010. Variability of particle number, black carbon and PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> levels and speciation: influence of road traffic emissions on urban air quality. *Aerosol. Sci. Technol.* 44, 487–499.
- Pey, J., Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Putaud, J.P., Van Dingenen, R., 2008. Variations of urban aerosols in the western Mediterranean. *Atmos. Environ.* 42, 9052–9062.
- Phuleria, H.C., Fine, P.M., Zhu, Y., Sioutas, C., 2005. Air quality impacts of the October 2003 Southern California wildfires. *J. Geophys. Res.* 110, D07S20.
- Pope III, C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D., 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA* 287, 1132–1141.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Cleays, M., Gelenčer, A., Legrand, M., Preunkert, S., Pio, C., 2007. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *J. Geophys. Res.* 112, D23S05.
- Querol, X., Pey, J., Pandolfi, M., Alastuey, A., Cusack, M., Pérez, N., Moreno, T., Viana, M., Mihalopoulos, M., Kallos, G., Kleanthous, S., 2009. African dust contributions to mean ambient PM<sub>10</sub> mass-levels across the Mediterranean Basin. *Atmos. Environ.* 43, 4266–4277.
- Ramdahl, T., 1983. Retene- a molecular marker for wood combustion in ambient air. *Nature* 306, 580–583.
- Reba, M.N.M., Rocadenbosch, F., Sicard, M., Kumar, D., Tomás, S., 2010. On the lidar ratio estimation from the synergy between AERONET sun-photometer data and elastic lidar inversion. In: Proc. of the 25th International Laser Radar Conference, vol. 2, ISBN 978-5-94458-109-9. Saint-Petersburg (Rusia), 5 – 9 July 2010, pp. 1102–1105.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Mantilla, E., 2002. Origin of high PM<sub>10</sub> and TSP concentrations in summer in Eastern Spain. *Atmos. Environ.* 36, 3101–3112.
- Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Hildemann, L.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmos. Environ.* 27, 1309–1330.
- Rolph, G.D., 2013. Real-time Environmental Applications and Display System (READY). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. Website. <http://ready.arl.noaa.gov>.
- Ruiz-Peinado, R., Bravo-Oviedo, A., López-Senespleda, E., Montero, G., Rio, R., 2013. Do thinnings influence biomass and soil carbon stocks in Mediterranean maritime pinewoods? *Eur. J. Res.* 132, 253–262.
- Sasano, Y., Nakane, H., 1984. Significance of the extinction/backscatter ratio and the boundary value term in the solution for the two-component lidar equation. *Appl. Opt.* 23, 11–13.
- Schauer, J.J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., 2007. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmos. Environ.* S241–S259.
- Sicard, M., Pérez, C., Rocadenbosch, F., Baldasano, J.M., García-Vizcaíno, D., 2006. Mixed-layer depth determination in the Barcelona coastal area from regular lidar measurements: methods, results and limitations. *Boundary-Layer Meteorol.* 119, 135–157.
- Sicard, M., Rocadenbosch, F., Reba, M.N.M., Comerón, A., Tomás, S., García-Vizcaíno, D., Batet, O., Barrios, R., Kumar, D., Baldasano, J.M., 2011. Seasonal variability of aerosol optical properties observed by means of a Raman lidar at an EARLINET site over Northeastern Spain. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 3115–3130.
- Sicard, M., Mallet, M., García-Vizcaíno, D., Comerón, A., Rocadenbosch, F., Dubuisson, P., Muñoz-Porcar, C., 2012. Intense dust and extremely fresh biomass burning outbreak in Barcelona, Spain: characterization of their optical properties and estimation of their direct radiative forcing. *Environ. Res. Lett.* 7, 034016.
- Simoneit, B.R.T., 2002. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Appl. Geochem.* 17, 29–162.
- Stohl, A., Hittenberger, M., Wotawa, G., 1998. Validation of the Lagrangian particle dispersion model FLEXPART against large scale tracer experiment data. *Atmos. Environ.* 32, 4245–4264.
- Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P., Wotawa, G., 2005. Technical note: the Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 2461–2474.
- Thoring, D.R., Howard, M.L., Hudson, L.D., Scumacher, R.L., 1982. Pulmonary responses to smoke inhalation — morphologic changes in rabbits exposed to pine wood smoke. *Hum. Pathol.* 13, 355–364.

- van Drooge, B.L., Pérez-Ballesta, P., 2009. Seasonal and daily source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in PM<sub>10</sub> in a semirural European area. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7310–7316.
- van Drooge, B.L., Lopez, J., Grimalt, J.O., 2012. Influences of natural emission sources (wildfires and Saharan dust) on the urban organic aerosol in Barcelona (Western Mediterranean Basin) during a PM event. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 4159–4167.
- van Drooge, B.L., Grimalt, J.O., 2015. Particle sized-resolved source apportionment of primary and secondary organic tracer compounds at urban and rural locations in Spain. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 15, 9897–9939.
- Verma, V., Polidori, A., Schauer, J.J., Shafer, M.M., Cassee, F.R., Sioutas, C., 2009. Physiological and toxicological profiles of particulate matter in Los Angeles during the October 2007 Southern California wildfires. *Environ. Sci. Technol.* 43, 954–960.
- Vicente, A., Alves, C., Monteiro, C., Nunes, T., Mirante, F., Cerqueira, M., Calvo, A., Casimiro, P., 2012. Organic speciation of aerosols from wildfires in central Portugal during summer 2009. *Atmos. Environ.* 57, 186–196.
- Wegesser, T.C., Pinkerton, K.E., Last, J.A., 2009. California wildfires of 2008: coarse and fine particulate matter toxicity. *Environ. Health Perspect.* 117, 893–897.
- Yan, B.Z.M., Hu, Y.T., Lee, S., Kim, H.K., Russell, A.G., 2008. Organic composition of carbonaceous aerosols in an aged prescribed fire plume. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 6381–6394.
- Yee, L.D., Kautzman, K.E., Loza, C.L., Schilling, K.A., Coggon, M.M., Chhabra, P.S., Chan, M.N., Chan, A.W.H., Hersey, S.P., Crounse, J.D., Wennberg, P.O., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2013. Secondary organic aerosol formation from biomass burning intermediates: phenol and methoxyphenols. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 13, 3485–3532.

## **Supplementary Information**

### **SI.1**

#### **Fire Brigade report of the wildfire event**

GRAN INCENDI FORESTAL A L'EMPORDÀ

diumenge, 22 juliol de 2012

#### **IMPORTANT INCENDI FORESTAL A L'ALT EMPORDÀ**

##### **Important wildfire in Alt Emporda**

DIUMENGE 22 DE JULIOL (**SUNDAY 22J**)

**12:53h > Control Girona ha donat l'avís de foc al costat del Fort de Bellaguardia (km 779 de la ctra. N-II), a uns 500 metres del pas fronterer amb França.**

**12:53h Start of the wildfire along the highway N-2 at 500m from the France border**

**15:59h > S'han cremat unes 150 hectàrees. L'incendi empitjora.**

**15:59h 150 ha have been burnt and fire is without control (strong northern wind "tramuntana")**

**16:14h > L'incendi ha pres força a causa de la forta tramuntana i ha anat avançant fins al punt que **s'ha obert en dos fronts**: un avança cap a la zona d'Agullana i l'altre cap a Capmany. Foc totalment descontrolat.**

**16:14h Uncontrolled wildfire with 2 fronts: 1. Agullana, 2. Capmany.**

**17:09h > El foc arriba al trencant de Biure i la zona de Banys de la Mercè.**

**17:09h Fire arrives at cross Biure and Banys de la Mercé**

**17:48h > El foc salta la ctra. de Masarac i es sembla que es dirigeix cap a Cabanes. L'incendi continua obert en dos fronts.**

**17:48h Fire with two fronts crosses the Masarac croad and heads towards Cabanes.**

**19:05h > El foc arriba a Llers. La Creu Roja habilita el pavelló de Figueres per les persones evacuades i els afectats de l'incendi.**

**19:05h The fire arrives to the village of Llers**

**19:13h > ES CONFIRMA INCENDI FORESTAL A LA ZONA DE PORTBOU**

**19:13 Confirmation of a new wildfire near Portbou and the fire heads towards the sea, but it is under control around 21:41h.**

**23:30h >** L'incendi continua descontrolat. De Llers ha evolucionat fins a Terrades-Avinyonet i de Biure ha passat a Boadella. Ara arriba a Darnius.

**23:30h The fire is without control and heads towards Terrades-Avinyonet and Boadella and arrives in Darnius**

**DILLUNS 23 DE JULIOL (Monday 23J)**

**08:08h >** El foc continua actiu i descontrolat. L'incendi a revifat a les zones de Cistella-Vilanant i Darnius. També es continua treballant a la Jonquera.

**8:08h Fire still active and without control....most active in the Cistella-Vilanant-Darnius zone, but also active in Jonquera**

**10:04h >** Des d'Agents Rurals s'informa que **l'incendi de Portbou està totalment controlat** i hi ha quatre camions prevenint possibles revifalles.

**10:04h Complet control of Portbou wildfire**

**12:59h >** Diversos focus del foc continuen actius a la zona Avinyonet-Llers-Terrades i a Darnius-Boadella-Agullana... **13 unitats ADF Alt Empordà** treballen conjuntament amb bombers, agents rurals, Mossos d'Esquadra i altres dotacions que lluiten controlar l'incendi.

**12:59h Fire remains active with different focus points in the zone of Avinyonet-Llers-Terrades and Darnius-Boadella-Agullana**

**13:48h >** Sembla que un segon focus apareix per la zona de Cistella.

**13:48h Second focus of fire in Cistella zone**

**15:24h >** El principal front del foc es troba a la serra de Colldejou (entre Cistella i Vilanant).

**15:24h Principal focus of fire is situated in the Colldejou range between Cistella and Vilanant**

**17:58h >** Hi ha dos fronts de foc importants: el de Boadella-Capmany i el de Terrades-Vilanant. Ara per ara, aquest últim és el més perillós.

**17:58h The two front/focus of the fire between Boadella-Capmany and Terrades-Vilanant are reactivated and the last one seems most dangerous.**

**19:22h >** Diverses unitats ADF s'han desplaçat a la zona de Cantallops per ajudar amb les tasques de prevenció i extinció. El foc continua descontrolat a diverses zones de l'Alt Empordà.

**19:22h Fire is active in different zone in Alt Emporda, but fire brigades stop working until the next morning (8:00h)**

## DIMARTS 24 DE JULIOL (Tuesday 24J)

**8:00h >** Control Empordà inicia servei. Algunes ADF ja es preparen per sortir a treballar. Els dos fronts principals (Terrades i Darnius-Agullana) continuen actius. S'espera que la situació millori, tot i que depèn de com evolucioni el matí i el vent de marinada.

**8:00h The fire in the zone of Terrades-Darnius-Agullana is still active, but there is no wind and the perimeter of the fire does not increase.**

**14:24h >** Vuit unitats ADF Alt Empordà continuen treballant a la zona afectada remullant, fent tasques de prevenció i ajudant a l'extinció de petites revifalles. El foc encara no està controlat.

**14:24h The fire is not under control, and small fire starting now and then.**

**20:37h> INCENDI DE L'EMPORDÀ EN FASE DE CONTROL.** El Pla Infocat passa a la fase d'alerta.

**20:37 The wildfire is under control... and the the Alarm fase shifts to “attention”**

**21:14h > Relació d'hectàrees cremades: TOTAL de 13973,01ha > 10553,5ha forestals, 2697,9ha agrícoles i 711,71ha que pertanyen a altres tipus de sòl (improductiu, urbà/artificial, aigua...). S'han cremat 10,3ha a territori francès.**

**21:14 Total hectares burnt: 13,973.01Ha (10,553.5Ha forest; 2,697.9Ha agricultural fields, 711.71Ha urban soils)**

## DILLUNS 30 DE JULIOL (Monday 30J)

**07:46h > EL GRAN INCENDI FORESTAL DE L'ALT EMPORDÀ ESTÀ EXTINGIT.**

**07:46 The “big Emporda wildfire” is extinct.**

**SI.2. MODIS satellite images of 22, 23 and 24 of July showing the wildfire fronts and extensions (yellow points) as mentioned in the Fire Brigade report (SI.1).**

**22J Fire starts near Spanish-France border: (42°27'21 N; 2°51'48 E)**

But during the day it heads towards the zones of :

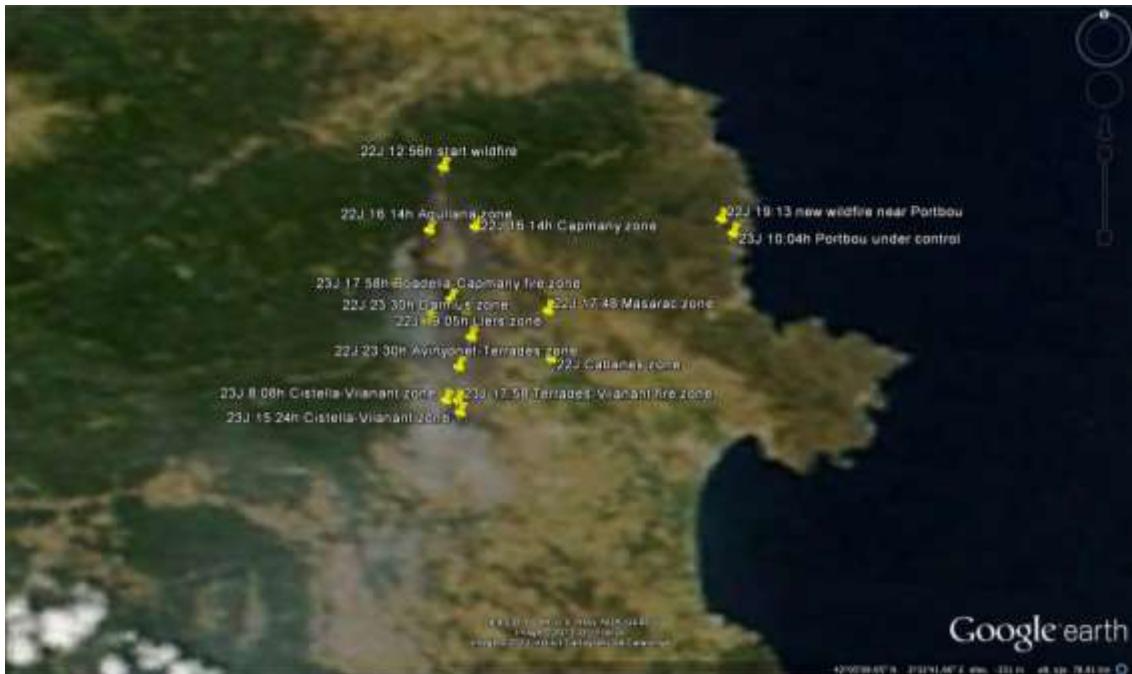
**Avinyonet-Llers-Terrades 42°15'54 N; 2°52'10 E**

**Darnius-Boadella-Agullana 42°21'44 N; 2°50'34 E**



**23J Fire is situated in two zones:**

Avinyonet-Llers-Terrades 42°15'54 N; 2°52'10 E  
Darnius-Boadella-Agullana 42°21'44 N; 2°50'34 E



**24J Fire not provoking much smoke (less active)**

Burnt areas are visible



**SI.3.** For the FLEXPART model the following estimated areas (ha) and emissions of CO (Mg) and PM<sub>2.5</sub> (Mg) were used based on the emission factors by Alves et al. (2011) and the surface areas of Ruiz-Peinado (2013). The emissions were used on temporal and spatial scales that were based on the Fire Brigade chronicle. Uncertainties existed on the evolution of the fire between 14:00 UT and 17:00 UT, thus two scenarios with different emissions for this period were calculated (red circles).

**Table S1.** Concentrations of air quality parameter, and organic tracer concentration from filter simple analyses. Mean ± SD values are given for daytime (8:00 – 20:00) and nighttime (20:00-8:00) periods for the days between 19/07/2012 and 25/07/2015.

	23Jdaytime	mean daytime	sd	mean nighttime	sd
air pollution parameter monitoring station					
NO ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	34	36	7	14	3
NO <sub>2</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	67	69	12	50	15
O <sub>3</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	63	54	13	45	11
CO ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	1,2	0,9	0,02	0,5	0,1
PM10 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	71	43	2,6	26	0,3
organic tracer compounds ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )					
succinic acid	34,4	9,1	4,9	15,5	11,4
glutaric acid	11,6	2,7	1,2	4,1	2,7
adipic acid	8,0	0,8	0,5	1,0	0,4
pimelic acid	6,3	2,1	1,9	2,5	1,6
suberic acid	6,5	0,8	0,7	1,1	0,7
azelaic acid	47,6	10,3	9,0	12,9	8,9
phthalic acid	29,3	2,9	0,3	3,0	1,8
cis pinonic acid	31,9	28,7	17,6	29,7	20,9
2-methylglyceric acid	25,3	12,6	8,7	20,9	16,7
C5-alkene triols	112,1	84,9	95,8	77,9	70,2
2-methylthreitol	26,6	24,2	26,5	20,7	17,1
2-methylerythritol	100,1	81,8	98,5	64,8	63,3
galactosan	117,9	1,4	0,0	2,2	1,5
mannosan	237,6	0,5	0,2	0,5	0,3
levoglucosan	1100,3	6,1	1,5	8,8	5,4
arabitol	53,0	6,2	1,8	3,9	4,0
xylitol	142,3	1,9	0,7	2,0	1,1
mannitol	17,2	3,1	1,4	2,1	2,5
vanillic acid	34,4	0,4	0,3	0,2	0,2
syringic acid	12,6	0,0	0,0	0,0	0,0
dehydriabietic acid	132,3	0,9	0,2	0,5	0,4
a-glucose	40,4	5,1	1,2	4,8	3,7
b-glucose	33,5	5,5	2,1	4,9	3,6
C14:0	5,74	2,78	0,88	3,57	1,60
C15:0	3,41	1,72	0,52	1,45	0,06
C16:1	1,15	1,86	0,37	1,46	0,55
C16:0	32,09	26,88	0,46	22,67	1,21
C17:0	2,93	1,10	0,17	0,85	0,09
C18:1	1,06	0,40	0,09	0,36	0,26
C18:0	14,87	10,72	0,18	9,68	1,22
C19:0	2,70	0,43	0,01	0,29	0,03
C20:0	12,55	1,28	0,08	0,65	0,09
C21:0	6,76	0,45	0,00	0,26	0,06
C22:0	31,99	1,50	0,32	0,70	0,07
C23:0	8,19	0,78	0,20	0,43	0,10
C24:0	22,69	1,12	0,40	0,46	0,07
C25:0	2,13	0,19	0,06	0,11	0,03
C26:0	5,54	0,48	0,19	0,22	0,06
C27:0	0,79	0,12	0,04	0,06	0,02
C28:0	2,95	0,36	0,20	0,18	0,03
C29:0	0,82	0,08	0,06	0,04	0,00
C30:0	3,30	0,20	0,13	0,09	0,02
C31:0	0,41	0,04	0,01	0,02	0,01
C32:0	0,91	0,07	0,07	0,02	0,01
nC23	1,08	0,79	0,09	0,63	0,04
nC24	1,64	1,08	0,06	0,79	0,15
nC25	1,71	1,31	0,03	0,94	0,11
nC26	1,42	0,85	0,01	0,68	0,21
nC27	2,47	1,45	0,63	0,94	0,22
nC28	1,08	0,56	0,12	0,44	0,19
nC29	4,75	1,01	0,40	0,77	0,11
nC30	0,70	0,27	0,08	0,21	0,04
nC31	3,10	0,67	0,27	0,68	0,13
nC32	0,30	0,16	0,06	0,15	0,03
nC33	0,73	0,25	0,11	0,27	0,07
phenanthrene	0,14	0,04	0,02	0,03	0,01
fluoranthene	0,07	0,04	0,02	0,03	0,02
pyrene	0,14	0,10	0,02	0,05	0,03
retene	0,43	0,01	0,00	0,01	0,00
benz[a]anthracene	0,08	0,04	0,02	0,02	0,01
chrysene	0,17	0,12	0,05	0,06	0,03
benzofluoranthenes	0,53	0,13	0,05	0,08	0,07
benzo[e]pyrene	0,23	0,06	0,02	0,04	0,03
benzo[a]pyrene	0,13	0,02	0,01	0,01	0,01
indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrene	0,23	0,05	0,00	0,03	0,03
benzo[ghi]perylene	0,37	0,14	0,02	0,10	0,06
17(H)- $\alpha$ -21(H)- $\beta$ -29-Norhopane	1,09	0,98	0,33	0,46	0,23
17(H)- $\alpha$ -21(H)- $\beta$ -hopane	0,78	1,00	0,39	0,39	0,24



## **Article 5**

### **Molecular organic tracer analysis in PM<sub>1</sub> in high-insolation developed world cities.**

Autors:

Marta Fontal, Barend L. van Drooge, Natalia Bravo, Pilar Fernández, Mario A. Fernández, Juan Muñoz-Arnanz, Begoña Jiménez, Joan O. Grimalt

Enviat a: Environmental Science & Technology



## Molecular organic tracer analysis in PM<sub>1</sub> in high-insolation developed world cities

M. Fontal<sup>1</sup>, B.L. van Drooge<sup>1\*</sup>, N. Bravo<sup>1</sup>, P. Fernández<sup>1</sup>, M.A. Fernández<sup>2</sup>, J. Muñoz-Arnanz<sup>2</sup>, B. Jiménez<sup>2</sup>, J.O. Grimalt<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dpt. Environmental Chemistry. Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA), CSIC. Jordi Girona, 18. 08034 Barcelona, Spain.

<sup>2</sup>Dpt. Instrumental Analysis and Environmental Chemistry. Institute of Organic Chemistry (IQOG), CSIC. Juan de la Cierva, 3. 28006 Madrid, Spain.

\*Corresponding author email: barend.vandrooge@idaea.csic.es

### Abstract

PM<sub>1</sub> filter samples were collected in urban roof and street sites two high-insolation developed cities (Barcelona and Madrid) within the context of the AERTRANS-project to study the spatial and temporal trends of primary and secondary organic tracer compounds in order to get an insight on the origin and fate of the organic aerosol in these urban areas. Both areas are exposed to modern urban emission sources and their geographical situation in the Mediterranean region favors photo-chemical reactions and accumulation of secondary aerosols. However, Barcelona is located along the coast with high relative humidity, while the relative humidity in Madrid is low in summer.

In the street sites, the levels of primary organics, such as hopanoids (hopanes), alkaloids (nicotine), and polycyclic aromatic hydrocarbons, were two times higher than those measured simultaneously at the roof site, and they were clustered in the multi-variance analysis into an independent component related to anthropogenic urban activities, such as traffic exhaust, and cigarette smoking. Another primary emission source, i.e. biomass burning, was observed in winter in both urban areas, but there was no significant difference between the road and roof sites, indicating regional transport of biomass smoke to these areas. The similarities in concentrations between road site and roof site was also observed for the organic tracers for aged secondary organics aerosol (SOA) species, i.e. dicarboxylic acids, and further generation oxidation products from isoprene and α-pinene, indicating regional recirculation of air masses, however, in this case the aged SOA-component showed ten times higher levels in summer compared to winter. One of the most pronounced differences between Barcelona and Madrid is the presence of *cis*-pinonic acid in two time higher

concentration in Madrid during summer. Moreover, in the multi-variance analysis, this compound, which is a first generation product of  $\alpha$ -pinene oxidation, formed an independent component, indicating fresh biogenic SOA. The substantial negative correlation between *cis*-pinonic acid, and the fresh pinene SOA-component, versus the relative humidity in these cities, suggests that this compound could be related to new particle formation, or nucleation events, which is more relevant in summer under conditions of low relative humidity. Moreover, nucleation events in developed-world urban areas may gain importance in terms of aerosol formation, due to reduced urban condensation sinks.

## 1 Introduction

Atmospheric aerosols are relevant in climate forcing (Forster et al. 2007), influence the atmospheric visibility (Watson, 2002) and have several adverse effects on human health (Pope et al, 2002; Brunekreef and Fonsberg, 2005). The submicron particulate matter ( $PM_1$ : particles with an aerodynamic diameter less than 1 micrometer) contain a significant and variable fraction of organic material, ranging from 20% to 90% of the PM mass (Kanakidou et al., 2005). Moreover, for the point of view of human exposure, this  $PM_1$  fraction potentially penetrates deepest into the respiratory system, and make individuals being exposed to its chemical content. Atmospheric organic matter can be divided generally into two categories: primary and secondary (Donahue et al., 2009). Primary organic matter, or primary organic aerosols (POA), are emitted from combustion sources, including vehicles exhaust, wood smoke, cooking activities, industries, but also soil and road dust, although combustion sources make up a major part of the  $PM_1$  fraction (van Drooge and Grimalt, 2015). Such composition of primary particles can be modified in the presence of various atmospheric oxidants, such as OH radical,  $O_3$  and  $NO_x$ , (Donahue et al., 2009), yielding more oxygenated products that change their original physical-chemical properties. By contrast, secondary organic aerosols (SOA) are formed in the atmosphere after photochemical transformation of volatile (VOCs) and semi-volatile organic compounds (SVOCs) from non-fossil (i.e. vegetation) as well as fossil origins (i.e. fossil fuel combustion) (Heald et al. 2010; Kleindienst et al. 2012; Paulot et al. 2011). In other words, SOA are formed by gas-to-particle conversion and chemical reaction in the atmosphere, leading to new particle formation (nucleation), gas-particle partitioning (condensation) and heterogeneous or multiphase chemical reactions, which is practically relevant for the  $PM_1$  fraction (Alier et al. 2013; van Drooge and Grimalt, 2015). These pathways are affected by the presence of pre-existing aerosols, or cloud particles, their chemical composition, as well as

meteorological conditions, such as temperature and relative humidity (Poschl, 2005). As a result of photo-oxidation processes, SOA constituents are mainly composed of oxygenated organic species, such as dicarboxylic acids (Hallquist et al., 2009). Although dicarboxylic acids are emitted in small quantities from traffic and vegetation, it is expected that the majority of these oxidized compounds are SOA in the absence of biomass burning. The importance of oxidized organics is emphasized by their large contribution (40–90 %) to the total organic fraction in fine PM (Jimenez et al. 2009). Overall, the knowledge about sources, fate and interaction of gas phase and aerosol organics is increasing, it is still limited, due to the very large amount of organic compound in the atmosphere and their complex dynamics (Schauer et al., 2007; Goldstein and Galbally, 2007; Bi et al., 2008).

A conventional method to analyze the organic aerosol (OA) constituents of the atmospheric PM is by passing large volumes of ambient air through filters and to perform chemical analysis of these filters samples afterwards. The combination of off-line filter techniques with gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) allows a wide organic compound speciation, although covering a very small fraction (often < 5%) of the OA mass. Nevertheless, the presence and spatial and temporal trend of specific molecular organic tracer compounds indicates the presence and intensity of emission sources and OA (trans-)formation processes.

For this purpose, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), hopanes, and nicotine were determined as tracer compounds for urban POA sources (Alier et al. 2013). On the other hand, biomass burning tracers are represented by anhydrosugars, i.e. levoglucosan, galactosan and mannosan, as well as dehydroabietic acid (van Drooge et al. 2014). The SOA products of isoprene consist of 2-methyltetrols, 2-methyl glyceric acid and C5-alkene triols (Claeys et al., 2004), while *cis*-pinonic acid, pinic acid, 3-hydroxyglutaric acid and 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA) were analysed in the samples for  $\alpha$ -pinene SOA tracers (Claeys et al., 2007; Szmigielski et al., 2007). All of these products have been detected in previous studies in urban atmospheres (Alier et al., 2013; van Drooge et al., 2015).

Despite of the relatively small number of tracer compounds analyzed, they can be used as input for chemometric methods with the aim to reconstruct the emissions from different sources of atmospheric components and investigated the influence of atmospheric transformation processes (Schauer et al., 2007; Alier et al., 2013; van Drooge and Grimalt, 2015).

In a previous study in the urban area of Barcelona, daily sampling during one month in late summer-early autumn, revealed six sources/processes (Alier et al. 2013), i.e. urban primary emissions, regional biomass burning, aged SOA, isoprene SOA, oxygenated OA with a possible urban origin, and pinene SOA. The later component was predominantly formed by *cis*-pinonic acid and was linked to new particle formation (NPF) event during that study. NPF-event, or nucleation event, are often observed in clean atmospheres, however, recent studies showed that these events can be relevant in urban areas in the developed world, especially those with high-insolation (Brines et al. 2015).

The objective of the present study is to characterize the urban OA from sampling campaigns conducted from 2010 to 2012 in urban sites in Barcelona (BCN) and Madrid (MRD) in different periods throughout the year. Both urban areas are characterized by high vehicle densities in the city centers. Moreover, they are located in the Mediterranean region, which is characterized by high solar radiation, favoring photochemical reactions and accumulation of secondary aerosols (Querol et al., 2008; Pey et al., 2009; Perez et al., 2010; Brines et al. 2015). BCN is situated along the Mediterranean coast, while MRD is situated on the higher plains in the center of the Iberian Peninsula. These geographical characteristics may be relevant for the investigation of the urban OA in different seasons, such as the lower relative humidity in Madrid during summer in comparison to Barcelona.

In order to investigate to what degree the OA is influenced by local, or regional sources, and photo-chemical processes, 56 PM<sub>1</sub> filter samples were collected simultaneously at street and roof level (50 meter above street level) during different seasons. These samples were characterized on organic tracer compounds and sources apportionment analysis was carried out in order to discuss the similarities and differences of the OA in these urban areas. In this work, the Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares (MCR-ALS) method (Tauler, 1995a and Tauler et al., 1995b) was applied on the data matrix as has been successfully done in previous source apportionment studies (Terrado et al., 2009), including urban OA (Alier et al. 2013).

## 2 Materials and methods

### 2.1 Reagents and analytical standards

High purity SupraSolv® methanol (MeOH) and UniSolv® dichloromethane (DCM) were purchased from Merck (KGaA, Darmstadt, Germany). Bis-(trimethylsilyl)-

trifluoroacetamide and trimethylchlorosilane (BSTFA:TMCS, 99:1) were from Supelco (Bellefonte, PA, USA), while pyridine were obtained from Fluka Analytical (Steinheim, Germany).

All standards were of the highest commercially available purity (>98%): D4-succinic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, phthalic acid, adipic acid, azelaic acid, DL-malic acid, *cis*-pinonic acid and levoglucosan were provided by Sigma Aldrich (Steinheim, Germany), D7-levoglucosan was obtained from Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA). 1-phenyldodecane and suberic acid were purchased from Fluka Analytical (Steinheim, Germany). D10-pyrene, D10-anthracene, D12-benzo[a]anthracene, D12-benzo[b]fluoranthene, D12-benzo[ghi]perylene and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) mix: acenaphthylene, acenaphtene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, indene[1,2,3-cd]pyrene, benzo[ghi]perylene and dibenzo[a,h]anthracene; were obtained from Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany).

These standard solutions used to construct calibration curves or for surrogate standards were prepared by weighing accurate amounts of the commercial solutions and dissolving them in the proper solvent: methanol for polar compounds, and cyclohexane for PAHs and deuterated PAHs. Individual standard solutions were stored at -20°C and the BSTFA and pyridine reagents were stored at 4°C.

## 2.2 PM<sub>1</sub> sampling

The city centers of Madrid and Barcelona, located in Mediterranean region, were selected in order to study the differences and similitudes of the organic aerosol.

Barcelona. This city is situated at the north east of the Iberian Peninsula along the Mediterranean coast and surrounded by a low mountain range. This region is directly influenced by the Mediterranean climate, relatively high atmospheric humidity and an active sea-mountain breeze system. Barcelona is one of the most densely populated cities of Europe, and the air quality is influenced by congested traffic (Pey et al, 2010). The sampling site at street level (BCN\_street) was situated in a busy four lane street in the center of the city (Figure 1) with six-floor buildings at both sides (41° 23' 37.576" N 2° 9' 24.847" E), while the rooftop samples (BCN\_roof) were collected 50 meter above ground level on a building that was ventilated at all sides (41° 23' 1.27" N 2° 10' 45.638" E). The samplings were performed from July 2012 to December 2012.

Madrid. The urban area of Madrid is located in the center of the Iberian Peninsula at an altitude of about 700 m (asl), with a dry continental Mediterranean climate. The

urban air quality is also influenced by urban activities, such as traffic emissions (Artiñano et al, 2004). In Madrid, PM<sub>1</sub> filter collection was performed from August 2010 to July 2011. The samples at street site (MRD\_street) were collected at a small park surrounded by two busy streets, and the Retiro park on the other side of one of these streets ( $40^{\circ} 25' 16.797''$  N  $3^{\circ} 40' 55.282''$  W) (Figure 1), while the rooftop samples (MRD\_roof) were collected on a stand-alone building 50 m above ground level ( $40^{\circ} 26' 16.53''$  N  $3^{\circ} 40' 39.226''$  W).



**Figure 1. Location maps of sampling sites in Madrid and Barcelona at the street (BCN\_street and MRD\_street) and at the roof site (BCN\_roof and MRD\_roof).**

The PM<sub>1</sub> filter samples were collected in 12 hours intervals (08:00 to 20:00 UT and 20:00 to 08:00 UT) using a Digitel-DH80 HiVol-sampler (Digitel Elektronic AG, Switzerland) that was equipped with 150 mm diameter quartz filters 2500QAT-UP (Pallflex, Pall Corporation). The quartz filters were heated prior to use at 450°C for 4 h to eliminate organic interferences. Before and after sampling, filters were weighted (in temperature and relative humidity stable conditions) for gravimetric analysis of PM<sub>1</sub> mass content and stored in aluminium foil at -20°C until their analysis. Weather station data as temperature, relative humidity and wind speed were measured near the sampling sites.

## **2.3 Analytical procedure**

The extraction method has already been described elsewhere (Alier et al. 2013; van Drooge et al, 2014; Fontal et al, 2015). Briefly, filter samples were extracted in a Soxhlet apparatus in 100 mL of dichloromethane and methanol (2:1, v/v). The filters were spiked with perdeuterated standards and placed into the Soxhlet. The extracts were then filtered and concentrated to 1 mL. An aliquot of 25 µL was then evaporated under a gentle stream of N<sub>2</sub> to dryness and derivatised using BSTFA:TMCS and pyridine to obtain the corresponding trimethylsilyl (TMS) ether or TMS ester derivatives of the polar compounds after a reaction time of 1 hour at 70°C.

Samples were injected in a Thermo gas-chromatograph (GC) coupled to a mass spectrometer (MS) (Thermo Trace GC Ultra – DSQ II) equipped with a 60 m fused capillary columns (RXi® 5Si MS 0.25 mm x 0.25 µm film thickness). Electron impact ionization (70 eV) was used.

Organics were identified by the retention time and the characteristic m/z fragments of their corresponding ions (Table S1). The internal standard method was applied to quantify compounds by using their response factors referred to the internal standard in the calibration curves. To correct losses during the analytical procedure, all quantified amounts were corrected by the recoveries of the surrogate standards in the samples. Several field and analytical blanks were performed during sample analysis.

## **2.4 Data arrangement**

In order to analyze environment data sets, the data obtained from GC-MS were treated in an augmented data matrix for Madrid and Barcelona stations and used for chemometric analysis in the MCR-ALS method. This method presents several advantages over PCA, such as the better way to decompose the data matrix, implying a more simple interpretation of the results. All data arrangements and pretreatments were performed into MATLAB 7.4 (The Mathworks, Natick, USA) for subsequent multivariate data analysis using MATLAB PLS 5.8 Toolbox (Eigenvector Research Inc., Masson WA, USA).

## **3 Results and discussion**

### **3.1 Complementary information of meteorology and PM<sub>1</sub> mass**

The PM<sub>1</sub> filter levels range between of 5 and 30 µg/m<sup>3</sup> in MRD, and 11 and 36 µg/m<sup>3</sup> in BCN. The concentrations are in the range of those measured at an urban

background site in BCN (Perez et al. 2009; van Drooge et al. 2012). The PM<sub>1</sub> mass concentrations were correlated between street and roof sites ( $R^2 = 0.45$  in BCN; 0.35 in MRD ( $p<0.05$ )), and nighttime concentrations were similar between the sites in BCN, while daytime concentrations were 1.7 times higher at the street site compared to the roof site, without differences between summer and winter concentrations. In MRD, the PM<sub>1</sub> mass concentrations showed larger variability between roof and street site, without statistical difference between the sites along the sampling campaign.

The meteorological data showed that in MRD, temperature, relative humidity, and wind speed ranged between 4 and 32 °C, 23 and 90 %, 1.3 and 7.7 m/s, respectively. In BCN, temperature, relative humidity, and wind speed ranged between 11 and 28 °C, 42 and 80 %, 0.8 and 3 m/s, respectively. The relative humidity (RH%) of the sampling days in the months of July, August and September (summer) were lower ( $p<0.05$ ) in MRD ( $37 \% \pm 10 \%$ ) with respect to BCN ( $60 \% \pm 15 \%$ ), while the RH% in the winter period were not different between the locations (MRD:  $63 \% \pm 24 \%$ , BCN:  $56 \% \pm 8 \%$ ). The summertime temperatures were similar in both areas (MRD:  $21 ^\circ\text{C} \pm 9$ , BCN:  $24 ^\circ\text{C} \pm 2$ ), which was also the case for the wintertime values (MRD:  $11 ^\circ\text{C} \pm 9$ , BCN:  $13 ^\circ\text{C} \pm 2$ ).

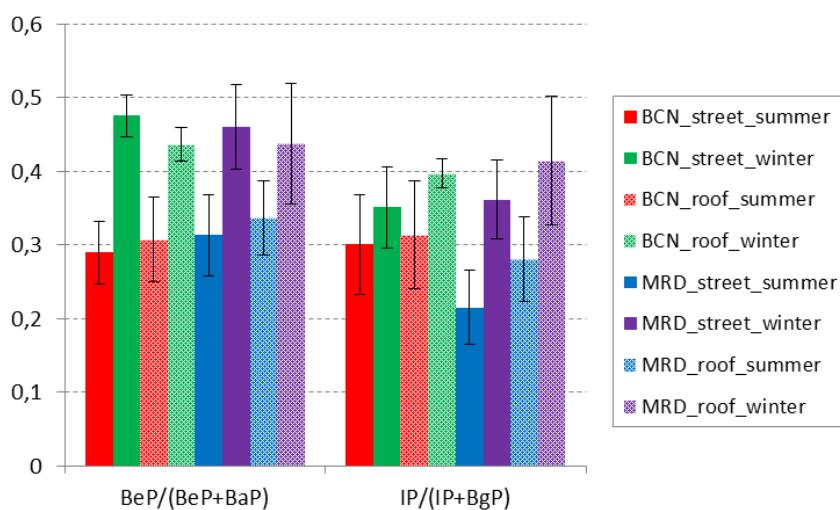
### 3.2 Chemical analysis of PM<sub>1</sub> filter samples

The results of the chemical analyses are summarized in Table 1 by their mean concentration and standard deviations for the street and roof sites in both cities in summer and winter. Moreover, minimum and maximum values are presented in Table 1S.

#### 3.2.1 Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)

They are toxic components of fossil fuels and primary products of incomplete combustion of fossil fuels and biomass (Ilinuma et al., 2007; Rogge et al., 1993a, b; Schauer et al., 2007). PAHs were detected in all samples. In this study the concentrations of benzofluoranthenes ( $\sum$  b, j and k isomers; BF), benzo[e]pyrene (BeP), benzo[a]pyrene (BaP), indeno[123cd]pyrene (IP) and benzo[ghi]perylene (BgP) are reported. In both locations, PAHs were higher in the street site compared to the roof site, although this difference was stronger in BCN (ratio street/roof  $\Sigma$ PAH = 3) compared to MRD (ratio street/roof  $\Sigma$ PAH = 1.3), probably caused by the ‘street-canyon’ site in BCN compared to the ‘park’ site in MRD, surrounded by streets and next to a large urban park. The higher street PAH concentrations indicate local emission sources responsible for their presence in the areas. The  $\Sigma$ PAH concentrations

were about four times higher in winter than summer. The levels of benzo[a]pyrene, a compound with an annual limit value of 1 ng/m<sup>3</sup> (European Council Directive 2004/107/EC)), had a mean winter concentrations in the street of BCN of 0.7 ng/m<sup>3</sup>, while in summer this was 0.1 ng/m<sup>3</sup>. These levels were comparable to the ones registered in other urban sites in BCN by the local government and previous studies (Alier et al. 2013), indicating the general BaP trends in the city. The winter levels of BaP in MRD were lower (0.3 ng/m<sup>3</sup>) than in BCN, which could be due to larger dispersion caused by the spatial characteristic of this site in MRD, as mentioned before. The concentrations and trend observed in MRD and BCN are in the range of those found in other studies for these sites (Mirante et al., 2013; van Drooge and Grimalt, 2015), or other sites in Europa, such as the Czech Republic (Krumal et al., 2013). Nevertheless, much higher concentrations can be encountered in urban areas other parts of the world, such as the Republic of China (Wang et al., 2009).



**Figure 2. Isomeric PAH ratios in Barcelona and Madrid during warm and cold seasons.**

The four times higher levels in winter could be caused by enhanced combustion emissions, lower boundary layer height (less vertical mixing and dispersion), and reduced photo-chemical degradation of PAHs. The lowest concentrations were found in the summer for the two areas. The most abundant PAHs were BF and BgP, which are typically encountered in sites influenced by traffic emissions (Ladji et al., 2009). Ratios of isomeric PAHs have been used to distinguish among different sources, although they cannot be used a stand-alone indicators for sources due to their compound specific reactivity to photo-chemical degradation and source emission variation (Galarneau, 2008, Sicre et al, 1987; Alves, 2008). The ratio BaP/(BaP+BeP) is similar between street and roof site in summer (0.30) in both BCN and MRD, and general increase to 0.45 is observed for winter in both locations (Figure 2). This increase could

indicate a change in emission source, for example an increase of biomass combustion in winter, or a change in combustion efficiency under colder condition. Moreover, BaP is more labile to photo-chemical degradation than BeP, which could lead to higher ratios in winter. Both in summer and winter day and night time ratios are the same, which points to a shift in emissions as the cause for change in ratio. The isomeric ratio of IP/(IP+BgP) is probably the best indicator for emissions from diesel and gasoline vehicles, which give ratios between 0.20 and 0.30. The IP/(IP+BgP) ratios in summer are around these values in both locations at street and roof sites, indicating traffic as the main source for these PAH. In winter, the ratios are slightly higher, up to 0.4, which could also indicate a change in emission source.

### 3.2.2 Hopanes

Hopanes ( $17(\text{H})\alpha$ - $21(\text{H})\beta$ -29-norhopane and  $17(\text{H})\alpha$ - $21(\text{H})\beta$ -hopane) are molecular markers for mineral oils, and their presence can be related to unburned lubricating oil residues from primary vehicles emissions (Rogge et al., 1993a; Schauer et al., 2007). These hopanoids showed good correlation between each other along the samples ( $R^2 = 0.95$ ) with 1.3 higher concentration of  $17(\text{H})\alpha$ - $21(\text{H})\beta$ -29-norhopane compared to  $17(\text{H})\alpha$ - $21(\text{H})\beta$ -hopane. The  $\Sigma$ hopane concentration at the street sites (1.1 and 2.0 ng/m<sup>3</sup> in summer and winter, respectively) were a factor 3 higher compared to roof site concentrations (0.4 and 0.6 ng/m<sup>3</sup> in summer and winter) in BCN, while in MRD the street site (0.6 ng/m<sup>3</sup> in summer and winter) were only 1.5 times higher than the roof site concentrations (0.4 ng/m<sup>3</sup> in summer and winter). The concentrations found in the present study are similar to those from previous studies (Alier et al., 2013; van Drooge and Grimalt., 2015), or other sites in Europe (Krumal et al., 2013), although much higher levels are encountered in Asian urban areas (Wang et al., 2009). The relatively low concentrations in MRD also indicate that coal combustion, which was practiced for some years ago in the urban area of MRD, is not relevant anymore (Moreno et al., 2013). As was observed for PAHs, the difference between street and roof is more pronounced in BCN than in MRD, probably due to the specific characteristics of the street sites. However, in contrast to PAH which showed four times higher concentrations in winter than summer, the hopanes showed similar levels in winter and summer in MRD, while they were only 1.6 times higher in BCN in winter. Although both compound groups can be related to traffic emissions, the PAHs are a result of the incomplete combustion of fossil fuels (enhanced under colder conditions), while hopanes are mainly constituents of lubricant oils in vehicle engines, which may lead to different emission factors related to season.

### **3.2.3 Nicotine**

This alkaloid is present in high concentrations in environmental tobacco smoke. Although it is mainly present in the gas-phase due to its relatively high volatility, it can be detected at trace levels on PM filter samples (Rogge et al., 1994; Bi et al., 2005). In the study area of Barcelona, this compound has been detected in PM and was related to anthropogenic activities (Alier et al., 2013; van Drooge and Grimalt, 2015). Nicotine is more concentrated in the street site than in the roof site in BCN in both seasons, whereas in Madrid the concentrations at roof and at the street are similar. In MRD, the presence of this compound is higher during the nighttime in summer, while it is higher during daytime in winter (Table 1). Higher nicotine concentrations are observed in BCN ( $38 \text{ ng/m}^3$ ) compared to MRD ( $9 \text{ ng/m}^3$ ), which may indicate that this human activity is more intense at the BCN site, caused by the difference between the street sites in this study. The urban nicotine concentrations are similar to those observed in a previous study at a road site in Barcelona (Alier et al., 2013). In other urban areas the PM nicotine levels are generally lower than the ones observed in BCN, but similar to the ones in MRD (Ladji et al., 2009).

### **3.2.4 Anhydrosugars**

Levoglucosan, galactosan and mannosan are monosaccharide anhydrides generated by thermal alteration of cellulose and hemi-cellulose. They are emitted in large quantities during biomass burning (Simoneit, 2002; Fine et al., 2004). Levoglucosan and their isomers have higher concentrations during winter time in the two urban areas and at the two levels of sampling). In a previous publication the results of the anhydrosugars (i.e. biomass burning tracers) have been discussed in detail (van Drooge et al., 2014). Briefly, levoglucosan is always more abundant in terms of concentrations than mannosan and galactosan. These compounds are tracers for the BBOA and there are strong correlations among the compounds ( $R^2=0.9$ ;  $P<0.05$ ). In fact, good correlations were also observed between these BBOA tracers and dehydroabietic acid (DHA) ( $R^2=0.7 - 0.9$ ;  $P<0.05$ ), which is a resin acid that is related to the combustion of pine wood (Iinuma et al., 2007; Medeiros and Simoneit, 2008). In BCN, the night time concentrations are 2 times higher than day time concentrations. This difference was related to arrival of regional BBOA to the urban area by land breeze. In Madrid, this effect is not observed due to the absence of these sea-land-breeze-system. The levels of these anhydrosugars are similar to previous studies in the same areas during cold periods (van Drooge et al., 2012; Alier et 2013; Alier et al.,

2014) and comparable to other urban sites in Europe (Puxbaum et al., 2007; van Drooge and Grimalt, 2015) and urban sites in United States (Zheng et al., 2014).

### 3.2.5 Dicarboxylic, aromatic and poly acids

Dicarboxylic acids (DCA), hydroxy-DCA and aromatic-DCA (10 in total) can be emitted from various primary sources (mobile emission, meat cooking, etc.) although atmospheric photochemical formation is probably the main source (Jang and McDow, 1997; Kerminen et al., 2000; Heald et al., 2010; Sheesley et al., 2010; Paulot et al., 2011). The most abundant dicarboxylic acids were succinic acid (~14 ng/m<sup>3</sup> in MRD; ~20 ng/m<sup>3</sup> in BCN) and azelaic acid (~12 ng/m<sup>3</sup> in MRD; ~18 ng/m<sup>3</sup> in BCN), which is in accordance with other studies that use the same derivation method (Bi et al., 2008). This method allows the analysis of C4 to C9 dicarboxylic acids, but does not allow the analysis of C2 (oxalic acid) and C3 (malonic acid) (Fontal et al. 2015), although generally these shorter acids show good correlations with the others in aerosols (Ho et al., 2010). The mean succinic acid concentrations in the studied locations are similar to that in Houston (16 ng/m<sup>3</sup>: Yue and Fraser, 2004) or in Helsinki (6 ng/m<sup>3</sup>: Timonen et al., 2008). They are slightly lower to that found in Asian urban areas such as Tokyo (37 ng/m<sup>3</sup>: Kawamura and Ikushima, 1993; 36 – 47 ng/m<sup>3</sup>: Satsumabayashi et al., 1989) or Beijing (49–50 ng/m<sup>3</sup>: Ho et al., 2010) and much lower than that found in sites located downwind of Los Angeles in periods of photochemical smog (200–500 ng/m<sup>3</sup>: Grosjean et al., 1978), in New Delhi (270–330 ng/m<sup>3</sup>: Miyazaki et al., 2009) and Shanghai (200 ng/m<sup>3</sup>: Yao et al., 2002). There are no significant differences between the street and roof sites in both locations, indicating a regional source, or process, mainly responsible for their abundance instead of local, ground level, sources, such as traffic. These products can be further oxidation products of several origin and pathways, although part may be related to biomass burning.

Azelaic acid has been related to the oxidation of oleic acid by ozone at the C9 double bound, which could be linked to food cooking as an initial source (Kawamura and Gagosian, 1987), although other urban sources may also be involved (Alier et al. 2013).

Malic acid is a presumed product of the OH oxidation of succinic acid (Kawamura and Ikushima, 1993) as a consequence of photochemical aging. This is consistent with the observed distributions of dicarboxylic acids in the rural site. The average concentration of malic acid in both locations was much higher in summer (~60 ng/m<sup>3</sup> in MRD; ~100 ng/m<sup>3</sup> in BCN) than that in winter (~20 ng/m<sup>3</sup> in MRD; ~10 ng/m<sup>3</sup> in BCN) and the malic / (malic + succinic) acid ratio was M / (M+S) = 0.75 in summer and 0.36

in winter. This contrast shows that malic acid is likely formed by photochemical reactions rather than combustion processes given the dominance of the succinic in the cold period. It is also not unlikely that part of malic acid is biogenic in its origin after aqueous-phase photo-oxidation (Carlton et al. 2006).

Phthalic acid concentration was 6 ng/m<sup>3</sup> in both locations and similar between street and roof sites, indicating that this compound was mainly SOA in the studied areas. The lack of important differences in summer and winter concentrations further more suggests that this formation is not seasonal dependent, and/or that the major VOC precursors are abundant throughout the year, pointing to traffic emissions as a major source, since non-fossil (vegetation) VOC emissions are higher in summer (Jorba et al. 2013).

### 3.2.6 Isoprene SOA tracers

The two diastereoisomeric 2-methyltetrols (2-MT): 2-methylthreitol and 2-methylerythritol as well as 2-methylglyceric acid (2-MGA) and C5-alkene triols are products from the oxidation of isoprene (Claeys et al., 2004; Hallquist et al., 2009), which is mainly emitted by land vegetation, although in winter part of the isoprene could be from traffic emissions (Seco et al., 2013).

Isoprene SOA tracers are much more abundant in summer than in winter in both locations (BCN = 25, 90, 20, 80 ng/m<sup>3</sup> vs. 1, 1, 2, 10 ng/m<sup>3</sup>, for 2-methylglyceric acid, C5-alkene triols, 2-methylthreitol and 2-methylerythritol, in summer and winter, respectively). Both areas have comparable concentration in street and roof sites, indicating that these compounds are aged SOA products. 2-Methylerythritol concentrations are about 2.5 times higher than 2-methylthreitol, and there is a strong correlation between these two compounds ( $R^2=0.9$ ;  $P<0.05$ ). This correlation is also observed between the methyltetrols and C5-alkene triols ( $R^2=0.9$ ;  $P<0.05$ ). The correlation of these compounds with 2-methylglyceric acid is weaker ( $R^2=0.6$ ;  $P<0.05$ ), which could indicate the different formation pathways as suggested in other studies by the influence of NO concentrations (Zhang et al. 2007, Surratt et al. 2010; Hoyle et al. 2011). 2-MT and C5-alkene triols are formed by the photooxidation (i.e., OH-initiated oxidation) of isoprene under NO-limited conditions, while 2-MGA is formed by the further oxidation of volatile methacryloylperoxynitrate (MPAN), which is a major second-generation product of isoprene oxidation under initially high-NO conditions (Surratt et al. 2010). Although the NO and NO<sub>2</sub> levels were not measured directly at the sites, the air-quality measurement stations ran by the local governments near the sampling sites were used to compare the isoprene SOA levels to these gasses. NO

and NO<sub>2</sub> levels are generally high in the studied urban areas (NO<sub>2</sub> ~ 60 µg/m<sup>3</sup> in both locations), suggesting that the formation pathway for 2-MGA should be dominating. Nevertheless, the 2-MT levels are always higher than 2-MGA and the ratio 2-MT/2-MGA. These findings may suggest that 2-MT was formed in the regional atmosphere, at a larger scale, and then transported towards the urban areas. Although this would be in accordance to observations in other studies (Nguyen et al. 2014), further research is needed to understand the formation of isoprene SOA in urban areas.

The observed temporal trend of these isoprene SOA products have also been observed recently in urban PM<sub>1</sub> in Barcelona (Alier et al. 2013; van Drooge and Grimalt, 2015); with higher levels in summer than winter, and concentrations in the range of those observed in the present study. These concentrations are also similar to the ones observed by Chan et al., 2010 in fine atmospheric aerosol collected in downtown Atlanta, and by Ion et al., 2005 in PM<sub>2.5</sub> during a summer field campaign in summer at K-puszta (Hungary).

### 3.2.7 α-Pinene SOA tracers

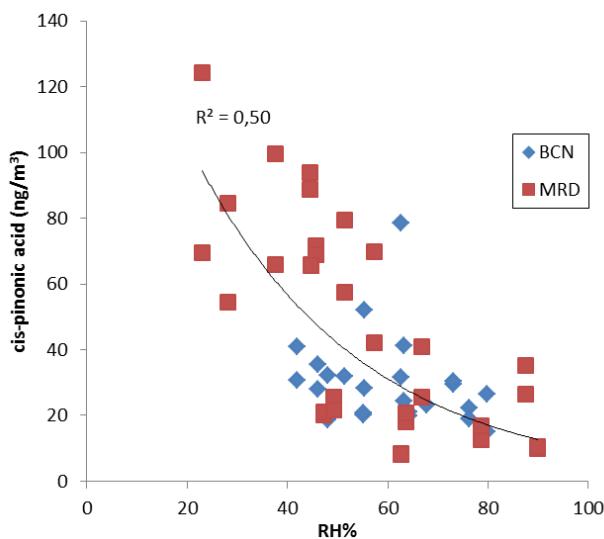
*Cis*-pinonic acid, 3-hydroxyglutaric acid and 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA) have been identified in aerosols and have been related to the photo-chemical oxidation of biogenic α-pinene (Claeys et al., 2007; Szmigelski et al., 2007), which is the most abundant monoterpene in the studied area (Seco et al., 2011). α-Pinene is emitted principally by conifers trees, and the OH oxidation generates *cis*-pinonic acid and pinic acid. In posterior oxidation processes other compounds, such as 3-hydroxyglutaric acid and MBTCA are formed (Claeys et al., 2007; Szmigelski et al., 2007, Muller et al., 2012). MBTCA is formed by OH-initiated oxidation of *cis*-pinonic acid (Szmigelski et al., 2007) and was first detected in aerosol samples from Amazonia and Belgium (Kubatova et al., 2000).

The good correlation between 3-hydroxyglutaric acid (3-HGA) and MBTCA ( $R^2=0.9$ ;  $P<0.05$ ), suggests similar formation pathways. Interestingly, these compounds showed substantial correlations with the concentrations of malic acid (MBTCA  $R^2=0.8$ ;  $P<0.05$ ; 3-HGA  $R^2=1$ ;  $P<0.05$ ), suggesting that the formation of malic acid may be related to a biogenic origin.

*Cis*-pinonic acid has the highest concentrations of α-pinene SOA tracers in summer in both sites (27 and 44 ng/m<sup>3</sup> at BCN\_street and BCN\_roof; 61 and 72 ng/m<sup>3</sup> at MRD\_street and MRD\_roof) ( Table 1), indicating that “first generation” processing of

$\alpha$ -pinene, and thus the presence of fresh pinene SOA in the urban areas. These SOA tracers have been detected in

$\text{PM}_1$  and studied in previous studies in Barcelona by Alier et al. 2013 and van Drooge and Grimalt, 2015, and the concentrations found in these works were in the same range. Alves et al., 2014 observed *cis*-pinonic acid concentrations in Oporto up to  $9 \text{ ng/m}^3$ .



**Figure 3. Correlation graph between *cis*-pinonic acid concentration and RH(%).**

The formation of this fresh pinene SOA urban areas could be related to specific events, such as those of new particle formation (NPF), or nucleation event, as was suggested by Alier et al., 2013 after the occurrence of peak concentrations of *cis*-pinonic acid under relatively clean-air conditions in the urban area of Barcelona during an intensive sampling campaign. NPF processes occur more frequently in southern European cities than in northern European cities (Reche et al. 2011). In urban areas, ultrafine particles are generally originated by traffic emissions (especially diesel engines), but in high-insolation urban areas NPF processes also play a substantial role (Brines et al. 2015; Minguillón et al., 2015). The nucleation events are more intensive with higher solar irradiance, higher wind speed, lower relative humidity, as well as relatively high levels of SO<sub>2</sub> and low concentration of traffic emissions (Brines et al., 2015; Lai et al., 2015). In the present study, the concentration of *cis*-pinonic acid in MRD was negatively correlated with the relative humidity (Figure 3), while this was not the case in BCN. In fact, the *cis*-pinonic acid concentrations are similar in both cities at similar (moderate and high) RH%. However, low RH% conditions did not occur in the BCN sampling campaign and the relative high RH% in summer seems to impede the formation of *cis*-pinonic acid and the NPF processing.

**Table 1. Seasonal distributions of studied compounds (mean and standard deviation) in Barcelona and Madrid (N=56).**

Family compounds	Compounds	Barcelona				Madrid			
		Winter		Summer		Winter		Summer	
		BCN_street	BCN_roof	BCN_street	BCN_roof	MRD_street	MRD_roof	MRD_street	MRD_roof
PAHs	Mean ± sd (ng/m <sup>3</sup> )								
	<b>benzo[b]fluoranthene</b>	1.3 ± 0.6	0.66 ± 0.29	0.36 ± 0.08	0.22 ± 0.23	0.81 ± 0.39	0.75 ± 0.62	0.21 ± 0.17	0.14 ± 0.11
	<b>benzo[e]pyrene</b>	0.73 ± 0.37	0.28 ± 0.12	0.23 ± 0.06	0.08 ± 0.07	0.33 ± 0.16	0.27 ± 0.20	0.13 ± 0.10	0.08 ± 0.05
	<b>benzo[a]pyrene</b>	0.71 ± 0.47	0.18 ± 0.08	0.10 ± 0.04	0.04 ± 0.04	0.26 ± 0.09	0.21 ± 0.19	0.07 ± 0.08	0.04 ± 0.03
Indenones	<b>indeno[1,2,3cd]pyrene</b>	0.79 ± 0.45	0.28 ± 0.12	0.16 ± 0.09	0.09 ± 0.09	0.31 ± 0.16	0.27 ± 0.27	0.06 ± 0.05	0.05 ± 0.03
	<b>benzo[ghi]perylene</b>	1.4 ± 0.7	0.42 ± 0.15	0.37 ± 0.14	0.13 ± 0.04	0.56 ± 0.28	0.38 ± 0.35	0.21 ± 0.16	0.12 ± 0.07
	<b>17a(H)21β(H)-29-norhopane</b>	1.2 ± 0.62	0.36 ± 0.06	0.61 ± 0.27	0.22 ± 0.08	0.34 ± 0.18	0.22 ± 0.14	0.34 ± 0.12	0.23 ± 0.09
	<b>17a(H)21β(H)-hopane</b>	0.91 ± 0.42	0.28 ± 0.07	0.51 ± 0.23	0.19 ± 0.06	0.22 ± 0.11	0.17 ± 0.12	0.27 ± 0.10	0.20 ± 0.08
Hopanes	<b>nicotine</b>	49 ± 34	11 ± 5	38 ± 16	9.2 ± 7.0	12 ± 5	9.7 ± 7.7	10 ± 9	7.6 ± 5.5
	<b>galactosan</b>	34 ± 20	22 ± 22	2.4 ± 0.7	2.0 ± 1.12	18 ± 7	14 ± 11	2.8 ± 1.9	2.8 ± 2.3
	<b>mannosan</b>	37 ± 22	27 ± 22	1.1 ± 0.5	0.87 ± 0.60	24 ± 10	21 ± 28	1.8 ± 1.7	1.7 ± 1.6
	<b>levoglucosan</b>	284 ± 133	201 ± 115	21 ± 6	12.1 ± 5.6	170 ± 80	144 ± 126	30 ± 26	26 ± 25
Alkaloids	<b>succinic acid</b>	22 ± 7	19 ± 10	21 ± 6	19 ± 13	12 ± 6	13 ± 7	15 ± 5	17 ± 7
	<b>glutaric acid</b>	4.2 ± 1.9	3.7 ± 1.9	4.6 ± 1.7	4.9 ± 2.7	4.0 ± 1.4	4.4 ± 2.0	4.4 ± 1.3	5.1 ± 2.3
	<b>adipic acid</b>	1.3 ± 0.6	1.0 ± 0.4	1.6 ± 0.5	1.2 ± 0.5	1.2 ± 0.6	1.3 ± 0.8	1.3 ± 0.6	1.3 ± 0.6
	<b>pimelic acid</b>	1.9 ± 1.0	1.7 ± 0.8	2.6 ± 1.2	2.5 ± 1.2	1.4 ± 0.7	1.3 ± 0.6	1.5 ± 0.4	1.5 ± 0.5
Anhydrosugars	<b>suberic acid</b>	1.5 ± 0.7	1.2 ± 0.4	1.5 ± 0.5	1.2 ± 0.5	0.89 ± 0.48	0.8 ± 0.7	0.8 ± 0.4	0.72 ± 0.31
	<b>azelaic acid</b>	22 ± 8	20 ± 6	18 ± 5	15 ± 5	13 ± 7.9	14 ± 12	14 ± 15	10 ± 5
	<b>glyceric acid</b>	7.4 ± 3.9	6.7 ± 4.6	13 ± 9	13 ± 13	7.9 ± 3.5	9.0 ± 3.4	10 ± 12	11 ± 14
	<b>malic acid</b>	15 ± 9	16 ± 12	97 ± 88	118 ± 117	21 ± 15	23 ± 13	63 ± 53	63 ± 57
Dicarboxylic, aromatic and poly acids	<b>phthalic acid</b>	5.0 ± 2.5	3.9 ± 1.7	6.3 ± 4.6	5.0 ± 4.7	6.5 ± 3.4	7.4 ± 3.2	5.1 ± 3.4	4.5 ± 3.7
	<b>dehydrabietic acid</b>	31 ± 14	25 ± 18	3.9 ± 2.0	0.83 ± 0.26	31 ± 14	27 ± 35	1.5 ± 1.1	1.1 ± 0.9
	<b>2-methylglyceric acid</b>	1.6 ± 0.9	1.3 ± 1.0	26 ± 16	24 ± 16	2.5 ± 1.3	3.0 ± 1.5	17 ± 10	22 ± 13

Isoprene SOA tracers	<b>C5-alkene triols</b>	0.96 ± 0.27	0.89 ± 0.43	88 ± 68	100 ± 81	0.92 ± 0.63	1.1 ± 0.5	50 ± 60	53 ± 70
	<b>2 methylthreitol</b>	1.7 ± 0.6	1.3 ± 0.4	21 ± 12	24 ± 17	2.2 ± 0.5	2.5 ± 1.0	22 ± 14	31 ± 20
	<b>2-methylerythritol</b>	9.8 ± 4.9	4.7 ± 2.8	77 ± 55	78 ± 61	5.6 ± 1.3	6.8 ± 2.3	54 ± 45	69 ± 53
	<b>cis-pinonic acid</b>	21 ± 2	23 ± 6	27 ± 6	44 ± 17	16 ± 7	17 ± 6	61 ± 20	72 ± 30
	<b>pinic acid</b>	5.6 ± 1.8	6.0 ± 1.4	21 ± 14	21 ± 14	4.8 ± 2.9	5.5 ± 2.5	23 ± 12	27 ± 15
α-Pinene SOA tracers	<b>3-hydroxyglutaric acid</b>	4.0 ± 1.6	4.0 ± 2.2	24 ± 18	24 ± 20	4.6 ± 3.3	4.9 ± 2.8	13 ± 10	13 ± 11
	<b>MBTCA</b>	2.5 ± 1.4	2.3 ± 1.6	19 ± 14	19 ± 16	2.2 ± 1.8	2.2 ± 1.5	12 ± 6	12 ± 7

### **3.3 Chemometric analysis**

The analysis by MCR-ALS was applied on the augmented database in order to study the similarities and differences among the quantified compounds and sampled sites and to identify the most significant sources and atmospheric processes influencing the organic aerosol (OA) in the PM1 mode. MCR-ALS was applied to the scaled-wise data matrix and non-negativity constraints, resulting in four components that explained 93% of the total data variance. Additional components did not explain further plausible relationships among the organic compounds.

Some of the compounds are distributed in several MCR-ALS components (Figure 4a1-d1), and their contribution to each component and their temporal trend is shown in Figure 4a2,3-d2,3). It is important to remark that not all the components specifically represent individual sources, or processes, and that the sum of the scores reflected satisfactorily the PM1 mass concentrations of the filters ( $R^2 = 0.54$ ; slope 0.51). In the next sections, the features of the fourth components and temporal trends of the scores will be discussed.

#### **3.3.1 Urban Primary Organic Aerosol (urban POA)**

The first component explains 18 % of the total variance and is composed by primary organics from urban sources, especially those in BCN, such as hopanes (68 % of total detected), nicotine (60 %), and PAHs (62%), and to a minor extend longer chained dicarboxylic acids (C8-C9; 24%) (Figure 4a1). There are important differences in contribution among the sites; this component contributed for 68% to the organic aerosol at the street site in BCN in winter, while this contribution is 30 % in summer. At the roof site in BCN, the contribution is 22 % and 6 % in winter and summer. In MRD, the winter contribution is 24 % at the street site and 16% at the roof site, and these contributions decrease to 13 % and 4% in summer at the street site and roof site, respectively. Despite similar temporal trends of the score values ( $R^2 = 0.6$ ;  $p < 0.05$  in BCN;  $R^2 = 0.5$ ;  $p < 0.05$  in MRD), the score values at the street site are about twice as high as the roof site values, indicating that all these compounds are emitted into the atmosphere by local ground level urban activities, such as traffic (exhaust and road dust), and the presence of (cigarette smoking) humans. The component is more expressed in BCN compared to MRD (scores Figure 4a2-3), which is be due to the relatively narrow street canyon that was sampled in BCN versus the 'open' street site in MRD. In BCN, the score values at the street site are higher during the daytime placing emphasis on the influence of human activities in this component during this part of the

day. Another trend observed was the increase of the score values during wintertime, which can be related to less dispersion of contamination (lower mixing layer, and less sea-breeze activity) and less photochemical oxidation in winter compared to summer. The relatively large differences between the street and roof site in BCN also indicate that the contributions decrease rapidly by distance to the main traffic related source.

### **3.3.2 Biomass Burning Organic Aerosol (BBOA)**

The second component explains 23 % of the total variance, and consists of the typical tracer compounds for biomass burning, i.e. levoglucosan, mannosan, galactosan, and dehydroabietic acid (93 % of total BBOA tracer compounds). But the component also contains compounds from common combustion sources or SOA formation, such as PAH (35 %) and dicarboxylic acids (27 %) and phthalic acid (38 %) (Figure 4b1) The component shows highest score values in winter in both urban areas, while it is almost absent in summer. There were no substantial differences between the road and roof sites in the urban areas, indicating regional transport of biomass smoke to these areas. Nevertheless, due to presence of other sources, the relative contributions of BBOA to the OA vary among sites. In BCN, the BBOA contribution at the street site is 30 % while this is 66 % at the roof site. In MRD, the BBOA component in winter contributes to 60 % to the OA in both sites. These contributions around 60 % are almost twice as high as estimated with the same data by a previous study based on the levoglucosan/PM1 ratios in sources compared to ratios in the urban atmospheres (van Drooge et al. 2014). The possible overestimation of BBOA % may partly be caused by the mixing of regional SOA (presence of dicarboxylic acids and phthalic acid) with BBOA during regional transport towards the urban areas. In BCN there is a clear night time maxim and daytime minimum, indicating the arrival of regional air masses to the urban area at night time, which is related to the sea-land-breeze system that is active in this area. In MRD, such a system is not present and there is no clear day-night-time fluctuation.

### **3.3.3 Aged Secondary Organic Aerosol (aged SOA)**

The third component explains 24 % of the total variance and consists mainly of biogenic and anthropogenic secondary organic aerosol species (Figure 4c1), such as dicarboxylic acids (26 % of total), and further generation oxidation products of isoprene (67 %) and  $\alpha$ -pinene (78 %), as well as malic acid (86 %), glyceric acid (67 %), and phthalic acid (34 %), indicating aged SOA, despite traces of POA in the form of nicotine (33 %).

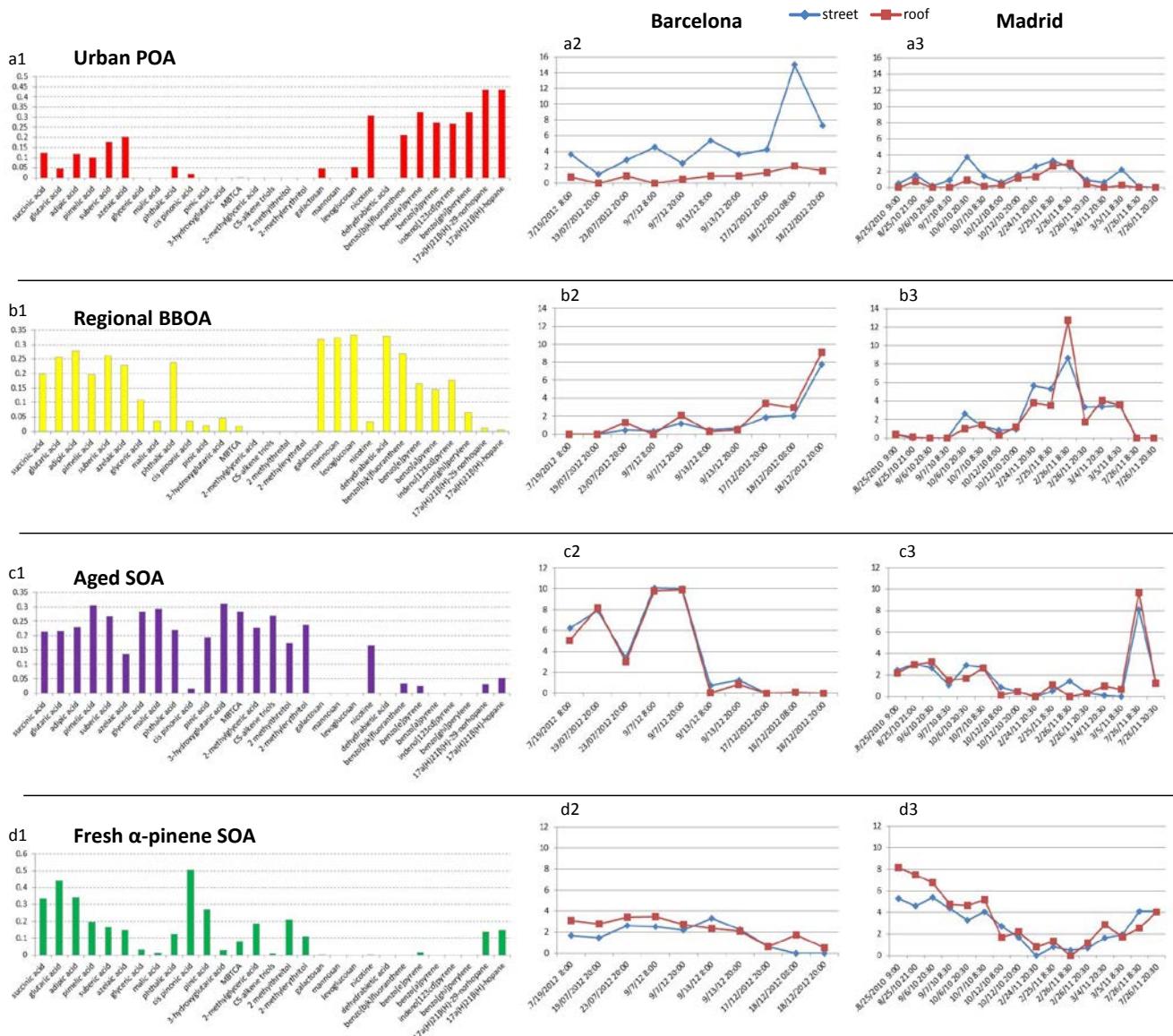
The temporal trends and the similar score values between street and roof sites in both locations, points to SOA rather than to POA. The score values in summer are about ten times higher in summer compared to winter, without substantial differences between roof and road sites (Figure 4c2-3). In BCN, the contributions to OA are 48 % in the street site and 57 % in the roof site in summer, while the contributions to OA in winter are less than 1 %. In MRD, the contributions are 31 % and 32 %, in street and roof site, respectively, while they are about 5 % in winter. The higher score values in summer point to enhanced SOA formation in summer, what could be related to higher concentrations of volatile organic carbon (VOC) precursors and faster reaction rates. This is especially the case for the biogenic SOA (i.e. 3-hydroxyglutairc acid and MBTCA for pinene oxidation, and 2-methylglyceric acid, C5 alkene triols and methyltetrosols for isoprene oxidation), since these compounds showed larger concentration differences between summer and winter (up to a factor of ten). Concentrations of anthropogenic-SOA species, such as phthalic acid, showed smaller differences between seasons, and part of the lower contribution to OA in winter is caused by the mixing of these compounds with regional BBOA (see 3.3.2.), which lead to an underestimation of the aged SOA in winter.

### 3.3.4 Fresh $\alpha$ -Pinene Secondary Organic Aerosol (pinene SOA)

The fourth component explains 34 % of the total variance and is predominantly composed by *cis*-pinonic acid (88 % of total) and pinic acid (56 %), which are first generation oxidation products of  $\alpha$ -pinene. Nevertheless, this component also contains further oxidation products, such as dicarboxylic acids (31 %) (Figure 4d1). This component showed highest contributions in summer than winter in both sites, and is more pronounced in MRD (48 % and 59 % of OA at street and roof site, respect.), than BCN (19 % and 31 % of OA at street and roof site). The wintertime contributions drop to 10% in both locations, indicating that this component is related to the summer season when photo-chemistry is more active and the  $\alpha$ -pinene emissions are higher. The high contributions in MRD are mainly caused by the relatively low contributions of POA (see 3.3.1.), especially at the street site. The fact this site is located within a small park an in the vicinity of a larger urban park, despite the surrounding streets, may lead to higher biogenic contribution while local traffic emissions decrease their influence on the OA.

As mentioned before, the presence of *cis*-pinonic acid has been linked to NPF-formation in high-insolation urban areas, such as those studied here. The negative correlation between *cis*-pinonic acid and the relative humidity of the atmosphere can

also be observed for this component ( $R^2 = 0.35$ ;  $p < 0.01$ ), suggesting that this component is indicating the favorable conditions of NPF-events, despite the fact that these events are only occurring a few hours per day in these urban areas, due to the interference of other particles, mainly those from traffic sources (Brines et al. 2005). The evidence is not conclusive, but *cis*-pinonic could be a candidate for nucleation events in urban areas in high-insolation developed world cities.



**Figure 4a-d.** MCR-ALS resolve profiles applying non-negativity constraints. The left column (bar graphic) shows the loading of organic compounds of the four components in BCN and MRD (four sites). The two right columns (line graph with markers) show the temporal trend of the score values of the four components in BCN and MRD, respectively.

## 4 Conclusions and implications

The detection of over 29 organic tracer compounds, including PAHs, nicotine, anhydrosugars, dicarboxylic acids, hopanes and methyltetrosols in the submicron fraction of atmospheric particulate matter (PM1) was determined at two high-insolation cities in Spain, Madrid and Barcelona; at street and roof level. Barcelona and Madrid are located in the Mediterranean region, which is characterized by relatively high solar radiation, favoring photo-chemical reactions and accumulation of secondary aerosols. The levels PAHs, nicotine and hopanes are influenced by local emissions. The level of toxic benzo[a]pyrene was around the limit value 1 ng/m<sup>3</sup> at the ‘street canyon’ site of Barcelona, indicating that this type of streets have a negative effect on the air quality, and exposes the population to enhanced health risks.

The simultaneous sampling of street and roof sites in each city helped to differentiate between local primary organic aerosol sources (POA), as well as regional primary organic aerosols emissions, such as the case of the influence of regional biomass burning (BBOA) in winter. In Barcelona, the night time biomass burning concentrations are higher than day time concentrations due to arrival of regional BBOA to the urban area by the land breeze. In Madrid, this effect is not observed probably due to the absence of these sea/land breezes. Moreover, the very similar chemical composition of secondary organic aerosol (SOA) species in both cities and the high levels of biogenic SOA in summer points to the importance of this type of aerosol in urban PM1. Whether the influence of traffic emissions (e.g. NO<sub>x</sub>) enhances the formation of (biogenic) SOA is not clear in this study, although the chemical composition of 2-methylglyceric acid to methyltetrosols indicate that large part of these aged oxidation products are probably formed on a larger regional scale and then transported towards the urban areas by recirculation of air masses.

The high concentration of *cis*-pinonic acid during summer in Madrid suggests that the presence of fresh SOA is more relevant than in Barcelona. Interestingly, a significant negative correlation between RH% and *cis*-pinonic concentrations ( $R^2= 0.6$ ;  $p<0.01$ ) was observed, indicating that higher RH% may impede the formation of *cis*-pinonic acid. These findings link the presence of *cis*-pinonic acid to new particle formation (NPF) events, or nucleation events, as has been observed in a previous study in urban of Barcelona (Alier et al. 2013), and in forested areas (O'Dowd et al., 2002; Laaksonen et al., 2008), as a first step in particle formation from vapors. The atmospheric conditions in Madrid, with low RH% in summer are more optimal than the more humid atmosphere in Barcelona, despite high solar radiation in both urban areas.

Further research is needed to better understand the interaction of (semi)volatile organics, nucleation events, oxidants (such as NOx) and the organic aerosol in complex urban atmospheres.

### **Author contribution**

B.L. van Drooge, P. Fernández and J. Grimalt designed the experiments and N. Bravo and M. Fontal carried them out. M.A. Fernández, J. Muñoz-Arnanz, B. Jiménez performed the sampling in Madrid, and M. Fontal in Barcelona. M. Fontal and B.L. van Drooge prepared the manuscript with contributions from all co-authors.

### **Acknowledgements**

This work was supported by the scientific research project AERTRANS (CTQ2009-14777-C02-01) and Expo-Cov (CTM2012-39298).

## References

- Alier, M., Van Drooge, B. L., Dall'Osto, M., Querol, X., Grimalt, J. O., and Tauler, R.: Source apportionment of submicron organic aerosol at an urban background and a road site in Barcelona (Spain) during SAPUSS, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 10353-10371, 2013.
- Alier, M., Osto, M. D., Lin, Y. H., Surratt, J. D., Tauler, R., Grimalt, J. O., and van Drooge, B. L.: On the origin of water-soluble organic tracer compounds in fine aerosols in two cities: the case of Los Angeles and Barcelona, *Environ. Sci. Pollut. R.*, 1-12, 2014.
- Alves, C. A.: Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: An overview, *An. Acad. Bras. Cienc.*, 80, 21-82, 2008.
- Alves, C., Nunes, T., Vicente, A., Gonçalves, C., Evtyugina, M., Marques, T., Pio, C., Bate-Epey, F.: Speciation of organic compounds in aerosols from urban background sites in the winter season, *Atmos. Res.*, 150, 57-68, 2014.
- Artiñano, B., Salvador, P., Alonso, D.G., Querol, X., Alastuey, A.: Influence of traffic on the PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> urban aerosol fractions in Madrid (Spain), *Sci. Total Env.*, 334-335, 111-123, 2004.
- Bi, X., Sheng, G., Feng, Y., Fu, J., Xie, J.: Gas- and particulate-phase specific tracer and toxic organic compounds in environmental tobacco smoke, *Chemosphere*, 61, 1512-1522, 2005.
- Bi, X., Simoneit, B. R. T., Sheng, G., Ma, S., Fu, J.: Composition and major sources of organic compounds in urban aerosols, *Atmos. Res.*, 88, 256-265, 2008.
- Böge, O., Miao, Y., Plewka, A., Herrmann, H.: Formation of secondary organic particles phase compounds from isoprene gas-phase oxidation products: An aerosol chamber and field study, *Atmos. Environ.*, 40, 2501-2509, 2006.
- Brines, M., Dall'Osto, M., Beddows, D. C. S., Harrison, R. M., Gómez-Moreno, F., Núñez, L., Artíñano, B., Costabile, F., Gobbi, G. P., Salimi, F., Morawska, L., Sioutas, C., Querol, X.: Traffic and nucleation events as main sources of ultrafine particles in high-insolation developed world cities, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 5929-5945, 2015.
- Brunekreef, B., and Forsberg, B.: Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health, *Eur. Respir. J.*, 26, 309-318, 2005.
- Carlton, A.G., Turpin, B.J., Lim, H-J., Altieri, K.E.: Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): Pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds, *Geo. Res. Let.*, 33, L06822, 2006
- Chan, M. N., Surratt, J. D., Claeys, M., Edgerton, E. S., Tanner, R. L., Shaw, S. L., Zheng, M., Knipping, E. M., Eddingsaas, N. C., Wennberg, P. O., Seinfeld, J. H.:

Characterization and Quantification of Isoprene-Derived Epoxydiols in Ambient Aerosol in the Southeastern United States, Environ. Sci. Technol., 44, 4590-4596, 2010.

Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M. O., Artaxo, P., and Maenhaut, W.: Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene, Science, 303, 1173-1176, 2004.

Claeys, M., Szmigielski, R., Kourtchev, I., Van Der Veken, P., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., and Edney, E. O.: Hydroxydicarboxylic acids: Markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of  $\alpha$ -pinene, Environ. Sci. Technol., 41, 1628-1634, 2007.

Clements, A. L., Seinfeld, J. H.: Detection and quantification of 2-methyltetrols in ambient aerosol in the southeastern United States, Atmos. Environ., 41, 1825-1830, 2007.

Donahue, N. M., Robinson, A. L., Pandis, S. N.: Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol, Atmos. Environ., 43, 94-106, 2009.

European Council Directive 2004/107/EC relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. Official Journal, L023, 26/01/2005, pp. 3-6.

Fine, P. M., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T.: Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent united states tree species, Environ. Eng. Sci., 21, 705-721, 2004.

Fontal, M., van Drooge, B., López, J. F., Fernández, P., Grimalt, J. O.: Broad spectrum analysis of polar and apolar organic compounds in submicron atmospheric particles, J. Chromatogr. A, 1404, 28-38, 2015.

Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schultz, M., and Van Dorland, R.: Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 129-234, 2007.

Galarneau, E.: Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment, Atmos. Environ., 42, 8139-8149, 2008.

Grosjean, D., van Cauwenbergh, K., Schmid, J. P., and Kelley, P. E: Identification of C3-C10 aliphatic dicarboxylic acids in airborne particulate matter, Environ. Sci. Technol., 12, 313–317, 1978.

Goldstein, A. H., and Galbally, I. E.: Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere, Environ. Sci. Technol., 41, 1514-1521, 2007.

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann,

H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R., Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5155-5236, 2009.

Heald, C. L., Kroll, J. H., Jimenez, J. L., Docherty, K. S., Decarlo, P. F., Aiken, A. C., Chen, Q., Martin, S. T., Farmer, D. K., Artaxo, P.: A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 37, 2010.

Ho, K. F., Lee, S. C., Ho, S. S. H., Kawamura, K., Tachibana, E., Cheng, Y., Zhu, T.: Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids,  $\alpha$ -dicarbonyls, fatty acids, and benzoic acid in urban aerosols collected during the 2006 Campaign of Air Quality Research in Beijing (CAREBeijing-2006), *J. Geophysical Res.*, 115, D19312, 2010.

Hoyle, C. R., Boy, M., Donahue, N. M., Fry, J. L., Glasius, M., Guenther, A., Hallar, A. G., Huff Hartz, K., Petters, M. D., Petäjä, T., Rosenoern, T., Sullivan, A. P., A review of the anthropogenic influence on biogenic secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 321–343, 2011.

Ilinuma, Y., Brüggemann, E., Gnauk, T., Müller, K., Andreae, M. O., Helas, G., Parmar, R., Herrmann, H.: Source characterization of biomass burning particles: The combustion of selected European conifers, African hardwood, savanna grass, and German and Indonesian peat, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 112, 2007.

Ion, A. C., Vermeylen, R., Kourtchev, I., Cafmeyer, J., Chi, X., Gelencsér, A., Maenhaut, W., Claeys, M.: Polar organic compounds in rural PM<sub>2.5</sub> aerosols from Kpuszta, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diel variations, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1805-1814, 2005.

Jang, M. and McDow, S. R.: Products of benz[a]anthracene photodegradation in the presence of known organic constituents of atmospheric aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1046-1053, 1997.

Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, E. J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., Worsnop, D. R.: Evolution of organic aerosols in the atmosphere, *Science*, 326, 1525-1529, 2009.

Jorba, O., Pandolfi, M., Sapda, M., Baldasano, J.M., Pey, J., Alastuey, A., Arnold, D., Sicard, M., Artiñano, B., Revuelta, M.A., Querol, X.: Overview of the meteorology and transport patterns during the DAURE field campaign and their impact to PM observations, *Atmos. Environ.*, 77, 607-620, 2013.

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.: Organic aerosol and global climate modelling: A review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053-1123, 2005.

Kawamura, K. and Gagosian, R. B.: Implications of  $\omega$ -oxocarboxylic acids in the remote marine atmosphere for photooxidation of unsaturated fatty acids, *Nature*, 325, 330–332, 1987.

Kawamura, K and Ikushima, K.: Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2227-2235, 1993.

Kerminen, V. M., Virkkula, A., Hillamo, R., Wexler, A. S., Kulmala, M.: Secondary organics and atmospheric cloud condensation nuclei production, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 105, 9255-9264, 2000.

Kleindienst, T. E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Docherty, K. S.: The formation of SOA and chemical tracer compounds from the photooxidation of naphthalene and its methyl analogs in the presence and absence of nitrogen oxides, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 8711-8726, 2012.

Krumal, K., Mikuska, P., Vecera, Z.: Polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in PM1 aerosols in urban areas, *Atmos. Environ.*, 67, 27-37, 2013.

Kubatova, A., Vermeylen, R., Claeys, M., Cafmeyer, J., Maenhaut, W., Roberts, G., Artaxo, P.: Carbonaceous aerosol characterization in the Amazon basin, Brazil: Novel dicarboxylic acids and related compounds, *Atmos. Environ.*, 34, 5037-5051, 2000.

Laaksonen,A., Kulmala,M., O'Dowd,C.D., Joutsensaari,J., Vaattovaara,P., Mikkonen,S., Lehtinen,K.E.J., Sogacheva,L., Dal Maso,M., Aalto,P., Petäjä,T., Sogachev,A., Yoon,Y.J., Lihavainen,H., Nilsson,D., Facchini,M.C., Cavalli,F., Fuzzi,S., Hoffmann,T., Arnold,F., Hanke,M., Sellegri,K., Umann,B., Junkermann,W., Coe,H., Allan,J.D., Alfarra,M.R., Worsnop,D.R., Riekkola,M.-L., Hyötyläinen,T., Viisanen,Y.: The role of VOC oxidation products in continental new particle formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2657-2665, 2008.

Ladji, R., Yassaa, N., Balducci, C., Cecinato, A., Meklati, B. Y.: Distribution of the solvent-extractable organic compounds in fine (PM1) and coarse (PM1-10) particles in urban, industrial and forest atmospheres of Northern Algeria, *S. Total Environ.*, 408, 415-424, 2009.

Lai, C., Liu, Y., Ma, J., Ma, Q., Chu, B., He, H.: Heterogeneous Kinetics of cis-pinonic Acid with Hydroxyl Radical under Different Environmental Conditions, *J. Phys. Chem. A*, 119, 6583-6593, 2015.

Medeiros, P. M., and Simoneit, B. R. T.: Analysis of sugars in environmental samples by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1141, 271-278, 2007.

Medeiros, P. M., and Simoneit, B. R. T.: Source profiles of organic compounds emitted upon combustion of green vegetation from temperate climate forests, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 8310-8316, 2008.

Minguillón, M. C., Brines, M., Pérez, N., Reche, C., Pandolfi, M., Fonseca, A. S., Amato, F., Alastuey, A., Lyasota, A., Codina, B., Lee, H.-K., Eun, H.-R., Ahn, K.-H., Querol, X.: New particle formation at ground level and in the vertical column over the Barcelona area, *Atmos. Res.*, 164-165, 118-130, 2015.

Mirante, F., Alves, C., Pio, C., Pindado, O., Perez, R., Revuelta, M. A., Artíñano, B.: Organic composition of size segregated atmospheric particulate matter, during summer and winter sampling campaigns at representative sites in Madrid, Spain, *Atmos. Res.*, 132-133, 345-361, 2013.

Miyazaki, Y., Aggarwal, S. G., Singh, K., Gupta, P. K., and Kawamura, K.: Dicarboxylic acids and water-soluble organic carbon in aerosols in New Delhi, India, in winter: Characteristics and formation processes, *J. Geophys. Res.*, 114, D19206, 2009.

Moreno, T., Karanasiou, A., Amato, F., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolai, G., Chiari, M., Coz, E., Artíñano, B., Lumbreras, J., Borge, R., Boldo, E., Linares, C., Alastuey, A., Querol, X., Gibbons, W.: Daily and hourly sourcing of metallic and mineral dust in urban air contaminated by traffic and coal-burning emissions, *Atmos. Environ.*, 68, 33-44, 2013.

Muller, L., Reinnig, M. C., Naumann, K. H., Saathoff, H., Mentel, T. F., Donahue, N. M., Hoffmann, T.: Formation of 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid via gas phase oxidation of pinonic acid - A mass spectrometric study of SOA aging, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1483-1496, 2012.

Nguyen, Q.T., Christensen, M.K., Cozzi, F., Zare, A., Hansen, A.M.K., Kristensen, K., Tulinius, T.E., Madsen, H.H., Christensen, J.H., Brandt, J., Massling, A., Nojgaard, J.K., Glasius, M.: Understanding the anthropogenic influence on formation of biogenic secondary organic aerosols in Denmark via analysis of organosulfates and related oxidation products, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 8961-8981, 2014.

O'Dowd, C. D., Aalto, P., Hmeri, K., Kulmala, M., Hoffmann, T.: Aerosol formation: Atmospheric particles from organic vapours, *Nature*, 416, 497-498, 2002.

Paulot, F., Wunch, D., Crounse, J. D., Toon, G. C., Millet, D. B., Decarlo, P. F., Vigouroux, C., Deutscher, N. M., Abad, G. G., Notholt, J., Warneke, T., Hannigan, J. W., Warneke, C., De Gouw, J. A., Dunlea, E. J., De Mazière, M., Griffith, D. W. T.,

Bernath, P., Jimenez, J. L., Wennberg, P. O.: Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1989-2013, 2011.

Perez, N., Pey, J., Cusack, M., Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.: Variability of particle number, black carbon, and PM10, PM 2.5, and PM1 Levels and Speciation: Influence of road traffic emissions on urban air quality, *Aerosol Sci. Tech.*, 44, 487-499, 2010.

Pey, J., Querol, X., Alastuey, A.: Variations of levels and composition of PM10 and PM2.5 at an insular site in the Western Mediterranean, *Atmos. Res.*, 94, 285-299, 2009.

Pey, J., Pérez N., Querol, X., Alastuey, A., Cusack, M., Reche C.: Intense winter atmospheric pollution episodes affecting the Western Mediterranean, *S. Total Environ.* 408(8), 1951-1959, 2010.

Pöschl, U.: Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 7520-7540, 2005.

Pope III C. A., Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G. D.: Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution, *J. Amer. Med. Assoc.*, 287, 1132-1141, 2002.

Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., Pio, C. A.: Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *J. Geophys. Res-Atmos.*, 112, 2007.

Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M. M., Castillo, S., Pey, J., Rodríguez, S., Artiñano, B., Salvador, P., Sánchez, M., Garcia Dos Santos, S., Herce Garraleta, M. D., Fernandez-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M. C., Monfort, E., Sanz, M. J., Palomo-Marín, R., Pinilla-Gil, E., Cuevas, E., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.: Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999-2005, *Atmos. Environ.*, 42, 3964-3979, 2008.

Reche, C., Querol, X., Alatuey, A., Viana, M., Pey, J., Moreno, T., Rodríguez, S., González, Y., Fernández-Camacho, R., Sánchez de la Campa, A. M., de la Rosa, J., Dall’Osto, M., Prévôt, A. S. H., Hueglin, C., Harrison, R. M., Quincey, P.: New considerations for PM, Black Carbon and particle number concentration for air quality monitoring across different European cities, *Atmos. Cem. Phys.*, 11, 6207-6227, 2011.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 636-651, 1993a.

Rogge, W. F., Mazurek, M. A., Hildemann, L. M., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T.: Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation, *Atmos. Environ. Part A General Topics*, 27, 1309-1330, 1993b.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 6. Cigarette smoke in the urban atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1375-1388, 1994.

Satsumabayashi, H., Kurita, H., Yokouchi, Y., and Ueda H.: Mono- and dicarboxylic acids under long-range transport of air pollution in central Japan, *Tellus B*, 41, 219-229, 1989.

Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T.: Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, *Atmos. Environ.*, 41, 241-259, 2007.

Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusia , J., Molowny-Horas, R., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M., Hansel, A.: Contrasting winter and summer VOC mixing ratios at a forest site in the Western Mediterranean Basin: The effect of local biogenic emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 13161-13179, 2011.

Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusia, J., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M., Hansel, A.: Volatile organic compounds in the western Mediterranean basin: Urban and rural winter measurements during the DAURE campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 4291-4306, 2013.

Sheesley, R. J., Deminter, J. T., Meiritz, M., Snyder, D. C., Schauer, J. J.: Temporal trends in motor vehicle and secondary organic tracers using in situ methylation thermal desorption GCMS, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 9398-9404, 2010.

Sicre, M. A., Marty, J. C., Saliot, A., Aparicio, X., Grimalt, J., Albaiges, J.: Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean sea: occurrence and origin, *Atmos. Environ.*, 21, 2247-2259, 1987.

Simoneit, B. R. T.: Biomass burning - A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, *Appl. Geochem.*, 17, 129-162, 2002.

Simoneit, B. R. T., Elias, V. O., Kobayashi, M., Kawamura, K., Rushdi, A. I., Medeiros, P. M., Rogge, W. F., Didyk, B. M.: Sugars - Dominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5939-5949, 2004a.

Simoneit, B. R. T., Kobayashi, M., Mochida, M., Kawamura, K., Lee, M., Lim, H. J., Turpin, B. J., Komazaki, Y.: Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 109, D19S10 11-22, 2004b.

Surratt, J. D., Chan, A. W. H., Eddingsaas, N. C., Chan, M., Loza, C. L., Kwan, A. J., Hersey, S. P., Flagan, R. C., Wennberg, P. O., Seinfeld, J. H.: Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 107, 6640-6645, 2010.

Szmigielski, R., Surratt, J. D., Gómez-González, Y., van der Veken, P., Kourtchev, I., Vermeylen, R., Blockhuys, F., Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Edney, E. O., Seinfeld, J. H., Maenhaut, W., Claeys, M.: 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid: An atmospheric tracer for terpene secondary organic aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, 34, 2007.

Tauler, R.: Multivariate curve resolution applied to second order data, *Chemometr. Intell. Lab.*, 30, 133-146, 1995a.

Tauler, R., Smilde, A., Kowalski, B.: Selectivity, local rank, three-way data analysis and ambiguity in multivariate curve resolution, *J. Chemometr.*, 9, 31-58, 1995b.

Terrado, M., Barceló, D., Tauler, R.: Quality assessment of the multivariate curve resolution alternating least squares method for the investigation of environmental pollution patterns in surface water, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 5321-5326, 2009.

Timonen, H., Saarikoski, S., Tolonen-Kivimäki, O., Aurela, M., Saarnio, K., Petäjä, T., Aalto, P. P., Kulmala, M., Pakkanen, T., and Hillamo, R.: Size distributions, sources and source areas of water-soluble organic carbon in urban background air, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5635–5647, 2008.

van Drooge, B. L., Crusack, M., Reche, C., Mohr, C., Alastuey, A., Querol, X., Prevot, A., Day, D. A., Jimenez, J. L., Grimalt, J. O.: Molecular marker characterization of the organic composition of submicron aerosols from Mediterranean urban and rural environments under contrasting meteorological conditions, *Atmos. Environ.*, 61, 482-489, 2012.

van Drooge, B. L., Fontal, M., Bravo, N., Fernández, P., Fernández, M. A., Muñoz-Arnanz, J., Jiménez, B., Grimalt, J. O.: Seasonal and spatial variation of organic tracers for biomass burning in PM1 aerosols from highly isolated urban areas, *Environ. Sci. Pollut.*, 21, 11661–11670, 2014.

Van Drooge, B. L. and Grimalt, J.O.: Particle sized-resolved source apportionment of primary and secondary organic tracer compounds at urban and rural locations in Spain, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 15, 9897-9939, 2015.

Wang, G., Kawamura, K., Xie, M., Hu, S., Gao, S., Cao, J., An, Z., and Wang, Z.: Size-distributions of n-alkanes, PAHs and hopanes and their sources in the urban, mountain and marine atmospheres over East Asia, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8869–8882, 2009.

Watson, J. G.: Visibility: Science and Regulation, *J. Air and Waste Manage.*, 52, 628-713, 2002.

Yao, X. H., Chan, C. K., Fang, M., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., He, K. B., and Ye, B. M.: The water-soluble ionic composition of PM<sub>2.5</sub> in Shanghai and Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 36, 4223–4234, 2002.

Yue, Z., Fraser, M.P.: Polar organic compounds measured in fine particulate matter during TexAQS 2000. *Atmos. Environ.*, 38, 3253–3261, 2004.

Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, A. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., Miyoshi, T., Shimono, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., R.J.Griffin, Rautiainen, J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., and Worsnop, D. R.: Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced northern hemisphere mid-latitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L13801, 2007.

Zheng, M., Zhao, W., Cheng, Y., Yan, C., Shi, W., Zhang, X., Weber, R. J., Schauer, J. J., Wang, X., Edgerton, E. S.: Sources of primary and secondary organic aerosol and their diurnal variations, *J. Hazard. Mater.*, 264, 536-544, 2014.

## Supplemental information

Table S1. Mean, minimum and maximum concentrations of compounds studied in Barcelona (BCN\_street and BCN\_roof) and Madrid (MRD\_street and MRD\_roof).

		Compound	Ion	Barcelona (ng/m <sup>3</sup> )				Madrid (ng/m <sup>3</sup> )			
Family compound				BCN_street	BCN_roof	Mean sd (min – max)	Mean sd (min – max)	MRD_street	MRD_roof	Mean sd (min – max)	Mean sd (min – max)
PAH	<b>benzo[b,j]fluoranthene</b>	252	0.8 ± 0.6	(0.2 - 1.9)	0.4 ± 0.3	(0.03 - 1.0)	0.4 ± 0.4	(0.04 - 1.4)	0.4 ± 0.5	0.4 ± 0.5	(0.04 - 2.0)
	<b>benzo[e]pyrene</b>	252	0.4 ± 0.3	(0.1 - 1.2)	0.2 ± 0.1	(0.02 - 0.4)	0.2 ± 0.2	(0.03 - 0.5)	0.2 ± 0.2	0.2 ± 0.2	(0.03 - 0.6)
	<b>benzo[a]pyrene</b>	252	0.3 ± 0.4	(0.05 - 1.2)	0.1 ± 0.1	(0.01 - 0.4)	0.1 ± 0.1	(0.01 - 0.4)	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.1	(0.01 - 0.6)
	<b>indeno[1,2,3-cd]pyrene</b>	276	0.4 ± 0.4	(0.1 - 1.2)	0.2 ± 0.2	(0.01 - 0.5)	0.2 ± 0.2	(0.01 - 0.6)	0.1 ± 0.2	0.1 ± 0.2	(0.01 - 0.8)
	<b>benzol[ghi]perylene</b>	276	0.7 ± 0.6	(0.1 - 1.8)	0.3 ± 0.2	(0.1 - 0.8)	0.3 ± 0.3	(0.1 - 0.9)	0.2 ± 0.2	0.2 ± 0.2	(0.05 - 1.0)
Hopanes	<b>17a(H)21β(H)-29-norhopane</b>	191	0.77 ± 0.44	(0.25 - 1.88)	0.24 ± 0.1	(0.12 - 0.41)	0.34 ± 0.14	(0.12 - 0.65)	0.23 ± 0.11	0.23 ± 0.11	(0.09 - 0.41)
	<b>17a(H)21β(H)-hopane</b>	191	0.61 ± 0.31	(0.22 - 1.44)	0.20 ± 0.08	(0.09 - 0.32)	0.25 ± 0.1	(0.09 - 0.40)	0.19 ± 0.09	0.19 ± 0.09	(0.07 - 0.37)
	<b>nicotine</b>	84	42.7 ± 23.9	(17.4 - (104.3))	9.8 ± 6.2	(2.8 - 23.9)	10.7 ± 7.4	(2.9 - 26.6)	8.4 ± 6.2	8.4 ± 6.2	(1.5 - 23.0)
	<b>galactosan</b>	217	15.5 ± 20.1	(1.4 - 51.5)	9.4 ± 15.8	(0.6 - 117.9)	8.6 ± 8.8	(0.8 - 28.6)	7.2 ± 8.6	7.2 ± 8.6	(1.0 - 35.5)
	<b>mannosan</b>	204	15.8 ± 22.6	(0.6 - 61.4)	10.2 ± 17.8	(0.3 - 237.6)	10.3 ± 12.8	(0.3 - 38.9)	8.9 ± 18.6	8.9 ± 18.6	(0.3 - 76.9)
Anhydro-sugars	<b>levoglucosan</b>	204	130.4 ± 157.2	(13.6 - 408.4)	80.8 ± 114.5	(6.1 - 1100.3)	82.2 ± 86.5	(4.8 - 300.8)	70.3 ± 95.7	70.3 ± 95.7	(4.8 - 399.2)
	<b>succinic acid</b>	247	21.3 ± 6.3	(11.8 - 32.1)	19.4 ± 11.6	(6.3 - 45.8)	13.9 ± 5.4	(5.9 - 22.8)	15.2 ± 7.2	15.2 ± 7.2	(5.7 - 26.4)
	<b>glutaric acid</b>	261	4.4 ± 1.7	(1.6 - 7.3)	4.5 ± 2.4	(1.8 - 11.6)	4.3 ± 1.3	(2.0 - 5.9)	4.8 ± 2.1	4.8 ± 2.1	(1.5 - 8.2)
	<b>adipic acid</b>	275	1.5 ± 0.5	(0.5 - 2.3)	1.2 ± 0.5	(0.5 - 8.0)	1.3 ± 0.6	(0.6 - 2.3)	1.3 ± 0.6	1.3 ± 0.6	(0.5 - 2.7)
	<b>pimelic acid</b>	289	2.3 ± 1.1	(0.7 - 4.6)	2.21.1	(0.8 - 6.3)	1.5 ± 0.5	(0.8 - 2.7)	1.4 ± 0.5	1.4 ± 0.5	(0.4 - 2.4)
Dicarboxylic, aromatic and poly acids	<b>suberic acid</b>	303	1.5 ± 0.5	(0.6 - 2.3)	1.2 ± 0.4	(0.5 - 6.5)	0.8 ± 0.4	(0.4 - 1.7)	0.8 ± 0.5	0.8 ± 0.5	(0.2 - 2.1)
	<b>azelaic acid</b>	317	19.9 ± 6.1	(9.1 - 29.0)	16.4 ± 5.8	(7.8 - 47.6)	13.5 ± 12.5	(4.8 - 56.0)	11.2 ± 8.1	11.2 ± 8.1	(2.6 - 37.5)
	<b>glyceric acid</b>	292	10.5 ± 7.7	(2.5 - 26.8)	11.0 ± 10.6	(1.6 - 36.1)	9.4 ± 9.5	(2.8 - 42.3)	10.1 ± 10.8	10.1 ± 10.8	(1.7 - 48.0)
	<b>malic acid</b>	233	62.8 ± 77.4	(3.9 - 240.1)	80.4 ± 104.1	(4.2 - 288.8)	47.1 ± 46.9	(4.7 - 199.8)	48.1 ± 49.2	48.1 ± 49.2	(4.7 - 209.8)
	<b>phthalic acid</b>	295	5.8 ± 3.8	(1.5 - 15.7)	4.6 ± 3.8	(1.5 - 29.3)	5.6 ± 3.4	(1.3 - 11.9)	5.6 ± 3.7	5.6 ± 3.7	(1.0 - 11.5)
Isoprene SOA tracers	<b>dehydrabietic acid</b>	239	15.1 ± 16.4	(1.3 - 47.6)	9.7 ± 15.7	(0.3 - 132.3)	12.5 ± 17.0	(0.4 - 48.0)	10.7 ± 23.8	10.7 ± 23.8	(0.3 - 96.9)
	<b>2-methylglyceric acid</b>	219	15.7 ± 16.9	(0.7 - 45.2)	15.7 ± 16.9	(0.5 - 43.8)	11.8 ± 10.7	(1.5 - 31.2)	14.6 ± 14.0	14.6 ± 14.0	(1.6 - 42.0)
	<b>Cont. table S1</b>										

<b>C5-alkene triols</b>	231	51.6 ± 67.3 (0.6 - 157.8)	64.2 ± 80.2 (0.4 - 211.1)	31.4 ± 52.4 (0.4 - 176.6)	33.2 ± 59.7 (0.4 - 220.6)
<b>2-methylthreitol</b>	219	12.7 ± 13.3 (1.2 - 33.8)	16.0 ± 17.5 (1.1 - 42.9)	14.4 ± 14.7 (1.4 - 44.2)	20.1 ± 20.8 (1.4 - 64.3)
<b>2-methylerythritol</b>	219	49.0 ± 53.3 (3.4 - 138.5)	51.6 ± 60.3 (2.5 - 151.5)	35.6 ± 42.4 (3.4 - 156.5)	45.8 ± 51.6 (3.4 - 165.4)
<b>cis-pinonic acid</b>	171	24.2 ± 5.3 (15.0 - 31.4)	36.2 ± 17.3 (19.0 - 78.5)	44.2 ± 27.7 (8.4 - 88.7)	51.0 ± 36.0 (8.4 - 124.2)
<b>pinic acid</b>	143	14.4 ± 13.0 (2.9 - 35.4)	15.3 ± 13.0 (3.2 - 40.2)	16.2 ± 13.0 (2.4 - 42.8)	19.2 ± 15.8 (2.6 - 47.8)
<b>3-hydroxyglutaric acid</b>	349	15.4 ± 16.5 (2.0 - 45.8)	17.0 ± 18.9 (1.5 - 51.1)	10.0 ± 8.8 (1.6 - 37.5)	10.2 ± 9.7 (1.6 - 41.3)
<b>MBTCA</b>	405	11.9 ± 13.5 (0.4 - 38.5)	13.0 ± 14.9 (0.5 - 42.7)	8.5 ± 7.1 (0.4 - 24.1)	8.2 ± 7.5 (0.4 - 26.2)

## **Capítol 4: Discussió de resultats**

---



Els resultats principals que s'han assolit en aquest estudi es descriuen en cinc publicacions científiques. En aquest capítol es comentaran i discutiran els aspectes més rellevants per donar una visió global dels estudis realitzats.

#### **4.1 Desenvolupament i optimització de metodologies analítiques per a l'anàlisi dels compostos d'interès**

La composició orgànica de l'atmosfera és molt més complexa del que s'havia descrit en els treballs científics publicats fins ara. El coneixement dels compostos presents a l'atmosfera és molt important, tant per millorar el coneixement sobre els processos atmosfèrics relacionats amb la formació de partícules i compostos nous, sobretot en àrees urbanes on l'exposició de la població és major, com pels efectes de la contaminació sobre la salut humana. Aquest objectiu requereix l'ús de metodologies analítiques que permetin l'estudi d'un ampli espectre de compostos orgànics de forma simple i eficient. Els mètodes tradicionals per la determinació de contaminants orgànics en matrius ambientals, com ara l'extracció amb Soxhlet o ultrasons, comporten un gran consum de temps i dissolvents orgànics amb els problemes consegüents de possibles contaminacions externes de les mostres i l'eliminació de residus de laboratori. En el context d'aquesta tesi doctoral s'ha desenvolupat una metodologia analítica per abordar aquesta complexitat d'una manera molt més exhaustiva i així tenir una descripció més acurada dels compostos orgànics que es troben lligats a les partícules, amb èmfasi especial en aquells que juguen un paper important en la generació de partícules noves. El mètode analític desenvolupat és capaç d'analitzar quantitativament molts dels compostos que es troben en atmosferes urbanes i rurals, amb una sensibilitat suficient per analitzar-los en els nivells de concentració en què es troben en aquestes atmosferes.

El mètode analític desenvolupat es descriu a l'apartat 3.4.1 del capítol anterior, i inclou una extracció PLE, filtració i concentració, seguit d'un fraccionament o derivatització de la mostra segons la polaritat del compost i la seva concentració en l'aerosol atmosfèric. Per últim, els compostos extrets s'analitzen per GC-MS. Aquesta metodologia ha permès identificar i quantificar inequívocament un marge ampli de compostos orgànics de diferent tipus en l'aerosol atmosfèric: *n*-alcans (del *n*-C<sub>20</sub> fins al *n*-C<sub>35</sub>), PAH (16 PAH prioritaris de l'EPA), 9F, 910A, àcids dicarboxílics (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub> i C<sub>9</sub>), àcid màlic, àcid *cis*-pinònic, àcid ftàlic i levoglucosà, així com el HHCB i MDHJ, que són compostos sintètics utilitzats com additius a productes cosmètics i de neteja.

## **Capítol 4: Discussió de resultats**

---

En el cas del MDHJ, cal destacar que aquesta és la primera vegada que es descriu una metodologia adient per la seva determinació en mostres de aire.

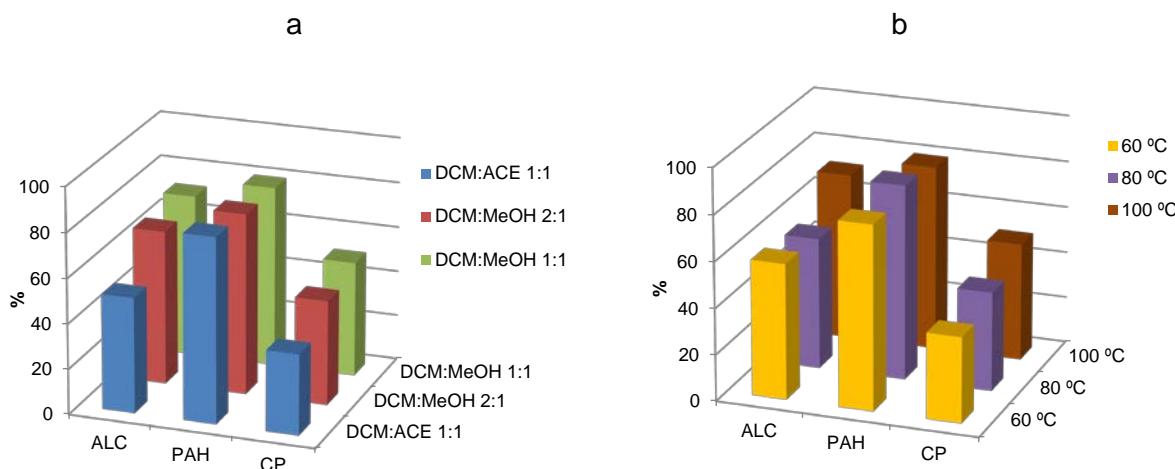
La dificultat en l'optimització de la metodologia analítica emprada queda reflectida en el gran nombre de compostos orgànics amb diferents propietats i polaritats (alcans, PAHs, sucres anhidres, àcids dicarboxílics...), que es poden analitzar quantitativament. Això demana un compromís a l'hora de seleccionar els paràmetres d'extracció més adequats per a la majoria dels compostos. La tècnica d'extracció emprada fou l'ús de líquids pressuritzats (Neusüss et al.) mitjançant un equip ASE 150. Els paràmetres que es van avaluar són el volum de la cel·la d'extracció (34 i 10 ml), el nombre d'extraccions (nombre de cicles = 1, 2, 3, 4), el solvent d'extracció (DCM:ACE (1:1), DCM:MeOH (2:1) i DCM:MeOH (1:1)) i la temperatura (60, 80 i 100 °C).

L'extracció amb ambdues cel·les de 10 i 34 ml va donar eficiències d'extracció similars per a un filtre PM<sub>1</sub> i, per tant, es va seleccionar la cel·la de 10 ml que permet extreure el filtre sense necessitat d'afegir rebliment, que pot donar lloc a la contaminació de les mostres. A més l'opció triada permet reduir el consum de dissolvents orgànics. Pel que fa al nombre òptim d'extraccions, aquest paràmetre es va determinar mitjançant extraccions seqüencials de mostres de PM<sub>1</sub> analitzades per separat. S'observà que tres etapes eren suficients per obtenir un bon rendiment d'extracció de la majoria dels compostos. Les mitjanes dels rendiments relatius que s'obtingueren en les extraccions per als compostos estudiats van ser 79, 17 i 5 % per a la primera, segona i tercera extracció, respectivament.

Per avaluar l'efecte del solvent i la temperatura en l'extracció dels analits d'interès, es van analitzar tres replicats de filtres dopats per cada paràmetre. Les mitjanes de les recuperacions de cada família o grup de compostos s'indiquen a la Figura 4.1. La mescla de diclorometà i acetona permet l'extracció amb un bon rendiment dels PAHs, del levoglucosà i del àcid *cis*-pinònic, però no dels altres compostos polars (Figura 2c del article 1). Les extraccions amb les mescles amb diferents proporcions de diclorometà i metanol (2:1 i 1:1) donaren resultats satisfactoris amb una eficiència relativament bona, tant per els compostos neutres com per els polars (Figura 2 del article 1 i Figura 4.1a). Així, per exemple les recuperacions mitjanes del levoglucosà obtingudes per les dues mescles de diclorometà i metanol són molt similars, tal com es veu a la Figura 2c del article 1, 61.3±9.1 % amb DCM:MeOH 2:1 i 62.3±8.7 % amb DCM:MeOH 1:1. En el cas dels PAHs, el seu caràcter semivolàtil fa que els compostos més volàtils mostren recuperacions pitjors que els menys volàtils, perquè pateixen pèrdues per volatilització durant les etapes d'evaporació de dissolvent i manipulació de

la mostra. Alguns compostos com l'àcid màlic mostraven una recuperació baixa, en canvi quan es calculen les eficiències en les extraccions de filtres PM<sub>1</sub> de mostres reals dopats amb patrons, es pot veure com la recuperació d'aquest compost s'eleva a un 88%, probablement degut a un efecte d'adsorció en el cas dels filtres blancs dopats. Finalment, es va escollir la mescla de dissolvents de diclorometà i metanol (1:1) com a solvent d'extracció perquè, apart de les recuperacions bones per a la majoria dels compostos de interès, les desviacions estàndards obtingudes foren més baixes que amb la proporció 2:1.

Amb la mescla de solvents seleccionada, s'estudià els efectes de la temperatura en l'extracció PLE. Es van avaluar les eficiències d'extracció amb 60, 80 i 100°C. En el cas dels alcans i els compostos polars, la millor recuperació esdevé a 100°C (Figura 4.1b). En el cas dels PAHs i les quinones, no es van observar diferències significatives en l'eficàcia d'extracció amb les tres temperatures estudiades (Figura 3b del article 1). Igualment, els resultats mostren que la temperatura no influeix en l'eficiència de l'extracció del levoglucosà utilitzant DCM:MeOH 1:1 a 80°C (61.6±8.8 %) i a 100°C (62.3±8.7%).



**Figura 4.1.** Mitjanes de les concentracions de recuperació dels alcans, dels PAH (del fenantrè al B[ghi]p) i dels compostos polars (CP) en filtres blancs dopats usant com dissolvents extractors del PLE les tres mesclades de dissolvents (a) i les temperatures estudiades (b).

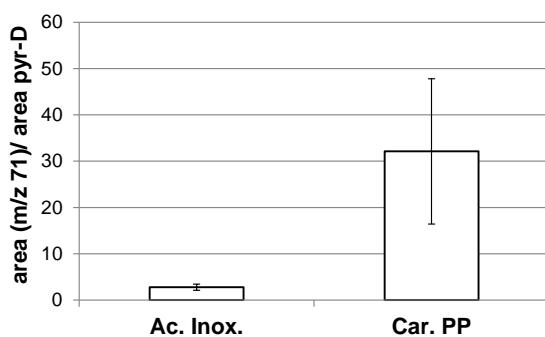
Addicionalment, es van comparar el mètode PLE desenvolupat amb l'extracció amb Soxhlet com a mètode de referència. L'experiment es va portar a terme dividint un filtre amb mostra PM<sub>1</sub> en quatre quarts iguals i realitzant l'extracció de dos porcions de filtre per cada tècnica. Ambdues tècniques d'extracció mostren resultats equivalents

## **Capítol 4: Discussió de resultats**

amb mitjanes que no són significativament diferents (Test Student  $t$ ;  $p<0.05$ ) per tota la gamma de compostos estudiats (Figura 4 del article 1 i Figura 2 del article 2). Per tant, es va concloure que els dos mètodes eren equivalents i adequats per la identificació i quantificació dels compostos orgànics als aerosols atmosfèrics.

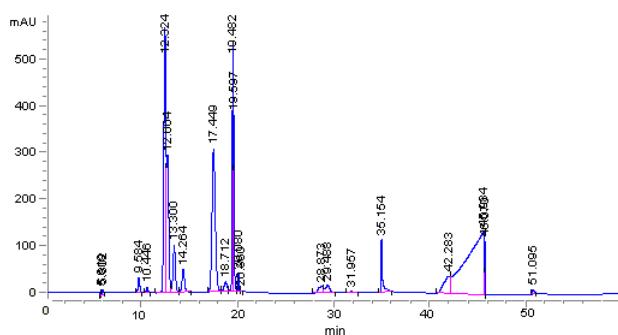
El tractament posterior de la mostra ha estat diferent en funció de les concentracions atmosfèriques en què es troben les diferents famílies de compostos d'interès. Per aquelles amb concentracions de l'ordre del  $\text{pg}/\text{m}^3$  (com els alcans, els PAH i les quinones) s'ha utilitzat un pas addicional de purificació i fraccionament mitjançant cromatografia líquida d'alta eficàcia, per tal d'aconseguir una millor identificació i quantificació d'aquests compostos per GC/MS (Figura 1 del article 1). D'altra banda, els compostos amb una concentració en el marge dels  $\text{ng}/\text{m}^3$  (bàsicament àcids o sucres anhidres) s'han determinat directament a partir d'una alíquota del extracte total per GC/MS, prèvia formació dels corresponents derivats sililats.

Abans d'aquesta derivatització o del fraccionament, els extractes obtinguts es filtraren per eliminar possibles partícules que interferissin en els procediments posteriors. En aquest punt es van avaluar diferents tipus de filtres comercials, des de filtres o membranes en suports de polipropilè, fins a filtres de fibra de vidre allotjats en portafiltres d'acer inoxidabile. Les proves realitzades indicaren que la segona opció donava resultats millors perquè els filtres de polipropilè generaven interferències amb els compostos d'interès del nostre treball, en concret amb els alcans (Figura 4.2).



**Figura 4.2. Comparació de relació d'àrees de l'iò relatiu als alcans i el ió de patró intern (pirè deuterat (Pyr-D)) de blancs de filtració fent ús de porta-filtres d'acer inoxidabile (Ac. Inox.) i de carcassa de polipropilè (Car. PP).**

El fraccionament emprat en aquest estudi es basa en el mètode descrit per Tolosa i de Mora (2004), en el que, a partir d'una alíquota del extracte total i mitjançant HPLC en fase normal, se separen els compostos en funció de la seva polaritat. El programa d'elució comença amb un dissolvent no polar ( $H_x$ ) per acabar amb una mescla de dissolvents amb certa polaritat (DCM i MeOH). En total s'han recollit 4 fraccions establetes segons el temps i l'ordre d'elució dels compostos. A la fracció 1 es col·lecten els compostos menys polars com els alcans, a la segona es recullen els PAHs i les quinones, i a les fraccions 3 i 4 s'elueixen compostos polars. Per altra banda, la monitorització dels PAHs amb el detector de diòdides a 254 nm és clau per a l'ajustament inicial de les fraccions a recollir i per a la comprovació de la separació cromatogràfica al llarg del temps (Figura 4.3).



**Figura 4.3. Cromatograma representatiu de HPLC-DAD amb absorció a 254 nm on figuren els PAHs entre els minuts 10 i 20 minuts.**

En el cas dels compostos polars, la metodologia desenvolupada ha permès la seva identificació i quantificació amb només un 2.5% de la mostra d'una manera relativament ràpida, prèvia derivatització per poder ser analitzats per GC/MS. En aquest estudi s'han format els derivats sililats tractant una alíquota de 25  $\mu\text{l}$  de l'extracte sec amb els reactius sililants (25  $\mu\text{l}$  BSTFA:TMCS (99:1, v/v) i 10  $\mu\text{l}$  piridina). La mescla de reacció es deixa 1 hora a 70°C abans de l'anàlisi chromatogràfica. Cal destacar que aquest procés de derivatització permet l'anàlisi de compostos tèrmicament làbils o amb una pressió de vapor baixa i també d'altres que, encara que posseeixen les propietats físic-químiques per ser analitzats per chromatografia de gasos sense derivatització prèvia, degut a les baixes concentracions a les quals es troben a les mostres, no es poden detectar per la presència d'aquests compostos polars que donen lloc a chromatogrames amb una baixa resolució. Aquest és el cas del

## **Capítol 4: Discussió de resultats**

---

MDHJ i el HHCB, entre altres. Per això aquesta etapa de derivatització evita l'ús d'etapes addicionals de purificació per determinar els compostos no polars esmentats i, per tant, s'aconsegueix analitzar un ampli marge de compostos amb una anàlisi relativament ràpida i directa.

En el procés de validació de la metodologia es van determinar els límits de detecció i quantificació, la recuperació, la repetibilitat i la reproductibilitat del mètode analític (Taula 2 i 3 de l'article 1). Per quantificar els compostos orgànics s'ha utilitzat el mètode de patró intern fent ús de compostos anàlegs deuterats i, en cas que aquest no estigués disponible, s'utilitzà el més similar en quant a estructura i temps de retenció. Les recuperacions dels compostos obtingudes amb mostres dopades són  $62\pm6\%$  pels alcans,  $77\pm22\%$  pels PAHs i  $82\pm17\%$  pels compostos polars (àcids, Lev i quinones), i els marges dels límits de quantificació es troben entre  $0.01$  i  $0.1 \text{ ng/m}^3$  pels alcans,  $0.01$ - $0.27 \text{ ng/m}^3$  pels PAHs i quinones,  $0.06$  i  $0.6 \text{ ng/m}^3$  pel MDHJ i HHCB,  $0.32$  i  $2.8 \text{ ng/m}^3$  pels compostos polars. En general, els nivells de LOQ són més baixos per als compostos apolars o moderadament polars que en el cas dels àcids i el Lev.

La linearitat es va calcular a partir de una recta de calibratge de cinc punts tot mantenint el patró intern a  $1 \text{ ng}/\mu\text{l}$ , i va ser adequada en tots els casos ( $R^2>0.98$ ). Per a l'estudi de reproductibilitat es van mesurar les concentracions dels compostos estudiats a 4 parts iguals d'un filtre PM<sub>1</sub> en diferents dies i es calculà el RSD (%) com a paràmetre avaluator. En quasi tots els casos, el RSD (%) va ser inferior al 30 %. La repetibilitat en canvi es mesurà tot analitzant en el mateix dia tres parts iguals d'un filtre i també calculant els RSD (%). En aquest darrer cas els valors foren inferiors a 20% per a la majoria dels compostos.

Dins de programa de control de qualitat, es van analitzar tant blancs de camp com de laboratori. En el primer cas, es van recollir i analitzar filtres de quars que es van exposar durant uns minuts en els aparells de mostreigs, mentre que els blancs de laboratori incloïen l'anàlisi de filtres de quars no exposats. El control de qualitat del procés es va completar amb l'addició de patrons de recuperació i posterior evaluació de la seva recuperació, així com la absència dels compostos d'interès en els blancs de camp. En el cas que es trobessin interferències en aquests blancs, aquestes s'han utilitzat per a calcular els límits de quantificació del mètode.

Com a part de la validació, es va participar en un exercici d'interlaboratori europeu per l'anàlisi Lev i els seus isòmers organitzat per ACTRIS i dirigit per INERIS (Verlhac, 2013). Els resultats obtinguts de tots els participants en l'exercici es resumeixen a

continuació. El nostre centre s'identifica amb el codi 13347. El mètode d'extracció per PLE va donar resultats satisfactoris, tot generant una recuperació del levoglucosà deuterat en les analisis del  $72\% \pm 15$  i reproductibilitats del 31%, 7% i 4% per al blanc (filtre B), el filtre A i el filtre C, respectivament. El límit de quantificació es calculà amb la mitjana dels blancs més tres vegades la desviació estàndard, tot resultant  $2\text{ ng/cm}^2$  (expressat en funció de l'àrea de filtre extret). Aquestes dades mostren una correcta extracció i reproductibilitat del mètode analític utilitzat.

Per mostrar la qualitat dels resultats entre tots els laboratoris participants, es va utilitzar el valor Z, una estimació de l'error tenint en compte el valor assignat i mesurat i l'error mesurat total. A les Figura 4.4, Figura 4.5 i Figura 4.6 s'il·lustren les distribucions dels valors Z (*Z score* en anglès) dels filtres i del material certificat de cada laboratori participant. En aquestes gràfiques s'observen les variacions entre els laboratoris, inclosos els valors Z insatisfactoris que requereixen accions correctives. En general, els resultats són satisfactoris per la majoria dels participants ( $|Z| < 2$ ). En el nostre cas concret, els resultats es troben sempre dins del marge acceptable.

Un altre resultat a destacar en aquest exercici interlaboratori és que la tècnica instrumental utilitzada en aquesta tesi (GC/MS) és la que mostra límits de quantificació (LOQ) més baixos, tal com s'observa a la següent Taula 4.1.

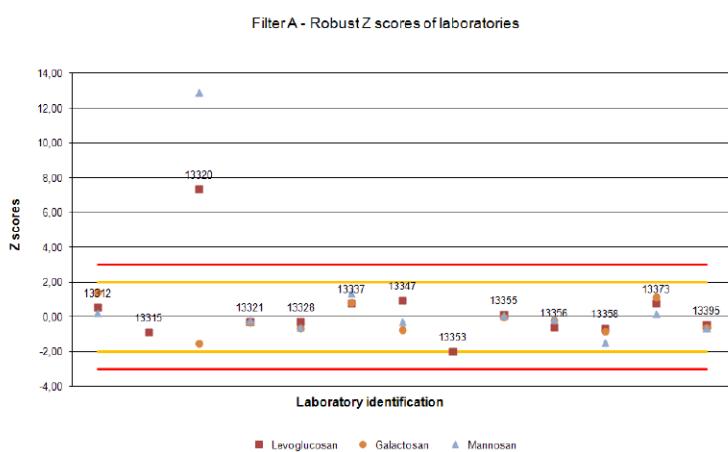
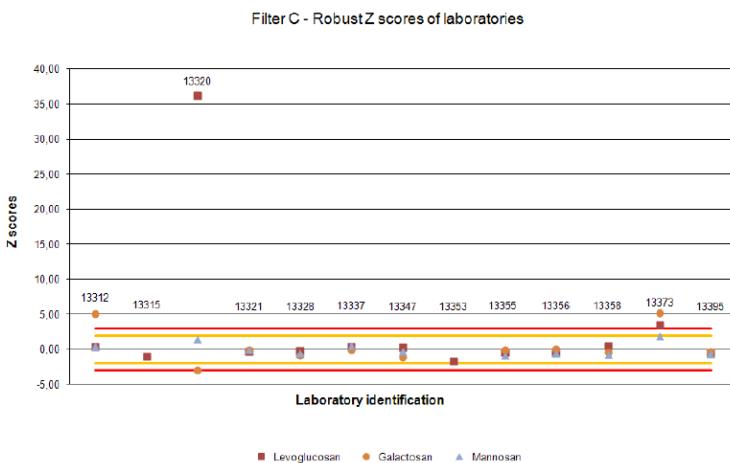
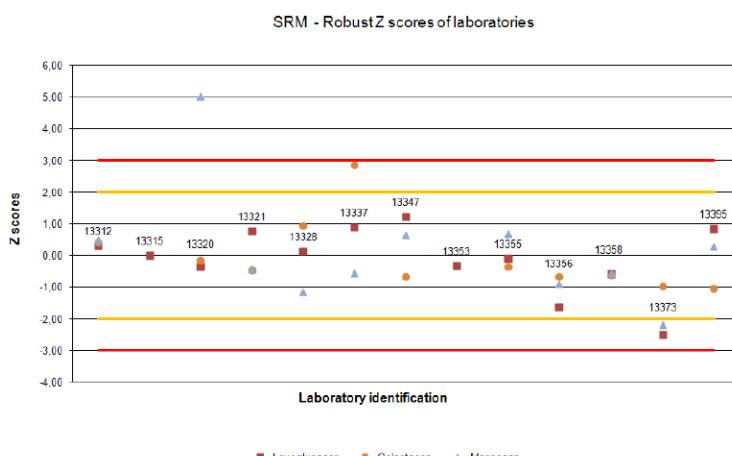


Figura 4.4. Representació de Z scores robust dels laboratoris pel filtre A.

## Capítol 4: Discussió de resultats



**Figura 4.5. Representació de Z scores robust dels laboratoris pel filtre C.**



**Figura 4.6. Representació de Z scores robust dels laboratoris pel material de referència.**

En general, tots els mètodes descrits a la taula mostren linearitats bones amb uns coeficients de regressió sempre superiors a 0.98. En quant la precisió del mètode, en general es considera globalment la repetibilitat i reproduïibilitat. Si ens centrem en les diferents famílies de compostos analitzats, s'observa que en el cas del Lev, les recuperacions dels mètodes utilitzats varien entre el 73% a Zdráhal et al. (2002) i fins al 114% de Medeiros i Simoneit (2007), essent les nostres del 88%. D'altra banda, els mètodes aplicats per Pashynska et al. (2002) i Zdráhal et al. (2002) són els que donen precisions més baixes. En general, les precisions descrites a la literatura són més baixes que les obtingudes en aquesta tesi, tot i que aquestes es poden considerar acceptables, per sota del 22%. Els límits de detecció i quantificació que obtenim en aquest estudi són similars als descrits en Cordell et al. (2014), mentre que Caseiro et

al. (2007) mostra LOQ dos vegades més alts que els obtinguts en aquesta tesi (LOQ = 1.4 ng/m<sup>3</sup>).

**Taula 4.1. Límits de quantificació segons la instrumentació analítica de cada participant.**

Laboratory	Analytical instrumentation	Limit of quantification					
		Levoglucosan		Galactosan		Mannosan	
		Filters [ng/cm <sup>2</sup> ]	SRM [mg/kg <sup>-1</sup> ]	Filters [ng/cm <sup>2</sup> ]	SRM [mg/kg <sup>-1</sup> ]	Filters [ng/cm <sup>2</sup> ]	SRM [mg/kg <sup>-1</sup> ]
13355	GC/MS	0.70	0.40	0.20	0.10	0.50	0.20
13356	GC/MS	1.00	0.10	1.00	0.10	1.00	0.10
13347	GC/MS	2.00	0.55	2.00	0.55	2.00	0.55
13321	HPLC-PAD	5.29	1.23	1.76	0.41	4.41	1.02
13315	IC-PAD	10.00	1.00	-	-	-	-
13320	TD-GC/MS	13.00	9.83	13.00	9.83	13.00	9.83
13373	GC/MS	15.00	1.00	7.00	0.60	20.00	1.50
13337	HPAEC-PAD	23.00	10.00	38.00	17.00	15.00	7.00
13358	GC/MS	28.00	0.01	28.00	0.01	28.00	0.01
13328	HPAEC-PAD	30.00	6.43	11.00	2.33	10.00	2.02
13395	HPAEC-PAD	42.00	13.00	21.00	6.00	21.00	6.00
13312	HPAEC-MS	50.00	4.20	30.00	2.50	30.00	2.50
13353	HPLC-MS	104.00	49.00	-	-	-	-

Pel que fa a les fragàncies sintètiques, Mercier et al. (2012) descriu un LOQ en l'anàlisi del HHCB inferior al trobat al mètode desenvolupat en aquesta memòria de tesi amb una recuperació similar (93 %). D'altra banda, no s'han trobat cap estudi a la literatura científica que descrigui l'anàlisi de MDHJ en mostres d'aire.

Per a les quinones s'han observat resultats diversos a la literatura amb valors de precisió entre 6 i 34% i LOQ entre 1 ng/ml i 55 ng/ml. Les recuperacions són lleugerament més altes en els treballs de Karthikeyan et al. (2006) i Clark et al. (2015) que al nostre mètode. En canvi, les precisions de Karthikeyan et al. (2006) i Lavrich i Hays (2007) són similars a les obtingudes en aquest estudi, com també els LOQ de Karthikeyan et al. (2006). Pel que fa als àcids carboxílics, el mètode publicat per a Pietrogrande i Bacco (2011) pels àcids malònic, succínic, glutàric, màlic, adípic, ftàlic, subèric i azelaic mostra recuperacions i precisions lleugerament més altes que les obtingudes en aquest treball, amb LOQ similars. Per últim, els valors de recuperació i precisió obtinguts en el cas dels n-alcans són lleugerament pitjors que els descrits per Lavrich i Hays (2007).

## Capítol 4: Discussió de resultats

**Taula 4.2. Paràmetres de validació obtinguts en diversos treballs descrits a la bibliografia.**

Analits	Mètode analític	Rec (%)	Linearitat ( $R^2$ )	Precisió (%)	LOD	LOQ	Estudi
Lev	USE-D-GC-MS	>90	0.99	< 5	-	-	Pashynska et al. (2002)
	USE-D-GC-MS	>73	>0.998	5	-	-	Zdráhal et al. (2002)
	USE-HPAEC	>80	0.99	-	-	3 ng/m <sup>3</sup>	Caseiro et al. (2007)
	USE-D-GC-MS	95-114	0.9998	8-16	130 pg/inj (ng/mL)	-	Medeiros i Simoneit (2007)
	USE-D-GC-MS	84-102	0.9997	<12	0.105 ng/m <sup>3</sup>	1.05 ng/m <sup>3</sup>	Cordell et al. (2014)
	PLE-D-GC-MS	88	0.98	<22	0.49 ng/m <sup>3</sup>	1.4 ng/m <sup>3</sup>	Fontal et al. (2015)
HHCB	TD-GC-MS	87	0.999	4	-	0.001 ng/m <sup>3</sup>	Mercier et al. (2012)
	PLE-GC-MS	>70	-	-	0.08 ng/m <sup>3</sup>	0.16 ng/m <sup>3</sup>	Fontal et al. (2016)
QUIN	TE-GC-MS	-	0.98	<34	0.16-0.23 ng	0.8-1.1 ng	Lavrich i Hays (2007)
	PLE-FR-GC-MS	>50	0.98	<27	0.001 ng/m <sup>3</sup>	0.04 ng/m <sup>3</sup>	Fontal et al. (2015)
PAH	MAE-GC-MS	85-108	>0.99	< 25	0.001-0.15 ng/m <sup>3</sup>	0.02-0.301 ng/m <sup>3</sup>	Karthikeyan et al. (2006)
	TE-GC-MS	-	>0.98	< 29	0.004-0.33 ng	0.1-0.2 ng	Lavrich i Hays (2007)
	PLE-GC-MS	90-92	>0.98	<9	0.005-0.01 ppm	-	Clark et al. (2015)
	PLE-FR-GC-MS	>78	0.98	<29	<0.13 ng/m <sup>3</sup>	<0.27 ng/m <sup>3</sup>	Fontal et al. (2015)
Àcids	D-GC-MS	92-101	0.99	<15	-	0.8-2.4 ng/m <sup>3</sup>	Pietrogrande i Bacco (2011)
	PLE-GC-MS	>76	0.98	<35	<0.74 ng/m <sup>3</sup>	<2.8 ng/m <sup>3</sup>	Fontal et al. (2015)
Alcans	TE-GC-MS	-	>0.98	<18	0.11 ng	0.72 ng	Lavrich i Hays (2007)
	PLE-GC-MS	71-74	>0.98	<15	0.5-0.8 ppm	-	Clark et al. (2015)
	PLE-FR-GC-MS	<52	0.98	<28	<0.11 ng/m <sup>3</sup>	<0.29 ng/m <sup>3</sup>	Fontal et al. (2015)

## 4.2 Determinació de compostos orgànics en aerosol urbà

### 4.2.1 Levoglucosà i altres traçadors de crema de biomassa

Dins el terme combustió de biomassa s'inclouen tots aquells processos que representen la crema de matèria orgànica d'origen vegetal o animal. Això inclou diverses fonts, tant interiors (calefaccions residencials, elaboració i cuinat d'aliments i

altres) com exteriors (tractament de residus, cremes relacionades amb l'agricultura i incendis). Aquests processos comporten contribucions importants a la contaminació atmosfèrica tant a escala regional com global. Les emissions d'aquest tipus de combustió s'han estudiat mitjançant l'ús de compostos orgànics directament relacionats amb la crema de fusta. Alguns dels traçadors més estudiats a nivell molecular en el material particulat són el Lev, Man, Gal i DHA. La composició química de l'aerosol orgànic de la combustió de biomassa (BBOA) depèn de diversos factors com ara, el tipus de fusta o biomassa, les condicions en que es produeix la combustió, les condicions atmosfèriques i el potencial oxidatiu de l'atmosfera. Els factors d'emissions que resulten d'aquests compostos són diferents per cada tipus de font i es poden utilitzar per avaluar les aportacions de diferents orígens de partícules en una determinada regió (Engling et al., 2006; Fine et al., 2004a).

Un dels traçadors més utilitzat actualment és el Lev (Schkolnik i Rudich, 2005). Degut a l'estabilitat que té a l'atmosfera, l'especificitat de la font i la seva formació a altes temperatures, aquest compost es considera com a un bon indicador general de la presència de crema de biomassa, concretament en la fracció fina dels aerosols (van Drooge i Grimalt, 2015) i s'utilitza amb aquesta finalitat.

Tot i que el Lev és relativament estable a l'atmosfera, s'han descrit processos de degradació d'aquest compost afavorits sobretot per les temperatures altes, la concentració elevada de radicals hidroxil (OH) i la humitat relativa (RH) alta (Hennigan et al., 2010; Hoffmann et al., 2010). Aquestes condicions són típiques de l'estiu, però les concentracions elevades de Lev que es generen durant un episodi de crema de biomassa, fan que aquest compost es pugui detectar en l'aerosol atmosfèric en un període de temps curt. Això va permetre estudiar l'impacte d'un incendi forestal en la ciutat de Barcelona que va tenir lloc durant l'estiu del 2012 a la comarca de l'Alt Empordà. Cal destacar que aquest estudi és un dels pocs treballs en els que s'han pogut observar i investigar les emissions procedents d'un incendi transportades a llarga distància.

L'incendi es va originar el 22 de juliol de 2012 i va arrasar una àrea unes 14000 ha. El dia 23 de juliol es podia detectar l'olor a fusta cremada a la ciutat de Barcelona, situada a 120 km al sud-oest del punt de l'incendi, amb una visibilitat reduïda pel fum. Finalment l'incendi fou controlat oficialment el 25 de juliol i extingit el 30 de juliol. L'estudi de les trajectòries de les masses d'aire durant les hores posteriors a l'inici de

l'incendi (Figura 1 del article 4) i la mesura dels filtres PM<sub>1</sub> entre els dies 19 i 24 de juliol (Figura 1 del article 4) van evidenciar el pas del fum per la ciutat de Barcelona.

La concentració del Lev va augmentar pràcticament dos ordres de magnitud durant el dia de màxima influència de les emissions provinents de l'incendi respecte als dies anteriors i posteriors, així com la dels seus isòmers i el DHA. A més, els nivells de Lev detectats superaven en un ordre de magnitud els nivells mesurats a l'hivern en la ciutat de Barcelona, que són substancialment més alts que a l'estiu (Figura 3 dels article 4) (Popovicheva et al., 2014). L'episodi només es va detectar en el filtre del 23 de juliol de 08:00 a 20:00, però encara que l'impacte va ser evident només durant un període d'hores, la seva influència en la qualitat del aire de Barcelona va ser considerable.

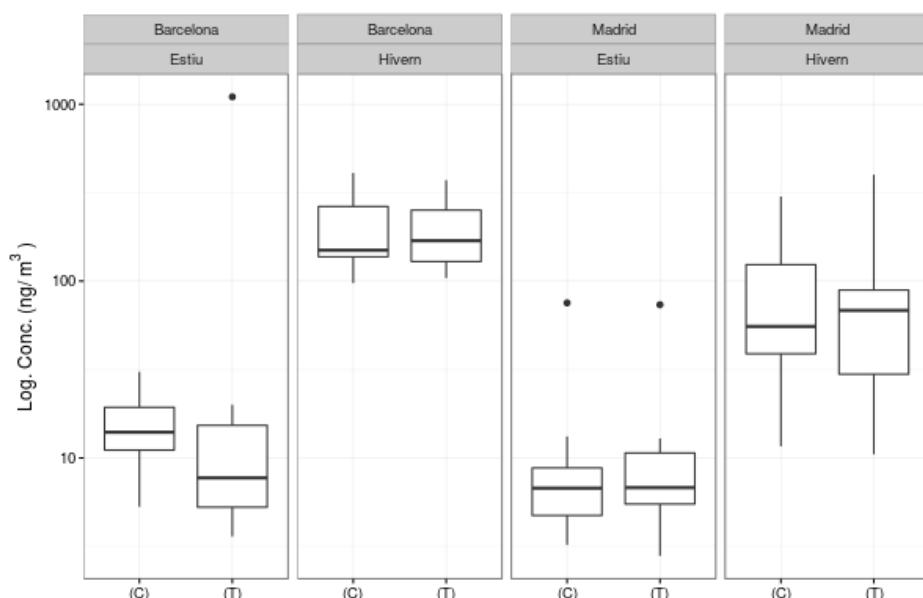
Les relacions entre el Lev i els seu isòmers, Man i Gal, s'han utilitzar per diferenciar el tipus de fusta cremada, conífera envers fusta de fulla caduca. La relació Lev/Man el dia de l'incendi és de 4.1, similar a les dades de Popovicheva et al. (2014) mesurades durant un incendi forestal en les proximitats de Moscou. Els valors d'aquesta relació i la de Lev/(Man + Gal) s'assemblen als valors publicats per la combustió d'agulles de pi i fustes toves (Alves et al., 2010). En aquest treball, la caracterització química es va complementar amb altres tècniques com l'estratificació de l'aerosol en l'atmosfera per lidar i l'aplicació d'un model (FLEXPART) que simula l'episodi de l'incendi, realitzats per altres grups d'investigació i que es descriuen extensament a l'article 4.

Per altra banda, també es va detectar un augment dels PAH de pes molecular alt associats a les partícules que es va relacionar amb l'incendi, ja que les concentracions dels hopans (indicadors de trànsit) no variaven significativament el 23 de juliol en comparació amb els altres dies de mostreig. D'altra banda, els nivells de reté, un PAH metilat utilitzat també com a marcador de crema de fusta de pi, van mostrar un increment més acusat que la resta de PAHs.

Els alcans i els àcids carboxílics de cadena llarga també van incrementar les seves concentracions entre 5 i 10 vegades després de l'incendi. Aquest compostos formen part de les ceras de plantes superiors, pel que el seu augment estaria relacionat amb un increment de la volatilització per les temperatures elevades.

També es va observar un increment dels nivells d'àcids dicarboxílics, en concret la concentració de l'àcid ftàlic augmenta unes 10 vegades. Igualment, altres compostos relacionats amb els núvols de fum provinents de la crema de biomassa com són el DHA, l'àcid vanílic, l'àcid siringic i el xilitol, també van augmentar de concentració de la mateixa manera (Figura 3 del article 4).

A banda d'aquest episodi, s'ha plantejat l'anàlisi dels traçadors de combustió de biomassa a les mostres de PM<sub>1</sub> durant tot l'any. L'anàlisi de les mostres agafades ha confirmat la presència del Lev, Man, Gal i DHA a totes les mostres (n=90) de Madrid i Barcelona, essent el Lev el compost majoritari, amb una contribució del 80% del total de AS (Lev, Man i Gal). L'anàlisi de les dades quantitatives indica que la font principal dels traçadors de combustió de biomassa és regional, ja que s'observa una homogeneïtat vertical (nivell de carrer i terrat similar) de les concentracions en ambdues ciutats (Figura 4.7). A la Figura 4.7 també es mostra l'estacionalitat de les concentracions del Lev tant a Madrid com a Barcelona, amb nivells més alts a l'hivern, entre un i dos ordres de magnitud superiors, que a l'estiu.

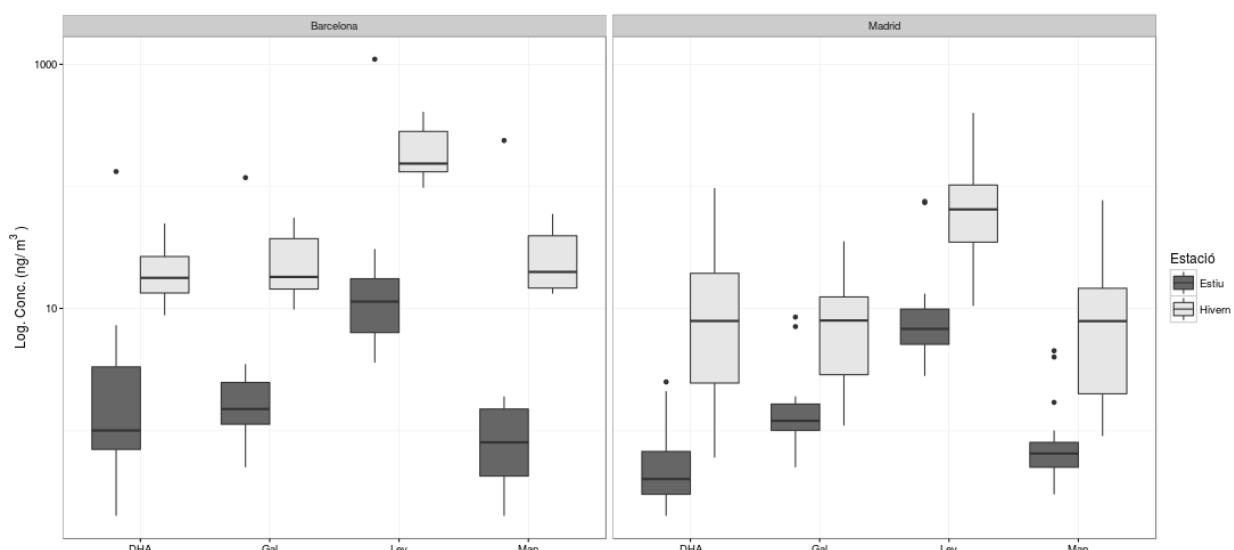


**Figura 4.7. Box plot de les concentracions de levoglucosà a nivell de carrer i en altura a ambdues ciutats a l'estiu i a la tardor-hivern (C) = carrer i (T) = terrat.**

La forta tendència estacional dels nivells del Lev i els seus isòmers és consistent amb l'augment dels processos de combustió de biomassa a les èpoques fredes de l'any per l'ús de les calefaccions domèstiques i la crema de restes de residus de vegetació de parcs, jardins i camps de conreu (autorització de cremes de l'octubre al març). A més, durant l'estiu els processos d'oxidació d'aquests compostos vénen afavorits per les temperatures elevades i concentracions altes de radicals a l'atmosfera (Hennigan et al., 2010; Hoffmann et al., 2010).

## Capítol 4: Discussió de resultats

D'altra banda, les concentracions a Barcelona, tant a les mostres d'hivern com d'estiu, són més altes que les mesurades a Madrid i s'observa una variabilitat menor. Aquestes diferències entre les ciutats estudiades es poden relacionar amb la seva situació geogràfica i a les dates dels mostreigs. Les fonts regionals són les responsables principals de la presència d'aquests compostos a l'atmosfera urbana. El règim diari de brises característic de Barcelona, amb vents provinents de l'interior durant la tarda i la nit, pot incrementar la influència d'aquestes fonts regionals respecte a Madrid. En quant a la major variabilitat en les dades observada a Madrid, cal indicar que, almenys en el cas de les mostres d'hivern, aquestes corresponen a les mitjanes dels mostregis realitzats als mesos d'octubre, febrer i març, mentre que les dades a Barcelona corresponen al mes de desembre, just en un període assolellat i de calma.



**Figura 4.8. Box plot dels nivells del Gal, Man, Lev i DHA observats a Barcelona i Madrid a l'estiu i a l'hivern.**

A Madrid s'estableix la diferència més gran en quant a nivells de Lev, 8 ng/m<sup>3</sup> del 25 al 30 d'agost versus 178 ng/m<sup>3</sup> del 19-24 de febrer, tot i que les retrotrajectòries de les masses d'aire indiquen un origen semblant en els dos períodes. Per altra banda, a l'octubre, retrotrajectòries de masses d'aire oposades donen nivells d'aquests compostos similars. Aquesta informació suggereix que a l'hivern els nivells d'aquests compostos s'incrementen per l'augment d'emissions de crema de biomassa amb poca influència de l'origen i recorregut de les masses d'aire. En canvi a l'estiu, les concentracions dels traçadors de BBOA estan més influenciades per episodis puntuals de combustió de biomassa i el moviment de les masses d'aire.

S'han trobat correlacions estadísticament significatives ( $0.89 < R^2 < 0.98$ ) entre els diferents traçadors de combustió de biomassa estudiats, tant a Barcelona com a Madrid. Això indica un origen comú de tots ells (Figura 2 dels article 3). Els coeficients de determinació més baixos corresponen a les correlacions del Lev amb el DHA ( $R^2=0.89-0.91$ ), d'acord amb la seva especificitat com a marcador de combustió de fusta de coníferes. Aquest compost també és l'únic que mostra diferències significatives entre els nivells mesurats al carrer i al terrat, concretament a l'estiu a Barcelona les concentracions al carrer Balmes són d'uns  $3 \text{ ng/m}^3$ , més alts que l' $1 \text{ ng/m}^3$  que es troba a Madrid i a Barcelona a nivell de terrat (Taula 1 del article 3). Aquest resultat és coherent amb la presència d'una font local de DHA durant l'estiu a Barcelona.

La relació Lev/(Man+Gal) mostra resultats similars a nivell de carrer i en altura a les dues estacions, tant a Madrid com a Barcelona (Taula 1 i Figura 3 del article 3). Això confirma l'origen comú d'aquests compostos relacionat amb fonts regionals. D'altra banda, els valors obtinguts entre 4 i 5 són similars als publicats per a la combustió de arbusts i fusta de coníferes que se mostren a la Taula 4.3 (Alves et al., 2010; Reche et al., 2012b). La relació que es troba a Barcelona durant l'estiu és propera a la relació trobada en l'incendi el 2010 (Vicente et al. (2013). La relació Lev/Man mostra major variabilitat que l'anterior amb valors més baixos en les mostres d'estiu a Barcelona, similars als publicats per a la combustió de coníferes, mentre que els valors a l'hivern o a Madrid correspondrien a una mescla de fonts de combustió de diferent tipus de fusta. Pel que fa a la estabilitat atmosfèrica dels compostos, les relacions similars observades entre estacions suggereixen que els processos d'oxidació no són importants i les fluctuacions esdevenen pels canvis en les fonts d'emissions i la mescla atmosfèrica.

Finalment la relació Lev/DHA mostra variacions més importants que les anteriors (Taula 1 i Figura 3 del article 3). Aquesta relació és més baixa a nivell de carrer a Barcelona durant l'estiu, mentre que als altres llocs la relació fluctua entre 15 i 18. A l'hivern, la relació del Lev/DHA mostra una mitjana de 10 per als dos entorns urbans sense diferències en funció de l'altitud del punt de mostreig. Així, els resultats obtinguts a nivell de carrer a Barcelona en l'època càlida suggereixen una font addicional de DHA no relacionada amb la del Lev i d'origen local, ja que els valors són molt diferents als trobats en altura.

## Capítol 4: Discussió de resultats

**Taula 4.3. Valors de les relacions del levoglucosà amb els seus isòmers a diferents fonts de combustió de biomassa i les mostres analitzades en aquest estudi.**

Tipus de biomassa	Mida de partícula	Lev/Man	Lev/(Man+Gal)	Estudi
Arbusts	PM <sub>2.5</sub>	6.3	4.7	Alves et al. (2010)
	PM <sub>2.5-10</sub>	5.6	3.9	Alves et al. (2010)
	TSP	1.4-2.2	3.7-4.8	Wang et al. (2009)
Fusta dura	PM <sub>2.5</sub>	13-24	104-14.2	Fine et al. (2004b)
	PM <sub>2.5</sub>	13.8-52.3	4.5-39.3	Engling et al. (2006)
	PM <sub>10</sub>	14.5-14.6	8.5-9.9	Schmidl et al. (2008)
	TSP	4.9-17.3	5.9-20.5	Wang et al. (2009)
Fusta coníferes	PM <sub>2.5</sub>	6.9-6.7	2.9-5.0	Fine et al. (2004b)
	PM <sub>2.5</sub>	2.6-5.0	2.4-2.8	Engling et al. (2006)
	PM <sub>10</sub>	3.6-3.9	1.8-2.8	Schmidl et al. (2008)
Herba	TSP	2.0-33.3	1.7-9.5	Oros et al. (2006)
	PM <sub>2.5</sub>	108-202	54.2-66.1	Engling et al. (2006)
Fullaraca i matèria orgànica sòl bosc	PM <sub>2.5</sub>	2.4	1.2	Engling et al. (2006)
Fusta pi carbonitzada	-	2.5	2.0	Otto et al. (2006)
Pinya pi carbonitzada	-	0.3	0.2	Otto et al. (2006)
Fulles de pi	PM <sub>2.5</sub>	3.7-6.5	2.3-3.8	Engling et al. (2006)
Madrid estiu	PM <sub>1</sub>	11.2-11.6	3.9-4.0	Aquest estudi
Madrid hivern	PM <sub>1</sub>	10.7-10.9	4.8-4.9	
Barcelona estiu	PM <sub>1</sub>	14.4-14.9	4.5-5.3	
Barcelona hivern	PM <sub>1</sub>	7.4-8.3	4.0-4.1	

Tal com s'ha esmentat abans, el 23 de juliol es va poder observar l'impacte directe a la ciutat de Barcelona d'un incendi forestal, les mostres agafades durant aquest període mostraven valors de la relació Lev/DHA baixos, al voltant de 8 que eren semblants als trobats a l'hivern. Això indica que, tant en el cas de l'incendi com durant l'hivern, la fusta cremada és majoritàriament de coníferes. Per altra part, els valors d'aquesta relació publicats a altres treballs es troben en un marge inferior (Vicente et al., 2013), entre 0.7 i 5.5. Aquests diferències en les relacions Lev/DHA es podrien explicar per una major degradació del DHA en comparació amb els sucres anhidres que augmentaria el valor de la relació. Això, a més de la correlació moderadament negativa del Lev/DHA versus les concentracions log-DHA a Barcelona a nivell de terrat i a Madrid als dos punts, indica una eliminació més ràpida del DHA en l'aire ambient que el Lev. Per tant, el DHA no seria adient per l'estudi de les contribucions de les fonts de crema de biomassa.

Finalment s'ha estudiat la relació entre la concentració de Lev i la concentració de partícules PM<sub>1</sub> i PM<sub>10</sub> mesurades en aquest últim cas a nivell de carrer (Taula 1 del

article 3). En general, els valors d'aquestes relacions a l'hivern són un ordre de magnitud més alts que a l'estiu en ambdues ciutats, sense diferències significatives entre les mostres agafades al carrer i al terrat. Aquests resultats posen de manifest l'increment de les concentracions de Lev a l'hivern i el seu caràcter regional. Aquest origen regional es pot observar clarament tot comparant els valors de la relació Lev/PM<sub>1</sub> a Barcelona a l'hivern entre el dia i la nit. Com s'ha esmentat abans, Barcelona es troba sotmesa a un regim de brises, afavorides per les condicions anticiclòniques. Així, durant el dia, la brisa marina representa una entrada d'aire del mar a la ciutat que dilueix i impedeix les aportacions regionals. Pel contrari, durant la nit els vents bufen majoritàriament del interior cap a la ciutat. Això es reflecteix en valors de la relació Lev/PM més alts durant la nit que durant el dia, tal i com s'observa a la Figura 4 del article 3. Aquest fenomen és coherent amb observacions d'estudis previs (Reche et al., 2012b; Alier et al., 2013). D'altra banda, el fet que l'increment de Lev no sigui paral·lel a l'increment de PM indica que les aportacions regionals no representen una contribució significativa d'aerosols a l'atmosfera de les ciutats estudiades.

A la bibliografia es poden trobar diversos treballs publicats que determinen els nivells del Lev en aerosol atmosfèric. A la Taula 4.4 es mostra un recull de nivells i les referències dels articles que mesuren el Lev en zones rurals, suburbanes i urbanes de diferents països, tant en períodes d'hivern com d'estiu. En general, s'observen les mateixes tendències que hem trobat en aquest estudi, es a dir, els nivells de Lev són més alts a l'hivern que durant l'estiu, fins i tot en zones remotes allunyades dels focus de contaminació. Igualment es troben nivells molts alts en mostres d'estiu afectades per incendis forestals en la regió, com en el cas de l'estudi realitzat per Fraser i Lakshmanan (2000), on es els nivells superen els 200 ng/m<sup>3</sup> a la ciutat de Houston i Dallas durant els dies sota la influència del fum provinent d'un incendi proper.

## Capítol 4: Discussió de resultats

**Taula 4.4. Concentracions de levoglucosà ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) i de la suma d'anhidrosacàrids ( $\Sigma\text{AS}$  és la suma de levoglucosà, mannosà i galactosà) en diferents estudis<sup>1</sup>: H=hivern de l'octubre al març; E=estiu de l'abril al setembre; <sup>2</sup>: A=Alemanya, A=Austria, B=Bèlgica, CA=Canada, CH=Xina, D=Dinamarca, ES=Espanya, EU=Estats Units, F=Finlandia, FR=França, G=Grècia, H=Hongria, N=Noruega, PB=Països Baixos, P=Portugal, RT=República Txeca, RU=Regne Unit, Sue=Suecia, S=Suïssa) adaptat de Szidat et al. (2009) i Reche et al. (2012b).**

Lev (Època) <sup>1</sup> [ $\text{ng}/\text{m}^3$ ]	$\Sigma\text{AS}$ (Època) <sup>1</sup> [ $\text{ng}/\text{m}^3$ ]	Mida	Categoría	Lloc <sup>2</sup>	Estudi
500 (E)	-	PM <sub>10</sub>	Urbà	Dallas (EU)	Fraser i Lakshmanan (2000)
200 (E)		PM <sub>10</sub>	Urbà	Houston (EU)	
477 (H)	56.2 (H)	PM <sub>10</sub>	Urbà de fons	Gant (B)	Zdráhal et al. (2002)
19.4 (E)	24.8 (E)				
420 (H)	-	PM <sub>10</sub>	Urbà de fons	Gant (B)	Pashynska et al. (2002)
19.1 (E)					
166 (H)	211(H)	PM <sub>10</sub>	Urbà de fons	Oslo (N)	Yttri et al. (2005)
407 (H)	526 (H)	PM <sub>10</sub>	Urbà de fons	Elverum (N)	
-	360 (H)	PM <sub>2.5</sub>	Urbà de fons	Amsterdam (PB)	Sillanpää et al. (2005)
-	45 (E)	PM <sub>2.5</sub>	Urbà	Atenes (G)	
-	60 (E)	PM <sub>2.5</sub>	Urbà	Barcelona (ES)	
896.6 (H)	-	PM <sub>10</sub>	Urbà de fons	Lycksäle (Carbone et al.)	Hedberg et al. (2006)
14.4 (E)	-	PM <sub>2.5</sub>	Urbà	Fraser Valley (CA)	Leithead et al. (2006)
620 (H)	-	PM <sub>10</sub>	Urbà de fons	Zurich (S)	Szidat et al. (2006)
70 (E)					
170 (H)	-	PM <sub>10</sub>	Urbà	Oporto (P)	Oliveira et al. (2007)
25 (E)					
110 (H)	-	PM <sub>10</sub>	Urbà	Copenhaguen (D)	
60 (E)					
8.5 (H)	-	PM <sub>2.5</sub>	Marítim remot	Azores (P)	Puxbaum et al. (2007)
2.3 (E)					
957 (H)	-	PM <sub>2.5</sub>	Rural	Aveiro (P)	
76.3 (E)					
21.6 (H)	-	PM <sub>2.5</sub>	Remot continental	Puy de Dome (FR)	
11.4 (E)					
32 (H)	-	PM <sub>2.5</sub>	Rural	Schauinsland (D)	
16.9 (E)					
9.9 (H)	-	PM <sub>2.5</sub>	Remot continental	Sonnblick (A)	
5.5 (E)					
576 (H)	-	PM <sub>2.5</sub>	Rural	K-puszta (H)	
66.3 (E)					
190 (H)	-	PM <sub>2.5</sub>	Urbà	Hong Kong (CH)	Wan i Jian (2007)
35.2 (E)					
168±89 (H)	-	PM <sub>2.5</sub>	Urbà de fons	Vindinge (D)	Glasius et al. (2008)
313±237 (H)	-	PM <sub>2.5</sub>	Residencial		
58 (E)		PM <sub>2.5</sub>	Rural	Aveiro (P)	Pio et al. (2008)
-	230 (H)	PM <sub>2.5</sub>	Urbà de fons	Duisburg (A)	Saarikoski et al. (2008)
-	80 (H-E)	PM <sub>2.5</sub>	Urbà de fons	Hèlsinki (F)	

-	1320 (H)	PM <sub>2.5</sub>	Urbà de fons	Praga (RT)	
310 (H)	410 (H)	PM <sub>1</sub>	Urbà	Zurich (S)	Sandradewi et al. (2008)
230 (H)	-	PM <sub>10</sub>	Urbà	Viena (A)	Caseiro et al. (2009)
30 (E)					
740 (H)	-	PM <sub>10</sub>	Urbà	Graz (A)	
90 (E)					
300 (H)	-	PM <sub>10</sub>	Urbà	Salzburg (A)	
50 (E)					
62±30 (H)	90±50 (H)	PM <sub>2.5</sub>	Urbà de fons	Göteborg (Carbone et al.)	Szidat et al. (2009)
17±11 (E)					
35±20 (H)	-	PM <sub>10</sub>	Rural	Råö (Carbone et al.)	
806 (H)	-	PM <sub>10</sub>	Regional	Dettenhausen (A)	Bari et al. (2010)
422±165 (H)	-	PM <sub>1</sub>	Urbà de fons	Slapanice (RT)	Křúmal et al. (2010)
34.2±13.8 (E)					
220±81.7 (H)	-	PM <sub>1</sub>	Urbà	Brno (RT)	
27.3±17.2 (E)					
150 (E)	-	PM <sub>1</sub>	Urbà	Helsinki (F)	Saarnio et al. (2010)
60 (H)	70 (H)	PM <sub>2.5</sub>	Urbà	Barcelona (ES)	Reche et al. (2012b)
5.3±5.8 (H)	-	PM <sub>1</sub>	Urbà	Barcelona (ES)	Alier et al. (2013)
92±51.6 (H)	-	PM <sub>2.5</sub>	Rural	Harwell (RU)	(Crilley et al., 2015)
77.6±35.9 (H)	-	PM <sub>2.5</sub>	Urbà de fons	Londres (RU)	
69.7±62.7 (H)	-	PM <sub>10</sub>	Rural	Detling (RU)	
92±93 (H)	114±117 (H)	PM <sub>1</sub>	Urbà	Madrid (ES)	Aquest estudi
12±17 (E)	14±20 (E)				
207±111 (H)	262±143 (H)	PM <sub>1</sub>	Urbà	Barcelona (ES)	
62±232 (E)	81±307 (E)				

#### 4.2.2 Compostos relacionats amb el trànsit

A l'aerosol urbà s'han trobat compostos orgànics relacionats directament amb el trànsit, com els PAHs, els hopans, els alcans i les quinones. Entre els PAHs estudiats, els trobats en concentracions més elevades a les partícules són els benzofluorantens (isòmers b, j i k), benzo[e]pirè (B[e]p), B[a]p, indè[1,2,3-cd]pirè (Ip) i el B[ghi]p. Dins de la família dels hopans, destaquen el 17(H) $\alpha$ -21(H) $\beta$ -hopà i el 17(H) $\alpha$ -21(H) $\beta$ -29-norhopà; en relació a les quinones, s'han trobat i quantificat la 9F i la 910A. Finalment s'han identificat i quantificat tots els alcans entre 22 i 33 àtoms de carboni.

Pel que fa la distribució vertical de les seves concentracions, en tots els casos els nivells són més alts al carrer que al terrat a les dues ciutats, tot suggerint que aquests compostos provenen fonamentalment de fonts locals d'emissions primàries. En calcular la relació del sumatori de PAH al carrer i al terrat, s'observa un valor de 3 a Barcelona i 1.3 a Madrid. Aquesta diferència entre les ciutats pot ser explicada per les

## **Capítol 4: Discussió de resultats**

---

característiques dels dos punts de mostreig a nivell de carrer de cadascuna d'elles. Mentre que a Madrid aquest punt es troba en una zona oberta al costat de dos carrers molt transitats i del Parc del Retiro, a Barcelona es troba en un carrer on hi ha edificis alts a les dues bandes, tot dificultant la dispersió dels contaminants emesos pel trànsit. En el cas dels hopans, també s'observa aquesta diferència entre la relació carrer/terrat a Madrid (1.5) i a Barcelona (3), mentre que la relació de concentracions en el cas de les quinones és similar en tots dos llocs, entre 1.4 i 1.5. Aquest resultat suggerix que, a banda de les emissions directes d'aquests compostos, n'hi ha una part que provenen de la transformació dels PAHs en l'atmosfera.

S'ha observat una tendència estacional en la concentració de PAH en ambdues ciutats, essent les concentracions de l'hivern-tardor unes quatre vegades superiors a les de l'estiu. Les quinones també mostren el mateix comportament amb diferències menys acusades (Annex 1), entre 2 i 4 vegades a Madrid i Barcelona, respectivament. Aquesta tendència estacional pot ser deguda tant a factors meteorològics com a l'augment de les fonts d'emissions a l'hivern relacionades amb les calefaccions domèstiques. Entre els factors meteorològics destaquen les temperatures baixes, una capa de mescla de l'atmosfera inferior i la fotodegradació menor d'aquests compostos sota condicions de radiació solar baixa. Altres estudis han descrit resultats semblants amb valors més alts a les èpoques fredes que durant les càlides, com per exemple l'estudi de Choi et al. (2012) a Incheon, Corea (nivells de PAHs de 21.36 i 2.6 ng/m<sup>3</sup> a l'hivern i a l'estiu respectivament; concentracions de quinones més altes a l'hivern, 1.32 ng/m<sup>3</sup> de la 910A i 0.67 ng/m<sup>3</sup> de la 9F) o a Milà on a l'hivern la concentració dels PAHs és 34.6±6.9 ng/m<sup>3</sup> i a l'estiu 1.2±0.3 ng/m<sup>3</sup> (Perrone et al., 2012).

El benzo[*b*]fluorantè i B[ghi]p són els PAHs més abundants a les zones d'estudi, d'acord amb els resultats obtinguts per altres autors (Ladji et al., 2009). Tradicionalment, les relacions entre PAH isòmers s'han utilitzat com a eina per distingir entre les fonts de contaminació per PAHs en una determinada àrea. En aquest estudi, la relació Ip/(Ip+B[ghi]p) mostra valors típics de les emissions de benzina i dièsel a l'estiu, entre 0.2 i 0.3, tot indicant que el trànsit és la principal font dels PAHs en aquesta època. En canvi, aquesta relació augmenta a 0.4 a l'hivern, probablement per la presència d'altres fonts d'emissió addicionals com la combustió de biomassa. Altres publicacions han descrit l'ús d'aquesta relació en zones urbanes, per exemple la relació Ip/(Ip+B[ghi]p) dona un valor de 0.31 en una zona congestionada pel trànsit (Ladji et al., 2009) que és similar a la trobada en aquest estudi. D'altra banda a Brno (República Txeca) aquesta relació a l'hivern és de 0.62 i a l'estiu 0.51, aquests valors

alts són coherents amb emissions de vehicles dièsel i crema de fusta (Křúmal et al., 2013).

La relació  $B[a]p/(B[a]p+B[e]p)$  mostra uns valors similars de 0.3 a les dues ciutats durant l'estiu. A l'hivern, aquesta relació augmenta fins a 0.45. Aquest increment podria reflectir un canvi en les fonts d'emissió, perquè a l'hivern la combustió de biomassa és una font important, com ja indicava la relació  $Ip/(Ip+B[ghi]p)$ . Tanmateix, el  $B[a]p$  es degrada fotoquímicament en major extensió que el  $B[e]p$ , i això pot donar lloc a un increment d'aquesta relació a l'hivern en comparació amb l'estiu. Les similituds entre els valors d'aquesta relació en les mostres agafades durant el dia i la nit indicarien que l'augment de la relació és bàsicament conseqüència d'un canvi en les emissions.

El valor límit legislat de  $B[a]p$  en l'aire ambient per la directiva europea 2004/107/EC (Reial Decret 102/2011 del 28 de gener) és de  $1 \text{ ng}/\text{m}^3$  en  $\text{PM}_{10}$ . La mitjana del nivells a Barcelona durant l'hivern és  $0.7 \text{ ng}/\text{m}^3$ , proper al valor límit, en canvi a Madrid en la mateixa època és de  $0.3 \text{ ng}/\text{m}^3$ . Aquestes concentracions són similars a les mesurades en les xarxes de vigilància de la contaminació atmosfèrica dels governs locals i a altres estudis realitzats a les mateixes ubicacions (Alier et al., 2013; Mirante et al., 2013; van Drooge i Grimalt, 2015), així com en altres zones de la EU, per exemple a la República Txeca (Křúmal et al., 2013). Al contrari, a Àsia s'observen nivells molt alts que comporten problemes greus de salut pública, així a Baoji (Xina) la concentració de  $B[a]p$  i  $B[ghi]p$  és de 11 i  $15 \text{ ng}/\text{m}^3$  (Wang et al., 2009).

Un altre grup de compostos relacionats amb les emissions del trànsit són els hopans. En aquesta tesi s'ha mesurat el  $17(\text{H})\alpha$ - $21(\text{H})\beta$ -hopà i el  $17(\text{H})\alpha$ - $21(\text{H})\beta$ -29-norhopà, que mostren una bona correlació entre ells en la totalitat de les mostres ( $R^2=0.95$ ). Aquesta correlació confirma el seu origen comú. El  $17(\text{H})\alpha$ - $21(\text{H})\beta$ -29-norhopà mostra concentracions 1.3 vegades més grans que el  $17(\text{H})\alpha$ - $21(\text{H})\beta$ -hopà. Les concentracions d'hopans observades a Madrid i Barcelona es troben en el mateix marge que les descrites a altres zones semblants d'Europa (Alier et al., 2013; Křúmal et al., 2013; van Drooge i Grimalt, 2015), però són inferiors a les trobades a Àsia (Wang et al., 2009), tal com s'ha esmentat també en el cas dels PAHs. D'altra banda, aquests compostos mostren concentracions similars a Madrid durant les èpoques fredes i càlides, mentre que a Barcelona les concentracions a l'hivern són 1.6 vegades més altes que a l'estiu. L'estudi de Choi et al. (2012) també mostra nivells d'hopans a Corea lleugerament superiors a l'hivern comparat amb l'estiu. Aquest comportament

## Capítol 4: Discussió de resultats

estacional contrari als PAHs indica que, tot i que ambdues famílies de contaminants estan relacionades amb el trànsit, la font és diferent, per un costat els hopans són majoritàriament constituents d'olis lubricants en el motor d'un vehicle mentre que els PAHs s'originen durant la combustió incompleta dels combustibles fòssils, ja sigui relacionada amb el trànsit o amb qualsevol altre procés de combustió.

Tal com s'ha esmentat abans, s'ha mesurat la concentració dels *n*-alcans entre 22 i 33 àtoms de carboni al PM<sub>1</sub> de Barcelona i Madrid (Figura 4.9 i Annex 1). A Barcelona, les concentracions dels *n*-alcans al PM<sub>1</sub> són més grans a l'hivern que a l'estiu, mentre que a Madrid no s'observen diferències significatives entre estacions. Aquesta tendència estacional detectada a Barcelona també s'ha descrit a van Drooge i Grimalt (2015), Choi et al. (2012) i Perrone et al. (2012), i podria ser deguda a l'increment de les fonts d'emissió o a una major volatilització o fotoxidació dels compostos en condicions de temperatures altes. Com en el cas dels altres compostos, les concentracions al carrer són més altes que al terrat i aquestes diferències verticals són més acusades a Barcelona que a Madrid. Això és coherent amb la presència de fonts locals amb un impacte major en el punt de mostreig de Barcelona.

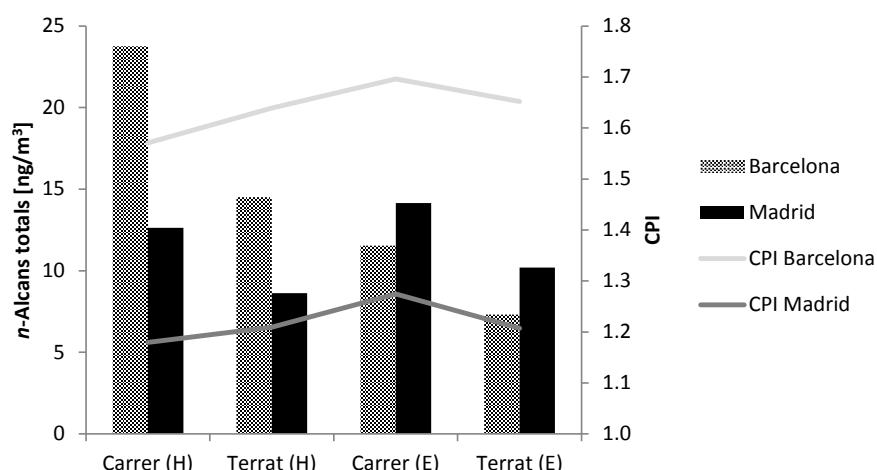
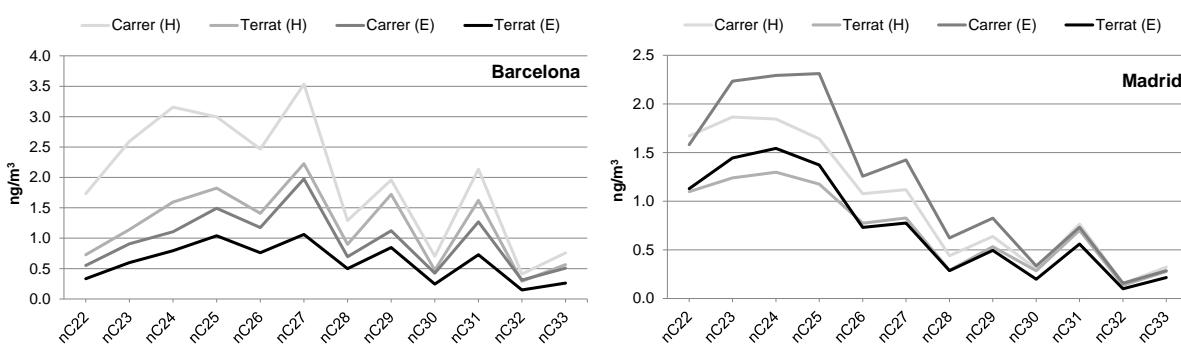


Figura 4.9. Mitjanes de la suma total de *n*-alcans i índex de preferència de carboni (CPI) mesurats al carrer i terrat a l'hivern i l'estiu a ambdues ciutats.

L'estudi dels *n*-alcans individuals indica un predomini entre els de 23 i 25 àtoms de carboni sense preferència de nombre impariell d'àtoms de carboni (CPI al voltant de 1) (Figura 4.10). Aquesta distribució és característica de residus de petroli i emissions del trànsit (Alves, 2008). No obstant, a Barcelona s'observa la presència de una component biogènica important pels hidrocarburs entre 27 i 33 àtoms de carboni, amb un predomini clar del *n*-alcans imparells (CPI superior a 2), que és més important en

les mostres agafades en altura i a l'estiu (carrer i terrat). Aquest resultat indica una contribució biogènica local a l'estiu, segurament degut a l'augment de les emissions provinents de la vegetació com a conseqüència de les temperatures elevades típiques d'aquesta estació a Barcelona. Aquest increment de les emissions biogèniques a l'estiu també es pot observar a Madrid, encara que en aquest cas, la component antropogènica és més important. En qualsevol cas, la contribució biogènica de Barcelona se sobre-imposa sobre la biogènica de l'hivern que també s'observa en aquest marge d'*n*-alcans.

Els nivells de *n*-alcans trobats en aquest estudi són similars als descrits en altres treballs a Madrid (Mirante et al., 2013), però inferiors als publicats a Corea (Choi et al., 2012) o Milà (Perrone et al., 2012).



**Figura 4.10. Concentracions dels *n*-alcans individuals mesurades al carrer i terrat a l'hivern (H) i l'estiu (E) a ambdues ciutats.**

#### 4.2.3 Traçadors primaris relacionats amb la presència humana

La nicotina, el MDHJ, el HHCB i el colesterol són compostos que es poden relacionar amb activitats humanes. Fumar, cuinar o la neteja i cura personal deixen una empremta mesurable en l'aerosol atmosfèric urbà.

La concentracions de nicotina a Barcelona són més altes a nivell de carrer que en alçada tant a l'estiu com a l'hivern. Aquesta diferència no s'observa a les mostres de Madrid. A l'estiu la presència d'aquest alcaloide és més alta a la nit, a diferència de l'hivern que mostra un augment de les concentracions de nicotina durant el dia, d'acord amb els canvis en els horaris de les activitats de lleure de la població i/o volatilització d'aquest compost des del material particulat a la fase gas a les temperatures elevades típiques de les hores diürnes a l'estiu. A Madrid la concentració

mitjana de nicotina és  $9 \text{ ng/m}^3$ , quatre vegades inferior a la trobada a Barcelona ( $38 \text{ ng/m}^3$ ), el que podria indicar que l'activitat humana és més intensa al punt de mostreig del carrer a BCN que a MRD. Aquest compost s'ha mesurat en el  $\text{PM}_1$  en estudis previs (Ladji et al., 2009; Alier et al., 2013) i s'han trobat concentracions mitjanes similars als nivells que s'han mesurat a Madrid en la present memòria de tesi.

La presència de fragàncies sintètiques, en concret el HHCB i el MDHJ, s'ha estudiat a les mostres de  $\text{PM}_1$  de Barcelona i Madrid. Les mitjanes de MDHJ són similars a ambdues ciutats,  $6.3 \pm 3.2 \text{ ng/m}^3$  i  $6.6 \pm 4.5 \text{ ng/m}^3$ , a Madrid i Barcelona, respectivament. Aquests valors són unes set vegades superiors als observats per al HHCB (mitjanes  $1.23 \pm 0.82 \text{ ng/m}^3$  a Madrid i  $1.02 \pm 0.64 \text{ ng/m}^3$  a Barcelona). Les diferències verticals del MDHJ són més altes a Barcelona (2.2) que a Madrid (1.4), mentre que en el cas del HHCB la diferència és petita a les dues ciutats (1.4 i 1.5) (Annex 1). S'ha observat una certa correlació entre les concentracions de MDHJ i les de nicotina ( $R^2=0.7$   $p<0.05$ ), que és coherent amb la seva relació amb les activitats humanes.

El colesterol, es pot utilitzar com a traçador d'emissions de processos de cuinat de carn. S'ha trobat en concentracions baixes a les mostres de Madrid ( $0.1 \text{ ng/m}^3$ ) i Barcelona ( $0.3 \text{ ng/m}^3$ ). A Barcelona s'observen diferències més marcades que a Madrid (Annex 1). Les concentracions a nivell de carrer són més altes que en alçada (relació carrer-terrat 3.8 a Barcelona i 1.6 a Madrid), i les concentracions són més altes a l'hivern que a l'estiu (relació estiu-hivern 0.5 a Barcelona i 0.6 a Madrid). A Barcelona també s'observa que les concentracions són més altes durant el dia, sobretot a nivell de carrer (la relació dia-nit 2.1 a l'estiu i 2.3 a l'hivern), mentre que en el terrat aquesta relació es propera a 1. Aquests resultats confirmen la presència de fonts locals com a emissores del colesterol. Les concentracions trobades en aquest estudi són similars a les descrites en altres zones urbanes de Georgia (EU) (Zheng et al., 2014).

Altres compostos relacionats amb els processos de cuinat d'aliments són els àcids carboxílics, encara que també poden tenir altres orígens. Els àcids hexadecanoic, octadecanoic i oleic s'han trobat a les mostres analitzades (Annex 1). A Madrid, no s'identifica cap tendència estacional per als àcids hexadecanoic i octadecanoic. A Barcelona s'observen nivells superiors d'aquests àcids durant el dia, mentre que a Madrid les concentracions més altes es troben a la nit (Taula 4.5). La diferència més pronunciada s'observa amb l'àcid oleic (Taula 4.5), que pot indicar emissions d'activitats de cuina properes al lloc de mostratge (Nolte et al., 1999). S'ha observat

una bona correlació entre el colesterol i l'àcid oleic ( $R^2=0.5$   $p<0.05$ ), tot confirmant els processos de cuinat com la font principal d'aquests compostos en el PM<sub>1</sub>.

**Taula 4.5. Relacions dia-nit pels àcids dicarboxílics (àcids hexadecanoic, octadecanoic i oleic).**

Relació dia-nit	Barcelona				Madrid			
	Hivern		Estiu		Hivern		Estiu	
	Barcelona (C)	Barcelona (T)	Barcelona (C)	Barcelona (T)	Madrid (C)	Madrid (T)	Madrid (C)	Madrid (T)
C16:0	1.5	1.1	1.4	1.2	1.0	1.2	0.9	0.7
C18:1	9.4	0.8	4.2	1.8	0.4	1.1	0.6	0.1
C18:0	1.8	0.9	1.5	1.2	1.0	1.3	0.6	0.4

Les concentracions d'àcids carboxílics trobats a Barcelona i Madrid són del mateix ordre que les publicades en zones urbanes similars (Mirante et al., 2013; van Drooge i Grimalt, 2015), però inferiors a les trobades a Algèria (Ladj et al., 2009), segurament degut a diferències en els costums i hàbits de cuinat o a la presència de fonts emissores diferents.

#### 4.2.4 Els traçadors secundaris

Els àcids dicarboxílics, aromàtics i altres àcids estan relacionats majoritàriament amb els productes d'oxidació d'altres compostos, tot i que una part està relacionada amb la crema de biomassa. En aquesta tesi, s'han estudiat les concentracions en PM<sub>1</sub> dels àcids succínic, azelaic, màlic i ftàlic.

L'àcid succínic esdevé l'àcid més abundant a Madrid (14 ng/m<sup>3</sup>) i a Barcelona (20 ng/m<sup>3</sup>), seguit del àcid azelaic amb uns 12 ng/m<sup>3</sup> a Madrid i 18 ng/m<sup>3</sup> a Barcelona (Taula S1 del article 5). Les diferències entre el carrer i el terrat no són significatives en ambdues localitzacions (Taula 1 article 5), tot indicant que probablement provenen d'una font o procés regional. Les concentracions trobades són similars a les publicades a Houston (16 ng/m<sup>3</sup> a Yue i Fraser (2004)) o a Hèlsinki (6 ng/m<sup>3</sup> a Timonen et al. (2008)), però lleugerament més baixes que les trobades a l'àrea urbana de Tokio (37 ng/m<sup>3</sup> a Kawamura (1993), 36-47 ng/m<sup>3</sup> a Satsumabayashi et al. (1989) o Beijing (49-50 ng/m<sup>3</sup> a Ho et al. (2010) i significativament més baixes que les mesurades a llocs situats sota l'impacte "d'smog" fotoquímic a Los Angeles (200-500

## **Capítol 4: Discussió de resultats**

---

ng/m<sup>3</sup> a Grosjean et al. (1978)), a Nueva Delhi (270-330 ng/m<sup>3</sup>; a Miyazaki et al. (2009) i Shanghai (200 ng/m<sup>3</sup>; Yao et al. (2002).

Un altre àcid dicarboxílic abundant és l'azelaic que s'ha relacionat amb l'oxidació del carboni 9 del doble enllaç de l'àcid oleic amb ozó. Tal com s'ha dit abans, una font abundant d'àcid oleic a zones urbanes és el cuinat d'aliments (Kawamura i Gagosian, 1987) però aquest àcid també es troba a les plantes i carn, entre d'altres (Alier et al., 2013). La major presència d'aquest àcid dicarboxílic posa de manifest que prové de fonts diferents a les dels altres homòlegs de diferents longitud de cadena.

S'ha descrit que l'oxidació del àcid succínic amb radicals OH genera l'àcid màlic (Kawamura, 1993) com a conseqüència de l'enveelliment fotoquímic. La concentració del àcid màlic a l'estiu es més alta que a l'hivern a les dues zones d'estudi (a Madrid es troba una concentració de 60 ng/m<sup>3</sup> i 20 ng/m<sup>3</sup> a l'estiu i a l'hivern, respectivament, mentre que a Barcelona varien entre 100 ng/m<sup>3</sup> (estiu) i 10 ng/m<sup>3</sup> (hivern) (Taula 1 article 5)). Per altra banda, la relació àcid màlic/ (àcid màlic + àcid succínic) varia entre 0.75 a l'estiu i 0.36 a l'hivern. Tenint en compte que les concentracions d'àcid succínic són més altes a l'hivern, aquests resultats indiquen que l'àcid màlic trobat al PM<sub>1</sub> prové fonamentalment de reaccions fotoquímiques a l'atmosfera més que de processos de combustió.

Pel que fa a l'àcid ftàlic, s'han trobat concentracions similars a tots dos llocs tant a nivell de carrer com al terrat, independentment de l'estació de l'any (entorn a uns 6 ng/m<sup>3</sup>; Taula S1 article 5). Això és coherent amb la formació d'aquest compost en relació a processos d'oxidació d'altres molècules a l'atmosfera. La manca de tendència estacional de les seves concentracions indica que els principals precursores de l'àcid ftàlic s'emeten de forma constant al llarg de l'any, probablement compostos volàtils relacionats amb el trànsit, ja que les emissions de VOC no fòssils (vegetació) són més altes a l'estiu (Jorba et al., 2013).

En aquesta tesi també s'han estudiat els principals productes utilitzats com a traçadors dels processos secundaris de formació de partícules. Entre ells, destaquen l'isoprè i el a-pinè.

Els productes secundaris procedents de l'oxidació de l'isoprè són els diastereoisòmers 2-metiltreitol i 2-metilerititol (2-MTs), l'àcid 2-metilglicèric (2-MGA) i els C<sub>5</sub>-alquen triols (Claeys et al., 2004; Hallquist et al., 2009). La concentració d'aquests traçadors és molt més alta a l'estiu que a l'hivern en les dues ciutats. Això és coherent amb les emissions més altes d'isoprè al estiu. Per exemple, l'àcid 2-

metilglicèric té una concentració de 26 ng/m<sup>3</sup> a l'estiu davant dels 2 ng/m<sup>3</sup> a l'hivern. A les dues ciutats s'observen unes concentracions de tots els derivats de l'isoprè similars al carrer i al terrat, que indiquen que aquests compostos són productes de SOA enveillits.

Els 2-MTs presenten una forta correlació entre ells ( $R^2=0.9$  p<0.05), essent la concentració del 2-metiltreitol unes 2.5 vegades més alta que la del 2-metiltreitol. També s'observa aquesta correlació entre 2-MTs i el C<sub>5</sub>-alquen triols ( $R^2=0.9$  p<0.05), tot confirmant un origen comú de tots ells. En canvi, no s'observa correlació entre el 2-MGA i els 2-MTs o els C<sub>5</sub>-alquen triols. Aquest resultat suggereix una via de formació diferent del 2-MGA a partir de l'isoprè. En aquest sentit, diversos estudis han posat de manifest la formació de diferents productes de degradació de l'isoprè en funció de la concentració de NO (Zhang et al., 2007; Surratt et al., 2010; Hoyle et al., 2011). Els 2-MTs i els C<sub>5</sub>-alquen triols provenen de la fotooxidació (iniciada pel radical OH) de l'isoprè sota condicions limitades de NO. En canvi, el 2-MGA es forma en condicions inicials de concentració alta de NO, a partir d'oxidacions addicionals del compost volàtil metacrioloil peroxy nitrat (MPAN), que és un producte de segona generació de la oxidació del isoprè (Surratt et al., 2010)). Les estacions de mesura de la qualitat de l'aire gestionades pels govern locals ens proporcionen, entre d'altres paràmetres, aquests nivells de NO. Tant a Madrid com a Barcelona s'observen nivells de NO i NO<sub>2</sub> generalment alts (60 µg/m<sup>3</sup>), que segons diversos estudis afavoririen la formació del 2-MG. En canvi les concentracions dels 2-MTs són sempre més altes que el 2-MGA. Aquest resultat i el fet que la relació 2-MTs/2-MGA sigui similar al terrat i al carrer en ambdues ciutats podria indicar que els 2-MTs es formen a l'atmosfera regional a concentracions elevades, per després ser transportats cap a la zona urbana. L'estudi de Nguyen et al. (2014) descriu un comportament similar.

Les concentracions i tendències estacionals d'aquests compostos observades en aquest estudi són similars als trobats en el PM<sub>1</sub> de Barcelona (Alier et al. (2013) i van Drooge i Grimalt (2015), en l'aerosol fi d'Atlanta (Chan et al. (2010) i en el PM<sub>2.5</sub> a K-putsza (Hongria) (Ion et al. (2005).

Els compostos identificats a l'aerosol com a traçadors secundaris del α-pinè són els àcids *cis*-pinònic, pínic i 3-hidroxiglutaric i el MBTCA (Claeys et al., 2007; Szmigielski et al., 2007). L'àcid *cis*-pinònic té les concentracions més grans d'aquest grup de compostos a l'estiu, tot mostrant una "primera generació" de productes d'oxidació del α-pinè i la presència de SOA fresc del α-pinè en àrees urbanes. S'ha

## **Capítol 4: Discussió de resultats**

---

observat una correlació estadísticament significativa entre l'àcid 3-hidroxiglutaric i MBTCA ( $R^2=0.9$   $p<0.05$ ), que suggereix vies de formació similars. A més a més, s'observen correlacions bones entre l'àcid màlic i MBTCA ( $R^2=0.8$   $p<0.05$ ) i l'àcid 3-hidroxiglutàric ( $R^2=1$   $p<0.05$ ), que posarien de manifest l'origen biogènic de l'àcid màlic. En altres estudis s'han trobar concentracions d'aquests àcids similars a les obtingudes la ciutat de Barcelona (Alier et al., 2013; van Drooge i Grimalt, 2015). Alves et al. (2014) va mesurar concentracions de l'àcid *cis*-pinònic a Oporto d'uns 9 ng/m<sup>3</sup>, que corresponen als nivells baixos típics de l'hivern del nostre estudi.

Segons Alier et al. (2013), la formació del SOA del  $\alpha$ -pinè fresc en àrees urbanes podria estar relacionat amb esdeveniments específics com ara la formació de NPF o esdeveniments de nucleació. Els processos de formació de NPF són més probables a les ciutats europees situades al sud, perquè el clima de les regions mediterrànies reuneix condicions favorables per incrementar la formació de partícules (Reche et al., 2011). A les zones urbanes, les UFP generalment s'originen per emissions del trànsit (especialment els vehicles de motor dièsel), tot i que en àrees urbanes amb alta insolació, els processos de NPF també juguen un paper important (Brines et al., 2015; Minguillón et al., 2015). Els esdeveniments de nucleació són més importants en condicions d'irradiació elevada, velocitat de vent alta, humitat relativa baixa, nivells relativament alts de SO<sub>2</sub> i concentració d'emissions de trànsit baixa (Brines et al., 2015; Lai et al., 2015). En aquesta memòria de tesi, s'ha trobat una correlació negativa entre les concentracions del àcid *cis*-pinònic a Madrid i la RH (Figura 3 article 5), mentre que a Barcelona no s'observa aquesta relació. Per tant, la RH relativament alta a l'estiu sembla impedir la formació de l'àcid *cis*-pinònic i el procés de NPF. De fet, les concentracions del àcid *cis*-pinònic són similars a les dues ciutats amb condicions de RH similar (a nivells entre moderat i alts), en canvi no s'observa aquest resultat quan la RH és baixa. Sembla que les condicions de Madrid amb RH baixes durant l'estiu afavoreixen la formació d'àcid *cis*-pinònic i els processos de formació de partícules noves.

## **Capítulo 5: Conclusions**

---



## 5.1 Conclusions

El treball realitzat en aquesta tesi plantejava l'estudi de la composició orgànica del material particulat PM<sub>1</sub> a dues ciutats, Madrid i Barcelona, per entendre el comportament dels aerosols en un entorn urbà, i esbrinar quines són les fonts principals i els processos secundaris que intervenen en la seva formació. Les conclusions s'han descrit en els diversos articles inclosos a la tesi. A continuació, s'esmenten aquelles més importants de cada apartat.

- S'ha establert una metodologia adequada per a la identificació i quantificació de compostos orgànics de l'aerosol urbà, basada en una extracció PLE amb mescla de DCM:MeOH 1:1 en cel·les de 10 ml i una temperatura de 100°C. Els extractes s'han fraccionat per HPLC en fase normal i alíquots de les fraccions polars s'han derivatitzat per a l'anàlisi per GC/MS. S'ha comprovat que les condicions de treball estableties per al PLE permeten obtenir una eficàcia d'extracció equivalent a la d'extracció amb Soxhlet. El primer mètode és ràpid, sensible i robust, amb límits de detecció adients per a l'estudi dels compostos d'interès a les concentracions en què es troben a l'aire ambient. La participació en un exercici d'intercalibració de diversos laboratoris europeus ha confirmat la idoneïtat d'aquest mètode per a l'anàlisi del levoglucosà, mannosà i galactosà amb uns límits de quantificació baixos. Aquesta metodologia ha permès l'anàlisi del dihidrojasmonat de metil, una fragància de origen sintètic. És la primera vegada que es fa l'anàlisi d'aquests compostos en el material particulat atmosfèric urbà.
- S'ha dissenyat i dut a terme el mostreig de PM<sub>1</sub> a Barcelona i Madrid. Aquest es va fer en períodes d'una setmana a raó de dues mostres de 12 hores diàries per investigar les diferències diürnes (dia-nit) i setmanals (dies feiners i festius) en la composició orgànica de l'aerosol, tant a l'hivern com a l'estiu. A més a més, s'han recollit simultàniament mostres a nivell del carrer i a una altura de 50 m sobre el nivell del sòl, amb l'objectiu d'estudiar la influència de les aportacions regionals i les transformacions secundàries en la composició orgànica del PM<sub>1</sub>. L'anàlisi de les dades quantitatives dels traçadors de combustió de biomassa (Lev, Man, Gal i àcid dehidroabiètic) indica que la seva font principal, tant a Madrid com a Barcelona, és regional, perquè s'observa una homogeneïtat vertical de les seves concentracions (nivell de carrer i

terrat similar). D'altra banda, s'ha observat una tendència estacional clara amb concentracions un ordre de magnitud més altes a l'hivern.

- S'han trobat correlacions estadísticament significatives ( $0.89 < R^2 < 0.98$ ) entre els diferents traçadors de crema de biomassa, que indiquen un origen comú de tots ells. Les relacions Lev/(Man+Gal) similars observades entre estacions suggereixen que els processos d'oxidació, més importants a l'estiu, no canvien significativament la distribució d'aquests compostos i que les fluctuacions observades reflecteixen canvis en les emissions que han arribat a aquestes ciutats.
- La relació del levoglucosà/àcid dehidroabiètic mostra variacions més importants que l'observada entre els anhidrosucres. Els valors baixos obtinguts a nivell de carrer a Barcelona en l'època càlida suggereixen una font addicional local d'àcid dehidroabiètic no relacionada amb l'aerosol primari de crema de biomassa en aquesta ciutat.
- Les condicions meteorològiques diferents entre Madrid i Barcelona es reflecteixen en les variacions diürnes d'aquests compostos, amb concentracions més altes durant la nit a Barcelona degut al règim de brises imperant en aquesta ciutat, que induceix l'entrada d'aire regional des de l'interior cap a la zona urbana durant la nit. Aquesta tendència diürna no s'observa en les mostres agafades a Madrid.
- L'anàlisi dels traçadors de crema de biomassa ha permès estudiar l'impacte de les emissions d'un incendi forestal a l'Alt Empordà el Juliol de 2012 sobre l'atmosfera de Barcelona. Aquest impacte va produir un augment important de la concentració d'aerosols, tant a nivell del sòl com a tota la capa de mescla, amb un contingut elevat dels traçadors de crema de biomassa i un increment moderat de PAH. Aquest fet i l'estudi de les trajectòries de les masses d'aire corresponents a les mostres analitzades confirmaren que l'incendi era el focus emissor dels nivells de contaminació elevats detectats a Barcelona durant aquest episodi. Aquest fenomen afectà de forma significativa la qualitat de l'aire de la ciutat durant unes hores.
- L'estudi de compostos traçadors de les emissions relacionades amb el trànsit (PAHs, hopans, *n*-alcans i quinones) va indicar una concentració més elevada a nivell del carrer que en altura. Això és coherent amb un

origen local a partir de fonts d'emissió primàries. Les diferències verticals foren més acusades a Barcelona que a Madrid. Això reflecteix que l'arquitectura urbana típica de Barcelona té menys capacitat de dispersió de contaminants que la de Madrid.

- S'ha observat una tendència estacional de les concentracions de PAH i oxi-PAH en ambdues ciutats, aquesta comporta que els nivells de l'hivern-tardor són unes quatre vegades superiors que a l'estiu.
- La relació  $Ip/(Ip+B[ghi]p)$  mostra valors típics de les emissions de benzina i dièsel a l'estiu, entre 0.2 i 0.3, tot indicant que el trànsit és la principal font durant aquesta època. A l'hivern aquesta relació és de 0.4, probablement degut a la presència d'altres fonts d'emissió addicionals com la combustió de biomassa.
- El valor límit legislat de  $B[a]p$  en l'aire ambient per directiva europea 2004/107/EC és de  $1 \text{ ng}/\text{m}^3$  en  $\text{PM}_{10}$ ; tot i que aquest estudi s'ha centrat en l'anàlisi de  $\text{PM}_1$ , cal destacar que els valors trobats a Barcelona per aquest contaminant ( $0.7 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) són propers al valor límit legal, mentre que a Madrid són més baixos sempre ( $0.3 \text{ ng}/\text{m}^3$ )
- S'ha estudiat la presència i concentracions de nicotina, fragàncies sintètiques com el dihidrojasmonat de metil i la galaxolida, i colesterol en  $\text{PM}_1$  com a traçadors d'activitats humanes. En general les concentracions són sempre més altes a Barcelona que a Madrid i disminueixen amb l'altitud. Això confirma el seu origen local i l'impacte més alt de les fonts primàries a nivell de carrer a Barcelona.
- La correlació observada entre els nivells de nicotina i els de dihidrojasmonat de metil ( $R^2=0.7$   $p<0.05$ ), o el colesterol i els àcids carboxílics de cadena llarga com ara l'àcid oleic ( $R^2=0.5$   $p<0.05$ ), confirma el seu origen relacionat amb les activitats humanes, com els processos de cuinat, neteja o oci.
- Altres compostos detectats a concentracions significatives en el  $\text{PM}_1$  són àcids i hidroxiàcids de cadena curta com els àcids succínic, azelaic, màlic i ftàlic. En ambdues localitats, les concentracions d'àcid succínic i l'àcid azelaic no són significativament diferents entre el carrer i en alçada tot indicant que probablement provenen d'una font regional o procés

secundari. De fet, l'àcid azelaic ha estat relacionat amb l'oxidació de l'àcid oleic amb l'ozó, en el carboni 9 del doble enllaç.

- La concentració de l'àcid màlic a l'estiu es més gran que a l'hivern a les dues zones d'estudi. La relació àcid màlic/(àcid màlic + àcid succínic) varia entre 0.75 a l'estiu i 0.36 a l'hivern. Això indica que, enllloc de processos de combustió, l'àcid màlic trobat al PM<sub>1</sub> prové fonamentalment de reaccions atmosfèriques fotoquímiques a partir d'un precursor d'origen biogènic. Aquestes reaccions són més intenses per la radiació solar i temperatures altes de l'estiu. Pel que fa a l'àcid ftàlic, les concentracions similars a les dues ciutats i l'absència d'estacionalitat són coherents amb una formació lligada als processos de generació d'aerosol secundari al llarg de l'any.
- A les dues ciutats, les concentracions dels productes secundaris relacionats amb la formació de partícules noves procedents de l'oxidació de l'isoprè i α-pinè són molt més altes a l'estiu que a l'hivern. Novament, això és coherent amb les condicions atmosfèriques favorables a la degradació fotoquímica i l'augment de la concentració dels precursors biogènics per volatilització a l'estiu. D'altra banda, els nivells de tots els derivats de l'isoprè són similars al carrer i en alçada, tot indicant que aquests compostos són constituents d'aerosols secundaris enveillits.
- Entre els derivats del α-pinè, l'àcid *cis*-pinònic mostra concentracions més altes a l'estiu. Això és coherent amb el caràcter de producte d'oxidació de "primera generació" com a constituent d'aerosol secundari fresc generat a partir de α-pinè en àrees urbanes.
- La correlació estadísticament significativa trobada entre l'àcid 3-hidroxiglutaric i àcid 3-metil-1,2,3-butatricarboxílic ( $R^2=0.9$   $p<0.05$ ) suggereix un origen comú i/o vies de formació similars. A més a més, s'observen bones correlacions entre l'àcid màlic i àcid 3-metil-1,2,3-butatricarboxílic ( $R^2=0.8$   $p<0.05$ ) i l'àcid 3-hidroxiglutàric ( $R^2=1$   $p<0.05$ ), que confirmarien l'origen biogènic del màlic àcid.
- La formació de SOA fresc a partir de l'α-pinè en àrees urbanes s'ha relacionat amb episodis de formació de partícules noves. En aquest sentit, s'ha trobat una correlació negativa entre les concentracions de l'àcid *cis*-pinònic a Madrid i la humitat relativa. Aquesta correlació no

s'observa a Barcelona, que es caracteritza per valors d'humitat relativa relativament alts a l'estiu. Així doncs, sembla que la formació de l'àcid *cis*-pinònic i, en conseqüència, els processos de formació de partícules noves, es veuen afavorits per condicions d'humitat relativa baixes típiques de l'estiu a Madrid.

- L'estudi de les fonts de contaminació principals en les dues ciutats indica un impacte important de les emissions locals relacionades amb el trànsit a l'estiu, sobretot en el cas de Barcelona, mentre que a l'hivern s'observa una contribució significativa de les emissions provinents de la crema de biomassa, fonamentalment d'origen regional. Aquestes dues fonts se solapen amb els processos secundaris de formació de partícules que tenen un origen regional a l'hivern i mixt, local i regional, a l'estiu, sobretot en el cas de Madrid.



## **Capítol 6: Annex**

---



**Annex 1**

**Taula A1. Concentracions del n-alcans, quinones, colesterol i àcids grassos a les dues ciutats a l'estiu i a l'hivern en els dos punts de mostreig (C= carrer i T=terrat). Els resultats estan expressats com mitjana ± desviació estàndard.**

	Barcelona				Madrid			
	Hivern		Estiu		Hivern		Estiu	
	Barcelona (C)	Barcelona (T)	Barcelona (C)	Barcelona (T)	Madrid (C)	Madrid (T)	Madrid (C)	Madrid (T)
nC22	1.73±0.81	0.73±0.05	0.55±0.10	0.33±0.09	1.67±0.52	1.10±0.34	1.58±0.62	1.13±0.61
nC23	2.59±1.36	1.14±0.09	0.91±0.17	0.60±0.17	1.87±0.57	1.24±0.34	2.23±0.99	1.44±0.83
nC24	3.16±1.67	1.60±0.33	1.11±0.18	0.79±0.22	1.84±0.68	1.30±0.50	2.29±0.85	1.54±0.91
nC25	3.00±1.14	1.82±0.78	1.49±0.33	1.04±0.28	1.64±0.68	1.18±0.57	2.31±1.03	1.37±0.95
nC26	2.47±1.34	1.41±0.74	1.18±0.26	0.76±0.24	1.08±0.48	0.77±0.38	1.26±0.51	0.73±0.47
nC27	3.53±1.03	2.23±0.97	1.98±0.52	1.06±0.23	1.12±0.48	0.83±0.42	1.42±0.62	0.78±0.49
nC28	1.29±0.58	0.90±0.46	0.70±0.18	0.50±0.13	0.44±0.17	0.29±0.13	0.62±0.44	0.29±0.19
nC29	1.96±0.45	1.72±1.06	1.12±0.36	0.85±0.22	0.64±0.25	0.53±0.24	0.83±0.42	0.50±0.22
nC30	0.70±0.15	0.47±0.27	0.42±0.11	0.25±0.08	0.31±0.13	0.28±0.12	0.33±0.15	0.20±0.12
nC31	2.13±1.00	1.62±1.13	1.27±0.42	0.73±0.17	0.77±0.32	0.70±0.34	0.73±0.43	0.56±0.38
nC32	0.41±0.12	0.29±0.19	0.31±0.11	0.15±0.02	0.15±0.07	0.14±0.07	0.16±0.08	0.10±0.06
nC33	0.76±0.35	0.57±0.42	0.51±0.22	0.26±0.06	0.32±0.15	0.28±0.16	0.29±0.16	0.22±0.14
MDHJ	8.01±1.94	5.57±1.50	9.24±6.65	3.08±1.32	8.35±1.94	6.97±3.36	6.62±3.93	5.91±4.27
HHCB	1.44±0.89	1.30±0.68	0.91±0.48	0.64±0.36	2.18±0.50	1.91±0.77	0.80±0.26	0.56±0.25
9F	0.18±0.05	0.11±0.03	0.10±0.02	0.05±0.04	0.25±0.07	0.17±0.12	0.20±0.11	0.12±0.06
910A	0.23±0.09	0.22±0.05	0.05±0.03	0.03±0.03	0.34±0.02	0.26±0.07	0.10±0.05	0.07±0.04
Colesterol	0.39±0.23	0.11±0.03	0.21±0.13	0.05±0.02	0.09±0.06	0.07±0.04	0.07±0.04	0.04±0.03
C16:0	49.4±15.1	42.4±7.9	32.6±8.4	21.9±3.8	15.7±5.0	12.2±2.2	17.0±6.4	13.0±6.0
C18:1	4.44±6.44	1.12±0.69	1.08±0.58	0.60±0.38	2.28±3.19	0.57±0.28	1.45±1.64	1.10±2.54
C18:0	24.9±8.9	17.7±3.4	4.2±29.0	9.37±2.06	7.35±3.33	5.15±1.56	7.19±5.57	5.96±6.73



## **Capítol 7: Bibliografia**

---



Aceves, M., and Grimalt, J. O.: Seasonally dependent size distributions of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols from densely populated areas, *Environmental Science & Technology*, 27, 2896-2908, 1993.

AEMET: Guía resumida del clima en España 1971-2010.

Alfarra, M. R., Coe, H., Allan, J. D., Bower, K. N., Boudries, H., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Garforth, A. A., Li, S.-M., and Worsnop, D. R.: Characterization of urban and rural organic particulate in the Lower Fraser Valley using two Aerodyne Aerosol Mass Spectrometers, *Atmospheric Environment*, 38, 5745-5758, 2004.

Alier, M., Van Drooge, B. L., Dall'Osto, M., Querol, X., Grimalt, J. O., and Tauler, R.: Source apportionment of submicron organic aerosol at an urban background and a road site in Barcelona (Spain) during SAPUSS, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 10353-10371, 2013.

Alves, C., Nunes, T., Vicente, A., Gonçalves, C., Evtyugina, M., Marques, T., Pio, C., and Bate-Epey, F.: Speciation of organic compounds in aerosols from urban background sites in the winter season, *Atmospheric Research*, 150, 57-68, 2014.

Alves, C. A.: Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: An overview, *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, 80, 21-82, 2008.

Alves, C. A., Gonçalves, C., Evtyugina, M., Pio, C. A., Mirante, F., and Puxbaum, H.: Particulate organic compounds emitted from experimental wildland fires in a Mediterranean ecosystem, *Atmospheric Environment*, 44, 2750-2759, 2010.

Alves, C. A., Vicente, A., Monteiro, C., Gonçalves, C., Evtyugina, M., and Pio, C.: Emission of trace gases and organic components in smoke particles from a wildfire in a mixed-evergreen forest in Portugal, *Science of The Total Environment*, 409, 1466-1475, 2011.

Anttila, P., Hyötyläinen, T., Heikkilä, A., Jussila, M., Finell, J., Kulmala, M., and Riekola, M.-L.: Determination of organic acids in aerosol particles from a coniferous forest by liquid chromatography-mass spectrometry, *Journal of Separation Science*, 28, 337-346, 2005.

Artíñano, B., Salvador, P., Alonso, D. G., Querol, X., and Alastuey, A.: Influence of traffic on the PM10 and PM2.5 urban aerosol fractions in Madrid (Spain), *Science of the Total Environment*, 334–335, 111-123, 2004.

Baldasano, J. M., Valera, E., and Jiménez, P.: Air quality data from large cities, *Science of the Total Environment*, 307, 141-165, 2003.

Bandowe, B. A. M., Meusel, H., Huang, R.-J., Ho, K., Cao, J., Hoffmann, T., and Wilcke, W.: PM2.5-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: Seasonal variation, sources and cancer risk assessment, *Science of the Total Environment*, 473–474, 77-87, 2014.

Bari, M. A., Baumbach, G., Kuch, B., and Scheffknecht, G.: Particle-phase concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of rural residential areas in southern Germany, *Air Quality, Atmosphere & Health*, 3, 103-116, 2010.

## **Capítulo 7: Bibliografía**

---

- Barrado, A. I., García, S., Barrado, E., and Pérez, R. M.: PM<sub>2.5</sub>-bound PAHs and hydroxy-PAHs in atmospheric aerosol samples: Correlations with season and with physical and chemical factors, *Atmospheric Environment*, 49, 224-232, 2012.
- Bell, M. L., and Davis, D. L.: Reassessment of the lethal London fog of 1952: Novel indicators of acute and chronic consequences of acute exposure to air pollution, *Environmental Health Perspectives*, 109, 389-394, 2001.
- Benson, D. R., Yu, J. H., Markovich, A., and Lee, S. H.: Ternary homogeneous nucleation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O under conditions relevant to the lower troposphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 4755-4766, 2011.
- Bernstein, J. A., Alexis, N., Barnes, C., Bernstein, I. L., Bernstein, J. A., Nel, A., Peden, D., Diaz-Sanchez, D., Tarlo, S. M., and Williams, P. B.: Health effects of air pollution, *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 114, 1116-1123, 2004.
- Bi, X., Sheng, G., Feng, Y., Fu, J., and Xie, J.: Gas- and particulate-phase specific tracer and toxic organic compounds in environmental tobacco smoke, *Chemosphere*, 61, 1512-1522, 2005.
- Bi, X., Simoneit, B. R. T., Sheng, G., Ma, S., and Fu, J.: Composition and major sources of organic compounds in urban aerosols, *Atmospheric Research*, 88, 256-265, 2008.
- Björklund, E., Nilsson, T., and Bøwadt, S.: Pressurised liquid extraction of persistent organic pollutants in environmental analysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 19, 434-445, 2000.
- Bonfanti, L., Careri, M., Mangia, A., Manini, P., and Maspero, M.: Simultaneous identification of different classes of hydrocarbons and determination of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons by means of particle beam liquid chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 728, 359-369, 1996.
- Brimblecombe, P.: Effects of Air Pollution on the Built Environment, Imperial College Press, London, GBR, 2003.
- Brunekreef, B., and Forsberg, B.: Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health, *European Respiratory Journal*, 26, 309-318, 2005.
- Carbone, S., Aurela, M., Saarnio, K., Saarikoski, S., Timonen, H., Frey, A., Sueper, D., Ulbrich, I. M., Jimenez, J. L., Kulmala, M., Worsnop, D. R., and Hillamo, R. E.: Wintertime Aerosol Chemistry in Sub-Arctic Urban Air, *Aerosol Science and Technology*, 48, 313-323, 2014.
- Caseiro, A., Marr, I. L., Claeys, M., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., and Pio, C. A.: Determination of saccharides in atmospheric aerosol using anion-exchange high-performance liquid chromatography and pulsed-amperometric detection, *Journal of Chromatography A*, 1171, 37-45, 2007.
- Caseiro, A., Bauer, H., Schmidl, C., Pio, C. A., and Puxbaum, H.: Wood burning impact on PM<sub>10</sub> in three Austrian regions, *Atmospheric Environment*, 43, 2186-2195, 2009.
- Cass, G. R.: Organic molecular tracers for particulate air pollution sources, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 17, 356-366, 1998.

Chan, M. N., Surratt, J. D., Claeys, M., Edgerton, E. S., Tanner, R. L., Shaw, S. L., Zheng, M., Knipping, E. M., Eddingsaas, N. C., Wennberg, P. O., and Seinfeld, J. H.: Characterization and Quantification of Isoprene-Derived Epoxydiols in Ambient Aerosol in the Southeastern United States, *Environmental Science & Technology*, 44, 4590-4596, 2010.

Cheng, Y., and Li, S.-M.: Analytical method development of long-chain ketones in PM2.5 aerosols using accelerated solvent extraction and GC/FID/MSD, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 84, 367-378, 2004.

Choi, J.-K., Heo, J.-B., Ban, S.-J., Yi, S.-M., and Zoh, K.-D.: Chemical characteristics of PM2.5 aerosol in Incheon, Korea, *Atmospheric Environment*, 60, 583-592, 2012.

Christian, T. J., Kleiss, B., Yokelson, R. J., Holzinger, R., Crutzen, P. J., Hao, W. M., Shirai, T., and Blake, D. R.: Comprehensive laboratory measurements of biomass-burning emissions: 2. First intercomparison of open-path FTIR, PTR-MS, and GC-MS/FID/ECD, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109, n/a-n/a, 2004.

Christoffersen, T. S., Hjorth, J., Horie, O., Jensen, N. R., Kotzias, D., Molander, L. L., Neeb, P., Ruppert, L., Winterhalter, R., Virkkula, A., Wirtz, K., and Larsen, B. R.: Cis-pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of  $\alpha$ -pinene, *Atmospheric Environment*, 32, 1657-1661, 1998.

Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M. O., Artaxo, P., and Maenhaut, W.: Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene, *Science*, 303, 1173-1176, 2004a.

Claeys, M., Wang, W., Ion, A. C., Kourtchev, I., Gelencsér, A., and Maenhaut, W.: Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide, *Atmospheric Environment*, 38, 4093-4098, 2004b.

Claeys, M., Szmigielski, R., Kourtchev, I., Van Der Veken, P., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., and Edney, E. O.: Hydroxydicarboxylic acids: Markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of  $\alpha$ -pinene, *Environmental Science & Technology*, 41, 1628-1634, 2007.

Clark, A. E., Yoon, S., Sheesley, R. J., and Usenko, S.: Pressurized liquid extraction technique for the analysis of pesticides, PCBs, PBDEs, OPEs, PAHs, alkanes, hopanes, and steranes in atmospheric particulate matter, *Chemosphere*, 137, 33-44, 2015.

Cochran, R. E., Dongari, N., Jeong, H., Beránek, J., Haddadi, S., Shipp, J., and Kubátová, A.: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxy-, nitro-, and hydroxy-oxidation products, *Analytica Chimica Acta*, 740, 93-103, 2012.

Cordell, R. L., White, I. R., and Monks, P. S.: Validation of an assay for the determination of levoglucosan and associated monosaccharide anhydrides for the quantification of wood smoke in atmospheric aerosol, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406, 5283-5292, 2014.

Crilley, L. R., Bloss, W. J., Yin, J., Beddows, D. C. S., Harrison, R. M., Allan, J. D., Young, D. E., Flynn, M., Williams, P., Zotter, P., Prevot, A. S. H., Heal, M. R., Barlow,

## **Capítulo 7: Bibliografía**

---

- J. F., Halios, C. H., Lee, J. D., Szidat, S., and Mohr, C.: Sources and contributions of wood smoke during winter in London: assessing local and regional influences, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 3149-3171, 2015.
- Donahue, N. M., Robinson, A. L., and Pandis, S. N.: Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol, *Atmospheric Environment*, 43, 94-106, 2009.
- Engelhart, G. J., Asa-Awuku, A., Nenes, A., and Pandis, S. N.: CCN activity and droplet growth kinetics of fresh and aged monoterpene secondary organic aerosol, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 3937-3949, 2008.
- Engling, G., Carrico, C. M., Kreidenweis, S. M., Collett Jr, J. L., Day, D. E., Malm, W. C., Lincoln, E., Min Hao, W., Iinuma, Y., and Herrmann, H.: Determination of levoglucosan in biomass combustion aerosol by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection, *Atmospheric Environment*, 40, Supplement 2, 299-311, 2006.
- Fine, P. M., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species, *Environmental Engineering Science*, 21, 705-721, 2004a.
- Fine, P. M., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Wood Types Grown in the Midwestern and Western United States, *Environmental Engineering Science*, 21, 387-409, 2004b.
- Fontal, M., van Drooge, B. L., López, J. F., Fernández, P., and Grimalt, J. O.: Broad spectrum analysis of polar and apolar organic compounds in submicron atmospheric particles, *Journal of Chromatography A*, 1404, 28-38, 2015.
- Fontal, M., van Drooge, B. L., and Grimalt, J. O.: A rapid method for the analysis of methyl dihydrojasmonate and galaxolide in indoor and outdoor air particulate matter, *Journal of Chromatography A*, 1447, 135-140, 2016.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schultz, M., and Van Dorland, R.: Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 129-234, 2007.
- Fraser, M. P., and Lakshmanan, K.: Using Levoglucosan as a Molecular Marker for the Long-Range Transport of Biomass Combustion Aerosols, *Environmental Science & Technology*, 34, 4560-4564, 2000.
- Galarneau, E.: Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment, *Atmospheric Environment*, 42, 8139-8149, 2008.
- Gauderman, W. J., Avol, E., Gilliland, F., Vora, H., Thomas, D., Berhane, K., McConnell, R., Kuenzli, N., Lurmann, F., Rappaport, E., Margolis, H., Bates, D., and Peters, J.: The effect of air pollution on lung development from 10 to 18 years of age, *New England Journal of Medicine*, 351, 1057-1067, 2004.

Gavris, I., Bodoki, E., Verite, P., and Oprean, R.: Assessment of perfume ingredients with aphrodisiac potential by gas chromatography-mass spectrometry, Farmacia, 63, 760-764, 2015.

Glasius, M., Ketzel, M., Wâhlin, P., Bossi, R., Stubkjær, J., Hertel, O., and Palmgren, F.: Characterization of particles from residential wood combustion and modelling of spatial variation in a low-strength emission area, Atmospheric Environment, 42, 8686-8697, 2008.

Gogou, A. I., Apostolaki, M., and Stephanou, E. G.: Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis, Journal of Chromatography A, 799, 215-231, 1998.

Graham, B., Mayol-Bracero, O. L., Guyon, P., Roberts, G. C., Decesari, S., Facchini, M. C., Artaxo, P., Maenhaut, W., Koll, P., and Andreae, M. O.: Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 1. Characterization by NMR and GC-MS, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 107, LBA 14-11-LBA 14-16, 2002.

Guenther, A.: A global model of natural volatile organic compound emissions, Journal of Geophysical Research, 100, 8873-8892, 1995.

Guxens, M., and Sunyer, J.: A review of epidemiological studies on neuropsychological effects of air pollution, Swiss Medical Weekly, 141, w13322, 2012.

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R., and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues, Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 5155-5236, 2009.

Hamilton, J. F., Webb, P. J., Lewis, A. C., Hopkins, J. R., Smith, S., and Davy, P.: Partially oxidised organic components in urban aerosol using GCXGC-TOF/MS, Atmospheric Chemistry and Physics, 4, 1279-1290, 2004.

Harris, S. J., and Maricq, M. M.: Signature size distributions for diesel and gasoline engine exhaust particulate matter, Journal of Aerosol Science, 32, 749-764, 2001.

Harrison, D., Hunter, M. C., Lewis, A. C., Seakins, P. W., Nunes, T. V., and Pio, C. A.: Isoprene and monoterpene emission from the coniferous species *Abies Borisii-regis* - Implications for regional air chemistry in Greece, Atmospheric Environment, 35, 4687-4698, 2001.

He, L.-Y., Hu, M., Huang, X.-F., Yu, B.-D., Zhang, Y.-H., and Liu, D.-Q.: Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking, Atmospheric Environment, 38, 6557-6564, 2004.

Heald, C. L., Kroll, J. H., Jimenez, J. L., Docherty, K. S., Decarlo, P. F., Aiken, A. C., Chen, Q., Martin, S. T., Farmer, D. K., and Artaxo, P.: A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere, Geophysical Research Letters, 37, 2010.

## **Capítulo 7: Bibliografia**

---

- Hedberg, E., Johansson, C., Johansson, L., Swietlicki, E., and Brorström-Lundén, E.: Is Levoglucosan a Suitable Quantitative Tracer for Wood Burning? Comparison with Receptor Modeling on Trace Elements in Lycksele, Sweden, Journal of the Air & Waste Management Association, 56, 1669-1678, 2006.
- Hennigan, C. J., Sullivan, A. P., Collett, J. L., and Robinson, A. L.: Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals, Geophysical Research Letters, 37, n/a-n/a, 2010.
- Henze, D. K., and Seinfeld, J. H.: Global secondary organic aerosol from isoprene oxidation, Geophysical Research Letters, 33, 2006.
- Hoffmann, D., Tilgner, A., Iinuma, Y., and Herrmann, H.: Atmospheric Stability of Levoglucosan: A Detailed Laboratory and Modeling Study, Environmental Science & Technology, 44, 694-699, 2010.
- Iinuma, Y., Brüggemann, E., Gnauk, T., Müller, K., Andreae, M. O., Helas, G., Parmar, R., and Herrmann, H.: Source characterization of biomass burning particles: The combustion of selected European conifers, African hardwood, savanna grass, and German and Indonesian peat, Journal of Geophysical Research Atmospheres, 112, 2007.
- Ion, A. C., Vermeylen, R., Kourtchev, I., Cafmeyer, J., Chi, X., Gelencsér, A., Maenhaut, W., and Claeys, M.: Polar organic compounds in rural PM<sub>2.5</sub> aerosols from K-puszta, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diel variations, Atmospheric Chemistry and Physics, 5, 1805-1814, 2005.
- Jang, M., and McDow, S. R.: Products of benz[a]anthracene photodegradation in the presence of known organic constituents of atmospheric aerosols, Environmental Science & Technology, 31, 1046-1053, 1997.
- Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K. A., Kolb, C. E., and Worsnop, D. R.: Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles, Aerosol Science and Technology, 33, 49-70, 2000.
- Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A. S. H., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, V., Zenobi, R., and Baltensperger, U.: Identification of Polymers as Major Components of Atmospheric Organic Aerosols, Science, 303, 1659-1662, 2004.
- Kallenborn, R., Gatermann, R., Planting, S., Rimkus, G. G., Lund, M., Schlabach, M., and Burkow, I. C.: Gas chromatographic determination of synthetic musk compounds in Norwegian air samples, Journal of Chromatography A, 846, 295-306, 1999.
- Kampa, M., and Castanas, E.: Human health effects of air pollution, Environmental Pollution, 151, 362-367, 2008.
- 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., and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: A review, Atmospheric Chemistry and Physics, 5, 1053-1123, 2005.

Karthikeyan, S., Balasubramanian, R., and See, S. W.: Optimization and validation of a low temperature microwave-assisted extraction method for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter, *Talanta*, 69, 79-86, 2006.

Katsouyanni, K., Touloumi, G., Samoli, E., Gryparis, A., Le Tertre, A., Monopolis, Y., Rossi, G., Zmirou, D., Ballester, F., Boumghar, A., Anderson, H. R., Wojtyniak, B., Paldy, A., Braunstein, R., Pekkanen, J., Schindler, C., and Schwartz, J.: Confounding and Effect Modification in the Short-Term Effects of Ambient Particles on Total Mortality: Results from 29 European Cities within the APHEA2 Project, *Epidemiology*, 12, 521-531, 2001.

Kawamura, K., and Gagosian, R. B.: Implications of [omega]-oxocarboxylic acids in the remote marine atmosphere for photo-oxidation of unsaturated fatty acids, *Nature*, 325, 330-332, 1987.

Kawamura, K.: Identification of C2-C10  $\omega$ -oxocarboxylic acids, pyruvic acid, and C2-C3 .alpha.-dicarbonyls in wet precipitation and aerosol samples by capillary GC and GC/MS, *Analytical Chemistry*, 65, 3505-3511, 1993.

Kawamura, K., and Ikushima, K.: Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere, *Environmental Science & Technology*, 27, 2227-2235, 1993.

Kerminen, V. M., Virkkula, A., Hillamo, R., Wexler, A. S., and Kulmala, M.: Secondary organics and atmospheric cloud condensation nuclei production, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 105, 9255-9264, 2000.

Kirkby, J., Curtius, J., Almeida, J., Dunne, E., Duplissy, J., Ehrhart, S., Franchin, A., Gagné, S., Ickes, L., Kürten, A., Kupc, A., Metzger, A., Riccobono, F., Rondo, L., Schobesberger, S., Tsagkogeorgas, G., Wimmer, D., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Dommen, J., Downard, A., Ehn, M., Flagan, R. C., Haider, S., Hansel, A., Hauser, D., Jud, W., Junninen, H., Kreissl, F., Kvashin, A., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Lima, J., Lovejoy, E. R., Makhmutov, V., Mathot, S., Mikkilä, J., Minginette, P., Mogo, S., Nieminen, T., Onnela, A., Pereira, P., Petäjä, T., Schnitzhofer, R., Seinfeld, J. H., Sipilä, M., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Vanhanen, J., Viisanen, Y., Vrtala, A., Wagner, P. E., Walther, H., Weingartner, E., Wex, H., Winkler, P. M., Carslaw, K. S., Worsnop, D. R., Baltensperger, U., and Kulmala, M.: Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation, *Nature*, 476, 429-435, 2011.

Kitanovski, Z., Grgić, I., Vermeylen, R., Claeys, M., and Maenhaut, W.: Liquid chromatography tandem mass spectrometry method for characterization of monoaromatic nitro-compounds in atmospheric particulate matter, *Journal of Chromatography A*, 1268, 35-43, 2012.

Koch, S., Winterhalter, R., Uhrek, E., Kolhoff, A., Neeb, P., and Moortgat, G. K.: Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes, *Atmospheric Environment*, 34, 4031-4042, 2000.

Kroll, J. H., and Seinfeld, J. H.: Representation of secondary organic aerosol laboratory chamber data for the interpretation of mechanisms of particle growth, *Environmental Science & Technology*, 39, 4159-4165, 2005.

## **Capítulo 7: Bibliografía**

---

- Kroll, J. H., and Seinfeld, J. H.: Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 42, 3593-3624, 2008.
- Křúmal, K., Mikuška, P., Vojtěšek, M., and Večeřa, Z.: Seasonal variations of monosaccharide anhydrides in PM1 and PM2.5 aerosol in urban areas, *Atmospheric Environment*, 44, 5148-5155, 2010.
- Křúmal, K., Mikuška, P., and Večeřa, Z.: Polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in PM1 aerosols in urban areas, *Atmospheric Environment*, 67, 27-37, 2013.
- Kulmala, M.: How Particles Nucleate and Grow, *Science*, 302, 1000-1001, 2003.
- Kulmala, M., and Kerminen, V.-M.: On the formation and growth of atmospheric nanoparticles, *Atmospheric Research*, 90, 132-150, 2008.
- Laborie, S., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Desportes, A., Oziol, L., and Chevreuil, M.: A new analytical protocol for the determination of 62 endocrine-disrupting compounds in indoor air, *Talanta*, 147, 132-141, 2016.
- Ladji, R., Yassaa, N., Balducci, C., Cecinato, A., and Meklati, B. Y.: Distribution of the solvent-extractable organic compounds in fine (PM1) and coarse (PM1-10) particles in urban, industrial and forest atmospheres of Northern Algeria, *Science of the Total Environment*, 408, 415-424, 2009.
- Larsen, B. R., Di Bella, D., Glasius, M., Winterhalter, R., Jensen, N. R., and Hjorth, J.: Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 38, 231-276, 2001.
- Lavrich, R. J., and Hays, M. D.: Validation Studies of Thermal Extraction-GC/MS Applied to Source Emissions Aerosols. 1. Semivolatile Analyte-Nonvolatile Matrix Interactions, *Analytical Chemistry*, 79, 3635-3645, 2007.
- Leithead, A., Li, S.-M., Hoff, R., Cheng, Y., and Brook, J.: Levoglucosan and dehydroabietic acid: Evidence of biomass burning impact on aerosols in the Lower Fraser Valley, *Atmospheric Environment*, 40, 2721-2734, 2006.
- Lelieveld, J., Evans, J. S., Fnais, M., Giannadaki, D., and Pozzer, A.: The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale, *Nature*, 525, 367-371, 2015.
- Letzel, T., Pöschl, U., Wissiack, R., Rosenberg, E., Grasserbauer, M., and Niessner, R.: Phenyl-Modified Reversed-Phase Liquid Chromatography Coupled to Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry: A Universal Method for the Analysis of Partially Oxidized Aromatic Hydrocarbons, *Analytical Chemistry*, 73, 1634-1645, 2001.
- Lewis, A. C., Kupiszewska, D., Bartle, K. D., and Pilling, M. J.: City centre concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons using supercritical fluid extraction, *Atmospheric Environment*, 29, 1531-1542, 1995.
- Lintelmann, J., Fischer, K., Karg, E., and Schröppel, A.: Determination of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples by high-performance liquid chromatography and liquid

chromatography–tandem mass spectrometry, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 381, 508-519, 2005.

Lintelmann, J., França, M. H., Hübner, E., and Matuschek, G.: A liquid chromatography–atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometric method for the determination of azaarenes in atmospheric particulate matter, Journal of Chromatography A, 1217, 1636-1646, 2010.

Little, J. L.: Artifacts in trimethylsilyl derivatization reactions and ways to avoid them, Journal of Chromatography A, 844, 1-22, 1999.

Logan, W. P. D.: MORTALITY IN THE LONDON FOG INCIDENT, 1952, The Lancet, 261, 336-338, 1953.

Maria, S. F., Russell, L. M., Turpin, B. J., and Porcja, R. J.: FTIR measurements of functional groups and organic mass in aerosol samples over the Caribbean, Atmospheric Environment, 36, 5185-5196, 2002.

Mazurek, M. A., Simoneit, B. R. T., Cass, G. R., and Gray, H. A.: Quantitative High - Resolution Gas Chromatography and High - Resolution Gas Chromatography/Mass Spectrometry Analyses of Carbonaceous Fine Aerosol Particles, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 29, 119-139, 1987.

Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Interpretation of high-resolution gas chromatography and high-resolution gas chromatography/mass spectrometry data acquired from atmospheric organic aerosol samples, Aerosol Science and Technology, 10, 408-420, 1989.

Mazurek, M. A.: Molecular identification of organic compounds in atmospheric complex mixtures and relationship to atmospheric chemistry and sources, Environmental Health Perspectives, 110, 995-1003, 2002.

McMurry, P. H.: A review of atmospheric aerosol measurements, Atmospheric Environment, 34, 1959-1999, 2000.

Medeiros, P. M., Conte, M. H., Weber, J. C., and Simoneit, B. R. T.: Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine, Atmospheric Environment, 40, 1694-1705, 2006.

Medeiros, P. M., and Simoneit, B. R. T.: Analysis of sugars in environmental samples by gas chromatography-mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 1141, 271-278, 2007a.

Medeiros, P. M., and Simoneit, B. R. T.: Gas chromatography coupled to mass spectrometry for analyses of organic compounds and biomarkers as tracers for geological, environmental, and forensic research, Journal of Separation Science, 30, 1516-1536, 2007b.

Mercier, F., Glorenne, P., Blanchard, O., and Le Bot, B.: Analysis of semi-volatile organic compounds in indoor suspended particulate matter by thermal desorption coupled with gas chromatography/mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 1254, 107-114, 2012.

## **Capítulo 7: Bibliografía**

---

- Millán, M. M., Salvador, R., Mantilla, E., and Kallos, G.: Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102, 8811-8823, 1997.
- Mirante, F., Alves, C., Pio, C., Pindado, O., Perez, R., Revuelta, M. A., and Artiñano, B.: Organic composition of size segregated atmospheric particulate matter, during summer and winter sampling campaigns at representative sites in Madrid, Spain, *Atmospheric Research*, 132-133, 345-361, 2013.
- Mirivel, G., Riffault, V., and Galloo, J.-C.: Development and validation of an ultra-high-performance liquid chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry method to quantify benzoic acid and long-chain monocarboxylic acids (C12–C28) in atmospheric aerosols, *Journal of Chromatography A*, 1216, 6481-6489, 2009.
- Müller, K., van Pinxteren, D., Plewka, A., Svrčina, B., Kramberger, H., Hofmann, D., Bächmann, K., and Herrmann, H.: Aerosol characterisation at the FEBUKO upwind station Goldlauter (II): Detailed organic chemical characterisation, *Atmospheric Environment*, 39, 4219-4231, 2005.
- Muller, L., Reinnig, M. C., Naumann, K. H., Saathoff, H., Mentel, T. F., Donahue, N. M., and Hoffmann, T.: Formation of 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid via gas phase oxidation of pinonic acid - A mass spectrometric study of SOA aging, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 1483-1496, 2012.
- Nawrot, T. S., Torfs, R., Fierens, F., De Henauw, S., Hoet, P. H., Van Kersebaem, G., De Backer, G., and Nemery, B.: Stronger associations between daily mortality and fine particulate air pollution in summer than in winter: evidence from a heavily polluted region in western Europe, *Journal of Epidemiology and Community Health*, 61, 146-149, 2007.
- Nemmar, A., Hoet, P. H. M., Vanquickenborne, B., Dinsdale, D., Thomeer, M., Hoylaerts, M. F., Vanbilloen, H., Mortelmans, L., and Nemery, B.: Passage of Inhaled Particles Into the Blood Circulation in Humans, *Circulation*, 105, 411-414, 2002.
- Neusüss, C., Pelzing, M., Plewka, A., and Herrmann, H.: A new analytical approach for size-resolved speciation of organic compounds in atmospheric aerosol particles: Methods and first results, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105, 4513-4527, 2000.
- Nolte, C. G., Schauer, J. J., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Highly polar organic compounds present in meat smoke, *Environmental Science & Technology*, 33, 3313-3316, 1999.
- O'Connell, S. G., Haigh, T., Wilson, G., and Anderson, K. A.: An analytical investigation of 24 oxygenated-PAHs (OPAHs) using liquid and gas chromatography–mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405, 8885-8896, 2013.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., and Oberdörster, J.: Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles, *Environmental Health Perspectives*, 113, 823-839, 2005.
- Okuda, T., Naoi, D., Tenmoku, M., Tanaka, S., He, K., Ma, Y., Yang, F., Lei, Y., Jia, Y., and Zhang, D.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the aerosol in Beijing, China, measured by aminopropylsilane chemically-bonded stationary-phase column chromatography and HPLC/fluorescence detection, *Chemosphere*, 65, 427-435, 2006.

Oliveira, C., Pio, C., Alves, C., Evtyugina, M., Santos, P., Gonçalves, V., Nunes, T., Silvestre, A. J. D., Palmgren, F., Wåhlin, P., and Harrad, S.: Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the North and South of Europe, *Atmospheric Environment*, 41, 5555-5570, 2007.

Oros, D. R., Abas, M. R. b., Omar, N. Y. M. J., Rahman, N. A., and Simoneit, B. R. T.: Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses, *Applied Geochemistry*, 21, 919-940, 2006.

Otto, A., Gondokusumo, R., and Simpson, M. J.: Characterization and quantification of biomarkers from biomass burning at a recent wildfire site in Northern Alberta, Canada, *Applied Geochemistry*, 21, 166-183, 2006.

Paglione, M., Saarikoski, S., Carbone, S., Hillamo, R., Facchini, M. C., Finessi, E., Giulianelli, L., Carbone, C., Fuzzi, S., Moretti, F., Tagliavini, E., Swietlicki, E., Eriksson Stenström, K., Prévôt, A. S. H., Massoli, P., Canaragatna, M., Worsnop, D., and Decesari, S.: Primary and secondary biomass burning aerosols determined by proton nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H-NMR}$ ) spectroscopy during the 2008 EUCAARI campaign in the Po Valley (Italy), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 5089-5110, 2014.

Pankow, J. F.: An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol, *Atmospheric Environment*, 28, 189-193, 1994.

Pant, P., and Harrison, R. M.: Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review, *Atmospheric Environment*, 77, 78-97, 2013.

Pashynska, V., Vermeylen, R., Vas, G., Maenhaut, W., and Claeys, M.: Development of a gas chromatographic/ion trap mass spectrometric method for the determination of levoglucosan and saccharidic compounds in atmospheric aerosols. Application to urban aerosols, *Journal of Mass Spectrometry*, 37, 1249-1257, 2002.

Paulot, F., Wunch, D., Crounse, J. D., Toon, G. C., Millet, D. B., Decarlo, P. F., Vigouroux, C., Deutscher, N. M., Abad, G. G., Notholt, J., Warneke, T., Hannigan, J. W., Warneke, C., De Gouw, J. A., Dunlea, E. J., De Mazière, M., Griffith, D. W. T., Bernath, P., Jimenez, J. L., and Wennberg, P. O.: Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 1989-2013, 2011.

Peck, A. M., and Hornbuckle, K. C.: Synthetic Musk Fragrances in Lake Michigan, *Environmental Science & Technology*, 38, 367-372, 2004.

Pérez, C., Sicard, M., Jorba, O., Comerón, A., and Baldasano, J. M.: Summertime recirculations of air pollutants over the north-eastern Iberian coast observed from systematic EARLINET lidar measurements in Barcelona, *Atmospheric Environment*, 38, 3983-4000, 2004.

Perez, L., Medina-Ramón, M., Künzli, N., Alastuey, A., Pey, J., Pérez, N., Garcia, R., Tobias, A., Querol, X., and Sunyer, J.: Size Fractionate Particulate Matter, Vehicle Traffic, and Case-Specific Daily Mortality in Barcelona, Spain, *Environmental Science & Technology*, 43, 4707-4714, 2009.

## **Capítulo 7: Bibliografía**

---

- Pérez, N., Pey, J., Castillo, S., Viana, M., Alastuey, A., and Querol, X.: Interpretation of the variability of levels of regional background aerosols in the Western Mediterranean, *Science of the Total Environment*, 407, 527-540, 2008.
- Perrone, M. G., Larsen, B. R., Ferrero, L., Sangiorgi, G., De Gennaro, G., Udisti, R., Zangrando, R., Gambaro, A., and Bolzacchini, E.: Sources of high PM<sub>2.5</sub> concentrations in Milan, Northern Italy: Molecular marker data and CMB modelling, *Science of the Total Environment*, 414, 343-355, 2012.
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Putaud, J. P., and Van Dingenen, R.: Source apportionment of urban fine and ultra-fine particle number concentration in a Western Mediterranean city, *Atmospheric Environment*, 43, 4407-4415, 2009.
- Pietrogrande, M. C., Bacco, D., and Mercuriali, M.: GC-MS analysis of low-molecular-weight dicarboxylic acids in atmospheric aerosol: comparison between silylation and esterification derivatization procedures, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396, 877-885, 2010.
- Pietrogrande, M. C., and Bacco, D.: GC-MS analysis of water-soluble organics in atmospheric aerosol: Response surface methodology for optimizing silyl-derivatization for simultaneous analysis of carboxylic acids and sugars, *Analytica Chimica Acta*, 689, 257-264, 2011.
- Pio, C. A., Legrand, M., Alves, C. A., Oliveira, T., Afonso, J., Caseiro, A., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., and Gelencsér, A.: Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period, *Atmospheric Environment*, 42, 7530-7543, 2008.
- Plaza, J., Artíñano, B., Salvador, P., Gómez-Moreno, F. J., Pujadas, M., and Pio, C. A.: Short-term secondary organic carbon estimations with a modified OC/EC primary ratio method at a suburban site in Madrid (Spain), *Atmospheric Environment*, 45, 2496-2506, 2011.
- Pól, J., Hohnová, B., Jussila, M., and Hyötyläinen, T.: Comprehensive two-dimensional liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry in the analysis of acidic compounds in atmospheric aerosols, *Journal of Chromatography A*, 1130, 64-71, 2006.
- Pope III, C. A., Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., Ito, K., and Thurston, G. D.: Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution, *The Journal of the American Medical Association*, 287, 1132-1141, 2002.
- Pope III, C. A., and Dockery, D. W.: Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56, 709-742, 2006.
- Popovicheva, O., Kistler, M., Kireeva, E., Persiantseva, N., Timofeev, M., Kopeikin, V., and Kasper-Giebl, A.: Physicochemical characterization of smoke aerosol during large-scale wildfires: Extreme event of August 2010 in Moscow, *Atmospheric Environment*, 96, 405-414, 2014.
- Pöschl, U.: Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects, *Angewandte Chemie - International Edition*, 44, 7520-7540, 2005.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., and Pio, C. A.: Levoglucosan levels at

background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 112, 2007.

Querol, X., Alastuey, A., Puicercus, J. A., Mantilla, E., Miro, J. V., Lopez-Soler, A., Plana, F., and Artiñano, B.: Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: particulate levels and sources, *Atmospheric Environment*, 32, 1963-1978, 1998.

Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C. R., Cots, N., Massagué, G., and Puig, O.: PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain, *Atmospheric Environment*, 35, 6407-6419, 2001.

Querol, X., Pey, J., Pandolfi, M., Alastuey, A., Cusack, M., Pérez, N., Moreno, T., Viana, M., Mihalopoulos, N., Kallos, G., and Kleanthous, S.: African dust contributions to mean ambient PM10 mass-levels across the Mediterranean Basin, *Atmospheric Environment*, 43, 4266-4277, 2009.

Raes, F., Dingena, R. V., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.-P., Seinfeld, J. H., and Adams, P.: Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmospheric Environment*, 34, 4215-4240, 2000.

Ramdahl, T.: Polycyclic aromatic ketones in environmental samples, *Environmental Science & Technology*, 17, 666-670, 1983.

Ramírez, N., Marcé, R. M., and Borrull, F.: Development of a thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry method for determining personal care products in air, *Journal of Chromatography A*, 1217, 4430-4438, 2010.

Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., de Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., Bleux, N., Berghmans, P., and Van Grieken, R.: Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities, *Atmospheric Environment*, 40, 771-785, 2006.

Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Pey, J., Moreno, T., Rodríguez, S., González, Y., Fernández-Camacho, R., de la Rosa, J., Dall'Osso, M., Prévôt, A. S. H., Hueglin, C., Harrison, R. M., and Quincey, P.: New considerations for PM, Black Carbon and particle number concentration for air quality monitoring across different European cities, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 6207-6227, 2011.

Reche, C., Moreno, T., Amato, F., Viana, M., van Drooge, B. L., Chuang, H.-C., Bérubé, K., Jones, T., Alastuey, A., and Querol, X.: A multidisciplinary approach to characterise exposure risk and toxicological effects of PM10 and PM2.5 samples in urban environments, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 78, 327-335, 2012a.

Reche, C., Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Moreno, T., Hillamo, R., Teinilä, K., Saarnio, K., Seco, R., Peñuelas, J., Mohr, C., Prévôt, A. S. H., and Querol, X.: Biomass burning contributions to urban aerosols in a coastal Mediterranean City, *Science of the Total Environment*, 427-428, 175-190, 2012b.

Richter, B. E., Jones, B. A., Ezzell, J. L., Porter, N. L., Avdalovic, N., and Pohl, C.: Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation, *Analytical Chemistry*, 68, 1033-1039, 1996.

## **Capítulo 7: Bibliografía**

---

- Rissanen, T., Hyötyläinen, T., Kallio, M., Kronholm, J., Kulmala, M., and Riekkola, M.-L.: Characterization of organic compounds in aerosol particles from a coniferous forest by GC-MS, *Chemosphere*, 64, 1185-1195, 2006.
- Rodríguez, S., and Cuevas, E.: The contributions of "minimum primary emissions" and "new particle formation enhancements" to the particle number concentration in urban air, *Journal of Aerosol Science*, 38, 1207-1219, 2007.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations, *Environmental Science & Technology*, 25, 1112-1125, 1991.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, *Environmental Science & Technology*, 27, 636-651, 1993a.
- Rogge, W. F., Mazurek, M. A., Hildemann, L. M., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation, *Atmospheric Environment. Part A General Topics*, 27, 1309-1330, 1993b.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 6. Cigarette smoke in the urban atmosphere, *Environmental Science & Technology*, 28, 1375-1388, 1994.
- Romero, R., Sienra, R., and Richter, P.: Efficient screening method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particles. Application in real samples of Santiago-Chile metropolitan urban area, *Atmospheric Environment*, 36, 2375-2381, 2002.
- Rose, D., Wehner, B., Ketzel, M., Engler, C., Voigtländer, J., Tuch, T., and Wiedensohler, A.: Atmospheric number size distributions of soot particles and estimation of emission factors, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1021-1031, 2006.
- Rudich, Y., Donahue, N. M., and Mentel, T. F.: Aging of organic aerosol: Bridging the gap between laboratory and field studies, in: *Annual Review of Physical Chemistry*, 321-352, 2007.
- Saarikoski, S. K., Sillanpää, M. K., Saarnio, K. M., Hillamo, R. E., Pennanen, A. S., and Salonen, R. O.: Impact of Biomass Combustion on Urban Fine Particulate Matter in Central and Northern Europe, *Water, Air, and Soil Pollution*, 191, 265-277, 2008.
- Saarnio, K., Aurela, M., Timonen, H., Saarikoski, S., Teinilä, K., Mäkelä, T., Sofiev, M., Koskinen, J., Aalto, P. P., Kulmala, M., Kukkonen, J., and Hillamo, R.: Chemical composition of fine particles in fresh smoke plumes from boreal wild-land fires in Europe, *Science of the Total Environment*, 408, 2527-2542, 2010.
- Sandradewi, J., Prévôt, A. S. H., Alfarra, M. R., Szidat, S., Wehrli, M. N., Ruff, M., Weimer, S., Lanz, V. A., Weingartner, E., Perron, N., Caseiro, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Wacker, L., and Baltensperger, U.: Comparison of several wood smoke markers and source apportionment methods for wood burning particulate mass, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 2008, 8091-8118, 2008.

- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1 - C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles, *Environmental Science & Technology*, 36, 1169-1180, 2002.
- Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, *Atmospheric Environment*, 41, 241-259, 2007.
- Schkolnik, G., and Rudich, Y.: Detection and quantification of levoglucosan in atmospheric aerosols: a review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385, 26-33, 2005.
- Schmidl, C., Marr, I. L., Caseiro, A., Kotianová, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper-Giebl, A., and Puxbaum, H.: Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions, *Atmospheric Environment*, 42, 126-141, 2008.
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusia, J., Molowny-Horas, R., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M., and Hansel, A.: Contrasting winter and summer VOC mixing ratios at a forest site in the Western Mediterranean Basin: The effect of local biogenic emissions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 13161-13179, 2011.
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusia, J., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M., and Hansel, A.: Volatile organic compounds in the western Mediterranean basin: Urban and rural winter measurements during the DAURE campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 4291-4306, 2013.
- Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- Shannigrahi, A. S., Pettersson, J. B. C., Langer, S., Arrhenius, K., Hagström, M., Janhäll, S., Hallquist, M., and Pathak, R. K.: n-Alcanoic monocarboxylic acid concentrations in urban and rural aerosols: Seasonal dependence and major sources, *Atmospheric Research*, 143, 228-237, 2014.
- Sheesley, R. J., Deminter, J. T., Meiritz, M., Snyder, D. C., and Schauer, J. J.: Temporal trends in motor vehicle and secondary organic tracers using in situ methylation thermal desorption GCMS, *Environmental Science & Technology*, 44, 9398-9404, 2010.
- Sicre, M. A., Marty, J. C., Saliot, A., Aparicio, X., Grimalt, J., and Albaiges, J.: Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin, *Atmospheric Environment* (1967), 21, 2247-2259, 1987.
- Sillanpää, M., Frey, A., Hillamo, R., Pennanen, A. S., and Salonen, R. O.: Organic, elemental and inorganic carbon in particulate matter of six urban environments in Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2869-2879, 2005.
- Simó, R., Grimalt, J. O., Colom-Altés, M., and Albaigés, J.: The lipid composition of the Western Mediterranean aerosol, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 339, 757-764, 1991.
- Simoneit, B. R. T., and Mazurek, M. A.: Organic matter of the troposphere-II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States, *Atmospheric Environment* (1967), 16, 2139-2159, 1982.

## **Capítulo 7: Bibliografia**

---

- Simoneit, B. R. T., Schauer, J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V. O., Fraser, M. P., Rogge, W. F., and Cass, G. R.: Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmospheric Environment*, 33, 173-182, 1999.
- Simoneit, B. R. T.: Biomass burning - A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, *Applied Geochemistry*, 17, 129-162, 2002.
- Simoneit, B. R. T., Elias, V. O., Kobayashi, M., Kawamura, K., Rushdi, A. I., Medeiros, P. M., Rogge, W. F., and Didyk, B. M.: Sugars - Dominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter, *Environmental Science & Technology*, 38, 5939-5949, 2004a.
- Simoneit, B. R. T., Kobayashi, M., Mochida, M., Kawamura, K., Lee, M., Lim, H. J., Turpin, B. J., and Komazaki, Y.: Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 109, D19S10 11-22, 2004b.
- Smichowski, P., Gómez, D., Fazzoli, C., and Caroli, S.: Traffic-Related Elements in Airborne Particulate Matter, *Applied Spectroscopy Reviews*, 43, 23-49, 2007.
- Smith, D. J. T., and Harrison, R. M.: Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the U.K. atmosphere, *Atmospheric Environment*, 30, 2513-2525, 1996.
- Soriano, C., Baldasano, J. M., Buttler, W. T., and Moore, K. R.: Circulatory Patterns of Air Pollutants within the Barcelona Air Basin in a Summertime situation: Lidar and Numerical Approaches, *Boundary-Layer Meteorology*, 98, 33-55, 2001.
- Stephanou, E. G., and Stratigakis, N. E.: Determination of anthropogenic and biogenic organic compounds on airborne particles: flash chromatographic fractionation and capillary gas chromatographic analysis, *Journal of Chromatography A*, 644, 141-151, 1993.
- Sullivan, A. P., Peltier, R. E., Brock, C. A., de Gouw, J. A., Holloway, J. S., Warneke, C., Wollny, A. G., and Weber, R. J.: Airborne measurements of carbonaceous aerosol soluble in water over northeastern United States: Method development and an investigation into water-soluble organic carbon sources, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 111, 2006.
- Surratt, J. D., Murphy, S. M., Kroll, J. H., Ng, N. L., Hildebrandt, L., Sorooshian, A., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from the Photooxidation of Isoprene, *The Journal of Physical Chemistry A*, 110, 9665-9690, 2006.
- Suzuki, Y., Kawakami, M., and Akasaka, K.:  $^1\text{H}$  NMR Application for Characterizing Water-Soluble Organic Compounds in Urban Atmospheric Particles, *Environmental Science & Technology*, 35, 2656-2664, 2001.
- Szidat, S., Jenk, T. M., Synal, H.-A., Kalberer, M., Wacker, L., Hajdas, I., Kasper-Giebl, A., and Baltensperger, U.: Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by  $^{14}\text{C}$ , *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111, n/a-n/a, 2006.

- Szidat, S., Ruff, M., Perron, N., Wacker, L., Synal, H. A., Hallquist, M., Shannigrahi, A. S., Yttri, K. E., Dye, C., and Simpson, D.: Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Göteborg, Sweden, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1521-1535, 2009.
- Szmigielski, R., Surratt, J. D., Gómez-González, Y., van der Veken, P., Kourtchev, I., Vermeylen, R., Blockhuys, F., Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Edney, E. O., Seinfeld, J. H., Maenhaut, W., and Claeys, M.: 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid: An atmospheric tracer for terpene secondary organic aerosol, *Geophysical Research Letters*, 34, 2007.
- Toll, I., and Baldasano, J. M.: Modeling of photochemical air pollution in the Barcelona area with highly disaggregated anthropogenic and biogenic emissions, *Atmospheric Environment*, 34, 3069-3084, 2000.
- Tolosa, I., and de Mora, S.: Isolation of neutral and acidic lipid biomarker classes for compound-specific-carbon isotope analysis by means of solvent extraction and normal-phase high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1045, 71-84, 2004.
- Turpin, B. J., Saxena, P., and Andrews, E.: Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, *Atmospheric Environment*, 34, 2983-3013, 2000.
- Vaattovaara, P., Huttunen, P. E., Yoon, Y. J., Joutsensaari, J., Lehtinen, K. E. J., O'Dowd, C. D., and Laaksonen, A.: The composition of nucleation and Aitken modes particles during coastal nucleation events: Evidence for marine secondary organic contribution, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 4601-4616, 2006.
- Valavanidis, A., Fiotakis, K., Vlahogianni, T., Papadimitriou, V., and Pantikaki, V.: Determination of selective quinones and quinoid radicals in airborne particulate matter and vehicular exhaust particles, *Environmental Chemistry*, 3, 118-123, 2006.
- Van Der Burg, B., Schreurs, R., Van Der Linden, S., Seinen, W., Brouwer, A., and Sonneveld, E.: Endocrine effects of polycyclic musks: do we smell a rat?, *International Journal of Andrology*, 31, 188-193, 2008.
- van Drooge, B. L., and Grimalt, J. O.: Particle size-resolved source apportionment of primary and secondary organic tracer compounds at urban and rural locations in Spain, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 7735-7752, 2015.
- Verlhac, S.: Interlaboratory Comparison Organized for the European Laboratories Involved in the Analysis of Levoglucosan and Its Isomers, INERIS, 2013.
- Viana, M., Maenhaut, W., ten Brink, H. M., Chi, X., Weijers, E., Querol, X., Alastuey, A., Mikuška, P., and Večeřa, Z.: Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities, *Atmospheric Environment*, 41, 5972-5983, 2007.
- Vicente, A., Alves, C., Calvo, A. I., Fernandes, A. P., Nunes, T., Monteiro, C., Almeida, S. M., and Pio, C.: Emission factors and detailed chemical composition of smoke particles from the 2010 wildfire season, *Atmospheric Environment*, 71, 295-303, 2013.
- Walgraeve, C., Demeestere, K., Dewulf, J., Zimmermann, R., and Van Langenhove, H.: Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter:

## **Capítulo 7: Bibliografia**

---

Molecular characterization and occurrence, Atmospheric Environment, 44, 1831-1846, 2010.

Wan, E. C. H., and Jian, Z. Y.: Analysis of sugars and sugar polyols in atmospheric aerosols by chloride attachment in liquid chromatography/negative ion electrospray mass spectrometry, Environmental Science and Technology, 41, 2459-2466, 2007.

Wang, Z., Bi, X., Sheng, G., and Fu, J.: Characterization of organic compounds and molecular tracers from biomass burning smoke in South China I: Broad-leaf trees and shrubs, Atmospheric Environment, 43, 3096-3102, 2009.

Warneck, P.: Chemistry of the natural atmosphere, Chemistry of the natural atmosphere, 1988.

Watson, J. G.: Visibility: Science and Regulation, Journal of the Air & Waste Management Association, 52, 628-713, 2002.

Whitby, K. T., and Cantrell, B. K.: Atmospheric Aerosols - Characteristics and Measurement, International Conference on Environmental Sensing and Assessment (ICESA), Institute of Electrical and Electronic Engineers (IEEE). Las Vegas, NV. September 14-19, 1975., 1976.

Wilson, W. E., and Suh, H. H.: Fine Particles and Coarse Particles: Concentration Relationships Relevant to Epidemiologic Studies, Journal of the Air & Waste Management Association, 47, 1238-1249, 1997.

Wu, D., Tie, X., Li, C., Ying, Z., Kai-Hon Lau, A., Huang, J., Deng, X., and Bi, X.: An extremely low visibility event over the Guangzhou region: A case study, Atmospheric Environment, 39, 6568-6577, 2005a.

Wu, S.-P., Tao, S., Zhang, Z.-H., Lan, T., and Zuo, Q.: Distribution of particle-phase hydrocarbons, PAHs and OCPs in Tianjin, China, Atmospheric Environment, 39, 7420-7432, 2005b.

Yassaa, N., Meklati, B. Y., Cecinato, A., and Marino, F.: Organic Aerosols in Urban and Waste Landfill of Algiers Metropolitan Area: Occurrence and Sources, Environmental Science & Technology, 35, 306-311, 2001.

Yttri, K. E., Dye, C., Slørdal, L. H., and Braathen, O.-A.: Quantification of Monosaccharide Anhydrides by Liquid Chromatography Combined with Mass Spectrometry: Application to Aerosol Samples from an Urban and a Suburban Site Influenced by Small-Scale Wood Burning, Journal of the Air & Waste Management Association, 55, 1169-1177, 2005.

Yu, J., Cocker, D. R., Griffin, R. J., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Gas-Phase Ozone Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products, Journal of Atmospheric Chemistry, 34, 207-258, 1999a.

Yu, J., Griffin, R. J., Cocker III, D. R., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., and Blanchard, P.: Observation of gaseous and particulate products of monterpene oxidation in forest atmospheres, Geophysical Research Letters, 26, 1145-1148, 1999b.

Yue, Z., and Fraser, M. P.: Polar organic compounds measured in fine particulate matter during TexAQS 2000, Atmospheric Environment, 38, 3253-3261, 2004.

- Yusà, V., Quintas, G., Pardo, O., Pastor, A., and Guardia, M. d. I.: Determination of PAHs in airborne particles by accelerated solvent extraction and large-volume injection–gas chromatography–mass spectrometry, *Talanta*, 69, 807-815, 2006.
- Zdráhal, Z., Oliveira, J., Vermeylen, R., Claeys, M., and Maenhaut, W.: Improved Method for Quantifying Levoglucosan and Related Monosaccharide Anhydrides in Atmospheric Aerosols and Application to Samples from Urban and Tropical Locations, *Environmental Science & Technology*, 36, 747-753, 2002.
- Zheng, M., Wan, T. S. M., Fang, M., and Wang, F.: Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong— identification, abundance and origin, *Atmospheric Environment*, 31, 227-237, 1997.
- Zheng, M., Zhao, X., Cheng, Y., Yan, C., Shi, W., Zhang, X., Weber, R. J., Schauer, J. J., Wang, X., and Edgerton, E. S.: Sources of primary and secondary organic aerosol and their diurnal variations, *Journal of Hazardous Materials*, 264, 536-544, 2014.
- Zielinska, B., Sagebiel, J., Arnott, W. P., Rogers, C. F., Kelly, K. E., Wagner, D. A., Lighty, J. S., Sarofim, A. F., and Palmer, G.: Phase and Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel and Gasoline Vehicle Emissions, *Environmental Science & Technology*, 38, 2557-2567, 2004.